

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

UNIVERSITE D'OU M EL BOUAGHI

Faculté Des Sciences Exacte et Sciences de la Nature et de La vie
Département Des Sciences de la Matière



Thèse

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE

Doctorat 3ème Cycle

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Théorique

Thème :

Étude théorique des acides aminopolycarboxyliques pour la
prédiction de la stabilité des complexes métalliques par la
théorie de la fonctionnelle de densité

Présenté Par :

Redjem Nawel

Thèse soutenue le 25 / 02 /2024 devant le jury composé de :

01	M. Zouchoune Bachir	Prof.	Université Oum El-Bouaghi	Président
02	M ^m Lakehal Salima	Prof.	Université Batna 02	Rapporteur
03	M ^m Hannachi Douniazed	Prof	Université Batna 01	Examinatrice
04	M. Zandaoui Saber.M	MCA	Université Oum El-Bouaghi	Examineur
05	M. Zaiter Abedallah	MCA	Université Oum El-Bouaghi	Examineur

DÉDICACE

A mes très chers parents

A mes frères et sœurs et leurs familles

A mon mari et à ma fille Madjda

A toute ma famille

A ma très chère amie et sœur : souheila

*A mes amies : Laila, Warda, Nadjat, Assia, Malika,
Sakina*

A tous ceux qui me sont cher

*A tout le personnel technique et administratif du
département de chimie de l'université des frères
Montouri Constantine1.*

REMERCIEMENT

J'adresse en premier lieu ma reconnaissance à DIEU tout puissant pour m'avoir permis d'en arriver là, car sans lui n'est possible

A ma directrice de thèse professeur **SALIMA LAKEHAL**,

Je tiens à vous remercier chaleureusement pour votre immense soutien tout au long de ce projet exaltant. Votre confiance en moi a été un moteur essentiel pour avancer avec assurance. Vos précieux conseils et votre expertise m'ont guidé à chaque étape, m'offrant ainsi la chance de progresser et de m'épanouir professionnellement. Malgré votre emploi du temps chargé, vous avez toujours pris le temps de m'écouter attentivement et de répondre à mes questions, ce qui m'a permis de surmonter les défis avec succès. Votre bienveillance sans faille et votre générosité à partager vos connaissances ont été une source d'inspiration pour moi. C'est avec une profonde gratitude que je vous adresse ces mots, en espérant que vous réaliserez à quel point votre accompagnement a été inestimable pour moi.

Je remercie Monsieur le professeur **Bachir Zouchoune** de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements et l'expression de mon profond respect à Madame **Hannachi Douniazed** et Monsieur **Zandaoui Saber** ainsi que Monsieur **Zaiter Abedallah** d'avoir accepté d'examiner mon manuscrit et de faire partie de ce jury.

Un grand merci à Madame **Aicha Lakehal** pour sa précieuse contribution tout au long de cette recherche, avec son expertise dans les domaines de l'environnement et de la chimie de l'eau.

Je remercie infiniment Monsieur **Abdelghani May** de m'avoir accompagné et soutenu tout au long de ce parcours. C'est grâce à ces précieux conseils et son sens de la rigueur scientifique ainsi qu'à sa vaste connaissance dans le domaine de la chimie computationnelle que ce travail a pu voir le jour.

Je remercie l'unité de recherche **CHAMS** université Constantine 1 pour m'avoir accueilli comme membre dans l'équipe de chimie théorique, sans oublier **HPC** Université Frères Mentouri Constantine 1.

Abréviations

APCs	Acides Poly-Amino- Carboxyliques
B3LYP	Beck3-parametres Lee-Yang-Parr
CDTA	Cyclohexane Diamine-1,2 N, N, N', N'- Tetra Acétique
DFT	La théorie de la fonctionnelle de la densité
EDTA	Ethylène Diamine TétraAcétique
EDDS	EthyleneDiamine DiSuccinique
EDDM	EthyleneDiamine DiMalonique
EDDG	EthylèneDiamine -N,N'-DiGlutarique
EDA	Analyse de décomposition en énergie
GGA	Approximation de gradient généralisée
HF	Hartree Fock
HOMO	Orbital Moléculaire la plus Haute Occupée
HSAB	le principe Hard and Soft Acides et Bases
IDS	IminoDiSuccinic
LDA	Approximation de la densité locale
LUMO	Orbitale Moléculaire la Plus Basse Vacante
LCAO	Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques
MEPs	Potentiels électrostatiques moléculaires
OMF	Orbitale Moléculaire Frontière
QTAIM	Théorie Quantique des Atomes dans les Molécules

Liste de Figures

Figure 1: Isomères structuraux de l'EDDS.....	16
Figure 2 : Les isomères structuraux des IDS	20
Figure 3: Descripteurs de la réactivité chimique	51
Figure 4: les différents acides aminopolycarboxyliques à quatre fonctions carboxyliques	71
Figure 5 : Énergie des orbitales frontières HOMO/LUMO des six APC _s	78
Figure 6 : Les descripteurs duals (isocontours = 0.005au)	87
Figure 7: Les emplacements des potentiels électrostatiques sur les surfaces de densité électronique des six APC.....	89
Figure 8 : L'écart énergétique (gap) HOMO– (HOMO – 1) de la liaison entre les structures EDTA (kcal/mol).Les populations N est celles de l'HOMO (à gauche) et HOMO – 1 (droite) pour N1 et N2.	91
Figure 9: La variation du transfert de charge selon les métaux	93
Figure 10: La Comparaison entre l'EDTA et quelques métaux à partir ΔN	94
Figure 11: La Comparaison entre l'EDDS et quelques métaux à partir ΔN	94
Figure 12: La Comparaison entre l'EDDM et quelques métaux à partir ΔN	95
Figure 13: La Comparaison entre l'EDDG et quelques métaux à partir ΔN	95
Figure 14: La Comparaison entre CDTA et quelques métaux à partir ΔN	96
Figure 15: La Comparaison entre IDS et quelques métaux à partir ΔN	96
Figure 16 : Log K (constante d'équilibre de la réaction de complexation) entre les APC et les métaux Mn, Co et Ni avec la quantité de transfert d'électrons par le canal nucléophile en utilisant les valeurs rapportées dans le tableau 14	101
Figure 17: Structure des complexes avec les ions métalliques divalents	112
Figure 18 : Représentation de la structure moléculaire du complexe M(EDTA)-2 avec la numérotation atomique. (Couleurs des atomes : hydrogène (blanc); azote (bleu) ; oxygène (rouge) ; manganèse(violet) ; cobalt rose ;nickel (vert) ;cuivre marron ; Zinc (mauve) carbone (gris))	117
Figure 19 : Représentation de la structure moléculaire du complexe M(EDDS)-2 avec la numérotation atomique. (Couleurs des atomes : hydrogène (blanc); azote (bleu) ; oxygène (rouge) ; manganèse (violet) ; cobalt rose ;nickel (vert) ;cuivre marron ; Zinc (mauve) carbone (gris)).	118

Liste de Tableaux

Tableau 1: Caractéristiques des principaux APCS.....	10
Tableau 2 : Différences fonctionnelles rencontrées	43
Tableau 3 : Paramètres moléculaires des acides : Longueur de liaison, fréquence, symétrie et gap électronique	72
Tableau 4: Énergies HOMO et LUMO, indices de nucléophilie N_u , Gap des ligands étudiés en eV état gaz et solvaté	77
Tableau 5: Paramètres chimiques quantiques calculés et descripteurs de réactivité globale des ligands APC étudiés (valeurs en gras italiques pour les espèces solvatées) en eV. (eV^{-1} pour S)	80
Tableau 6: charge électronique de l'atome k dans la molécule neutre et anionique , l'indice de Fukui f^- , f^+ de l'EDTA	81
Tableau 7: Charge électronique de l'atome k dans la molécule neutre et anionique, l'indice de Fukui f^- , f^+ de l'EDDS	81
Tableau 8: Charge électronique de l'atome k dans la molécule neutre et anionique l'indice de Fukui f^- , f^+ de l'EDDM	82
Tableau 9: Charge électronique de l'atome k dans la molécule neutre et anionique , l'indice de Fukui f^- , f^+ d'EDDG	82
Tableau 10: La charge électronique de l'atome k dans la molécule neutre et anionique , l'indice de Fukui f^- , f^+ de CDTA	82
Tableau 11: Charge électronique de l'atome k dans la molécule neutre et anionique, l'indice de Fukui f^- , f^+ d'IDS.....	83
Tableau 12: Les descripteurs de réactivité locale calculés des ligands APCs étudiés	83
Tableau 13: L'écart énergétique calculé pour 8 structures différentes d'EDTA (eV) .	90
Tableau 14 : potentiel d'ionisation, affinité électronique, potentiel chimique, et dureté en eV, pour un ensemble de ligands APC, et des atomes Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Zn ..	92
Tableau 15 : Charge nette (Eq.2), la charge électrophilique (Eq.3), charge nucléophile (Eq.4), valeurs expérimentale du $\log K^{49}$	98
Tableau 16: paramètres structuraux des complexes du conformère A : [M-EDTA] ⁻² , conformère B : [M-EDDS] ⁻² , avec (M= Mn, Co, Ni, Cu, Zn) longueurs de liaisons (A°) angles ($^\circ$) état gaz et solvaté CPCM (eau)	113

Tableau 17 : Les énergies relatives (corrigées par point zéro, en Kcal/mol) des isomères de $[M(II)-EDTA]^{2-}$ en utilisant la méthode 6-31g(d)/B3LYP avec un modèle de continuum polarisable (CPCM) pour l'eau	115
Tableau 18 : Les énergies d'interactions pour les complexes $[M(II)-EDTA]^{2-}$, $[M(II)-EDDS]^{2-}$ état gaz et solvaté CPCM (eau).....	116
Tableau 19 : Les énergies de relaxation pour les différents complexes $[M(II)-EDTA]^{2-}$, $[M(II)-EDDS]^{2-}$ état gaz et solvaté CPCM (eau)	117
Tableau 20: Le gap d'énergie adiabatiques en (eV) entre les états à haut spin et bas spin pour les composés de Mn, Co et Ni (EDTA et EDDS)	118
Tableau 21 : Représentation graphique des points critiques selon l'analyse QTAIM pour le (M-EDTA) et (M-EDDS) avec M= Mn, Co, Ni, Cu, Zn.....	120
Tableau 22 : Propriété topologique du composé Mn-EDTA.....	122
Tableau 23 : Propriété topologique du composé Co-EDTA.....	122
Tableau 24 : Propriété topologique du composé Ni-EDTA	123
Tableau 25 : Propriété topologique du composé Cu-EDTA.....	124
Tableau 26 : Propriété topologique du composé Zn-EDTA.....	124
Tableau 27 : Propriété topologique du composé Mn-EDDS	125
Tableau 28 : Propriété topologique du composé Co-EDDS	126
Tableau 29 : Propriété topologique du composé Ni-EDDS.....	126
Tableau 30 : Propriété topologique du composé Cu-EDDS	127
Tableau 31 : Propriété topologique du composé Zn-EDDS	127
Tableau 32 : Résultats de l'analyse de la décomposition énergétique (EDA) des liaisons M-ligand	129

Liste de Schémas

Schéma 1: Schéma de la production d'EDDS	16
Schéma 2: Schéma de la production d'IDS	19
Schéma 3: Dérivées de l'énergie au 2 ^{ème} ordre(descripteurs dérivants de la DFT).....	46
Schéma 4: Zone caractérisée par un comportement nucléophile et électrophilique	58

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
RÉFÉRENCES.....	6
CHAPITRE 1: RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE	7
1.1 INTRODUCTION	8
1.2 ACIDES AMINOPOLYCARBOXYLIQUES	8
1.3 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE QUELQUE COMPOSE APCs.....	12
1.3.1 Les APCs classiques.....	12
1.3.2 Les APCA de nouvelle génération :	15
1.4 DEFINITION DE LA BIODEGRADABILITE	20
1.5 L'EFFET CHELATE	20
1.6 UTILISATIONS DES AGENTS COMPLEXANTS	21
1.7 LIGANDS EXAMINES	21
RÉFÉRENCES.....	22
CHAPITRE 2: MÉTHODES DE CALCUL EN CHIMIE QUANTIQUE.....	25
2.1 INTRODUCTION	26
2.2 BASES DE LA CHIMIE QUANTIQUE	26
2.2.1 Équation de Schrödinger	26
2.2.2 Approximation Born-Oppenheimer	27
2.2.3 L'approximation de Hartree.....	28
2.2.4 Approximation orbitalaire	29
2.2.5 Méthodes de calcul.....	30
2.2.6 Méthode quantique pures.....	30
2.2.7 Approximation en DFT	39
2.3 PRINCIPE DE LA DFT CONCEPTUELLE	45
2.3.1 Les dérivés de l'énergie dans l'ensemble canonique	45
2.3.2 Les grandeurs globales	46
2.3.3 Les grandeurs locales	51
2.3.4 Principe de dureté maximum	54
2.3.5 Analyse NBO du complexe de Nickel.....	55
2.3.6 Surfaces à potentiel électrostatique moléculaire(MEP).....	55
2.4 TRANSFERT DE CHARGE ENTRE DEUX MOLECULES	56
2.5 LES DESCRIPTEURS DUALS.....	57

2.6	LOGICIEL UTILISES	59
2.6.1	Gaussian	59
2.6.2	Gauss View	60
2.6.3	Multiwfn (wfn).....	60
2.7	METHODOLOGIE GENERALE	60
2.8	CONCLUSION	61
RÉFÉRENCES.....		63

**CHAPITRE 3: DESCRIPTEURS DE RÉACTIVITÉ ET TRANSFERT DE CHARGE
DANS LES COMPLEXES APC-MÉTAUX DE TRANSITION 68**

3.1	INTRODUCTION	69
3.2	L'ETUDE STRUCTURALE	71
3.3	L'EFFET DU SOLVANT SUR LA STRUCTURE.....	76
3.4	PREDICTION RELATIVE DE LA REACTIVITE.....	79
3.5	LES INDICES LOCAUX DE REACTIVITES	81
3.5.1	Les indices de Fukui.....	81
3.6	POTENTIELS ELECTROSTATIQUES MOLECULAIRES	88
3.7	LES ORBITALES MOLECULAIRES OCCUPEES (OM OCCUPEES)	90
3.7.1	Les comparaisons entre différents ligands et le même métal.....	93
3.7.2	Les comparaisons entre différents métaux et le même ligand	93
3.8	L'ANALYSE NBO DU COMPLEXE DE NICKEL.....	102
3.9	CONCLUSION.....	102
RÉFÉRENCES.....		104

**CHAPITRE 4: ÉTUDE DE L'INTERACTION ENTRE LES CATIONS
METALLIQUES MN, CO, NI, ZN, ET CU ET LES LIGANDS EDTA, EDDS :
ANALYSE ÉLECTRONIQUE, GÉOMETRIQUE ET ÉNERGETIQUE..... 108**

4.1	INTRODUCTION	109
4.2	L'INFLUENCE DE LA CONFIGURATION ELECTRONIQUE DES METAUX DE TRANSITION (MN, CO, NI, ZN, ET CU) SUR LA STRUCTURE DES COMPLEXES METAL- (EDTA, EDDS)	109
4.2.1	Etude structurale des complexes :	112
4.2.2	L'analyse conformationnelle	115
4.2.3	Énergies d'interaction et de relaxation	115
4.3	ANALYSE QTAIM	118

4.3.1 La densité des points critiques :	119
4.4 ANALYSE DE LA DECOMPOSITION ENERGETIQUE (EDA) :	128
4.5 CONCLUSION	133
RÉFÉRENCES.....	135
CONCLUSION GÉNÉRALE	137
ANNEXES.....	140
RÉSUMÉS.....	165

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La chimie computationnelle, également appelée chimie théorique, est une discipline qui utilise des programmes informatiques pour anticiper la structure et la réactivité des molécules. L'avancée des outils informatiques a permis de développer de nouvelles méthodes de calcul, ouvrant ainsi la possibilité d'établir des relations entre la structure chimique d'une substance donnée et son comportement [1, 2]. La recherche de nouveaux composés chimiques actifs est souvent associée à une étude de modélisation moléculaire. Ces approches théoriques, telles que la mécanique moléculaire, la dynamique moléculaire et la mécanique quantique, permettent de représenter graphiquement la géométrie ou la disposition des atomes dans une molécule, tout en évaluant les propriétés physico-chimiques de cette molécule [3, 4, 5]. Cela facilite la compréhension des phénomènes physico-chimiques et l'analyse des résultats expérimentaux [6]. Il faut garder à l'esprit que la possibilité d'effectuer un calcul ne garantit pas que les résultats obtenus soient fiables. Une analyse approfondie des résultats doit être effectuée afin de s'assurer de leur fiabilité.

Les aminopolycarboxylates (APC) sont des ligands multidentés capables de se coordonner à une large gamme de cations métalliques. Ces ligands ont trouvé des applications diverses dans des domaines très variés tels que l'élimination des métaux lourds du sol et des eaux, en tant qu'agent de blanchiment dans l'industrie photographique, en diagnostic radiographie et en imagerie par résonance magnétique. ... La technologie de chélation, une tendance de la recherche moderne, a montré son potentiel pour développer une technologie durable d'extraction des métaux à partir de divers sites contaminés en utilisant cette nouvelle génération.

A notre connaissance peu d'études théoriques ont été effectuées sur ces systèmes, ce qui nous incite à effectuer une étude théorique sur ces ligands dans le but de trouver des ligands alternatifs ayant une capacité de chélation aussi efficace que l'EDTA.

On envisage à utiliser les possibilités offertes par la chimie quantique pour étudier d'une manière théorique le mode de liaison formée lors de la complexation des métaux lourds avec des ligands aminopolycarboxylate classique et de nouvelle génération. Parmi les méthodes de calcul en chimie théorique les approches les plus pertinentes en termes de précision et coût de calcul.

L'étude se fera sur les ligands suivant EDTA, EDDA, EDDS, EDDM, EDDG, CDTA, IDS et leurs complexes formés avec quelques ions bivalents.

Dans ce travail, nous avons focalisé notre attention sur la méthode DFT (théorie de la fonctionnelle de densité). Cette méthode présente de nombreux avantages, notamment sa rapidité, l'absence d'hypothèses préalables dans les calculs, ainsi qu'un bon accord qualitatif et quantitatif avec l'expérience pour de nombreux composés.

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) a joué un rôle de paradigme unificateur pour ces concepts. Cette théorie, dont les fondements mathématiques ont été établis par Walter Kohn [7], remplace les fonctions d'onde par la densité électronique. Il est intéressant de noter qu'une fois de plus, c'est grâce à l'émergence d'une nouvelle méthode de calcul que les concepts chimiques du début du XX^{ème} siècle ont été rationalisés. Ainsi, au cours de ces deux dernières décennies, sous l'influence principale de Robert Parr, une nouvelle discipline a émergé, offrant une représentation de la réactivité chimique avec une perspective thermodynamique. Dans ce cadre conceptuel, la plupart des indices de réactivité et de sélectivité ont naturellement trouvé leur place. Par conséquent, l'électronégativité et la dureté ont été rigoureusement définies comme les premières et secondes dérivées de l'énergie par rapport au nombre de particules.

Étant donné que les résultats présentés dans ce manuscrit sont principalement basés sur cette méthode, dont l'utilisation en chimie des complexes de métaux de transition a connu une expansion considérable ces dernières années.

Ce travail de thèse a pour but que les résultats attendus de l'étude théorique fourni aux expérimentateurs des informations nécessaires pour le développement de nouveaux ligands chélateurs en mettant en exergue les différents facteurs influençant la stabilité des complexes.

Dans le premier chapitre, nous allons présenter une étude bibliographique sur les acides aminopolycarboxylates (APC), des ligands polydentés ayant la capacité de former des complexes stables avec divers cations métalliques. Ces APC ont une grande importance dans divers domaines, tels que l'industrie, l'environnement, et l'agroalimentaire. Parmi les APC les plus connus, on retrouve l'EDTA et le NTA, bien que leur biodégradabilité pose des problèmes. Pour remédier à cette question environnementale, de nouvelles

génération d'APC plus respectueuses de l'environnement, comme l'EDDS, l'EDDM, l'EDDG, le CDTA et l'IDS, ont été développées, avec leurs structures et propriétés exposées. La stabilité accrue des complexes formés par les APC de nouvelle génération grâce à l'effet chélate en fait des alternatives précieuses aux APC classiques. Ces composés ont des applications variées, allant de l'industrie papetière au traitement de l'eau, offrant des solutions moins nocives.

Le deuxième chapitre offre un aperçu essentiel des fondements de la chimie quantique et computationnelle. Il présente l'équation de Schrödinger et l'approximation de Born-Oppenheimer pour la résolution de systèmes polyélectroniques. Il explore diverses méthodes de calcul, notamment les méthodes semi-empiriques, les méthodes *ab initio* basées sur la fonction d'onde, ainsi que la méthode DFT basée sur la densité électronique. Une attention particulière a été portée à la DFT conceptuelle, qui a joué un rôle central dans cette étude. De plus, il aborde des grandeurs non locales telles que NBO, MEP et le transfert de charge.

Le troisième chapitre portera sur l'évaluation théorique de la réactivité des acides aminopolycarboxyliques (APC) lors de leur complexation avec des métaux de transition. Outre l'optimisation de géométrie et l'analyse des orbitales frontières HOMO/LUMO, des descripteurs de réactivité issus de la théorie de la fonctionnelle de la densité seront utilisés pour étudier la réactivité relative des APC. Les cartes du potentiel électrostatique moléculaire permettront d'identifier les atomes d'oxygène comme sites d'attaque électrophile préférentiels. Un modèle de partage de charge sera appliqué aux réactions de complexation métal-APC afin d'obtenir des informations sur l'électrophilie et la nucléophilie des espèces. Enfin, une analyse NBO des complexes de nickel mettra en lumière les mécanismes de donation et rétrodonation entre le métal et les ligands. Dans l'ensemble, cette étude théorique apportera un éclairage sur les processus mis en jeu lors des réactions de complexation entre les APC et les métaux de transition.

Tandis que le quatrième chapitre aborde la stabilité des complexes formés par les ligands EDTA et EDDS avec différents métaux de transition (Mn, Co, Ni, Cu, Zn).

L'analyse met en lumière les interactions ion-ligand et la chimie de coordination impliquée.

Enfin, une conclusion et des perspectives sont présentées.

Références

- [1] L. Rivail , "Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes", CNRS Edition, Paris, **1999**.
- [2] D. A. Mc Quarrie, J. D. Simon, "Chimie Physique Approche Moléculaire", Dunod, Paris, **2000**.
- [3] Frenkel D., Smit B., Understanding molecular simulation: from algorithms to applications. Academic Press, London, **2002**, 2nd ed.
- [4] Leach A.R., Molecular modeling. Principles and applications. Prentice Hall, Harlow, **2001**, 2nd ed.
- [5] Santiso E.E., Gubbins K.E., Multi-scale molecular modeling of chemical reactivity. *Molecular Simulation* , **2004** ,30, 699-748.
- [6] Kreher, R. and Seubert, J., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1964, 3, 639 ; *ibid.*, **1966**, 5, 967
- [7]Hohenberg, P. ; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, 136,B864

CHAPITRE 1: RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Introduction

Dans cette section, nous allons nous pencher sur les acides aminopolycarboxyliques. Les aminopolycarboxylates (APC) sont des ligands polydentés capables de se lier à une large variété de cations métalliques. Ces ligands ont trouvé diverses applications dans une multitude de domaines, tels que l'élimination des métaux lourds du sol et de l'eau, leur utilisation comme agents de blanchiment dans l'industrie photographique, en diagnostic radiographique et en imagerie par résonance magnétique.

La technologie de chélation, qui représente une tendance de la recherche moderne, a montré son potentiel pour développer une technologie durable d'extraction des métaux à partir de divers sites contaminés en utilisant cette nouvelle génération de ligands. Cependant, le mécanisme d'interaction des ligands avec les métaux et les risques écotoxicologiques associés à l'augmentation de la biodisponibilité des métaux lourds ne sont pas encore suffisamment expliqués dans la littérature. À notre connaissance, peu d'études théoriques ont été réalisées sur ces systèmes, ce qui nous incite à entreprendre une étude théorique sur ces ligands dans le but de trouver des ligands alternatifs ayant une capacité de chélation aussi efficace que l'EDTA.

L'approche envisagée consiste à utiliser les capacités offertes par la chimie quantique pour étudier de manière théorique la nature des liaisons formées lors de la complexation des métaux lourds avec des ligands aminopolycarboxylates classiques et de nouvelle génération. Dans cette perspective, une méthodologie sera élaborée pour sélectionner parmi les méthodes de calcul en chimie théorique celles qui sont les plus appropriées en termes de précision et de coût de calcul. Grâce à la méthode choisie, il sera possible de prédire avec précision les constantes d'équilibre des acides étudiés. L'étude portera sur des ligands tels que l'EDTA, l'EDDA, l'EDDS, l'EDDM, l'EDDG, le CDTA, l'IDS, ainsi que sur leurs complexes formés avec certains ions bivalents.

1.2 Acides aminopolycarboxyliques

Un composé aminopolycarboxylique, parfois désigné par l'acronyme APC, est une substance chimique contenant un ou plusieurs atomes d'azote liés à deux groupes carboxyle ou plus.

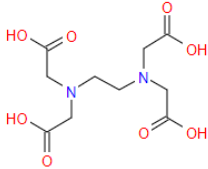
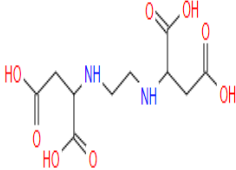
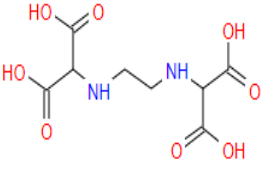
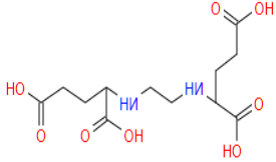
Des complexes métalliques sont formés par des aminopolycarboxylates qui ont perdu leurs protons acides. Les aminopolycarboxylates sont très pratiques dans diverses applications chimiques grâce à cette particularité. Les acides aminopolycarboxyliques sont d'une grande utilité dans de nombreuses applications chimiques, médicales et environnementales [1] en

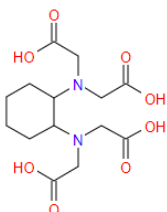
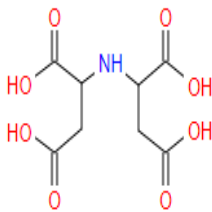
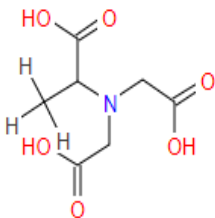
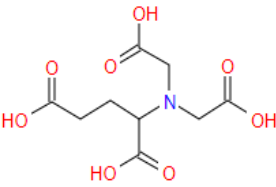
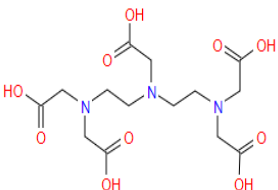
raison de cette propriété, y compris dans la photographie, l'industrie du papier, ainsi que les secteurs d'hygiène et d'alimentation.

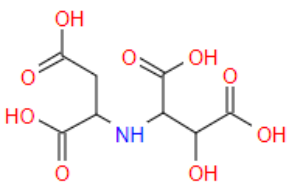
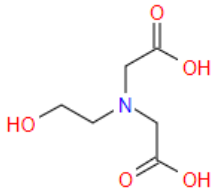
Les acides aminopolycarboxyliques (APCs) représentent une catégorie de chélateurs hautement efficaces pour la formation de complexes en utilisant des atomes qui fournissent de l'oxygène et de l'azote. Leurs applications largement répandues en raison de la grande stabilité de leurs complexes. Les exemples les plus célèbres sont l'acide nitrilotriacétique (NTA) et l'EDTA. La production industrielle de ces composés a débuté en 1936 pour le NTA, suivi en 1939 pour l'EDTA [2]. Malgré leurs capacités de chélation très avantageuses, ces deux agents complexes présentent des problèmes sur le plan environnemental, que ce soit en termes de toxicité ou de biodégradabilité limitée [3]. C'est pourquoi plusieurs dérivés de ces agents complexes ont été développés.

Le tableau 1 résume les principaux APC mentionnés dans la littérature scientifique, en fournissant leur formule chimique, leur structure moléculaire et leur masse molaire. Il précise également leur caractère biodégradable ou non.

Tableau 1: Caractéristiques des principaux APCS

Acronyme	Formule chimique	Nom complet	Structure moléculaire	Masse Molaire	Biodégradable [3]
EDTA	$C_{10}H_{16}N_2O_8$	Acide éthylène diamine tétra acétique		292.24	Non
EDDS	$C_{10}H_{16}N_2O_8$	Acide éthylène diamine N,N' disuccinique		Poids moléculaire : 292.24 Apparence : incolore à jaunâtre PH : 9,2 Densité : 1,26 g / mL Solubilité dans H2O : dans n'importe quel rapport biodegradability: > 60%	Oui
EDDM	$C_8H_{12}N_2O_8$	Acide éthylène diamine N,N' dimalonique		264.19	Oui
EDDG	$C_{12}H_{20}N_2O_8$	Acide éthylène diamine N, N' - diglutarique		320.20	Oui

CDTA	$C_{14}H_{22}N_2O_8$	Acide cyclohexane diamine-1,2 N, N, N', N'-tetracétique (TRANS-)		346.33	Oui
IDS	$C_8H_{11}NO_8$	Acide iminodisuccinique		Poids moléculaire : 249.17 Aspect : incolore à léger jaune PH : 10,3-11,4 Densité : 1,32-1,35 g / mL Solubilité dans H2O : dans n'importe quel rapport Biodegradability:> 80%	Oui
MGDA	$C_7H_{11}NO_6$	Acide méthyl-glycine diacétique		205.17	Oui
GLDA	$C_9H_{13}NO_8$	Acide glutamique-N, N'-diacétique		263.20	Oui
DTPA	$C_{14}H_{23}N_3O_{10}$	Acide diéthylène triamine penta-acétique ou acide pentétique		393.35	Non

HIDS	$C_8H_{11}NO_9$	Acide 3-hydroxy-2,2-imino-disuccinique		265.17	Oui
HIEDA	$C_6H_{11}NO_5$	Acide hydroxy – éthyl-imino-diacétique		177.16	Oui

1.3 Etude bibliographique de quelque composé APCs

1.3.1 Les APCs classiques

1.3.1.1 EDTA

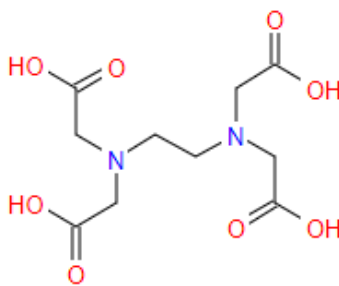
a) Définition

L'EDTA est l'acronyme de l'acide éthylènediaminetétraacétique, dont la formule est $C_{10}H_{16}N_2O_8$. Il a un point de fusion de 237 °C, Sa base conjuguée est l'éthylène diamine tétra acétate.

L'EDTA présente six sites basiques, dont quatre correspondent aux bases conjuguées (carboxylates) des groupes carboxyliques et deux aux groupes amine. Ces sites basiques servent également de sites de complexation, ce qui lui confère sa caractéristique principale : son fort pouvoir chélatant ou complexant. En cas d'intoxication par des métaux lourds comme le plomb, la formation de complexes métalliques très stables rend le traitement efficace.

L'EDTA forme des complexes stables dont la décomposition en solution est influencée par les conditions environnementales et le métal chélaté [4], En général, la géométrie de ces complexes est octaédrique [5, 6,7].

:



EDTA

b) Caractéristiques physiques

Les cristaux incolores de l'EDTA sont différents de son sel tétrasodique qui se présente sous forme de poudre blanche. L'acide a une faible solubilité dans l'eau (0,5 g/L à 20 °C) et ne se dissout pas dans une variété de solvants organiques. En revanche, Le sel tétrasodique de l'éthylène diamine tétra acétique se dissocie facilement dans l'eau (500 g/L à 20 °C) [8].

c) Caractéristiques chimiques

La masse molaire de l'EDTA est de $292,2426 \pm 0,0119$ g/mol (C : 41,1%, H : 5,52%, N : 9,59%, O : 43,8%). Ses valeurs de pKa sont de 2,0, 2,7, 6,2 et 10,3.

Dans des conditions normales, l'EDTA et son sel sont des composés stables. Cependant, Ils ont la capacité de réagir avec des bases et des oxydants puissants. De plus, éthylènediaminetétraacétique peut réagir avec du cuivre, du nickel et d'autres métaux.

d) Applications

L'EDTA trouve beaucoup d'utilisations, notamment dans la photographie, le secteur de la papeterie, l'industrie de l'hygiène et l'alimentaire, où il est également utilisé comme agent de conservation dans les produits alimentaires [9,10].

Cependant, en raison de sa toxicité, sa concentration est ajustée en fonction de l'usage. De plus, l'EDTA est couramment utilisé pour le traitement de l'eau, notamment dans les lessives, pour prévenir la précipitation causées par les entartres.

- Dans l'industrie papetière et en chimie, l'éthylènediaminetétraacétique est également employé de faire la titration des ions métalliques en solution par complexométrie, notamment pour déterminer le titre hydrométrique, ainsi que pour évaluer la dureté de l'eau.
- En biochimie, l'EDTA est souvent employé dans les métalloenzymes comme inhibiteur. Il est couramment utilisé pour purifier les protéines et des acides nucléiques (ADN ou

ARN), notamment dans les tampons TAE et TBE. En se liant spécifiquement aux ions magnésium Mg^{2+} , il entrave l'activité de nombreuses nucléases qui sont dépendantes de cet ion. De plus, l'EDTA agit comme un inhibiteur des métalloprotéases à zinc, ce qui limite l'hydrolyse des protéines dans les extraits cellulaires.

- Dans le domaine biotechnologie, l'inhibition de l'activité des polymérase est couramment appliqué en chélatant les ions magnésium (Mg^{2+}), ce qui modifie la conformation des enzymes.
- L'EDTA est utilisé en médecine, On utilisant les métaux lourds pour traiter les intoxications

L'EDTA aide à lutter contre l'hypersidérose (accumulation excessive de fer dans les tissus) formant des chélates de fer (III). Il est aussi employé en tant qu'agent conservateur dans les collyres, en association avec d'autres agents conservateurs tels que le chlorure de benzalkonium ou le thiomersal.

De plus, l'acide EDTA agit en tant qu'anticoagulant, notamment dans les tubes à essai sanguin, pour le traitement du saturnisme, parmi d'autres utilisations. Un test de plomburie, connu sous le nom de "test provoqué par EDTA calcidiso-dique", permettant de diagnostiquer les saturnismes de manière performante qu'un test sanguin ou bien urinaire, parce qu'il fournit une indication sur la quantité de plomb interne biologiquement active et mobilisable [11].

- L'EDTA est utilisé dans le cosmétique et l'industrie agroalimentaire autant qu'agent stabilisant pour prévenir la dégradation des produits due à l'action de fermentation des bactéries. Les complexes métalliques constitués par l'EDTA sont beaucoup plus stables que ceux constitués par des protéines. Cela a pour conséquence que les cations métalliques deviennent indisponibles pour les micro-organismes qui en ont besoin pour leur croissance, ce qui entraîne une inhibition de la croissance bactérienne.
- Dans le domaine de l'agronomie, l'EDTA est un chélateur qui a la capacité de favoriser l'assimilation de certains éléments nutritifs par les plantes. L'incorporation d'EDTA dans le sol aide à prévenir les carences en oligo – éléments.
- De plus, la décontamination des environnements nucléaires est effectuée à l'aide de l'EDTA.

e) La toxicité

EDTA est un élément capable de se complexer avec les métaux lourds, et une fois qu'elle forme ces complexes, elle peut s'accumuler dans l'organisme et est difficile à dégrader. Elle ne peut

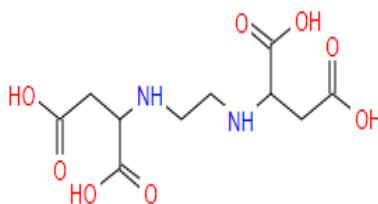
pas être éliminée efficacement par les installations de traitement des eaux usées, ce qui signifie qu'elle peut être rejetée dans les rivières et les lacs, mettant ainsi en danger la qualité de l'eau potable. EDTA en tant que chélateur a la capacité à retirer le calcium contenu dans la salive, perturbant ainsi l'équilibre ionique de la salive et contribuant à la dissolution de l'hydroxyapatite des dents [12].

f) Les formes et les dérivés chimiques

L'éthylènediaminetétraacétique est disponible en deux formats : sous forme de sels ou acide. Les sels de sodium, sels de potassium et sels de fer sont les plus couramment utilisés, De nombreux dérivés sont également basés sur cela, et qui ont diverses utilisations exploitant généralement la capacité de l'EDTA à former des chélates avec les cations divalents.

1.3.2 Les APCA de nouvelle génération :

1.3.2.1 L'EDDS



EDDS

a) Définition

EDDS est l'abréviation de l'acide éthylènediamine disuccinique : un composé chimique incolore appartenant à la classe des acides aminopolycarboxyliques (APCS). Il est employé en tant qu'agent chélatant, et présente un substitut biodégradable de l'EDTA, un composé largement utilisé dans une variété d'applications.

b) Structure et caractéristiques

L'acide éthylènediamine disuccinique présente d'excellentes propriétés de chélation. Il existe sous trois stéréoisomères différents, à savoir l'isomère méso achiral (R, S) [13], ainsi que les isomères énantiomères (R, R) et (S, S)

L'isomère stéréoisomérique (S, S) est particulièrement intéressant car il s'est avéré être hautement biodégradable, même dans des sols fortement contaminés [14]. En revanche, les stéréoisomères (R, R) et (R, S) présentent une biodégradabilité moindre.

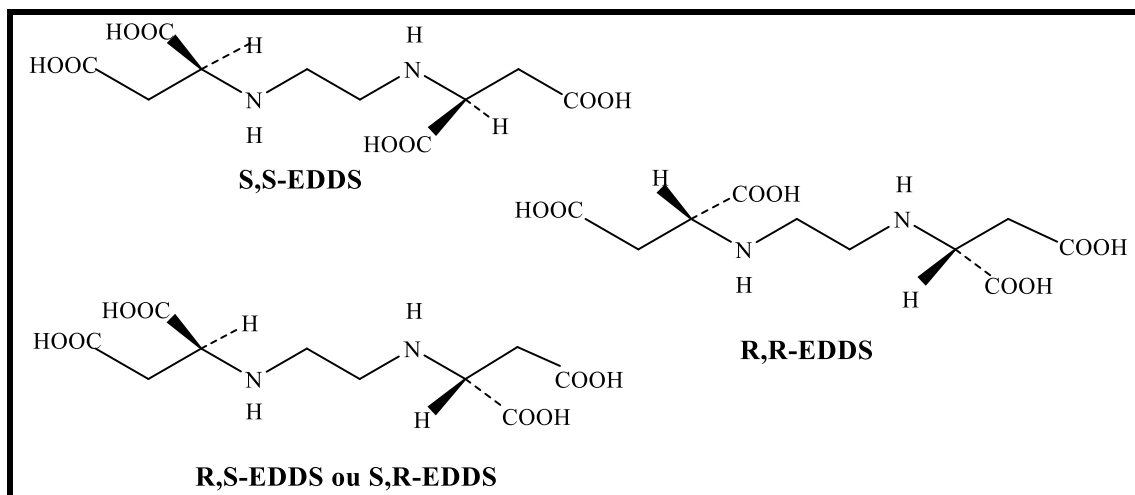


Figure 1: Isomères structuraux de l'EDDS

S, S-EDDS isomère est synthétisé grâce à la souche Actinomycète *Amycolatopsis orientalis*. Il peut également être obtenu par la réaction entre le 1,2-dibromoéthane et l'acide aspartique (Schéma 1) [15].

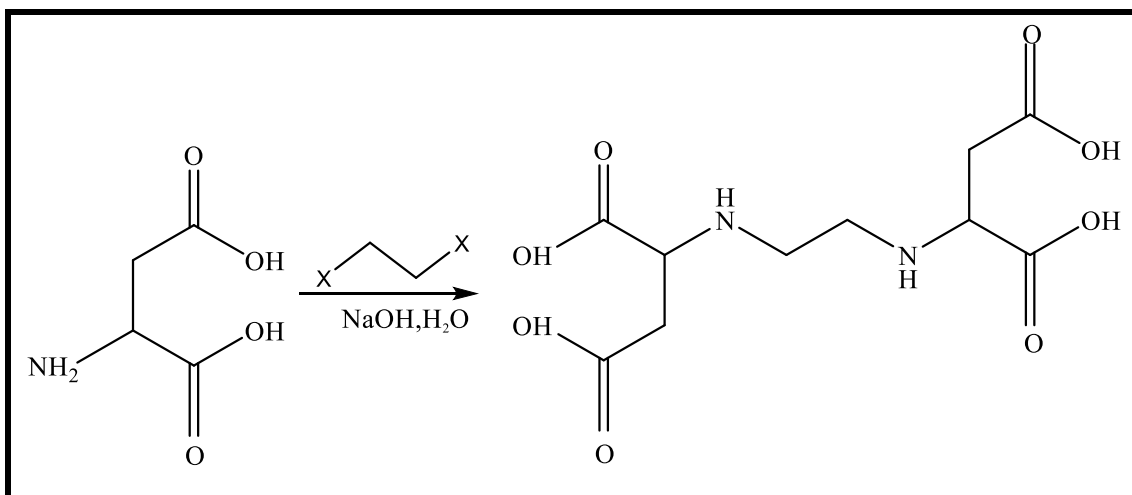


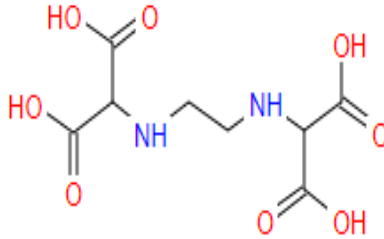
Schéma 1: Schéma de la production d'EDDS

c) Les applications

Le chélateur biodégradable (S, S)-EDDS est produit chaque année .Dont 80 millions de kilogrammes sont produits il offre une alternative à l'EDTA. Dans des conditions naturelles l'EDDS se transforme en acide éthylènediaminetriacétique, qui se cyclise ensuite en dicétopipérazine, il s'accumule comme un polluant organique persistant dans l'environnement

[16,17]. Il est utilisé pour le lavage des sols, une méthode couramment employée pour décontaminer les sols contaminés par des métaux lourds [12].

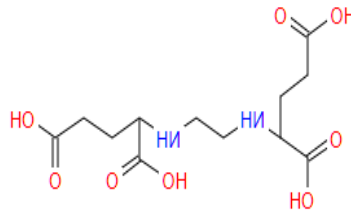
1.3.2.2 EDDM



EDDM

L'éthylènediamine dimalonique (EDDM) est un agent chélateur biodégradable utilisé dans différentes applications industrielles, domestiques et agricoles. Sa formule chimique est $C_8H_{12}N_2O_8$, et sa masse molaire est de 264,19 g/mol.

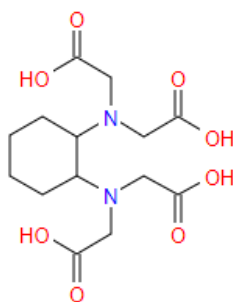
1.3.2.3 EDDG



EDDG

L'industrie s'intéresse de plus en plus au produit chimique "S,S" éthylènediamine-N,N'-diglutarique (EDDG) en tant que chélateur prometteur, en mettant l'accent sur sa quantification, sa capacité à former des complexes et sa biodégradation. Les résultats ont montré que l'EDDG peut efficacement se lier à divers ions métalliques [18]. Sa formule chimique est $C_{12}H_{20}N_2O_8$, avec une masse molaire de 320,20 g/mol.

1.3.2.4 CDTA



CDTA

Le CDTA (acide trans-1,2-cyclohexylènediaminetétraacétique) est un chélateur hexadenté largement utilisé dans l'industrie. Il a également été évalué dans l'industrie pétrolière comme une alternative aux fluides acidifiants pour les formations carbonatées [19]. En raison de sa structure contenant un groupe cyclohexane, le CDTA possède des propriétés à la fois lipophiles et hydrophiles. Cette caractéristique le rend plus efficace pour atténuer les effets nocifs du nickel sur le corps par rapport à d'autres agents chélateurs qui sont principalement hydrophiles [20].

Le CDTA est un composé organique contenant des atomes d'oxygène et fonctionnellement lié à un acide tétracarboxylique, appartenant à la classe des acides aminocarboxyliques. Sa formule moléculaire est $C_{14}H_{22}N_2O_8$. Le CDTA est utilisé comme agent chélateur et dans le contexte des analyses quantitatives en laboratoire.

a) Propriétés physiques

Le CDTA est généralement trouvé sous forme de cristaux ou de poudre blanche et présente une faible solubilité dans l'eau.

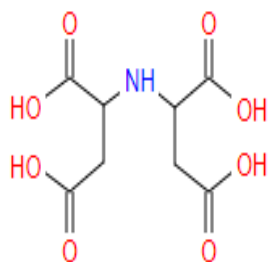
b) Propriétés chimiques

La masse molaire du CDTA est : 346.33 g/mol .Point de fusion : 670.80 C⁰.

c) Application

L'acide CDTA est un ligand multidenté {1-6} couramment utilisé comme agent chélateur pour la formation de complexes métal-chélat [21,22]. Il est également employé comme ligand [23] dans la préparation de réactifs de modification [24]. En outre, il trouve des applications en tant qu'agent chélateur dans l'industrie cosmétique et en tant que réactif analytique sous sa forme hydratée.

1.3.2.5 IDS



IDS

IDS, l'acide iminodisuccinique, également connu sous le nom d'acide N-1,2-dicarboxyéthyl-L'aspartate, est produit en faisant réagir de l'anhydride maléique avec de l'ammoniac et de l'hydroxyde de sodium, comme indiqué dans le Schéma 2.

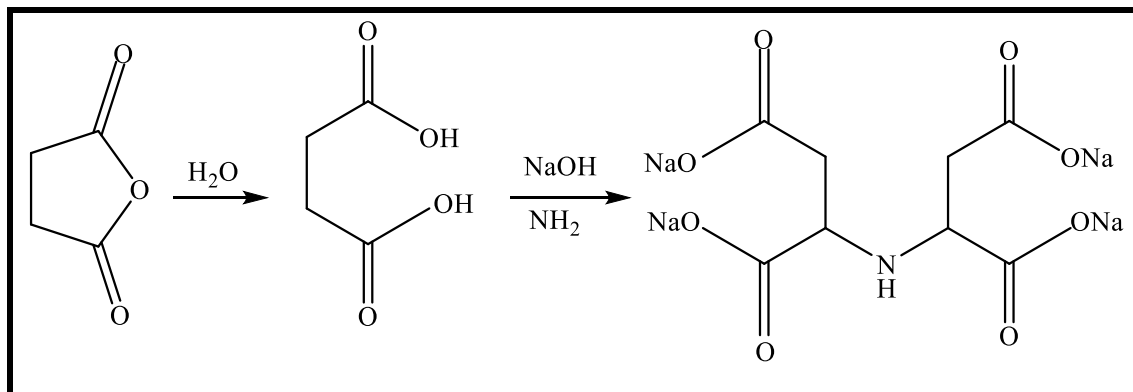


Schéma 2: Schéma de la production d'IDS

Il a également été remarqué qu'il existe quatre stéréo-isomères de l'IDS : [R, R], [S, S], [R, S] et [S, R], [25] comme illustré dans la Figure 2.

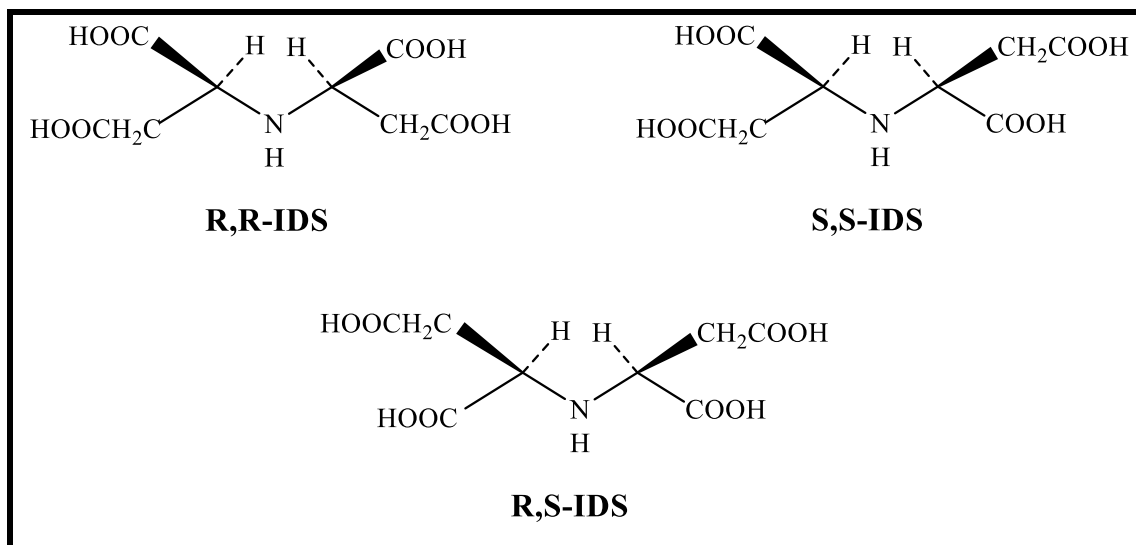


Figure 2: Les isomères structuraux des IDS

1.4 Définition de la biodégradabilité

Selon Larousse, le terme "biodégradable" s'applique aux produits industriels et aux déchets qui sont décomposée assez rapidement par une action bactérienne, qu'elle soit naturelle ou induite, de sorte qu'ils disparaissent de l'environnement en se transformant en molécules simples utilisables par les plantes. En d'autres termes, un matériau biodégradable se décompose de lui-même grâce à l'action de micro-organismes tels que les bactéries et les champignons. Le résultat de cette décomposition est la formation d'eau et de CO₂ (ou CH₄) ainsi que, éventuellement, la création d'une nouvelle biomasse qui ne présente aucun danger pour l'homme ou l'environnement [4].

La principale méthode pour éliminer les composés de l'environnement [26] implique la biodégradation des composés organiques. Étant donné les impacts nuisibles sur l'environnement, la biodégradabilité des agents chélateurs est un facteur crucial lors du choix des APCS à utiliser. Les agents chélateurs environnementaux ont la capacité d'influencer la spéciation et la biodisponibilité des métaux, et ils peuvent également réintroduire des métaux toxiques dans les eaux de consommation et les nappes phréatiques à partir des sédiments et des aquifères [27].

1.5 L'effet chélate

La caractéristique principale des ligands polydentés réside dans le fait que les complexes de coordination qu'ils forment présentent toujours une stabilité thermodynamique supérieure à celle des complexes qui contiennent des ligands monodentés non liés entre eux, mais qui

établissent des liaisons similaires avec le centre métallique. L'effet chélate se traduit par une augmentation de la stabilité des complexes contenant un ligand polydenté coordonné par rapport à ceux contenant un nombre équivalent de ligands monodentés analogues [28-29].

1.6 Utilisations des agents complexants

À mesure que l'on en apprend davantage sur les propriétés des agents complexants, leur utilisation dans l'industrie prend de l'ampleur. De nombreux secteurs industriels peuvent bénéficier des phénomènes de complexation dans leurs processus, que ce soit pour remplacer des produits plus risqués ou plus coûteux. Il existe de nombreux types d'agents complexants différents, et le développement de nouveaux agents complexants biodégradables augmentera considérablement leur disponibilité. Ils sont utilisés dans diverses industries, mais leurs applications principales se trouvent dans la fabrication de produits ménagers tels que les nettoyeurs, le traitement de l'eau et l'industrie des pâtes et papiers [30]. Certains composés complexants sont également utilisés pour la conservation des produits alimentaires, notamment pour préserver la saveur des aliments [31].

1.7 Ligands examinés

Dans cette étude, nous avons évalué la capacité de complexation des métaux pour une série d'agents chélatants envisagés comme des candidats potentiels pour remplacer l'EDTA dans diverses applications. Tous ces agents possèdent des donneurs d'azote basiques avec une paire d'électrons capable d'interagir avec les ions métalliques, ainsi que des groupes carboxyliques acides capables de libérer un proton et de coordonner l'ion métallique via des donneurs d'oxygène. En incorporant à la fois des groupes carboxyliques favorisant les ions métalliques durs et un ou deux groupes amino favorisant les ions métalliques doux, il est prévu que ces ligands puissent complexer à la fois les ions métalliques durs et doux. Bien que l'azote soit généralement un donneur fort formant des complexes stables, une forte teneur en azote dans un agent chélateur est indésirable du point de vue environnemental. Par conséquent, il est raisonnable de rechercher des ligands avec un nombre accru de donneurs d'oxygène au détriment des donneurs d'azote [29].

Références

- [1] G. Anderegg; F. Arnaud-Neu; R. Delgado; J. Felcman; Popov, K. "Critical evaluation of stability constants of metal complexes of complexones for biomedical and environmental applications* (IUPAC Technical Report)". *Pure Appl. Chem*, **2005** .77 (8): 1445– 1495.
- [2] Knepper, T.P. Synthetic chelating agents and compounds exhibiting complexing properties in the aquatic environment. *Trends in Analytical Chemistry*, **2003**. 22(10), 708-724.
- [3] Pinto IS, Neto IF, Soares HVM Biodegradable chelating agents for industrial, domestic, and agricultural applications – a review, **2014**. *Environ Sci Pollut R* 21:11893-11906
- [4] Nowack, B Critical Review Environmental Chemistry of Aminopolycarboxylate Chelating Agents. *Environmental Science & Technology*, **2002**. vol. 36, no 19, p. 4009-4016.
- [5] Kocanova, I. , J. Kuchar, V. Dankovicova et J. Cernak Redetermination of aqua (dihydrogen ethylenediaminetetraacetato-K5 0,0',N,N',O")nickel(II). *Acta Crystallographica Section E*, **2010**.66, m196
- [6] Liu, D.-S. , Y. Sui, C.-H. Li, W.-T. Cheng, T.-W. Wang et X.-Z. You. Synthesis, structure and magnetic properties of a two-dimensional manganese(II) complex with a maximum denticity of ethylenediaminetetraacetic ligand. *Inorganica Chimica Acta*, **2011**.376, 112- 117.
- [7] Meier, R. et F. W. Heinemann. Structures of the spontaneously resolved sixcoordinate potassium chloro-(ethylenediaminetriacetato acetic acid) iron(III) monohydrate and the seven-coordinate potassium (ethylenediaminetetraacetato) iron(III) sesquihydrate. *Inorganica Chimica Acta*, **2002**. 337, 317-327.
- [8] Edetic acid (EDTA); « European Union risk assessment report »; European Chemicals Bureau , **2004**. Vol, 49,
- [9]. Oviedo, C. et J. Rodriguez. EDTA: The chelating agent under environmental scrutiny, *Quimica Nova*, **2003**. 26(6), 901 -905
- [10]. Brui, S. et P. Coote. Mode of action and microbial resistance mechanisms. *International Journal of Food Microbiology*, **1999**. 50(1-2), 1-17.
- [11] Dehon, B., Nisse, C., Lhermitte, M., & Haguenoer, J. M. *Métaux et médecine du travail* .*Annales de Toxicologie Analytique*, **2001**. Vol. 13, No. 3, pp. 203-219.
- [12] J.M. ten Cate , M.J. Larsen , E.I.F. Pearce et O. Fejerskov, *Dental Caries : The Disease and its Clinical Management*, Blackwell Munksgaard, **2008**. 2e éd., 616 p. (ISBN 9781405138895), chap. 12 (« Chemical interactions between the tooth and oral fluids »), p. 212.

- [13] JA .Neal, NJ .Rose "Ligands stéréospécifiques et leurs complexes I. Un complexe de cobalt (III) d'acide éthylènediaminedisuccinique". *Chimie inorganique.* , **1968**. 7(11) 2405-2412.
- [14] S.Tandy, A. Ammann, , R.Schulin, , B. Nowack, "Biodégradation et spéciation de l'acide SS-éthylènediaminedisuccinique résiduel (EDDS) dans la solution du sol laissée après le lavage du sol". *Pollution de l'environnement* ,**2006**. 142 (2) : 191-199.
- [15] Chelating Agents of a New Generation as an Alternative to Conventional Chelators for Heavy Metal Ions Removal from Different Waste Water. Dorota Kołodyńska Maria Curie Skłodowska University, Poland
- [16] Yuan, Z.; VanBriesen, JM ."La formation d'intermédiaires dans la biodégradation d'EDTA et de NTA". *Science du génie de l'environnement* , **2006**. 23 (3): 533-544.
- [17] Yip, TCM; Tsang, DCW; Ng, KTW; Lo, IMC ."Interactions cinétiques d'EDDS avec les sols. 1. Résorption des métaux et compétition sous déficit EDDS". *Environ. Sci. Technol*, **2009**. 43 (3): 831–836.
- [18] Lanham, Ana B.; Carvalheira, Mónica; Rodrigues, Alexandre Mourão; Cardoso, Vitor Vale; Benoliel, Maria João; Barros, Maria Teresa; Morgado, Maria João; Soares, Helena M. V. M.; Lemos, Paulo Costa; Reis, Maria A. M. Ethylenediamine-N,N'-diglutamic acid (EDDG) as a promising biodegradable chelator: Quantification, complexation and biodegradation. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, **2011**. 46(6), 553–559.
- [19] Fredd, C.N., Fogler, H.S., Chelating Agents as Effective Matrix Stimulation Fluids for Carbonate Formation, SPE, **1997**. paper 37212.
- [20] A.K. Misra; M.P. Païdoussis; K.S. Van **1988**. On the dynamics of curved pipes transporting fluid. Part I: Inextensible theory. , 2(3), 221–244.
- [21] Protonation constants of 1-hydroxyethylidene-1, 1-diphosphonic acid, diethylenetriamino-N, N, N, N, N penta-acetic trans-1, 2-diaminocyclohexane-N, N, N, N-tetra-acetic acid. *Talanta*, **1980**, 27(3), 299-303
- [22] Permeation Liquid Membrane Metal Transport: Studies of Complex Stoichiometries and , **2000**,72(6), 1328-1333
- [23] Monoclonal antibodies that recognize minimal differences in the three-dimensional structures of metal chelate complexes. *Bioconjugate Chemistry*, **2002**. 13(3), 408-415
- [24] Use of Lanthanide Shift Reagents with ³¹P FT-NMR Spectroscopy To Analyze Concentrated Lake-Water Samples. *Environmental science & technology*, **1994**.08-01, 28(8), 1521-1527
- [25] Chelating Agents of a New Generation as an Alternative to Conventional Chelators for Heavy Metal Ions Removal from Different Waste Water. Dorota Kołodyńska Maria Curie-Skłodowska University, Poland

- [26] Alexander, M. Biodegradation of Chemicals of Environmental Concern. *Science*, **1981**. 211, 132-138. <https://doi.org/10.1126/science.7444456>
- [27] Nowack, Bernd .Environmental Chemistry of Aminopolycarboxylate Chelating Agents. *Environmental Science & Technology*, **2002**. 36(19), 4009–4016. doi:10.1021/es025683s
- [28] F. R. Hartley; C. Burgess; R. Alcock, *Solution equilibria*; Ellis Horwood publishers: Chichester, **1980**. pp 361.
- [29] Studies on metal complex formation of environmentally friendly aminopolycarboxylate chelating agents. Helena Hyvönen. University of Helsinki. Finland.
- [30] Chauhan G, Pant KK, Nigam KDP .(Chelation technology: A promising green approach for resource management and waste minimization ,**2015** .*Env Sci Process Impact* 17:12-40
- [31] Budavari, S., O'Neil, M.J., Smith, A., Heckelman, P.E. et Kinneary, J.F, **1996**. *The Merck Index: An encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals*. 12e ed., Merck Research Laboratories, Whitehouse Station, NJ

**CHAPITRE 2: MÉTHODES DE CALCUL EN CHIMIE
QUANTIQUE**

2.1 Introduction

La chimie computationnelle, également connue sous le nom de chimie théorique, est une discipline qui utilise des programmes informatiques pour prédire la structure et la réactivité des molécules. Le développement des outils informatiques a conduit à la création de nouvelles techniques de calcul, permettant ainsi d'établir des liens entre la structure chimique d'une substance donnée et son activité [1, 2]. De nos jours, la recherche de nouveaux composés chimiques actifs est souvent associée à des études de modélisation moléculaire. Des méthodes théoriques telles que la mécanique moléculaire, la dynamique moléculaire et la mécanique quantique permettent de visualiser la géométrie ou la configuration des atomes dans une molécule, ainsi que d'évaluer les propriétés physico-chimiques de la molécule étudiée [3, 4, 5]. Ces approches permettent d'interpréter des phénomènes physico-chimiques et d'analyser les résultats expérimentaux [6].

2.2 Bases de la chimie quantique

2.2.1 Équation de Schrödinger

Au cours du XXe siècle, il est devenu évident que la quantification de l'énergie ne s'appliquait pas uniquement à la lumière, mais également aux particules fondamentales constituant la matière. Ce phénomène ne pouvait pas être expliqué par la mécanique classique ou newtonienne, car l'énergie varie de manière continue. Il a donc été nécessaire de développer tout un nouvel ensemble de lois et de postulats pour la mécanique quantique.

Les méthodes de la chimie quantique reposent toutes sur l'équation de Schrödinger [7], qui est non relativiste et indépendante du temps. Elle est formulée comme suit :

$$\psi\mathcal{H} = E\psi \quad (1)$$

Ici, Ψ représente la fonction d'onde qui décrit le système composé de N noyaux et de n électrons, \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien associé à ce système, et E est l'énergie correspondante, qui est la valeur propre de cette équation.

L'hamiltonien H est défini en prenant en compte cinq interactions essentielles : l'énergie cinétique des noyaux (T_N), l'énergie cinétique des électrons (T_e), la répulsion électrostatique entre les noyaux (V_{NN}), la répulsion électrostatique entre les électrons (V_{ee}), et enfin, l'attraction des électrons par les noyaux (V_{Ne}). On peut exprimer l'Hamiltonien en utilisant l'équation suivante :

$$H = T_N + T_e + V_{NN} + V_{ee} + V_{Ne} \quad (2)$$

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2M_K} \sum_K \Delta_K : \text{Énergie cinétique des } N \text{ noyaux de masse } M_K.$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \Delta_i : \text{Énergie cinétique des } n \text{ électrons de masse } m_e .$$

$$V_{Ne} = -\sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K e^2}{R_{Ki}} : \text{Énergie potentielle attractive noyau – électron.}$$

$$V_{ee} = \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} : \text{Énergie potentielle répulsive électron – électron .}$$

$$V_{NN} = \sum_{K>L}^N \frac{Z_K Z_L e^2}{r_{KL}} : \text{Énergie potentielle attractive noyau – noyau.}$$

Donc l'hamiltonien s'écrit comme suit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M_K} \sum_K \Delta_K - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \Delta_i + \sum_{K>L}^N \frac{Z_K Z_L e^2}{r_{KL}} + \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K e^2}{R_{Ki}} \quad (3)$$

2.2.2 Approximation Born-Oppenheimer

Pour aborder non seulement des particules individuelles, mais aussi des systèmes chimiques complexes, l'équation de Schrödinger nécessite des solutions approximatives.

Born et Oppenheimer [8] ont avancé l'approximation des noyaux fixes, qui implique de séparer l'hamiltonien électronique de l'hamiltonien nucléaire.

Cette séparation simplifie l'équation de Schrödinger, étant donné que les masses nucléaires sont généralement beaucoup plus grandes (environ 1836 fois) que la masse d'un électron. Ainsi, on peut considérer que les noyaux restent essentiellement immobiles par rapport aux électrons, ce qui est essentiel car ce sont les électrons qui jouent un rôle prépondérant dans les liaisons chimiques. Dans cette perspective, le terme d'énergie cinétique des noyaux (T_N) peut être

négligé, l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient stable. Cette approche aboutit à un hamiltonien dans lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration immobile des noyaux. Ainsi, l'hamiltonien électronique peut être défini comme suit :

$$H_e = T_e + V_e + V_{ext} \quad (4)$$

Où T_e représente l'énergie cinétique des électrons, V_e désigne le potentiel d'interaction entre un électron et les autres électrons, et V_{ext} est le potentiel extérieur dû aux noyaux.

Dans un système comprenant N noyaux et n électrons, le problème à résoudre concerne un système à $(N+n)$ particules soumises à des interactions électromagnétiques.

La résolution exacte de l'équation (1) n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes. Pour les systèmes polyélectroniques, il est nécessaire d'utiliser des méthodes d'approximation telles que la méthode des variations et la méthode des perturbations pour obtenir une solution approximative de l'équation de Schrödinger.

2.2.3 L'approximation de Hartree

Une des premières approches pour résoudre le problème de l'atome réel et complexe, en se basant sur des cas mono-électroniques, a été développée par Hartree. Il a exprimé la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques [9].

$$\psi(r_1, r_2 \dots r_N) = \psi(r_1) \psi(r_2) \dots \psi(r_N) \quad (5)$$

Il a proposé une équation auto-cohérente pour une particule unique afin de décrire de manière approximative la structure électronique de l'atome. Chaque atome est considéré comme en mouvement dans un potentiel effectif. L'équation de Schrödinger dans l'approche de Hartree pour un électron [10] est :

$$-\frac{\hbar}{2m} \Delta^2 \psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (6)$$

Avec :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \quad (7)$$

$V_H(\vec{r})$ Est l'action des autres électrons

$$V_H(\vec{r}) = -e \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (8)$$

$V_{ext}(\vec{r})$: L'interaction électron- noyaux

$$V_{ext}(\vec{r}) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|} \quad (9)$$

On suppose que les autres électrons forment une répartition de charge négative $\rho(\vec{r}')$. En d'autres termes, l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(\vec{r})$ résultant de l'ensemble des électrons voisins [9]. Les fonctions propres issues de cette solution permettent de calculer une nouvelle densité électronique.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \quad (10)$$

2.2.4 Approximation orbitale

Dans cette approximation orbitale [11,12], on suppose que les électrons se déplacent les uns des autres de manière indépendante, ce qui signifie que chaque état électronique concerne un électron, conformément au principe de Pauli [13,14]. On visualise un volume où la probabilité de trouver des électrons est de 95 % [15].

Il est possible que les différences d'amplitude entre les termes d'interaction de l'hamiltonien moléculaire soient justifiées dans cette approximation orbitale.

$$\hat{H} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_M \frac{Z_M}{r_{MK}} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{l \neq k} \frac{1}{r_{lk}} \right] \quad (11)$$

\hbar représente la constante de Planck réduite, m désigne la masse d'un électron, ∇_k est le gradient appliqué à l'électron k , e représente la charge élémentaire, Z_M correspond au numéro atomique de l'atome M , et r_{MK} (r_{lk}) est la distance entre le noyau M (ou l'électron l) et l'électron k .

La répulsion électron-électron est relativement faible par rapport à la somme de l'attraction électron-noyau de Coulomb et de l'énergie cinétique des électrons [16]. Cela suggère que le mélange entre les états électroniques déterminé uniquement à partir des deux premiers termes de la somme de l'hamiltonien (11) est limité. Par conséquent, l'approximation orbitale est capable de décrire au moins qualitativement la structure électronique. D'autre part, cette approximation permet de traiter chaque électron de manière indépendante, en ignorant les

interactions entre les électrons et en concentrant sur l'interaction de chaque électron avec le noyau.

2.2.5 Méthodes de calcul

2.2.5.1 Méthodes empiriques

La mécanique moléculaire et la dynamique moléculaire classique sont couramment utilisées comme méthodes empiriques non quantitatives. La mécanique moléculaire repose sur l'analyse conformationnelle en utilisant des champs de forces représentatifs et des minimisations d'énergie [17]. Elle décrit l'énergie en fonction des coordonnées atomiques et recherche les minima énergétiques correspondant à des conformères stables [18]. Cependant, elle ne peut pas décrire l'énergie de manière dynamique car celle-ci varie avec le temps et la température (entropie, énergie libre), et elle ne peut pas franchir les barrières énergétiques.

La dynamique moléculaire classique a pour objectif de simuler l'évolution temporelle du système [19,20] en calculant les mouvements moléculaires, généralement à partir de l'énergie de la mécanique moléculaire.

2.2.5.2 Méthode semi- empirique

Ces méthodes se fondent sur des données expérimentales pour effectuer les calculs. Il existe deux types de méthodes semi-empiriques [21] : celles qui considèrent l'hamiltonien du système comme un ensemble d'hamiltoniens implicites (comme la théorie étendue de Hückel, par exemple), et celles où les termes de la matrice H ont des valeurs empiriques. Ce dernier groupe est issu des équations de Roothaan (nous expliquerons cela dans la section **b**).

2.2.6 Méthode quantique pures

Si l'on intègre des paramètres ou des données approximatives, cela correspond à des méthodes quantiques "pures", telles que les méthodes "ab initio", qui reposent sur la détermination de la fonction d'onde, et les méthodes "DFT" (Density Functional Theory), qui reposent sur la détermination de la densité électronique.

2.2.6.1 Méthodes Ab-initio basée sur la détermination de la fonction d'onde

a) Equation de Hartree Fock

En 1928, Hartree a proposé une méthode permettant de calculer de manière approximative les fonctions polyélectroniques en les exprimant comme des produits de fonctions monoélectroniques [22]. Cependant, en 1930, Fock a démontré que la méthode de Hartree violait le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde [23], car deux électrons ne peuvent pas

occuper simultanément le même état quantique en vertu du principe d'exclusion de Pauli. La méthode Hartree-Fock [24] offre une solution approximative à l'équation de Schrödinger pour un système avec n électrons et N noyaux. Cet effet illustre l'antisymétrie de la fonction d'onde lorsque les coordonnées de deux électrons sont échangées, permettant ainsi de décrire le système à N corps (électrons) par:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i \dots \vec{r}_j \dots \vec{r}_{Ne}) = -\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i \dots \vec{r}_j \dots \vec{r}_{Ne}) \quad (12)$$

$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i \dots \vec{r}_j \dots \vec{r}_{Ne})$: est la fonction d'onde du système à N corps résultant de la combinaison linéaire de fonctions mono électroniques

Dans cette méthode, la fonction d'onde polyélectronique Ψ_{HF} est exprimée comme un déterminant de Slater composé de spin-orbitales à un seul électron, respectant ainsi le caractère antisymétrique de la fonction d'onde :

$$\psi_0 = \phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \phi_1(r_1) & \dots & \phi_n(r_n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(r_1) & & \phi_n(r_n) \end{bmatrix} \quad (13)$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: Le facteur de normalisation approprié des spin-orbitales orthogonaux.

La permutation des coordonnées de deux électrons correspond à l'échange de deux lignes ou de deux colonnes, ce qui entraîne un changement de signe du déterminant (principe de Pauli). Ce principe est directement responsable de cette antisymétrie, ce qui signifie que le mouvement des paires d'électrons de même spin est corrélé. [25].

L'antisymétrie de la fonction d'onde peut être démontrée en introduisant une séparation spatiale entre les électrons de même spin d'un système à N électrons. La fonction d'onde est alors décrite par une combinaison linéaire de fonctions mono-électroniques, tout en tenant compte de l'antisymétrie globale de l'ensemble. Cette caractéristique ne peut être obtenue avec un produit de fonctions tel que celui présenté dans l'équation (5). Une généralisation permettant d'incorporer cette antisymétrie est réalisée en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater [26].

b) Equation de Roothan

Au sein d'une molécule, on utilise l'approximation LCAO (Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques ou Linear Combination of Atomic Orbitals). Cette méthode, mise en place en 1929 par Lennard-Jones, consiste à développer linéairement des orbitales atomiques de base pour

décrire les orbitales ou spin orbitales. On utilise l'expression formulée par Roothaan [27] lorsque le système étudié est en couche fermée, ce qui signifie que chaque fonction d'espace disponible est occupée par deux électrons en raison de l'orthogonalité de leurs fonctions de spin (spins opposés). Nous entrons alors dans le cadre de la formalité restreinte, ou RHF (Restricted Hartree Fock).

$$\Phi_k = \sum_r^n \chi_r C_{rk} \quad (14)$$

Les équations de Hartree- Fock peuvent alors être réduites aux équations matricielles de Roothaan suivantes :

$$[F][C] = [E][S][C] \quad (15)$$

Les matrices Fock et de recouvrement sont respectivement notées [F] et [S], tandis que [C] représente la matrice des coefficients C_{rk} , et [E] est la matrice diagonale des valeurs propres associées. Selon la théorie de Hartree-Fock, l'énergie la plus basse atteignable est E_{HF} , également appelée limite de Hartree-Fock. L'énergie de Roothaan est égale à l'énergie de Hartree-Fock lorsque la base de fonctions utilisée est infinie. Il existe des opportunités pour renforcer cette base.

Ces méthodes nécessitent des ordinateurs puissants pour des dimensions plus importantes [28]. C'est pourquoi nous avons opté pour le cadre DFT avec une base d'orbitales et une fonctionnelle qui nous permet d'obtenir des résultats satisfaisants sans nécessiter de temps de calcul excessif.

c) Les bases d'orbitales atomiques

Les orbitales atomiques (OA) ou les orbitales moléculaires (OM), qui sont généralement développées sous forme de combinaison linéaire avec des coefficients à déterminer, sont créés à l'aide des fonctions de base.

Le choisir la base de fonctions appropriée pour représenter les orbitales atomiques, est crucial, car cela peut avoir un impact significatif à la fois sur la précision des résultats obtenus et sur les temps de calcul.

Il existe deux types courants de fonctions de base.

c.1. Les orbitales de type Slater STO

Ce sont Les meilleures OA analytiques, les fonctions de Slater STO [29] définies par :

$$\eta^{STO} = Nr^{n-1}e^{-\xi r}Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (16)$$

Où

N : Facteur de normalisation.

ξ : L'exposant de Slater déterminant la taille de l'orbitale.

r, θ, ϕ : Des coordonnées sphériques définissent la position de l'électron.

Y_{lm} : La partie du moment angulaire.

n, l, m : Les nombres quantiques classiques.

Les fonctions de types Slater (STO) ne sont pas utilisées à grande échelle dans les programmes moléculaires ab initio. Il y a plusieurs types de bases STO :

- Bases dites simple zêta(SZ), ou chaque orbitale de Hartree-Fock, est décrite par une seule fonction.
- Bases dites double zêta(DZ), triple zêta (TZ), elles sont représentées par 2,3 STO.

c.2. Orbitales gaussiennes (GTO)

Les fonctions gaussiennes (GTO) proposées par Boys [30 ,31], elles sont de la forme :

$$\eta^{GTO} = Nx^1y^mz^n e^{-ar^2} \quad (17)$$

x, y, z : les coordonnées cartésiennes.

La base la plus simple, STO-3G (également appelée base minimale), est la plus élémentaire parmi les bases gaussiennes. Le "3G" indique que les orbitales de type Slater (STO) sont représentées par trois fonctions gaussiennes.

La base 3-21G est une base à double zêta à valence divisée (SV-DZ), où chaque orbitale atomique des couches internes est décrite par une contraction de trois gaussiennes primitives. Les orbitales de la couche de valence sont divisées en deux groupes : celles proches du noyau sont décrites par une contraction de deux primitives, tandis que celles éloignées sont décrites par une primitive gaussienne.

La base 6-311G est une base à triple zêta à valence divisée (SV-TZ), où les orbitales du noyau sont exprimées par une contraction de six gaussiennes primitives. Les orbitales de la couche de valence divisée sont exprimées par des contractions de 3, 1 et 1 primitive, respectivement.

L'utilisation de bases de fonctions issues de calculs atomiques dans le traitement des molécules présente encore des limites, et pour plus de flexibilité, il est possible d'ajouter des fonctions de polarisation ou de diffusion :

- Fonction de polarisation : Ces orbitales décrivent un changement dans la forme de la densité électronique d'un noyau, ce qui entraîne une modification de la forme des orbitales atomiques. Les orbitales de polarisation sont généralement notées avec un astérisque (*).
- Fonctions diffuses : Elles augmentent la taille du nuage électronique pour les espèces ayant des doublets libres et les espèces chargées (anions). La présence d'orbitales diffuses est généralement notée par le signe +.

2.2.6.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité repose sur le postulat formulé par Thomas et Fermi [32,33], qui stipule que toute propriété électronique d'un système peut être calculée à partir de sa densité électronique.

La DFT a été développée dans les années 1960, en s'appuyant sur le théorème d'Hohenberg et Kohn. Quelle que soit la nature du système étudié, la densité électronique est utilisée comme variable fondamentale, de telle sorte que le système est complètement caractérisé par une seule densité électronique. L'approche a valu à Walter Kohn le prix Nobel de chimie en 1998. La méthode de calcul basée sur la DFT est à la fois plus pratique et plus rapide.

a) La 1^{ère} théorème de Hohenberg et Kohn

Deux théorèmes fondamentaux qui ont marqué le début de la DFT moderne [34]. En été énoncé en 1964 par Hohenberg et Kohn.

Énoncé : "L'énergie moléculaire, la fonction d'onde et toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental sont déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(x, y, z)$ " [34]. On peut alors utiliser la densité électronique comme variable de base pour résoudre l'équation électronique de Schrödinger. Étant donné que $\rho(r)$ est liée au nombre d'électrons du système, elle peut effectivement déterminer les fonctions propres de l'état fondamental ainsi que toutes les autres propriétés électroniques du système ; si n est le nombre d'électrons du système, on a que :

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

Rappelons l'expression de l'Hamiltonien électronique d'un système polyélectronique :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^n \Delta_i + \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_j^n V(\mathbf{r}_i) \quad (19)$$

Avec :

$$V(\mathbf{r}_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (20)$$

$V(\mathbf{r}_i)$: Potentiel externe de l'électron i

Ce potentiel correspond à l'attraction de l'e- (i) avec tous les noyaux qui sont externes par rapport au système d'électrons.

Donc on peut écrire l'énergie totale $E\rho[\mathbf{r}]$ comme :

$$E[\rho] = V_{ne}[\rho] + T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (21)$$

Avec :

$$V_{ne}[\rho] = \int \rho(r)V(r)dr \quad (22)$$

$$T[\rho] = \int \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \rho(r) \right] dr \quad (23)$$

Le terme $V_{ee}[\rho]$ se compose de deux parties : la première représente l'interaction coulombienne classique $J[\rho]$, tandis que la seconde partie, connue sous le nom d'énergie d'échange $K[\rho]$, est qualifiée de non classique.

$$V_{ee}[\rho]: \begin{cases} J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)dr_1dr_2 \\ K[\rho] = \frac{1}{4} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(r_1, r_2)\rho(r_1r_2)dr_1dr_2 \end{cases} \quad (24)$$

Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut s'écrire :

$$E_0 = \int \rho_0(r)V(r)dr + F[\rho_0] \quad (25)$$

Où $F[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

$F[\rho_0]$ est une fonctionnelle qui tient compte de tous les effets interélectroniques. Elle ne dépend pas du potentiel externe, ce qui la rend applicable à tous les systèmes étudiés. Malheureusement, la forme exacte de ce fonctionnel est encore largement méconnue à ce jour, et des approximations doivent être utilisées. La fonctionnelle $F[r]$ demeure donc inconnu.

b) La 2^{ème} théorème de Hohenberg et Kohn

Enoncé : pour une densité d'essai $\tilde{\rho}(r)$, telle que $\tilde{\rho}(r) \geq 0$

$\int \tilde{\rho}(r)dr = n$, l'intégrale suivante est vérifiée :

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] \quad (26)$$

La condition pour qu'une fonctionnelle telle que E_0 admette un extremum que sa dérivée fonctionnelle s'annule. D'après la définition :

$$\delta E = \int \frac{\delta E}{\delta \rho} d\rho dr = 0 \quad (27)$$

La relation $\delta E = 0$ est donc vérifiée si : $\frac{\delta E}{\delta \rho} = 0$

La résolution du problème consiste dès lors à chercher à minimiser $E[\rho]$ avec la contrainte $\int \tilde{\rho}(r)dr = n$

En fin on obtient l'équation fondamentale de la DFT.

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = V(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho} \quad (28)$$

Dont μ est le potentiel chimique du système.

c) Méthode de Kohn - Sham

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne fournissent pas de méthode directe pour calculer l'énergie E_0 à partir de ρ_0 , ni pour déterminer ρ sans préalablement obtenir la fonction d'onde.

En 1965, Kohn et Sham ont développé une méthode pratique pour calculer E_0 à partir de ρ_0 . Ils ont introduit un système fictif de référence, noté "système Kohn-Sham", composé des mêmes n électrons non interactifs que le système étudié.

Kohn et Sham ont reformulé le problème de manière à ce que le système de référence possède la même densité électronique que l'état fondamental du système étudié [35]. Étant donné que les électrons n'interagissent pas entre eux dans ce système de référence, l'hamiltonien du système de référence est exprimé comme suit :

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_s(r_i) \right] = \sum_{i=1}^n h_i^{KS} \quad (29)$$

Avec :

$$h_i^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_s(r_i) \quad (30)$$

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

$$h_i^{KS} \theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} \quad (31)$$

θ_i^{KS} : L'orbital de Kohn et Sham de l'électron i .

c.1. Terme d'échange-corrélation

Soit ΔT la différence d'énergie cinétique entre le système réel (électrons interagissant) et le système fictif (électrons non interagissant). Cette différence ΔT est cependant petite :

$$\Delta T = T[\rho] - T_S[\rho] \quad (32)$$

Donc :

$$\Delta V_{ee} = V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (33)$$

ΔV_{ee} représente la disparité entre la véritable répulsion électron-électron et la répulsion coulombienne entre deux distributions ponctuelles de charge. L'énergie est ensuite formulée comme suit :

$$E[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (34)$$

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

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (35)$$

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad (36)$$

L'enjeu principal des calculs de DFT, conformément à la méthode de Kohn et Sham, consiste à trouver une approximation appropriée pour l'énergie d'échange-corrélation (E_{xc}). L'équation aux valeurs propres correspondante se présente comme suit :

$$\left[-1/2\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + v_{xc}(1) \right] \theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} \quad (37)$$

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

$$v_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (38)$$

Il existe plusieurs approximations de ce potentiel d'échange-corrélation. L'équation aux valeurs propres peut aussi se formuler comme suit :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 + V_{\text{eff}} \right] \theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} \quad (39)$$

V_{eff} est appelé potentiel effectif.

Les orbitales de KS permettent de calculer la densité électronique ρ_0 à l'aide de la Formule suivante :

$$\rho_0(r) = \rho_s(r) = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2 \quad (40)$$

En pratique, on choisit une densité de test à partir de laquelle on calcule un potentiel effectif $v_{\text{eff}}(r)$. En introduisant $v_{\text{eff}}(r)$ dans l'expression (34), on obtient une nouvelle densité électronique l'expression (35). La convergence est atteinte lorsque le potentiel effectif ne varie plus.

2.2.7 Approximation en DFT

2.2.7.1 Approximation de la densité locale LDA

Le succès de la DFT dépend des approximations appliquées à la fonctionnelle d'échange et de corrélation. L'une des simplifications les plus courantes pour obtenir une fonctionnelle adéquate de corrélation et d'échange est LDA. Cette méthode repose sur le modèle d'un gaz électronique uniforme (homogène), et Hohenberg et Kohn ont démontré que lorsque r varie très lentement avec la position, l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho_s]$ peut être écrite comme suit :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad (41)$$

ε_{xc} : étant l'énergie d'échange-corrélation par électron. Cette quantité est exprimée comme la somme des deux contributions (énergie d'échange ε_x et énergie de corrélation ε_c) telle que :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho) = \varepsilon_x^{LDA}(\rho) + \varepsilon_c^{LDA}(\rho) \quad (42)$$

De même,

$$E_{xc}^{LDA} = E_x^{LDA} + E_c^{LDA} \quad (43)$$

Avec :

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} (\rho(r))^{\frac{1}{3}} \quad (44)$$

Donc :

$$E_x^{LDA} = \int \rho \varepsilon_x dr = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int [\rho(r)]^{\frac{4}{3}} dr \quad (45)$$

L'expression approchée déterminée par Vosko, Wilk et Nusair est la plus utilisée [36] pour l'énergie de corrélation.

2.2.7.2 Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA)

Kohn et Sham ont utilisé la LSDA pour les systèmes magnétiques où le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire. La LDA doit alors être étendue à la LSDA pour tenir compte de l'énergie d'échange et de corrélation. Il est nécessaire de distinguer les deux électrons de même énergie, où l'énergie d'échange et de corrélation est fonctionnelle pour les deux densités de spin : haut et bas, représentées respectivement par $\rho \uparrow$ et $\rho \downarrow$, qui désignent les densités d'électrons associées aux états de spin up (\uparrow) et down (\downarrow). L'équation (46) peut être exprimée ainsi

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(r) \rho \downarrow(r)] d^3r \quad (46)$$

Avec : $\rho = \rho \uparrow + \rho \downarrow$

$\varepsilon_{xc}[\rho \uparrow (r)\rho \downarrow (r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électron homogènes

En général, les approximations LDA et LSDA fournissent des résultats satisfaisants pour décrire les caractéristiques structurales. Elles permettent d'analyser les variations d'énergie en fonction de la structure cristalline, bien qu'elles aient tendance à surestimer l'énergie de cohésion. De plus, elles offrent des estimations convenables pour le paramètre de maille dans la plupart des solides, ainsi que des valeurs acceptables pour les constantes élastiques telles que le module de compressibilité isotrope. Néanmoins, ce modèle demeure insuffisant pour les systèmes non homogènes.

2.2.7.3 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Pour améliorer la méthode LDA, des extensions de l'approximation locale de la densité ont été développées pour décrire certains systèmes fortement corrélés. Ces extensions consistent à exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient de densité de charge, $\nabla\rho(r)$, afin de prendre en compte l'inhomogénéité de la distribution électronique. Cette technique est appelée approximation de gradient généralisé (GGA).

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int f^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr \quad (47)$$

Où f : Fonction des densités électroniques et de leurs gradients.

E_{xc}^{GGA} : Généralement décomposé en deux élément : échange et corrélation.

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (48)$$

Le gradient généralisé approximatif peut offrir de meilleures performances que l'approximation de la densité locale (LDA) pour de nombreuses propriétés, y compris la géométrie états de base des molécules et des solides, que ce soit pour les systèmes avec des liaisons covalentes ou faiblement liées. La fonctionnelle f^{GGA} est considéré comme une correction de la corrélation et de l'échange LDA.

E_x^{GGA} est l'énergie d'échange au sein de GGA. Eq (48) adopte l'équation suivante :

$$E_x^{GGA}[\rho] = \int \rho(r)\varepsilon_x[\rho(r)] F_x^{GGA}(S) dr \quad (49)$$

Où ε_x correspond à LDA et $F_x^{GGA}(S)$ est le facteur d'amélioration qui indique la quantité d'énergie d'échange améliorée sur la valeur LDA pour un $\rho(r)$ spécifique. Le choix de F_x distingue les différentes fonctionnalités GGA mentionnées dans la littérature. Dans S est un gradient sans dimension réduit.

Où ε_x correspond à LDA et $F_x^{GGA}(S)$ est le facteur d'amélioration qui indique dans quelle mesure l'énergie d'échange est améliorée par rapport à la valeur LDA pour une densité électronique donnée.

$$S = \frac{|\nabla\rho(r)|}{2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}\rho^{\frac{4}{3}}(r)} \quad (50)$$

Les fonctionnelles les plus connues et couramment utilisées sont les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [37], de Perdew-Wang (PW91) [38], et la fonctionnelle Perdew-Wang modifiée par Adamo et Barone (MPW) [39]. Les fonctionnelles de Perdew (P86) [40], Lee, Yang et Parr (LYP) [41], et celle de Beck (B96) [42], sont quant à elles utilisées pour établir une corrélation. Ces caractéristiques visent à améliorer l'estimation des énergies de liaison dans les molécules ainsi que les barrières d'énergie par rapport à l'approximation locale LDA.

2.2.7.4 Méta GGA

L'approche méta-GGA est une extension où les fonctionnelles d'échange-corrélation sont basées soit sur le Laplacien de la densité, soit sur la densité d'énergie cinétique orbitale τ , définie comme :

$$\tau(r) = \sum_i^{\text{occupée}} \frac{1}{2} |\nabla\phi_i(r)|^2 \quad (51)$$

Les ϕ représentent les orbitales auto-cohérentes déterminées par Kohn et Sham [43]. Le calcul de la densité d'énergie cinétique orbitale est numériquement plus stable que celui du Laplacien de la densité. Une des premières tentatives d'intégration de fonctionnelles d'échange a été réalisée par Beck et Roussel [44]. À la suite des travaux de Proynov & Slahub, qui ont également exploré cette possibilité pour la fonctionnelle de corrélation. Ces fonctionnelles restent semi-locales, car elles dépendent uniquement de la densité et des orbitales de Kohn-Sham en un point donné, ainsi que dans un intervalle infiniment petit autour de ce point

2.2.7.5 Fonctionnels hybrides

Une troisième génération de fonctionnelles exprime l'énergie d'échange comme une proportion de l'énergie d'échange exacte en remplaçant les spin-orbitales HF par les spin-orbitales Kohn-Sham), et une fraction d'énergie d'échange DFT, d'où leur nom de fonctionnelles hybrides. Par rapport à la LDA, le terme de corrélation reste inchangé. Cependant, Cette dernière s'est avérée efficace pour traiter les atomes mais inefficace pour traiter les molécules.

Les GGA ont généralement permis d'obtenir une meilleure précision dans la vaste majorité des cas.

La fonctionnelle hybride B3LYP [45], qui est la plus populaire, combine trois paramètres (Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parr) en intégrant les fonctionnelles d'échange E_x^{88} de Becke et de corrélation E_c^{ELP} de Lee, Yang et Parr. Ces deux dernières sont utilisées comme corrections du gradient de la fonctionnelle d'échange et de corrélation LDA.

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_{xc}^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + a_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \quad (52)$$

Où $a_0 = 0.20$, $a_x = 0.72$ et $a_c = 0.81$, sont des coefficients optimisés pour s'adapter aux données expérimentales des systèmes standards utilisés pour les tests.

À l'heure actuelle, de nombreuses fonctionnalités sont disponibles et peuvent produire des résultats très précis, par exemple la fonctionnelle PBE0 (PBE1PBE) [46] Adamo et Barone ont proposé. PBE0 ne nécessite pas d'ajustement de paramètres, et elle a été évaluée en utilisant un ensemble de molécules de référence [47].

$$E_{xc}^{PBE} = E_{xc}^{GGA} + \frac{1}{4}(E_x^{HF} - E_x^{PBE}) \quad (53)$$

E_x^{PBE} : La fonctionnelle d'échange de la PBE créée par Perdew et Ernzerhof [48].

Il existe également une autre manière de diviser le terme d'interaction inter-électronique qui a abouti à la création de la fonctionnelle CAM-B3LYP par Yanai et ses collègues [49].

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - [\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\mu r_{12})]}{r_{12}} + \frac{\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \quad (54)$$

α : permet l'intégration d'une portion α spécifique d'échange Hartree-Fock sur tout l'espace, et le paramètre β permet l'intégration de la contrepartie d'échange DFT.

Où $\alpha = 0.19$ $\beta = 0.46$ et $\mu = 0.33$.

L'université du Minnesota (USA) a développé une nouvelle fonctionnelle appelée MN15 qui offre une précision plus étendue que toutes les fonctionnelles précédentes disponibles [50].

$$E_{xc}^{MN15} = \frac{X}{100} E_x^{HF} + E_{ncx} + E_c \quad (55)$$

à partir des orbitales de Kohn-Sham, E_x^{HF} représente l'énergie d'échange non locale de Hartree-Fock calculée, X correspond au pourcentage d'échange de HF, E_{ncx} désigne l'énergie locale non séparable d'échange et de corrélation, et E_c : représente l'énergie de corrélation supplémentaire. Nous résumons les différentes fonctionnelles observées dans la littérature dans le tableau suivant :

Tableau 2 : Différences fonctionnelles rencontrées

Fonctionnelle	Pourcentage d'échange HF (%)	Année	Type	Références
	Pures			
BP86	0	1988	GGA	13-14
BVP86	0	1988	GGA	13-24
BLYP	0	1988	GGA	14-30
PW91	0	1991	GGA	35
PBE	0	1996	GGA	40
revPBE	0	1998	GGA	31
VS98	0	1998	Meta-GGA	42
PBEhole	0	1998	GGA	45
RPBE	0	1999	GGA	62
t-HCTH	0	2002	Meta-GGA	48
TPSS	0	2003	Meta-GGA	49
TPSSKCIS	0	2003	Meta-GGA	49-50
MOHLYP	0	2005	GGA	61
WC06	0	2006	GGA	53
B97-D	0	2006	GGA plus D	54
M06-L	0	2006	Meta-GGA	63
PBEsol	0	2008	GGA	56

Fonctionnelle	Pourcentage d'échange HF (%)	Année	Type	Références
SOGGA	0	2008	GGA	57
	Entre (5-20)%			
B3PW91	20	1993	Hybrid GGA	14-35-37
B3V5LYP	20	1994	Hybrid GGA	14-30-37- 39
B3LYP	20	1994	Hybrid GGA	14-30-37- 38
TPSSh	10	2003	Hybridmeta- GGA	51
t-HCTHhyb	15	2002	Hybridmeta- GGA	48
MPWLYP1 M	5	2005	Hybrid GGA	61
TPSS1KCIS	13	2005	Hybridmeta- GGA	49-50-52
B98	21.98	1998	Hybrid GGA	41
	Supérieur à 20%			
PBE0	25	1999	Hybrid GGA	46-47
BMK	42	2004		49
M05	28	2005	Hybridmeta- GGA	52
B97-3	26.93	2005	Hybrid GGA	51
M06	27	2008	Hybrid GGA	53
	Variable			
LC-wPBE	0-100	2006	Range- separated- hybrid GGA	55

Fonctionnelle	Pourcentage d'échange HF (%)	Année	Type	Références
(Wb97x-D)*	22.2-100	2008	Range- separated- hybrid GGA+(D)	58
HSE	0-25	2009	Range- separated- hybrid GGA	59-60

2.3 Principe de la DFT conceptuelle

La DFT conceptuelle est un autre concept qui a été développé à partir des années 80 [64] et qui est devenu plus couramment utilisé. Il met en lumière l'applicabilité de principes empiriques importants en matière de réactivité, tels que le principe des acides et des bases durs et mous (HSAB) [65 ,66] ou le principe de la durée maximale [67]. De plus, il fournit un cadre théorique et des définitions précises pour les termes fréquemment utilisés par les chimistes [68]. Dans ce chapitre, nous explorerons l'une des facettes de la DFT que R. G. Parr appelle la "DFT conceptuelle" [10].

2.3.1 Les dérivés de l'énergie dans l'ensemble canonique

La DFT conceptuelle a permis le calcul de nombreux paramètres décrivant la réactivité chimique grâce à diverses dérivations énergétiques de l'ensemble canonique $[N, v(r)]$ [66]. Sur le schéma 3, on répertorie l'ensemble des séries de dérivés énergétiques jusqu'à l'ordre 2. Ces dérivés peuvent être classés en trois catégories principales [69].

- Les grandeurs globales : ce sont les dérivés par rapport au nombre d'électrons N , tels que le potentiel chimique μ , la dureté η et la mollesse S .
- Les grandeurs locales : elles dépendent uniquement d'une coordonnée spatiale.
- Les grandeurs non locales : elles dépendent de deux coordonnées spatiales.

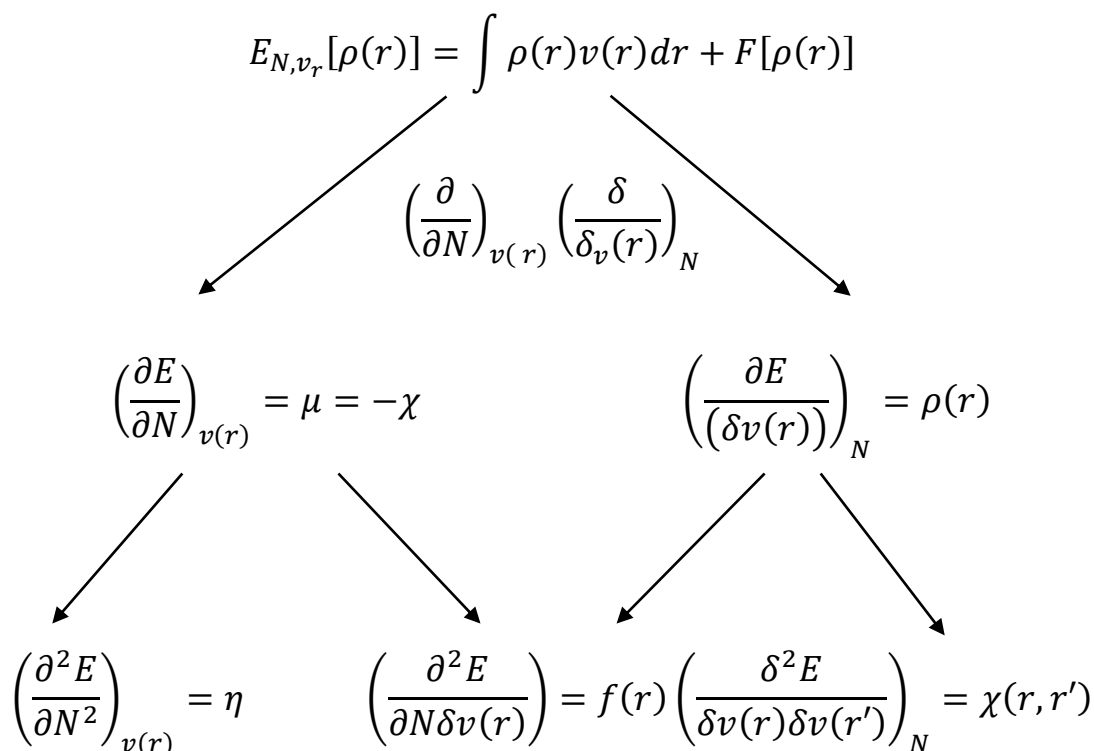


Schéma 3: Dérivées de l'énergie au 2^{ème} ordre(descripteurs dérivants de la DFT)

Par conséquent, la théorie de la fonction de densité (DFT) constitue actuellement une base pour comprendre des concepts chimiques tels que le potentiel électronique d'une molécule, l'électronégativité, la dureté, la mollesse et l'électrophilie...

2.3.2 Les grandeurs globales

2.3.2.1 Le potentiel chimique (μ) et l'électronégativité (χ)

L'identification du multiplicateur de Lagrange en tant qu'électronégativité marque la première étape de la DFT conceptuelle [70]. À partir des équations (56) et (57), il est possible de conclure que le potentiel chimique μ est la dérivée de l'énergie par rapport à la densité électronique en n'importe quel point de l'espace, avec un potentiel extérieur constant.

$$\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} - \mu = 0 \qquad (56)$$

$$\mu = v(r) + \left[\frac{\delta F[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right]_{v(r)} \qquad (57)$$

De l'équation (57) on peut suggérer que :

$$dE_v = \mu \int \delta\rho(r)dr = \mu dN \quad (58)$$

Soit :

$$\mu = \left[\frac{\partial E}{\partial N} \right]_{v(r)} \quad (59)$$

La dérivée de l'énergie par rapport au nombre d'électrons est équivalente à

$$\mu = \left[\frac{\partial E}{\partial N} \right]_{v(r)}, \text{ ce qui est similaire au potentiel chimique } \mu_i = \left[\frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j}.$$

Le potentiel chimique électronique, tel que défini par la thermodynamique, est appelé électronégativité (χ) et est égal à $\chi = - \left[\frac{\partial E}{\partial N} \right]_v$ [71,72]. On peut ainsi déduire la relation suivante :

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} = -\chi \quad (60)$$

Une définition pratique du potentiel chimique est obtenue en calculant finalement la dérivée de premier ordre de la manière suivante :

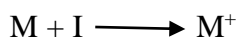
$$\mu = - \left(\frac{I + A}{2} \right) \quad (61)$$

I = l'énergie de la première ionisation

A = l'affinité électronique (l'électroaffinité)

a) Le potentiel d'ionisation I

L'énergie d'ionisation I est l'énergie pour passer d'une molécule neutre (N électron) à un cation (N-1 électron) est désignée comme l'énergie requise pour aligner un électron dans un système.



$$I = E(N - 1) - E(N) \text{ et aussi : } I = - E_{\text{HOMO}}$$

b) Affinité électronique A

Il s'agit de l'énergie que gagne un système lorsqu'il capture un électron. En d'autres termes, c'est l'augmentation d'énergie qui se produit lorsqu'une molécule neutre devient un anion.



$$A = E(N) - E(N + 1)$$

$$A = -E_{LUMO}$$

La relation suggérée par Mulliken [73] est dérivée en utilisant les différences finies avec l'équation (62).

$$\chi = -\left(\frac{I + A}{2}\right) \quad (62)$$

L'une des expressions proposées pour décrire l'électronégativité [74] est la suivante (62).

La tendance d'un atome ou d'une structure moléculaire à retenir ses électrons est appelée électronégativité ou potentiel chimique. Par conséquent, le potentiel chimique est lié aux termes "électrophilie" et "nucléophilie" de telle manière qu'un système électrophile est celui qui attire les électrons, tandis qu'un système nucléophile fait le contraire et repousse les électrons.

2.3.2.2 La dureté(η) et la mollesse (S)

Basé sur l'étude des réactions de Lewis entre les acides et les bases, en 1963, Pearson [65] a classifié les ions et les molécules en deux catégories : les "durs" et les "mous". Cette classification suggère que les acides durs ont une affinité favorable pour les bases dures, tandis que les bases molles ont tendance à interagir avec les acides mous [75]. C'est le principe des Acides et Bases Durs et Mous (HSAB).

En raison de la petite taille et du nombre élevé d'oxydations de l'atome accepteur d'électrons des acides durs, il est difficile d'exciter facilement leurs électrons externes [76].

L'inverse est vrai pour les acides mous. Les bases dures ont des atomes donneurs d'électrons avec une électronégativité élevée, une forte polarisabilité et des orbitaux vides à faible énergie, ce qui rend leur oxydation difficile. En revanche, les bases molles ont des donneurs d'électrons avec une faible électronégativité, ce qui les rend facilement polarisables et oxydables, et leurs orbitales externes sont vides et à faible énergie.

Nous notons que certaines caractéristiques physiques sont liées aux énergies des électrons des orbitales frontières [77]. Dans la théorie des orbitales moléculaires, ces caractéristiques sont évaluées en calculant la différence d'énergie entre l'orbite la plus occupée (HOMO) et l'orbite la moins occupée « la basse vacante » (LUMO).

En 1983, Parr et Pearson [78] ont établi la relation (63) pour définir la duresse (η). La duresse chimique (η) d'un système chimique est inversement proportionnelle à l'énergie totale du système divisée par le nombre d'électrons :

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (63)$$

L'application d'une approximation basée sur 3 décimales à partir de la seconde dérivée permet d'établir une définition opérationnelle de la duresse chimique :

$$\eta = I - A \quad (64)$$

Afin de maintenir la cohérence avec la définition opérationnelle du potentiel chimique, un facteur de 1/2 a été ajouté, bien que ce détail soit souvent négligé dans les recherches récentes. La signification physique de la duresse devient ainsi plus compréhensible, car elle reflète la résistance au transfert de charge.

La duresse η peut également être calculée à l'aide du théorème de Koopmans [79] et de la théorie des orbitales frontières, en utilisant la relation suivante :

$$\eta = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (65)$$

Contrairement à la duresse, la mollesse est calculée de la manière suivante :

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (66)$$

Ce descripteur nous renseigne sur la capacité d'un atome ou d'une molécule à retenir une accumulation de charge [80,81].

À partir de ces descripteurs globaux, nous pouvons déduire d'autres descripteurs importants tels que les indices d'électrophilie et de nucléophilie.

2.3.2.3 L'indice d'électrophilie

L'indice d'électrophilie permet de mesurer la capacité d'un électrophile à attirer des électrons. En présence de deux espèces chimiques différentes, le pouvoir électrophile est évalué en fonction du nombre d'électrons attirés et de la stabilité énergétique [82,83]. Pour un électrophile donné, Christophe Morell [66] a suggéré que lors du transfert de charge à un potentiel constant, son énergie électronique peut être exprimée de la manière suivante :

$$\Delta E = \mu^\circ \Delta N + \frac{1}{2} \eta \Delta N^2 \quad (67)$$

Lorsque la variation par rapport au transfert de charge atteint zéro, la stabilisation énergétique sera maximale, c'est-à-dire lorsque :

$$\Delta N_{max} = -\frac{\mu^\circ}{\eta} \quad (68)$$

La variante d'énergie devient :

$$\Delta E = -\frac{\mu^2}{2\eta} \quad (69)$$

Par conséquent, la définition de la capacité d'électrophilie correspond à la stabilisation énergétique résultant du transfert de charge :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (70)$$

Il n'a pas de sens de comparer deux propriétés électrophiles de molécules différentes à moins que les deux molécules ne soient réellement électrophiles. En effet, lorsque le potentiel chimique est positif, comme c'est souvent le cas pour les composés anioniques, la charge acquise est négative, ce qui signifie que ces substances ont une tendance à disperser leurs électrons.

2.3.2.4 Indice de nucléophilie globale

Contrairement au descripteur précédent, il n'existe pas de relation mathématique permettant de calculer le caractère nucléophile. Cela est dû à la déstabilisation subie par la molécule après la perte de ses électrons.

Domingo et al [84] ont montré que la capacité d'une molécule à supprimer sa densité électronique peut influencer son comportement nucléophile. Ils ont défini la nucléophilie comme une valeur négative du potentiel intrinsèque d'ionisation IP en phase gazeuse. Sachant que :

$Nu = -IP$. Avec des valeurs de nucléophilie élevées correspondant à des valeurs de potentiel d'ionisation faibles, et vice versa. Les énergies (HOMO) obtenues à l'aide de la méthode Kohn-Sham ont été utilisées par Domingo et ses collègues.

La définition de l'indice empirique (relatif) de nucléophilie (N) est la suivante [85] :

$$N = \varepsilon_{HOMO(Nu)} - \varepsilon_{HOMO(TCE)}$$

À noter que l'échelle de nucléophilie est définie en référence à la molécule de tétracyanoéthylène (TCE) en raison de son énergie HOMO la plus basse parmi un vaste ensemble de molécules examinées précédemment dans le contexte des réactions de cycloaddition de Diels-Alder [86]. Cette décision simplifie l'établissement d'une échelle de nucléophilie avec des valeurs positives.

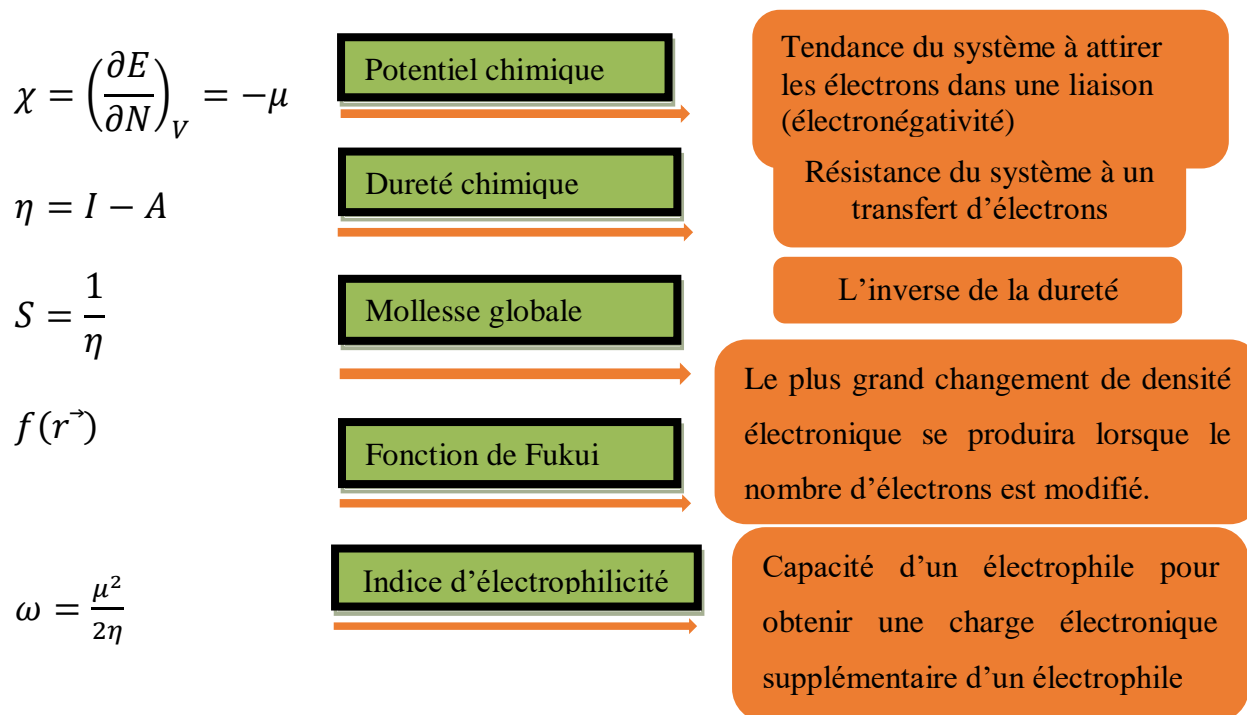


Figure 3: Descripteurs de la réactivité chimique

2.3.3 Les grandeurs locales

Dans le contexte de la réactivité des molécules, les propriétés électroniques sont généralement déduites en utilisant des indices globaux. Cependant, pour comprendre la sélectivité des réactions chimiques, il est essentiel de se baser sur des indices locaux.

Les chimistes se concentrent sur la réactivité chimique en étudiant les interactions entre les molécules. Pour favoriser une interaction par rapport à une autre, ils utilisent souvent les charges nettes, en identifiant les sites réactifs d'une molécule lorsque celle-ci interagit avec un agent électrophile, nucléophile ou radical. Comme alternative au calcul des charges, des travaux de recherche récents [87, 88, 89] dans le domaine de l'étude des interactions moléculaires ont démontré avec succès l'intérêt d'appliquer le principe HSAB au niveau local.

La base théorique des principaux indices locaux actuellement utilisés pour prédire les sites réactifs d'une molécule repose sur les indices de Fukui et la mollesse localisée.

La première dérivée par rapport au potentiel externe constitue le premier descripteur local, qui est la densité électronique. La capacité de Fukui à comparer la réactivité de nombreux sites au sein d'un même système est une caractéristique précieuse. Selon les preuves, la densité électronique est le meilleur indicateur des interactions électrostatiques [90, 91]. En ce qui concerne les liaisons covalentes avec transfert de charge entre les deux réactifs, la fonction de Fukui s'avère être le meilleur indicateur.

2.3.3.1 Fonction de Fukui

Conformément à la théorie mathématique développée par Parr et Yong [92], La première dérivée de la densité électronique est la fonction de Fukui.

$$f_k = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_{v(r)} = \left[\frac{\delta \mu}{\delta v(r)} \right]_N \quad (71)$$

La normalisation [93] est une caractéristique déterminante de la fonction de Fukui

$$\int f(r) dr = 1 \quad (72)$$

Le consensus général est que cette fonction est positive [94]. Par conséquent, les valeurs numériques de la fonction Fukui sont codées comme suit :

$$0 \leq f(r) \leq 1 \quad (73)$$

Dans le but de faire la distinction entre les attaques électrophiles et nucléophile, deux fonctions ont été proposées :

$$f^+(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)}^+ \quad (74)$$

$$f^-(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)}^- \quad (75)$$

- $f^+(r)$ Donnera des détails sur les endroits le plus électrophile vis-à-vis d'une attaque nucléophile.

- $f^-(r)$ Cela nous informe des emplacements les plus favorables au nucléophilie en cas d'attaque électrophile.

Yang et Mortier [95] ont proposés une formule pour les fonctions de Fukui condensées dans une molécule avec N électron

Pour lancer une attaque nucléophilique : $f_k^+ = [q_k(N + 1) - q_k(N)]$

Pour lancer un assaut électrophilique : $f_k^- = [q_k(N) - q_k(N - 1)]$

Pour lancer une attaque radicale : $f_k^0 = [q_k(N) - q_k(N - 1)]/2$

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

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

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

Il a été démontré [96] qu'une valeur élevée de l'indice de Fukui dénote un haut niveau de réactivité du site pour les réactions gouvernées par les frontières.

2.3.3.2 Dureté et mollesse locale

Pour expliquer la réactivité des atomes ou des groupements fonctionnels dans les molécules, les termes "durs" et "mous" ont été couramment utilisés par les chercheurs. De plus, Parr et Yang [97] ont proposé une approche permettant de dériver une version locale de la mollesse :

$$S(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial \mu} \right)_{v(r)} \quad (76)$$

Lorsque la règle des dérivées en chaîne est utilisée, il y a un lien immédiat avec la fonction de Fukui.

$$S_{(r)} = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_{v(r)} \left[\frac{\partial N}{\partial \mu} \right]_{v(r)} = S \times f(r) \quad (77)$$

En utilisant les fonctions de Fukui condensées f_k^\pm et la mollesse S globale, il est possible de calculer les mollesses condensées locales S_k^\pm :

$$S_k^- = [q_k(N) - q_k(N - 1)] = S f_k^- \quad (78)$$

$$S_k^+ = [q_k(N + 1) - q_k(N)] = S f_k^+ \quad (79)$$

2.3.3.3 Electrophilie locale

L'indice d'électrophilie local ω_k [98] est le résultat de la multiplication de l'indice d'électrophilie global ω par l'indice de Fukui électrophile f_k^+ , ce qui permet de déterminer rapidement le site le plus électrophile.

$$\omega_k = \omega f_k^+ \quad (80)$$

Avec

$$\sum \omega_k = \omega \quad (81)$$

2.3.3.4 Nucléophilie locale

Les indices nucléophiles locaux N_k [99], obtenus en multipliant l'indice nucléophile global N par l'indice nucléophile de Fukui f_k^- , permettent d'identifier la plupart des sites nucléophiles.

$$N_k = N f_k^- \quad (82)$$

Avec

$$\sum N_k = N \quad (83)$$

Le descripteur de mollesse est très utile pour comparer la sélectivité de différentes molécules, car l'analyse moléculaire locale permet de recueillir des informations locales et globales sur la sélectivité et la réactivité d'un site moléculaire.

2.3.4 Principe de dureté maximum

Ce principe a été initialement énoncé par R. G. Pearson en 1987 [67] et il repose sur l'idée que dans tout système chimique, il y a une tendance naturelle à devenir aussi dur que possible. En d'autres termes, les molécules ont une préférence intrinsèque pour maximiser leur dureté.

En 1991, Parr et Chattaraj [100] ont apporté une base théorique à ce principe en le reliant aux concepts de la mécanique statistique et de la DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité).

Une formulation différente basée sur une expansion de la fonction énergétique a également été proposée par Liu et Parr [64].

2.3.5 Analyse NBO du complexe de Nickel

Pour examiner le transfert de charge dans un composé donné, nous effectuons une analyse NBO (Natural Bond Orbital). Cette analyse fournit des informations sur l'emplacement du déplacement des électrons entre les orbitales NBO occupées, qu'elles soient des orbitales de Lewis occupées (paires solitaires ou donneurs) ou des orbitales inoccupées (accepteurs ou Rydberg). Elle prend en compte les interactions entre deux orbitales naturelles donneurs (i) et accepteurs (j) [101-105].

Ensuite, la théorie de la perturbation est utilisée pour calculer l'énergie stabilisatrice $E^{(2)}$, qui est associée à la redistribution électronique entre l'orbital donneur et l'orbital accepteur. Des valeurs élevées d' $E^{(2)}$ indiquent une forte interaction stabilisante entre ces orbitales.

$$E^{(2)} = -q_i \frac{(F_{ij})^2}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \quad (84)$$

Afin de mettre en évidence les processus de donation et de rétrodonation entre le métal et le ligand, une analyse NBO est appliquée au complexe de nickel. Les informations supplémentaires présentent les résultats de l'analyse de la perturbation de la matrice de Fock de second ordre entre les orbitales atomiques des atomes de coordination (APC) et les métaux de transition, qui sont résumés dans les tableaux S2 à S7.

2.3.6 Surfaces à potentiel électrostatique moléculaire(MEP)

Les potentiels électrostatiques moléculaires (MEP) sont également employés pour étudier la réactivité chimique d'une molécule. Des travaux de recherche antérieurs sur l'application des MEP [106-109] à la chimie ont montré qu'ils étaient utiles pour interpréter la réactivité chimique. Le potentiel électrostatique moléculaire est l'un des descripteurs permettant d'établir des corrélations entre la structure atomique et les caractéristiques physico-chimiques des molécules. Ceci revêt une importance particulière pour l'identification des sites réactifs sujets aux attaques nucléophiles (pauvres en électrons) ou électrophiles (riches en électrons) [110,111].

2.4 Transfert de charge entre deux molécules

La possibilité de calculer le transfert de charge entre deux atomes ou fragments moléculaires revêt une grande importance, car elle permet de déterminer les charges partielles des atomes internes d'une molécule sans recourir à une analyse de la population. L'équation (85), basée sur le principe de Sanderson, suppose que le potentiel externe est constant. Il est possible de lui ajouter une composante dépendant du potentiel pour la compléter. Pour ce faire, il suffit de prendre en compte l'impact de la variation du potentiel externe sur le potentiel chimique.

$$\Delta N_A = \frac{(\mu_B^0 - \mu_A^0)}{(\eta_A + \eta_B)} \quad (85)$$

En ce qui concerne la DFT de la réactivité chimique [78,112], les termes de transfert de charge sont liés à l'énergie d'interaction dans le cadre d'une contribution covalente. Parr et Pearson [78] ont établi les équations du transfert de charge ΔN et de la différence d'énergie ΔE qui résultent de la formation d'un complexe entre un acide A et une base B.

$$\Delta E = \mu \Delta N + \frac{1}{2} \eta (\Delta N)^2 \quad (86)$$

Dans le cas de l'interaction entre deux systèmes A et B, la méthode de transfert de charge qui se produit entre ces deux systèmes interagissant l'une avec l'autre. Le transfert de charge (ΔN_A) entre A et B est déterminé par le total des contributions nucléophiles et électrophiles :

$$\Delta N_A = N_A^{Ele} + N_A^{Nuc} \quad (87)$$

Où N_A^{Ele} représente la charge transférée dans le canal électrophile du réactif A, et elle doit être positive (A accepte les électrons) ; N_A^{Nuc} représente la charge transférée à travers le canal nucléophile de A, et elle doit être négative (A donne des électrons). Bien entendu, des équations similaires existent pour le réactif B, où, dans le but de maintenir la charge, les rôles sont inversés. En général, les directions de transfert de charge prédites par ce modèle concordent avec les différences de potentiel chimique lorsque les deux systèmes réactifs sont neutres. Les expressions pour calculer la quantité d'électrons transférés (le transfert de charge) dans ces deux canaux sont les suivantes :

$$\Delta N_A^{Ele} = \frac{I_A - A_B}{2(\eta_A + \eta_B)} = -\Delta N_B^{Nuc} \quad (88)$$

$$\Delta N_A^{nuc} = \frac{A_A - I_B}{2(\eta_A + \eta_B)} = -\Delta N_B^{Ele} \quad (89)$$

Lorsque la quantité de charge transférée augmente, le contact entre le métal et le ligand devient plus fort [113].

À présent, en utilisant les expressions dérivées dans la section précédente, nous pouvons utiliser l'équation (80) pour déterminer la quantité de charge transférée du métal vers le ligand APC, ce qui correspond au processus de rétro-donation, et l'équation (81) pour déterminer la quantité de charge transférée du ligand APC vers le métal, ce qui correspond au processus de donation. Pour appliquer ces relations, il est nécessaire de calculer le premier potentiel d'ionisation (voir page 48) et l'affinité électronique A des ligands acides APC, ici identifiés comme espèce A, ainsi que du métal, identifié comme espèce B.

2.5 Les descripteurs duals

Depuis leur création, les fonctions de Fukui ont été largement utilisées pour étudier la réactivité moléculaire. Elles permettent de prédire les emplacements moléculaires les plus sensibles à une attaque électrophile [114], nucléophile [115,116] ou composé [117]. Les descripteurs locaux de réactivité dérivés de la DFT ont été massivement utilisés pour cette fin. Le site de Fukui $f^+(r)$ ou $f^-(r)$ avec la fonction la plus significative indique une grande susceptibilité à réagir avec les électrophiles ou les nucléophiles. En 2006, dans sa thèse, Morelle [118,119] a proposé une nouvelle double description qui attribue simultanément les caractéristiques des sites électrophiles et nucléophiles d'un atome aux molécules. La définition du descripteur dual est la suivante :

- La réaction des fonctions de Fukui [120] aux variations du nombre d'électrons du système.
- Les modifications de la durabilité lorsque le potentiel externe évolue.

Les fonctions de Fukui décrivent comment la densité électronique réagit aux variations du nombre de particules. Elles sont définies par la relation suivante :

$$\Delta f(r) = \left(\frac{\partial f(r)}{\partial N} \right)_{v(r)} = \left(\frac{\delta \eta}{\delta v(r)} \right)_N \quad (90)$$

Les fonctions de Fukui sont normalisées (72), donc :

$$\frac{\partial}{\partial N} \int f(r) dr = 0 \quad (91)$$

Aussi :

$$\int \Delta f(r) dr = 0 \quad (92)$$

Il est évident qu'il est possible d'établir un lien entre le descripteur dual et les fonctions de Fukui en utilisant la définition de Parr et Yang [121], qui est basée sur des concepts mathématiques. Les fonctions de Fukui sont dérivées en fonction du nombre d'électrons. On peut obtenir une estimation approximative des fonctions de Fukui en utilisant un développement limité du premier ordre. Les relations suivantes sont obtenues en appliquant des différences aux résultats du calcul précédent :

$$f^+(r) = f^0(r) + \frac{1}{2} \Delta f(r) \quad (93)$$

$$f^-(r) = f^0(r) - \frac{1}{2} \Delta f(r) \quad (94)$$

Où $f^+(r)$, $f^-(r)$ et $f^0(r)$ respectivement, les fonctions du Fukui électrophile ; nucléophile et radicalaire est une référence à partir de laquelle on peut jauger le caractère électrophile ou nucléophile

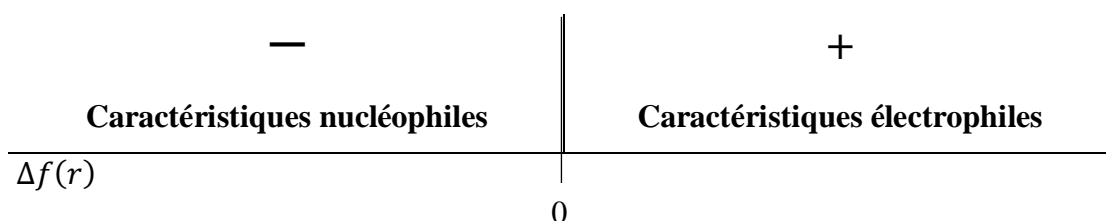


Schéma 4: Zone caractérisée par un comportement nucléophilique et électrophilique

Le signe et l'amplitude de la fonction $\Delta f(r)$ peuvent être utilisés comme indicateur périodique du comportement électrophile ou nucléophile d'un atome dans une molécule. Les valeurs peuvent être aussi bien positives que négatives. Un site où le descripteur dual a une valeur positive correspondra à un emplacement où $f^+(r) > f^-(r)$ (r), indiquant qu'il est plus apte à recevoir des densités électroniques qu'à les céder, ce qui le rend plus électrophile que nucléophile. En revanche, un site avec une valeur de descripteur dual négative serait plus apte à céder de la densité électrophile qu'à en recevoir, le rendant ainsi plus nucléophile qu'électrophile.

* $\Delta f(r) = 0$, se point ni nucléophile ni électrophile.

* $\Delta f(r) > 0$ au point r ,ce point a un caractère électrophile.

* $\Delta f(r) < 0$ au point r , ce point a un caractère nucléophile.

Pour décrire la réactivité d'une molécule dans ce contexte, on peut utiliser le descripteur dual de la même manière que les fonctions de Fukui. Le calcul du descripteur dual se fait approximativement de la manière suivante :

$$\Delta f(r) = [f^+(r) - f^-(r)] \quad (95)$$

Les fonctions de Fukui sont généralement positives, avec des valeurs en un point qui sont inférieures à 1, comme indiqué dans l'équation (73). En conséquence, les valeurs du descripteur dual se situent dans la plage de -1 à 1.

$$-1 < \Delta f(r) < 1 \quad (96)$$

D'autres descripteurs de dualité de réactivité ont également été suggérés [64]. La différence entre les molleses locales condensées s_k^+ et s_k^- . est exprimée par le terme "mollesse locale duale" (Δs_k).

$$\Delta s_k = S(f_k^+ - f_k^-) = (s_k^+ - s_k^-) \quad (97)$$

La définition du terme "philicilité duale" $\Delta \omega_k$ telle que proposée par J. Padmanabhan et al est : "la différence entre les puissances électrophiles locales ω_k^+ et ω_k^- ".

$$\Delta \omega_k = \omega(f_k^+ - f_k^-) = (\omega_k^+ - \omega_k^-) \quad (98)$$

2.6 Logiciel utilisés

2.6.1 Gaussian

John et al, à l'université de Carnegie Mellon ont publié Gaussian 70 en 1970. Plus de 200 citations ont été attribuées à cette première version du programme, et Pople a reçu le prix Nobel de chimie en 1998 pour ses efforts dans le domaine de la chimie computationnelle. Aujourd'hui, le logiciel Gaussian continue d'être développé et maintenu par la société Gaussian, Inc.

Le code Gaussian 16 est utilisé dans ce travail pour optimiser la géométrie et déterminer les différentes propriétés des molécules étudiées. Les données utiles fournies par les calculs en chimie quantique complètent les données expérimentales sur les structures, les propriétés et les réactions des molécules. Les calculs sont généralement basés sur l'équation de Schrödinger pour

générer des distributions électroniques et de charges, la géométrie moléculaire fondamentale et excitée, les spectres IR, RMN et UV-vis, la surface potentielle, les calculs thermodynamiques et d'autres propriétés observables (moments dipolaires, polarisabilité, etc.). Ces résultats sont particulièrement utiles pour trouver des propriétés expérimentalement inaccessibles et pour interpréter des données expérimentales complexes.

Vous pouvez trouver plus d'informations sur le site officiel du groupe Gaussian [122].

2.6.2 Gauss View

GaussView 06 a été utilisé comme interface graphique principale pour préparer les fichiers d'entrée et montrer les résultats. Il existe deux méthodes pour créer des molécules d'intérêt : soit en utilisant le tableau périodique en sélectionnant un atome et en ajoutant les liaisons nécessaires, soit en utilisant les groupes fonctionnels organiques de la bibliothèque GaussView. Il est également possible d'extraire et de modifier (si nécessaire) les données cristallines à partir de la base de données structurales de cristaux de Cambridge (CCSD).

La fonction de nettoyage, qui utilise l'algorithme VSEPR, peut être utilisée pour effectuer des minimisations de base. Avant de soumettre un calcul, plusieurs paramètres, y compris les angles et les longueurs de liaison, peuvent être modifiés manuellement.

2.6.3 Multiwfn (wfn)

Multiwfn [123] est un logiciel puissant permettant d'effectuer l'analyse électronique des fonctions d'onde, le wfn est un élément essentiel de la chimie quantique. Il est utilisé pour caractériser les liaisons chimiques en utilisant diverses méthodes d'analyse QTAIM. De plus, il permet d'étudier les fonctions spatiales réelles telles que l'ELF, LOL, $\nabla^2\rho$, la densité d'énergie cinétique/potentiel.

2.7 Méthodologie générale

Dans cette section, nous examinons la résistance de certains composés aminopolycarboxyliques à l'attaque nucléophile et électrophile. En nous basant sur les indices de réactivité globaux et locaux, ainsi que sur les descripteurs duaux, nous avons mené une étude théorique de la régiosélectivité en utilisant la méthode DFT. Nous avons également étudié le processus de transfert de charge dans la réaction complexe entre les APC_s et les ions bimétalliques et les processus de donation et de rétrodonation entre le métal et le ligand, une analyse NBO est appliquée au complexe de nickel, ainsi que l'interaction entre les cations métalliques Mn, Co, Ni, Zn, et Cu et les ligands EDTA, EDDS.

les simulations DFT présentées dans ce travail ont été réalisées en utilisant la fonction hybride B3LYP [124-126] et la base 6-311++G (d,p) [127-128] ainsi la base 6-31G(d). Pour les métaux de transition, nous avons utilisé la base LANL2DZ, couramment utilisée pour les systèmes organométalliques [129-131]. Une analyse de fréquence a été effectuée pour confirmer que toutes les structures optimisées correspondent à des minima sur la surface d'énergie potentielle. Les molécules APCs, optimisées en phase gazeuse, ont ensuite été réoptimisées en utilisant le modèle de solvation CPCM en milieu aqueux [132,133], avec la méthode B3LYP/6-311++G (d,p).

Toutes les simulations ont été effectuées à l'aide du logiciel Gaussian [122], et les résultats ont été visualisés à l'aide des packages GaussView [134] et Gabedit [135]. Les propriétés telles que le potentiel chimique électronique, la dureté et la mollesse chimiques ont été calculées à partir des valeurs propres des orbitales moléculaires frontières (FMO). De plus, des calculs NBO [136] ont été réalisés pour chaque réactif en utilisant le programme NBO 3, qui est interfacé avec Gaussian [122]. Le Multiwfn est utilisé pour réaliser l'analyse électronique de l'EDTA et l'EDDS.

Les descripteurs de réactivité globale, tels que l'électronégativité, le potentiel chimique électronique (μ), la dureté (η) et l'indice d'électrophilie (ω) [137, 138,139-142,143], ont été calculés en suivant le théorème de Koopmans, comme expliqué en détail dans ce chapitre.

La configuration électronique de chaque métal de transition affecte la disponibilité des orbitales pour la formation de liaisons chimiques et influence donc la géométrie préférentielle des complexes métal-(EDTA, EDDS). De plus, la configuration électronique a un impact sur la stabilité des complexes, la distribution de la densité électronique et d'autres propriétés chimiques des systèmes de coordination.

Une analyse quantitative des liaisons chimiques, des interactions non liantes, de la structure électronique et de la réactivité peut être effectuée à l'aide de la description topologique de la densité électronique $\rho(r)$.

2.8 Conclusion

Les progrès théoriques ont rendu possible l'association de la physique quantique à la chimie, offrant un outil essentiel pour la chimie expérimentale. Ainsi, les méthodes de la chimie quantique sont utiles pour interpréter les résultats expérimentaux et prédire des propriétés pour lesquelles aucune expérience n'a encore été menée.

Dans ce chapitre, nous avons observé que, au fil des années, deux approches distinctes se sont développées en chimie quantique. L'une d'entre elles décrit les systèmes à l'aide d'une fonction

d'onde, tandis que l'autre le fait en se basant sur la densité électronique. Bien que la DFT ait des limites, en particulier en ce qui concerne les états excités, elle a introduit une méthode de recherche très dynamique en chimie théorique.

L'étude de la réactivité et de la sélectivité des réactions chimiques a été enrichie grâce à la DFT. De nombreux descripteurs de réactivité ont été proposés en utilisant diverses dérivations d'énergie dans l'ensemble canonique $[N, v(r)]$. Ils peuvent être classés comme suit :

Grandeurs globales, notamment le potentiel chimique μ , la dureté η et la mollesse S .

Grandeurs locales, qui ne dépendent que d'une coordonnée spatiale, telles que la fonction de Fukui, la dureté et la mollesse locales.

Dérivées non locales, qui dépendent de deux variables spatiales, telles que l'analyse NBO, les surfaces de potentiel électrostatique moléculaire (MEP), et les termes de transfert de charge liés à l'énergie d'interaction d'une contribution covalente.

Un nouveau descripteur de réactivité, appelé "descripteur dual", a été introduit par Morell. Il est associé aux opérations de Fukui (électrophile et nucléophile). Le signe de ce descripteur met en évidence les parties nucléophiles et électrophiles.

Références

- [1] L. Rivail , "Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes", CNRS Edition, Paris, **1999**.
- [2] D. A. Mc Quarrie, J. D. Simon, "Chimie Physique Approche Moléculaire", Dunod, Paris, **2000**.
- [3] Frenkel D., Smit B., Understanding molecular simulation: from algorithms to applications. Academic Press, London, **2002**, 2nd ed.
- [4] Leach A.R., Molecular modeling. Principles and applications. Prentice Hall, Harlow, **2001**, 2nd ed.
- [5] Santiso E.E., Gubbins K.E., Multi-scale molecular modeling of chemical reactivity. *Molecular Simulation* , **2004** ,30, 699-748.
- [6] Kreher, R. and Seubert, J., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1964**, 3, 639 ; *ibid.*, **1966**, 5, 967
- [7] E. Schrödinger, *Ann. Phys. Leipzig*. **1926**,76,361.
- [8] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **1927**, 84, 457.
- [9]. Samir Matar, *Approches Monoélectroniques*, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux ICMCB CNRS 33608 PESSAC Cedex Preprint **2004**.
- [10].Walter Kohn, *Electronic Structure of Matter, Wave functions and Density Functionals*, Nobel Lecture 199).
- [11] P. W. Atkins and R. S. Friedman. *Molecular quantum mechanics*. Oxford University Press. 5 th edition, **2010**.
- [12] T. Helgaker, P. Jorgensen, and J. Olsen, *Molecular electronic-structure theory*. Wiley, 1 st edition,**2013**.
- [13] W. Pauli,*Journal of Phys*,**1925** 31 (1) :765-783.
- [14] I. G. Kaplan,*Foundations of Physics* 43.10 **2013** : 1233-1251.
- [15] G. A. Gerhold, L. McMurchie, and T. Tye. *American Journal of Physics* 40.7 **1972**: 988-993
- [16] W.H. Kleiner T. A. Kaplan, *Physical Review* 156.1 **1967** :1.
- [17] Burkert, U.; Allinger, N. *Molecular Mechanics*, ASC Monography **1982**, 117, NY.
- [18] Leach, A. R. *Molecular Modelling. Principles and Applications*, Longman **1996**.
- [19] Atkins, P. W. *Chimie Physique*, De Boeck Université **2000**.
- [20] Vidal, B. *Chimie quantique : de l'atome à la théorie de Hückel*, Masson **1993**.
- [21] (Boucekkine, G. *méthodes de la chimie quantique*, Edition TI, AF6050 **2007**.
- [22] Chinnasamy, C. N.; Narayanasamy, A.; Ponpandian, N.; Chattopodhyay, K.; Shinoba, K.; Jeyadevan, B.; Tohji, K.; Nakatsuka, K. *Physical Review B* **2001**, 63, 184108.
- [23] Huang, X.; Chen, Z. J. *Magn. Mater.* **2004**, 280, 37.
- [24] Cheng, Y.; Zheng, Y.; Wang, Y.; Bao, F.; Qin, Y. J. *Solid State Chem.* **2005**, 178, 2394.
- [25] C.Chauvin, *Thèse de Doctorat*, Université de Grenoble **2005**
- [26] Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23, 69.
- [27] K. M. Ibrahim, A. A. El-Asmy , M. M. Bekheit, M. M. Mostefa, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* 15.9 **1985**: 1247-1259.
- [28] J. C. Slater, *Physical Review* 42.1 **1932**: 33.
- [29] J. C. Slater , *Phys. Rev.*,81, **1951**, 385.
- [30] S. F. Boys, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 200.1036**1950**:542-554.
- [31] S. F. Boys and F. Bernardi, *Molecular Physics* 19.4 **1970**:553-566.
- [32] Thomas, L. H..*Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1927**, 23 , 542.

- [33] Fermi, Enrico. Rend. Accad. Naz. Lincei . **1927**, 6, 602
- [34] P. Hohenberg. ; W Kohn, Physical review 136.3B **1964**: B864
- [35] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev.**1965**,140,A1133.
- [36] S. J. Vosko, L.Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys., **1980**, 58, 120
- [37] A. Belaidi, T. Dittrich, D. Kieven ; J. Tornow, K. Schwarzburg, M. Lux-Steiner,physicastatussolidi(RRL)-RapidResearchLetters 2.4 **2008**:172-174.
- [38] S. Nezu, G. Larramona, C. Chone, A. Jacob, B. Delatouche, D. Père, C.Moisan, The journal of physicalChemistry C 114.14 **2010**: 6854-6859.
- [39] O'regan, B. B. O'Regan and M. Grätzel,Nature(London)353**1991**:737.
- [40] C.Adamo;V.Barone, ChemicalPhysicsLetters 274.1-3**1997**:242-250.
- [41] K. M. Coakley, M. D. Mc. Gehee, AppliedPhysicsLetters 83.16 **2003**:3380-3382.
- [42] J. Boucle, S. Chyla, M. S. P.Shaffer, J. R. Durrant, D. D.C. Bradley, J. Nelson, Advanced functional materials 18.4 **2008** : 622-633.
- [43]. Christofer J. Cramer, Essentials of Computational Chemitry 2 nd ed, Wiley , **2004**.
- [44]. Frank Jensen, Introduction to Computatinal Chemistry 2 nd ed, Wiley, **2007**.
- [45] C. Lee ; W. Yang ; R. G. Parr. C. Lee, W. Yang, and RG Parr, Phys. Rev. B 37 **1988**:785.
- [46] C. Adamo, V. Barone, Chemical physics letters 298.1-3 **1998**: 113-119.
- [47] C. Adamo and V. Barone, The Journal of chemical physics 110.13 **1999**: 6158-6170
- [48]J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Physical reviewletters 77.18 **1996**:3865.
- [49]Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, K. Hirao, The Journal of chemical physics 120.18 **2004**:8425-8433.
- [50] H. S. Yu,X. He, S. L. Li and D. G. Truhlar, Chemical science 7.8 **2016**:5032-5051.
- [51] Keal.T. W, and Tozer D.J, J. Chem. Phys 123 **2005** 121103.
- [52] Zhao Y, Schultz N.E, and. Truhlar D. G, J. Chem. Phys 123 **2005** 161103.
- [53] Wu Z and Cohen R. E, Phys. Rev. B 73 **2006** 235116.
- [54] Grimme S, J. Comput. Chem 27 **2006** 1787.
- [55] Vydrov O. A, and G. E. Scuseria, J. Chem. Phys 125 **2006** 234109.
- [56] Perdew J.P, Ruzsinszky A, Csonka G.I, Vydrov O.A, Scuseria G.E, Constantin L.A, Zhou X, and Burke K, Phys. Rev. Lett 10 **2008** 136406.
- [57] Zhao Y, and Truhlar D.G, J. Chem. Phys 128 **2008** 184109 .
- [58] Chai J.D, and Head-Gordon M, Phys. Chem. Chem. Phys **2008** 6615.
- [59] Heyd J, Scuseria G.E, and Ernzerhof M, J. Chem. Phys, 118 **2003**, **2006** 8207;219906E
- [60] Henderson T. M, Izmaylov A.F, Scalmani G, and Scuseria G.E, J. Chem. Phys, 131 **2009** 044108.
- [61] Schultz N.E, Zhao Y, and Truhlar D.G, J. Phys. Chem.109 **2005** 11127.
- [62] Hammer B, Hansen L.B, and Norskov J.K, Phys. Rev. B 59 **1999** 7413.
- [63] Zhao Y and Truhlar D.G, J. Chem. Phys 12 **2006** 194101.
- [64] Morell, C. Un nouveau descripteur de la réactivité chimique : étude théorique et application à la selectivité de quelques réaction chimique,Univrsité Josef-Fourier,**2006**
- [65] Pearson, R. G. J. Am. Chem. Soc. **1963**, 85, 3533
- [66] Pearson, R. G., Chemical Hardness, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [67] R. G. Pearson .J. Chem Educ. **1987**, 64, 561.
- [68] MEROUANI Hafida étude théorique de la synthèse des hétérocycles moyens oxygénés à 10,11 et 12 chainons, UNIVERSITE ELHADJ LAKHDAR DE BATNA ,**2014**
- [69] Chermette, H. J. Comp. Chem.**1999**, 20, 129
- [70] Parr, R. G., Donnelly, R. A.; levy, M.; Palke, W. E. J. Chem. Phys. **1978**, 68, 308
- [71] Iczkowski, R. P.; Margrave, J. L. J. Am. Chem. Soc.**1961**, 83, 3547
- [72] Hinze, J.; Whitehead, M. A.; J. Am. Chem. Soc. **1963**, 85, 148
- [73] Mulliken, R.S. J. Chem. Phys. **1934**, 2,782

- [74] Chermette, H. ; Lissillour, R. L'actualité Chimique, Avril **1985**, 59
- [75] Pearson, R. G. J. Am. Chem. Educ. **1968**, 45, 581
- [76] R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. **1983**, 85, 3533
- [77] Pearson, R. G. J. Am. Chem. Educ. **1968**, 45, 643
- [78] Parr , R. G. ; Pearson, R. G. J. Am. Chem. Soc. **1983**, 105, 7512
- [79] Koopmans, T. A. Physica. **1933**, 1, 104
- [80] Huheey, J.E. J. Chem. Phys. **1965**, 69, 3284
- [81] Politzer, P.J. Chem. Phys. **1987**, 86, 1072
- [82] Parr, R. G; Von Sventpaly, L. ; Liu, S.J. Am. Chem. Soc. **1999**, 121, 1922
- [83] Chattaraj, P. K; Sarkar, U.; Roy, D. R. Chem. Rev. **2006**; 106(6); 2065-2091
- [84] Domingo, L. R. ; Aurell, M. J. ; Perez, P. ; Contreras, R. Tetrahedron. **2002**, 58, 4417
- [85] Domingo, L. R.; Chamorro, E.; Pérez, P. Understanding the Reactivity of Captodative Ethylenes in Polar Cycloaddition Reactions. A Theoretical Study. J. Org. Chem. **2008**, 73, 4615–4624.
- [86] Bouacha Samir. Etude théorique et expérimentale des réactions de cycloaddition Diels – Alder et 1,3-dipolairee. Université Badji Mokhtar- Annaba **2013**
- [87] P. Geerling, F. De Proft, W. Langenaeker, Chem. Rev., **2003**, 103, 1793
- [88] P. Geerling, F. De Proft, Int. J. Mol. Sci., **2002**, 3, 276
- [89] A.K. Chandra, M. T. Nguyen, Int. J. Mol. Sci., **2002**, 3, 310
- [90] Klopman, G. J. Am. Chem. Soc. **1964**, 86, 4550
- [91] Melin, J.; Aparicio, F.; Subramanian, V.; Galvan, M. ; Chattaraj, P. K. J. Phys. Chem. **A2004**, 108, 2487-2491
- [92] Parr, R.G.; Yang, W. J. Am. Chem. Soc. **1984**, 106, 4049
- [93] Ayers, P. W; Levy, M. Theo. Acc. **2000**, 103, 353
- [94] Roy, R. K; Pal, S.; Hirao, K.J. Chem. Phys. **1999**, 110, 8236
- [95] W. Yang, W. J. Mortier, J. Am. Chem. Soc., **1986**, 108, 5708
- [96] P. K. Chattaraj, S. Nath, A. B. Sannigrahi, J. Phys. Chem., **1994**, 98, 9143
- [97] Yang. ; Parr, R. G. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **1985**, 82, 6723
- [98] (a) L.R. Domingo, M.J. Aurell, P. Perez, R. Contreras, Tetrahedron, **2002**, 58, 4417 ;
(b) P. Perez, L.R. Domingo, M.J. Aurell, R. Contreras, Tetrahedron, **2003**, 59, 3117 ;
(c) P. Perez, L.R. Domingo, A. Aizman, R. Contreras, " The electrophilicity index in organic chemistry. In Theoretical Aspect of Chemical Reactivity", Toro-Labbé, A. Ed. Elsevier Science: Oxford, **2007**; Vol. 19, pp 139
- [99] L. R. Domingo, J. A. Saez, Org. Biomol. Chem., **2009**, 7, 3576
- [100] R. G. Parr , P. K. Chattaraj, J. Am. Chem. Soc. **1991**, 113, 1854
- [101] S. Liu ; R. G. Parr. J. Chem. Phys. **1997**, 106, 558
- [102] Becke A.D., J. Chem. Phys., **1993**, 98, 5648
- [103] Weinhold F., Carpenter J. E., The Structure of Small Molecules and Ions, Naaman et al.(eds), Plenum, New York, **1988**
- [104] Sridevi C., Velraj G., Spectro. Chem. Acta. A, **2014**, 121:533-543
- [105] Venkatesh G., Govindaraju M., Vennila P., Kamal C., J.Theor.Comput.Chem, **2016**, 15:1650007
- [106] Scrocco, E.; Tomasi, J. The Electrostatic Molecular Potential as a Tool for the Interpretation of Molecular Properties. New Concepts II. Topics in Current Chemistry Fortschritte der Chemischen Forschung; Springer: Berlin/Heidelberg, **1973**
- [107] Sjöberg, P.; Politzer, P. Use of the Electrostatic Potential at the Molecular Surface to

- Interpret and Predict Nucleophilic Processes. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 3959–3961.
- [108] Murray, J. S.; Politzer, P. The Electrostatic Potential: An Overview. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2011**, 1, 153–163.
- [109] Gadre, S. R.; Suresh, C. H.; Mohan, N. Electrostatic Potential Topology for Probing Molecular Structure, Bonding and Reactivity. *Molecules* **2021**, 26, 3289
- [110] Alkorta I., Perez J.J., *Int.J. Quantum. Chem.*, **1996**, 57: 123-135
- [111] Pathak R.K., Gadre S.R., *J. Chem. Phys.*, **1990**, 93 :1770-1774
- [112] M. Berkowitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, **109**, 4823–4825
- [113] R. K. Singh, S. K. Verma; P. D. Sharma. *Int. J. of ChemTech Res.* (**2011**), 3, 15711579.
- [114] Langeneaker, W.; Demel, K.; Geerlings, P. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1991**, 234, 328
- [115] Langeneaker, W.; Demel, K.; Geerlings, P. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1996**, 362, 175
- [116] Raspoet, G.; Nguyen, M. T.; McGanaghy, M.; Hegarty, A.F.J. *Org. Chem* **1998**, 63, 6807
- [117] Morell, C.; Grand, A.; Toro-Labbé, A. *J. Chem.* **2005**, 109, 205
- [118] Morell, C.; Grand, A.; Toro-Labbé, A. *J. Chem. Lett.* **2006**, 425, 342
- [119] Senet, P. *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 6471.
- [120] T. Maynard, M. Huang, W. G. Rice et D. G. Covell, «Reactivity of the HIV-1 nucleocapsid protein p7 zinc finger domains from the perspective of density functional theory», *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1998**, 95, 11578-11583
- [121] J. Padmanabhan, R. Parthasasthi, M. Elango, V. Subramanian, B. S. Krishnamoorthy, S. Gutierrez-Oliva, A. Toro-Labbe, D. R. Roy et P. K. Chattaraj, «Multiphobic Descriptor for chemical Reactivity» *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 9130-9138
- [122] M. J. Frisch et al, *Gaussian 09 introduction and guide*. Available from: <http://www.gaussian.com/g-prod/g09.html>
- [123] Tian Lu, Feiwu Chen, Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer, *J. Comput. Chem.* **2012**, 33, 580-592
- [124] Becke, A. D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652.
- [125] Becke, A. D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **1988**, 38, 3098–3100.
- [126] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1988**, 37, 785–789.
- [127] Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XX. A Basis Set for Correlated Wave Functions. *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 650–654.
- [128] McLean, A. D.; Chandler, G. S. Contracted Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. I. Second Row Atoms, Z=11-18. *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 5639–5648.
- [129] Latouche, C.; Skouteris, D.; Palazzetti, F.; Barone, V. TD-DFT Benchmark on Inorganic Pt(II) and Ir(III) Complexes. *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, 11, 3281–3289.
- [130] Stolaroff, A.; Rio, J.; Latouche, C. Accurate Computations to Simulate the Phosphorescence Spectra of Large Transition Complexes: Simulated Colors Match Experiment. *New J. Chem.* **2019**, 43, 11903–11911.
- [131] Stolaroff, A.; Latouche, C. Accurate Ab Initio Calculations on Various PV-Based Materials: Which Functional to Be Used? *J. Phys. Chem. C* **2020**, 124, 8467–8478.

- [132] Miertuš, S.; Tomasi, J. Approximate evaluations of the electrostatic free energy and internal energy changes in solution processes. *Chem. Phys.* **1982**, 65, 239–245.
- [133] Miertuš, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. Electrostatic Interaction of a Solute with a Continuum. A Direct Utilization of Ab Initio Molecular Potentials for the Prevision of Solvent Effects. *Chem. Phys.* **1981**, 55, 117–129.
- [134] Gaussview Rev.3.09, Windows version; Gaussian Inc.: Pittsburgh, **2003**.
- [135] Allouche, A.-R. Gabedit-A graphical user interface for computational chemistry softwares. *J. Comput. Chem.* **2011**, 32, 174–182.
- [136] Glendening, E. D.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Weinhold, F. NBO Version 3.1; Gaussian Inc., **2003**.
- [137] Ayers, P. W.; Anderson, J. S. M.; Bartolotti, L. J. Perturbative Perspectives on the Chemical Reaction Prediction Problem. *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, 101, 520–534.
- [138] Chattaraj, P. K.; Sarkar, U.; Roy, D. R. Electrophilicity Index. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 2065–2091.
- [139] Liu, S. Conceptual Density Functional Theory and Some Recent Developments. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2009**, 25, 590–600
- [140] Gázquez, J. L. Perspectives on the Density Functional Theory of Chemical Reactivity. *J. Mex. Chem. Soc.* **2008**, 52, 3–10.
- [141] Geerlings, P.; De Proft, F.; Langenaeker, W. Conceptual Density Functional Theory. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1793–1874.
- [142] Chermette, H. Chemical Reactivity Indexes in Density Functional Theory. *J. Comput. Chem.* **1999**, 20, 129–154.
- [143] Johnson, P. A.; Bartolotti, L. J. P.; Ayers, W.; Fievez, T.; Geerlings, P. *Modern Charge Density Analysis*; Gatti, C., Macchi, P., Eds.; Springer: New York, **2012**.

**CHAPITRE 3: DESCRIPTEURS DE RÉACTIVITÉ ET
TRANSFERT DE CHARGE DANS LES COMPLEXES
APC-MÉTAUX DE TRANSITION**

3.1 Introduction

Dans le présent travail, nous avons fait une étude structurale et calculé plusieurs descripteurs de réactivité basés sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) pour les acides aminopolycarboxylate (APC). Tous les calculs DFT rapportés dans ce travail ont été effectués utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP et la base 6-311++G (d,p). Pour les métaux de transition, nous avons utilisés l'ensemble de base LanL2DZ, cette fonctionnalité standard et largement utilisée est connu pour fournir d'assez bonnes structures des systèmes organométalliques. Une analyse de fréquence a été effectuée confirmer que tous les points stationnaires repérés par la procédure d'optimisation correspondent à des minima globaux de la surface d'énergie potentielle. Dans le but d'analyser leur réactivité. Des descripteurs de réactivité tels que l'énergie d'ionisation, la dureté moléculaire η , l'électrophilie et la douceur globale S [1,2] ainsi les indices locaux de fonction de Fukui $f(r)$ [3] condensés ont été déterminés pour prédire la réactivité des APC, tels que les descripteurs duals (DD) [4,5] et les fonctions de Fukui f^- , f^+ et la softness locale $s(r)$ [6]. Ces indices de réactivité chimique et d'autres ont été revus dans la littérature [7,8-11].

Les fonctions de Fukui $f(r)$ ont été suggérés pour expliquer les réactions électrophiles et nucléophiles de nos composés étudiés. Il convient de rappeler que la fonction de Fukui f_k^+ exprime la réactivité lorsque la molécule est attaquée par un réactif nucléophile, tandis que la fonction de Fukui f_k^- indique l'attaque électrophile sur un site spécifique. Le site le plus réactif est probablement celui qui présente la valeur la plus élevée de la fonction de Fukui.

Le descripteur dual s'avère être un outil efficace pour anticiper la réactivité et résoudre le problème de la régiosélectivité. En pratique, un DD positif indique un endroit qui peut accepter la densité électronique, ce qui le rend plus électrophile. En revanche, un DD négatif correspond à un endroit qui peut donner de la densité électronique, ce qui le rend plus nucléophile

L'influence du solvant a été prise en compte en utilisant le modèle CPCM.

D'autre part, nous avons appliqué un modèle de partitionnement de transfert de charge global et local, qui introduit deux canaux de transfert de charge [un pour accepter des électrons (électrophiles) et un autre pour en donner un (nucléophile)] à la réaction de complexation d'un ensemble d'acides APC avec des métaux de transition (cibles Mn, Co et Ni élargies par Fe, Cu et Zn). La corrélation entre les charges obtenues pour l'interaction entre les acides APC et les constantes de stabilité des métaux de transition permet de les interpréter comme mesures de l'électrophilie et de la nucléophilie d'une espèce chimique et, en même temps, permet de décrire

les processus de donation et de retrodonation en termes de DFT de réactivité chimique. En outre, l'application de descripteurs pour ces acides fournit des informations précieuses sur les atomes dans les réactifs jouant les rôles les plus importants dans la réaction, aidant ainsi à améliorer notre compréhension de la réaction étudiée.

La théorie fonctionnelle de la densité conceptuelle (DFT) est largement appliquée dans divers domaines pour comprendre les réactions chimiques en utilisant les propriétés isolées des réactifs. [12-22]. Il a été exploitées avec succès pour démêler la réactivité chimique et la sélectivité des sites. Pour expliquer la réaction chimique sans avoir les détails du chemin de réaction, la DFT conceptuelle utilise des descripteurs chimiques globaux et locaux [23-25] qui contiennent des informations de réactivité de l'ensemble du système.

Parmi les descripteurs chimiques, les plus courants impliquant des informations sur la réactivité globale sont le potentiel μ , la dureté η et la douceur globale S [1].

Dans la réaction d'association $X + Y \rightarrow XY$, on peut montrer que le changement de l'énergie impliquée peut facilement être exprimé en termes d'électronégativités et de duretés des espèces réactives, en utilisant le modèle de Parr et Pearson (PP) [12,26].

Visant à déterminer le mécanisme électrophile ou nucléophile de transfert de charge, prédominant dans une réaction chimique, Orozco-Valencia et al récemment présenté un schéma de partitionnement du nombre d'électrons échangés dans une réaction, considérant que les deux espèces acceptent et donnent les charge [27,28].

L'objectif principal de cette étude est d'explorer la réactivité des acides APC par rapport à la complexation de certains métaux de transition, à savoir Ni, Co et Mn, tels que présentés dans la Figure 4.

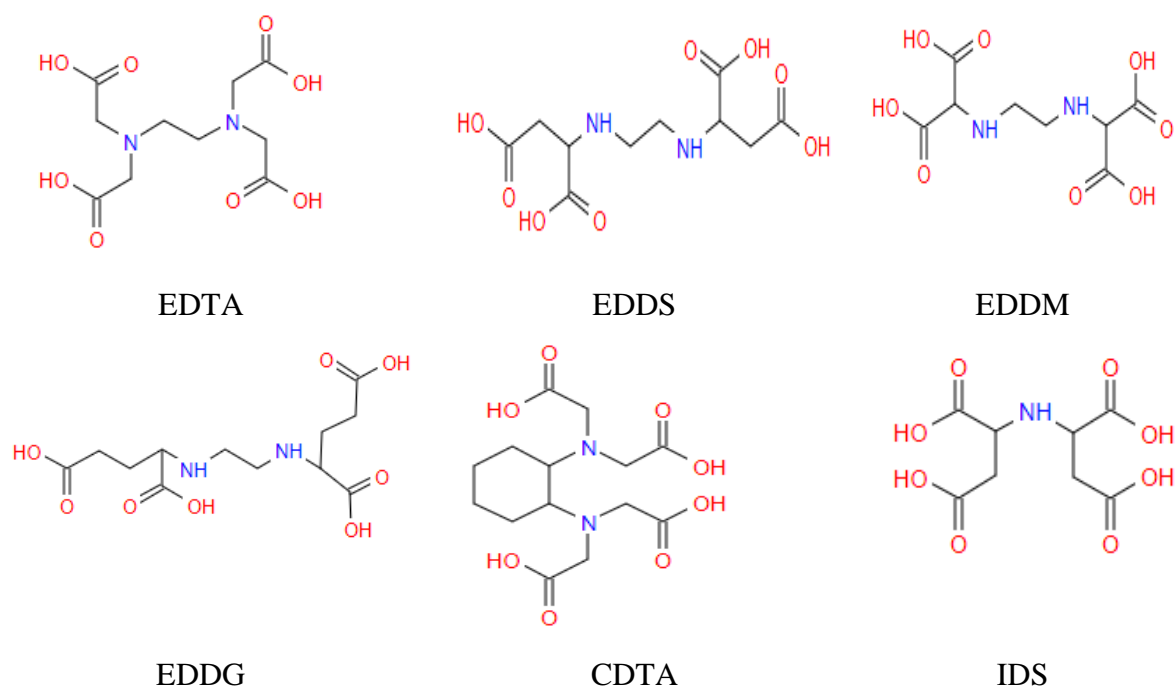


Figure 4: les différents acides aminopolycarboxyliques à quatre fonctions carboxyliques

3.2 L'étude structurale

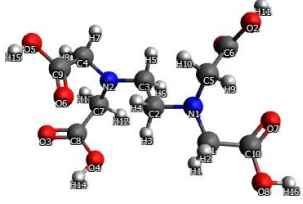
Le tableau 3 regroupe les principaux résultats de l'optimisation de géométrie DFT effectuée sur les composés.

Les distances O-C des aminopolycarboxyliques sont très proches des distances interatomiques calculées, EDTA, EDDS, EDDM, EDDG, CDTA et IDS. Ils diffèrent de $1,199\text{\AA}$ à $1,430\text{\AA}$. Ces valeurs sont les intermédiaires entre les liaisons O-C simples $1,43\text{\AA}$ et les liaisons C = O doubles $1,22\text{\AA}$.

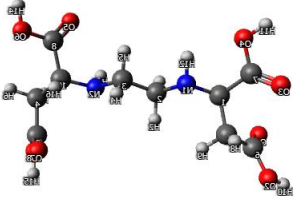
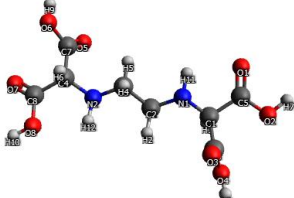
Ces molécules ont des distances N-C allant de $1,431\text{\AA}$ à $1,488\text{\AA}$, avec une valeur moyenne de $1,458\text{\AA}$ pour ces liaisons.

Les valeurs moyennes des distances H-N des molécules examinées sont de $1,011\text{\AA}$ et les distances H-N estimées sont de $1,017\text{\AA}$.

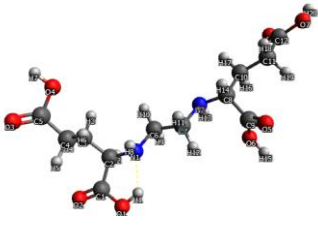
Tableau 3 : Paramètres moléculaires des acides : Longueur de liaison, fréquence, symétrie et gap électronique

Acides	Langueur de liaison en A ⁰ gaz/solvant ()	Fréquence (cm ⁻¹)	symétrie	Gap (eV)
 <p>EDTA</p>	N1-C1 1.447 (1.454)	8.574 (12.97)	C1	5.468(5.902)
	N1-C2 1.467 (1.471)			
	N1-C5 1.452 (1.457)			
	N2-C3 1.456 (1.474)			
	N2-C4 1.431(1.455)			
	N2-C7 1.446 (1.456)			
	C6-O1 1.201 (1.206)			
	C8-O3 1.206 (1.212)			
	C9-O6 1.204 (1.208)			
	C10-O7 1.203 (1.208)			
	C6-O2 1.358 (1.352)			
	C8-O4 1.354 (1.342)			
	C9-O5 1.355(1.348)			
	C10-O8 1.357(1.349)			
	O2-H11 0.969 (0.970)			
	C1-H1 1.092(1.093)			
C1-H2 1.108(1.103)				

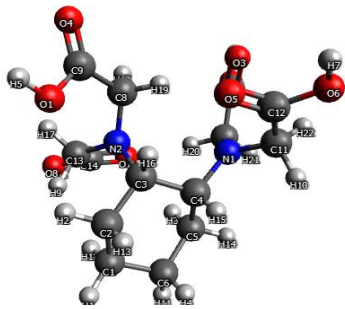
Chapitre 3 : Descripteurs de Réactivité et Transfert de charge dans les Complexes APC-Métaux de transition

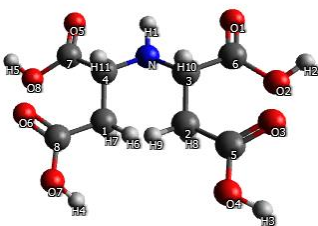
Acides	Langueur de liaison en A ⁰ gaz/solvant ()	Fréquence (cm ⁻¹)	symétrie	Gap (eV)
 <p align="center">EDDS</p>	N1-C1 1.446 (1.467) N1-C2 1.463 (1.467) N2-C3 1.464 (1.466) N2-C10 1.450(1.452) C6-O1 1.207(1.208) C7-O3 1.203(1.210) C8-O5 1.205(1.209) C9-O7 1.204(1.208) C6-O2 1.353(1.345) C7-O4 1.357(1.347) C8-O6 1.353(1.346) C9-O8 1.353(1.345) O2-H10 0.969(0.970) C1-H1 1.103 (1.103) N1-H11 1.014 (1.014) N2-H12 1.017(1.017)	11.839(11.324)	C1	5.913(6.183)
 <p align="center">EDDM</p>	N1-C1 1.440 (1.446) N1-C2 1.459 (1.465) N1-H11 1.015 (1.016) N2-C3 1.464 (1.468) N2-C4 1.450 (1.453) N2-H12 1.014 (1.015)	15.512(21.098)	C1	5.846(5.906)

Chapitre 3 : Descripteurs de Réactivité et Transfert de charge dans les Complexes APC-Métaux de transition

Acides	Langueur de liaison en A ⁰ gaz/solvant ()	Fréquence (cm ⁻¹)	symétrie	Gap (eV)
	C5-O1 1.202 (1.205) C6-O3 1.199(1.205) C7-O5 1.199(1.205) C8-O7 1.200(1.206) C5-O2 1.345 (1.338) C6-O4 1.353(1.342) C7-O6 1.350(1.342) C8-O8 1.354(1.341) O2-H7 0.969 (0.971) C1-H1 1.105 (1.102)			
 <p align="center">EDDG</p>	N1-C2 1.472 (1.470) N1-C6 1.470 (1.471) N2-C7 1.461(1.465) N2-C8 1.457 (1.459) C6-C7 1.528 (1.527) C1-O2 1.202 (1.210) C5-O3 1.203 (1.211) C9-O3 1.205 (1.210) C12-O8 1.205 (1.210) C1-O1 1.340 (1.333) C5-O4 1.361(1.349) C9-O6 1.357(1.347)	6.755(11.473)	C1	6.108(6.062)

Chapitre 3 : Descripteurs de Réactivité et Transfert de charge dans les Complexes APC-Métaux de transition

Acides	Langueur de liaison en A ⁰ gaz/solvant ()	Fréquence (cm ⁻¹)	symétrie	Gap (eV)
	C12-O7 1.356(1.350) O1-H1 0.984 (0.995) N1-H8 1.017 (1.016) N2-H13 1.016(1.016) C2-H2 1.096(1.095)			
 <p align="center">CDTA</p>	N1-C4 1.482 (1.488) N1-C7 1.452 (1.456) N1-C11 1.448 (1.453) N2-C3 1.482 (1.484) N2-C8 1.447 (1.444) N2-C13 1.438 (1.442) C9-O4 1.205 (1.212) C10-O3 1.205 (1.209) C12-O5 1.203 (1.208) C14-O7 1.205 (1.209) C9-O1 1.358 (1.345) C10-O2 1.356 (1.351) C12-O6 1.357 (1.351) C14-O8 1.356 (1.350) O1-H5 0.970 (0.971) C1-H1 1.095 (1.095)	24.558(23.576)	C1	4.662(4.806)

Acides	Langueur de liaison en A ⁰ gaz/solvant ()	Fréquence (cm ⁻¹)	symétrie	Gap (eV)
 <p style="text-align: center;">IDS</p>	N-C3 1.470 (1.445)	21.903(19.392)	C1	6.133(5.977)
	N-C4 1.470 (1.446)			
	N-H1 1.000 (1.012)			
	C5-O3 1.258 (1.210)			
	C6-O1 1.258 (1.205)			
	C7-O5 1.258 (1.207)			
	C8-O6 1.258 (1.208)			
	C5-O4 1.430 (1.345)			
	C6-O2 1.430 (1.349)			
	C7-O8 1.430 (1.344)			
	C8-O7 1.430 (1.350)			
	O2-H2 0.960 (0.971)			
	C1-H6 1.070 (1.093)			

3.3 L'effet du solvant sur la structure

L'optimisation a été effectuée en état gazeux et au solvant (H₂O), Le tableau 3 regroupe les longueurs des liaisons formant ces ligands et leurs structures. Afin de connaître l'influence du solvant sur la structure des acides on a effectué une comparaison entre les longueurs des liaisons dans les deux cas : gazeux et solvant. L'analyse des liaisons montre une surestimation des liaisons doubles carbone oxygène et oxygène hydrogène de 0,002 et 0,006 Å° respectivement tandis que la liaison simple carbone oxygène est diminuée de 0,006 Å° à l'état gazeux par rapport au solvant. Ces longueurs de liaison sont en bon accord avec les liaisons expérimentales connues. Avec les longueurs trouvées dans le solvant restent les proches aux valeurs expérimentales. Malgré ça on peut dire que le solvant n'a pas vraiment d'influence significative sur la structure

des acides étudiés. La solvataion modifie légèrement la tendance de la réactivité des APC étudiés.

Tableau 4: Énergies HOMO et LUMO, indices de nucléophilie N_u , Gap des ligands étudiés en eV état gaz et solvato

	<i>Ligands</i>	E_{HOMO}	E_{LUMO}	N_u	<i>Gap</i>
gaz	CDTA	-5.641	-0.979	3.727	4.662
	EDTA	-6.040	-0.572	3.328	5.468
	EDDS	-6.772	-0.859	2.592	5.913
	EDDM	-6.773	-0.927	2.595	5.846
	EDDG	-7.061	-0.953	2.306	6.108
	IDS	-7.126	-0.993	2.242	6.133
solvant	CDTA	-5.823	-1.017	3.545	4.806
	EDTA	-6.548	-0.646	2.820	5.902
	EDDS	-6.952	-0.769	2.416	6.183
	EDDM	-6.905	-0.999	2.462	5.906
	EDDG	-6.736	-0.674	2.632	6.062
	IDS	-6.871	-0.894	2.497	5.977

Les orbitales frontières HOMO et LUMO permettent de comprendre l'efficacité de l'interaction entre les réactifs chimiques : une valeur élevée du descripteur chimique quantique ϵ_{HOMO} favorise la molécule à don d'électrons, alors qu'une faible valeur de ϵ_{LUMO} favorise la capture d'électrons par la molécule.

D'après le tableau 4, les résultats révèlent que tous les acides ont de fortes valeurs d'écart énergétique, ce qui indique une bonne stabilité. De l'autre part, en examinant les valeurs de l'indice de nucléophilie globale, on note que l'acide cyclohexanediaminetétraacétique

(CDTA) a le plus grand indice de nucléophile ($N_u = 3,727$ et $3,545$ en phases gaz et solvant, respectivement) par rapport aux autres ligands.

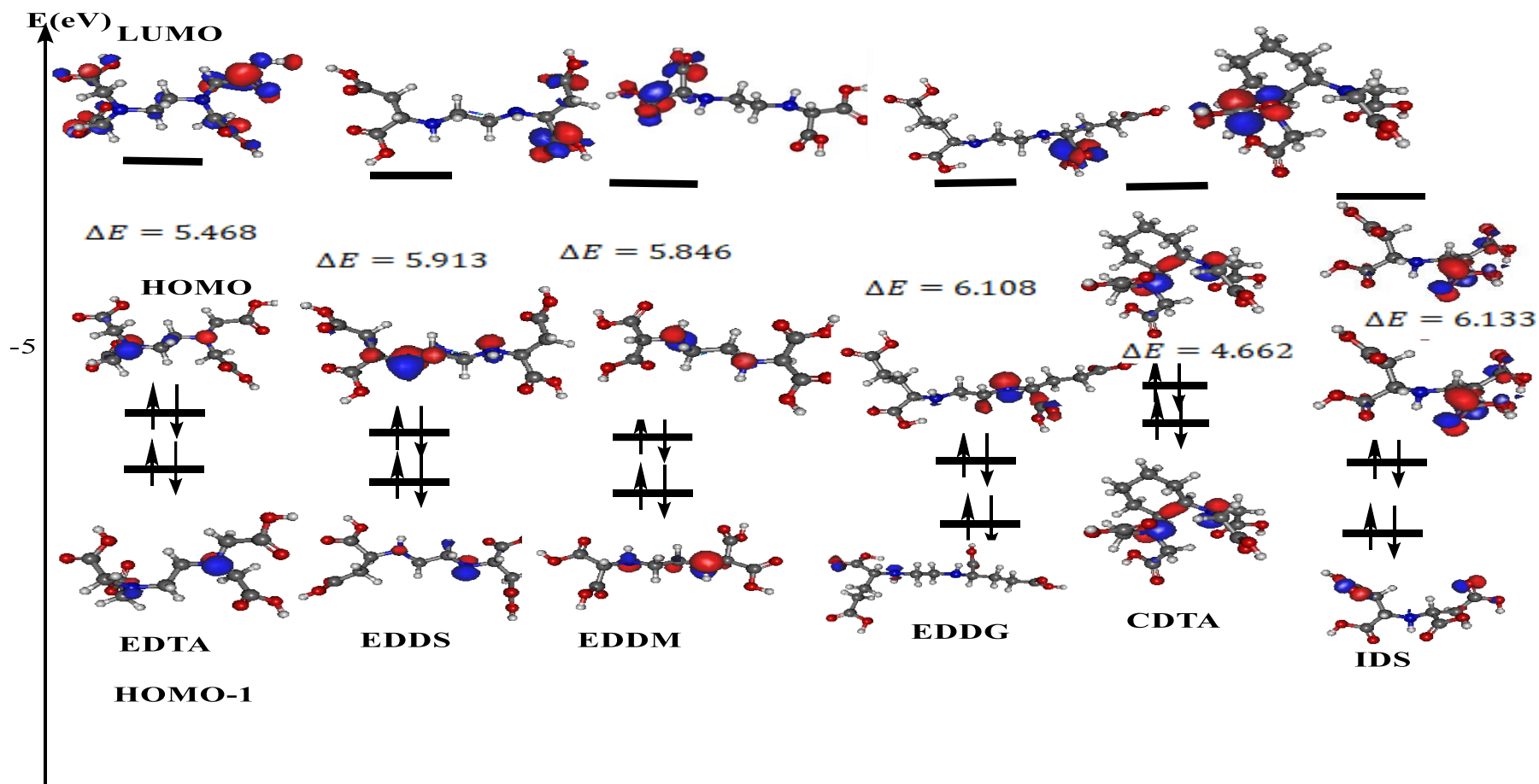


Figure 5 : Orbitales Moléculaires frontières HOMO-1, HOMO/ LUMO des six APCs

3.4 Prédiction relative de la réactivité

La réactivité des substitutions a été rationalisée en utilisant l'indice de nucléophilie global proposé par Domingo et al [29]. La dureté nous aide à caractériser la réactivité chimique et la stabilité cinétique du produit moléculaire.

L'analyse de l'énergie HOMO, qui agit comme un électron donneur [30] indique une tendance de la molécule à donner un électron au métal approprié en tant qu'accepteur d'électrons.

L'indice de nucléophilie [29] est calculé par rapport à le tétracyanoéthylène (TCE) est donné par :

$$N_u = \varepsilon_{\text{HOMO}(\text{nuc})} - \varepsilon_{\text{HOMO}(\text{TCE})}$$

Dont $\varepsilon_{\text{HOMO}(\text{TCE})} = -9.367\text{eV}$ (dans notre condition de calcul (même fonctionnel, même base et même solvant), on obtient $\varepsilon_{\text{HOMO}(\text{TCE})} = -9.303\text{eV}$). Le petit changement ne affecter les tendances évidemment.

L'indice d'électrophilie global ω a été introduit par Parr [14,27,9] et il est calculé à l'aide du potentiel chimique électronique μ et la dureté absolue η .

Laisser rappelons qu'un bon nucléophile a un potentiel chimique élevé et une valeur élevée d'énergie HOMO et a une faible indice d'électrophilie ω . Cette tendance est :



On peut observer à partir du tableau 5 que la dureté globale η est légèrement modifiée lorsque le solvant est pris en compte par rapport à la phase gazeuse. L'une des raisons est qu'un solvant polaire, tel que l'eau, pourrait stabiliser les espèces chargées par rapport à la phase gazeuse, modifiant ainsi la valeur de η sans avoir une implication directe sur la réactivité des APCs.

Tableau 5: Paramètres chimiques quantiques calculés et descripteurs de réactivité globale des ligands APC étudiés (valeurs en gras italiques pour les espèces solvatées) en eV. (eV⁻¹ pour S)

Ligand	E _{HOMO}	E _{LUMO}	μ	χ	η	S	ω	ΔN _{max}
CDTA	-5.641/-5.823	-0.979/-1.017	-3.310/-3.420	3.310/3.420	4.662/4.805	0.214/0.208	1.174/1.217	0.710/0.712
EDTA	-6.040/-6.548	-0.572/-0.646	-3.306/-3.597	3.306/3.597	5.468/5.902	0.183/0.169	0.999/1.100	0.604/0.609
EDDS	-6.772/-6.952	-0.859/-0.769	-3.815/-3.861	3.815/3.861	5.913/6.182	0.169/0.162	1.231/1.205	0.645/0.624
EDDM	-6.773/-6.905	-0.927/-0.999	-3.850/-3.952	3.850/3.952	5.846/5.906	0.171/0.169	1.268/1.322	0.658/0.669
EDDG	-7.061/-6.736	-0.953/-0.674	-4.007/-3.705	4.007/3.705	6.108/6.062	0.164/0.165	1.314/1.132	0.656/0.611
IDS	-7.126/-6.871	-0.993/-0.894	-4.060/-3.882	4.059/3.882	6.133/5.977	0.163/0.167	1.343/1.261	0.662/0.649

3.5 Les indices locaux de réactivités

3.5.1 Les indices de Fukui

Les valeurs $q_k(N)$ et $q_k(N-1)$ dans les tableaux 6, 7, 8, 9,10 et 11 représentent les charges sur l'atome k des espèces neutres et anioniques, respectivement. La capacité d'un atome k à réagir avec un électrophile est représentée par les valeurs f_k^- . Une valeur élevée de f_k^- signifie que l'atome k est nucléophile, ce que signifie qu'il a une forte probabilité d'attaque électrophile sur ce site.

Dans un certain nombre d'étude, les charges de Mulliken sont généralement utilisées pour le calcul de f_k^- , où les centres atomiques présentant la valeur maximale de f_k^- sont interprétés comme étant les sites de réaction nucléophiles les plus réactifs [31,32-34].

Tableau 6: charge électronique de l'atome k dans la molécule neutre et anionique, l'indice de Fukui f^- , f^+ de l'EDTA

EDTA	qn	q(n-1)	q(n+1)	f^-	f^+
2N	0.464	0.385	0.472	0.079	0.008
5N	0.255	0.179	0.375	0.076	0.12
10O	-0.124	-0.152	-0.099	0.028	0.025
14O	-0.153	-0.161	-0.138	0.008	0.015
16O	-0.125	-0.145	-0.099	0.02	0.026
20O	-0.159	-0.192	-0.143	0.033	0.016

Le site le plus nucléophile de l'EDTA est N(2) puis N(5), suivi des quatre atomes d'oxygène.

Tableau 7: Charge électronique de l'atome k dans la molécule neutre et anionique, l'indice de Fukui f^- , f^+ de l'EDDS

EDDS	qn	q(n-1)	q(n+1)	f^-	f^+
23N	0.096	0.136	0.232	-0.04	0.136
25N	0.241	0.193	0.316	0.048	0.075
17O	-0.132	-0.15	-0.106	0.018	0.026
21O	-0.188	-0.178	-0.186	-0.01	0.002
29O	-0.125	-0.14	-0.103	0.015	0.022
33O	-0.118	-0.131	-0.102	0.013	0.016

Pour l'EDDS, nous pouvons constater que l'atome N(25) possède la plus grande valeur de nucléophile, suivi des atomes O(17), O(29) et O(33).

Tableau 8: Charge électronique de l'atome k dans la molécule neutre et anionique l'indice de Fukui f^- , f^+ de l'EDDM

EDDM	qn	q(n-1)	q(n+1)	f^-	f^+
27N	0.116	0.074	0.251	0.042	0.135
29N	0.139	0.157	0.242	-0.018	0.103
13O	-0.121	-0.133	-0.099	0.012	0.022
17O	-0.092	-0.112	-0.071	0.02	0.021
21O	-0.123	-0.139	-0.1	0.016	0.023
25O	-0.196	-0.154	-0.192	-0.042	0.004

Nous pouvons remarquer que pour l'EDDM l'atome N(27) a le site le plus nucléophile, suivi des atomes O(17), O(21) et O(13).

Tableau 9: Charge électronique de l'atome k dans la molécule neutre et anionique, l'indice de Fukui f^- , f^+ d'EDDG

EDDG	qn	q(n-1)	q(n+1)	f^-	f^+
27N	0.006	0.041	0.046	-0.035	0.04
29N	0.183	0.192	0.275	-0.009	0.092
13O	-0.104	-0.114	-0.049	0.01	0.055
17O	-0.146	-0.151	-0.14	0.005	0.006
21O	-0.104	-0.127	-0.077	0.023	0.027
25O	-0.158	-0.17	-0.146	0.012	0.012

Pour l'EDDG, il est évident que le site le plus nucléophile est attribué à l'atome O(21), suivi des atomes O(25) et O(13)

Tableau 10: La charge électronique de l'atome k dans la molécule neutre et anionique, l'indice de Fukui f^- , f^+ de CDTA

CDTA	qn	q(n-1)	q(n+1)	f^-	f^+
21N	0.913	0.445	0.528	0.468	-0.385
22N	1.196	0.566	0.628	0.63	-0.568
17O	-0.333	-0.238	-0.213	-0.095	0.12
18O	-0.179	-0.124	-0.085	-0.055	0.094
26O	-0.233	-0.178	-0.125	-0.055	0.108
31O	-0.206	-0.195	-0.112	-0.011	0.094

Pour le CDTA, il est évident que le site le plus nucléophile est attribué à l'atome N(22), suivi de l'atome N(21).

Tableau 11: Charge électronique de l'atome k dans la molécule neutre et anionique, l'indice de Fukui f^- , f^+ d'IDS

IDS	qn	q(n-1)	q(n+1)	f^-	f^+
14N	0.183	0.134	0.39	0.049	0.207
10O	-0.122	-0.129	-0.095	0.007	0.027
12O	-0.123	-0.013	-0.082	-0.11	0.041
19O	-0.115	-0.167	-0.073	0.052	0.042
22O	-0.107	-0.16	-0.072	0.053	0.035

Pour l'IDS, nous pouvons remarquer que l'atome O(22) a le site le plus nucléophile, suivi des atomes O(19) et N(14).

La tendance de la nucléophilicité locale calculée des ligands étudiés des APCs est analysée en utilisant l'indice de nucléophilicité locale N_k , la fonction de Fukui f_k^- et l'indice de philicité ω_k^- . Les valeurs de ces descripteurs de réactivité locale sur l'atome N et O des ligands des APCs sont données dans le tableau 12. On peut facilement conclure que tous les descripteurs de réactivité locale donnent la même tendance.

Tableau 12: Les descripteurs de réactivité locale calculés des ligands APCs étudiés

Ligands	Site	f_k^-	N_k	ω_k^-	Δf
EDTA	2 N	0.079	0.262	0.079	-0.071
	5 N	0.076	0.253	0.076	0.044
	10 O	0.028	0.093	0.028	-0.003
	14 O	0.008	0.027	0.008	0.007
	16 O	0.02	0.066	0.020	0.006
	20 O	0.033	0.110	0.033	-0.017
EDDS	23 N	-0.04	-0.103	-0.05	0.176
	25 N	0.048	-0.124	0.059	0.027
	17 O	0.018	0.046	0.022	0.008
	21 O	-0.01	-0.025	-0.012	0.012
	29 O	0.015	0.038	0.018	0.007

*Chapitre 3 : Descripteurs de Réactivité et Transfert de charge dans les Complexes
APC-Métaux de transition*

Ligands	Site	f_k^-	N_k	ω_k^-	Δf
	33 O	0.013	0.033	0.016	0.003
EDDM	27 N	0.042	0.108	0.053	0.093
	29 N	-0.018	-0.046	-0.023	0.121
	13 O	0.012	0.031	0.015	0.01
	17 O	0.02	0.051	0.025	0.001
	21 O	0.016	0.041	0.020	0.007
	25 O	-0.042	-0.108	-0.053	0.046
EDDG	10 N	-0.035	-0.080	-0.046	0.075
	13 N	-0.009	-0.020	-0.012	0.101
	1 O	0.01	0.023	0.013	0.045
	9 O	0.005	0.011	0.006	0.001
	17 O	0.023	0.053	0.030	0.004
	21 O	0.012	0.027	0.015	0
IDS	14 N	0.049	0.109	0.066	0.158
	10 O	0.007	0.015	0.009	0.02
	12 O	-0.11	-0.246	-0.147	0.151
	19 O	0.052	0.116	0.069	-0.01
	22 O	0.053	0.118	0.071	-0.018
CDTA	21 N	0.468	1.744	0.549	-0.853
	22 N	0.63	2.348	0.739	-1.198
	17 O	-0.095	-0.354	-0.111	0.215
	18 O	-0.055	-0.204	-0.064	0.149
	26 O	-0.055	-0.204	-0.064	0.163
	31 O	-0.011	-0.040	-0.012	0.105

Toutefois, il arrive parfois que ce concept ne parvienne pas à reproduire correctement la séquence de réactivité [34-36]. Une interprétation basée sur le principe HSAB de Pearson est proposée pour expliquer l'indice f_k^- [37]. Selon cette interprétation, les centres réactifs favorisés pour les réactions douces sont ceux ayant une valeur élevée de f_k^- , tandis que pour les réactions dures, ce sont ceux ayant une valeur faible de f_k^- [38,42]. Les résultats du tableau 12 ont révélé que les substituants libérant des électrons conduisent à des valeurs faibles de f_k^- , ce qui suggère que les sites N sont privilégiés pour les réactions dures.

Des valeurs élevées de f_k^- sont obtenues lorsque des ligands comportent des substituants qui tendent à retirer des électrons (des attracteurs d'électrons). Cela suggère une préférence pour les sites N lors des réactions douces.

Contrairement à la nucléophilicité globale N, à la fois l'indice de nucléophilicité locale N_k et l'indice de philicité ω_k^- au site N peuvent être employés pour expliquer l'impact de la position du substituant sur la nucléophilicité des ligands riches en électrons des APC_s.

Ces deux descripteurs locaux ont prédit la réactivité des APCs riches en électrons (CDTA, EDTA, EDDS, EDDM) où la réactivité envers une attaque électrophile sur un atome d'azote est renforcée par des substituants donneurs d'électrons ailleurs dans la molécule, ainsi que par l'oxygène dans EDDG et IDS.

Les descripteurs duals DD $\Delta f(r)$, introduit par Morell [10,11] mesure comment la dureté absolue change avec un changement de potentiel externe. En règle générale, cela se produit lorsque les réactifs se rapprochent lors d'une réaction bimoléculaire. Le DD peut également être défini comme la seconde dérivée de la densité électronique par rapport au nombre d'électrons, et il peut être calculé comme la différence entre l'électrophile et le nucléophile des fonctions de Fukui (voir équation 95 page 59).

Ainsi, là où $\Delta f(r) > 0$, l'attaque nucléophile est favorisée plutôt qu'une attaque électrophile, alors que si $\Delta f(r) < 0$, le point r favorise l'attaque électrophile. Par conséquent, les valeurs positives de $\Delta f(r)$ indiquent les régions électrophiles au sein d'une molécule topologique, alors que les valeurs négatives de $\Delta f(r)$ mettent en évidence des régions nucléophiles. Les cartes des DD pour chaque acide APC sont illustrées dans la figure 6. Les régions négatives ($\Delta f(r) < 0$) sont colorées en rouge,

alors que les régions positives ($\Delta f(r) > 0$) sont bleues. Comme prévu, les régions négatives du DD sont situées sur les atomes d'azote, indiquant que toute attaque électrophile aurait lieu sur les paires isolées d'azote. Ceci est attendu parce que la HOMO (et HOMO - 1) doivent être situés sur les paires isolées du ou des azote(s). Nous aborderons ce point ci-dessous

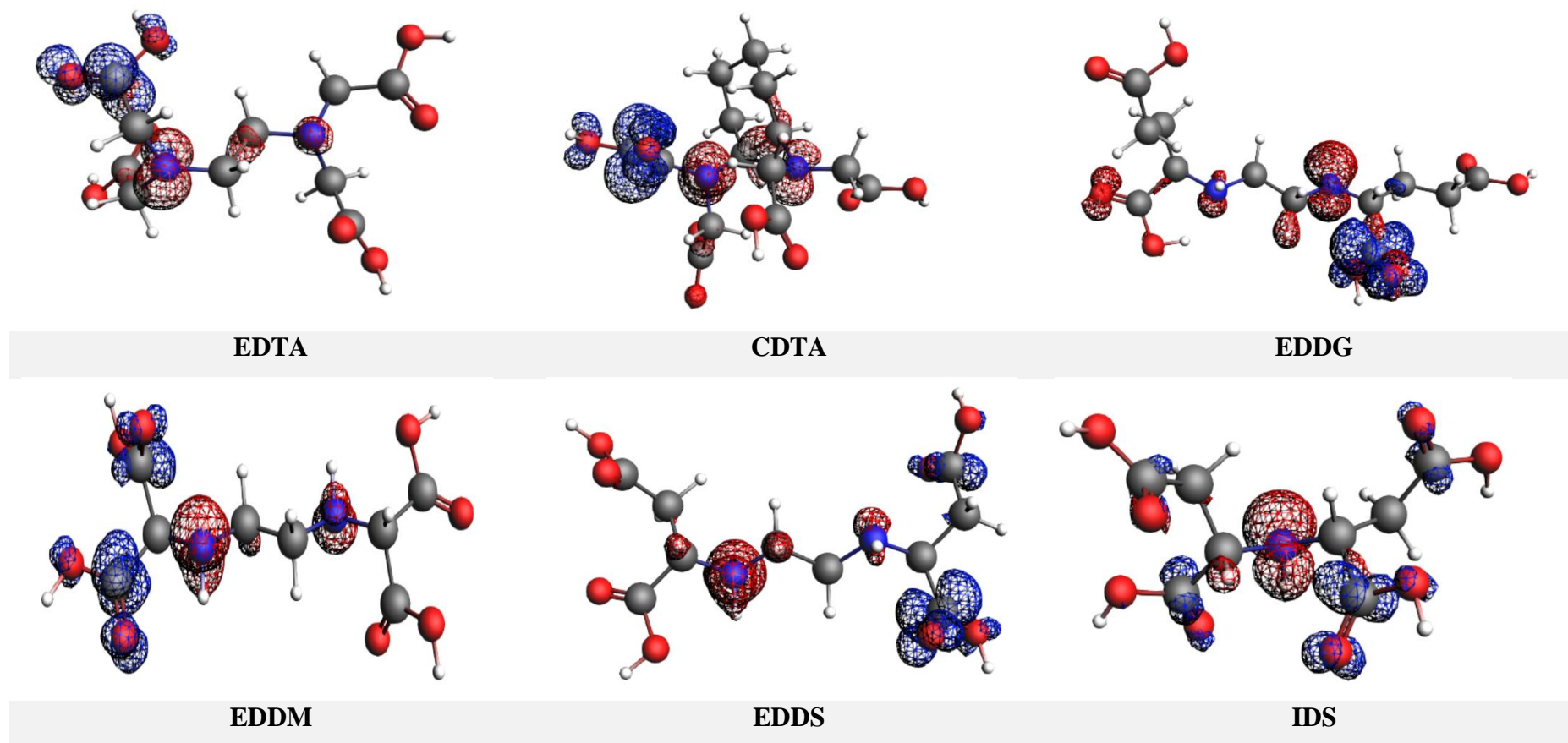


Figure 6 : Les descripteurs duals (isocontours = 0.005au)

3.6 Potentiels électrostatiques moléculaires

Les MEPs sont également utilisés pour étudier la réactivité chimique d'une molécule. Des travaux antérieurs sur l'application de la MEP aux faits chimiques [43-46] ont mis en évidence les possibilités du MEP dans l'interprétation de la réactivité. Ceci est particulièrement important pour l'identification des sites réactifs des composés nucléophiles ou attaques électrophiles.

La surface MEP montre la distribution de charge dans les différents acides. Le potentiel électrostatique augmente dans le ordre suivant : rouge < jaune < vert < bleu. Les régions négatif sont rouges et les bleues indiquent les régions positives. Le MEP global résultant des différents APC (Figure 7) montre que les régions rouges sont situées sur les atomes d'oxygène (C=O), indiquant que ces atomes d'oxygène seront les sites privilégiés pour l'attaque électrophile

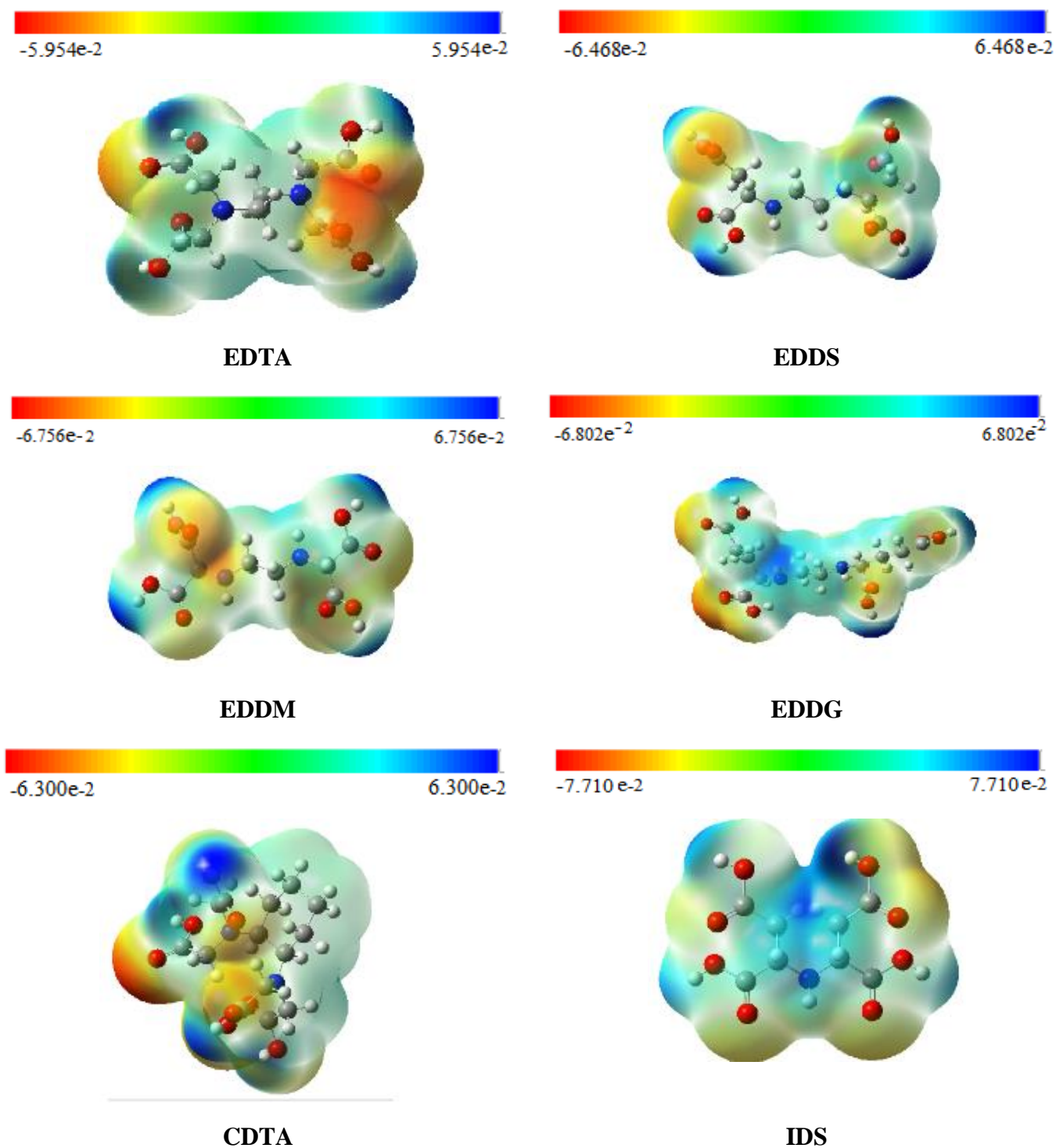


Figure 7: Les emplacements des potentiels électrostatiques sur les surfaces de densité électronique des six APC.

3.7 Les orbitales moléculaires occupées (OM occupées)

Les diagrammes OM figure 5 montrent clairement que les HOMO et HOMO-1 (pour les cinq ligands chélatants contenant deux azotes) figure 5 sont généralement les orbitales contenant les paires isolées d'azote (s), comme prévu. Parce que plusieurs conformations stables peuvent être optimisées, il est intéressant de voir, parmi ces conformations, si ces paires isolées sont identiquement occupées par les deux orbitales ou si la HOMO est plus localisé sur un azote donné, alors que la HOMO - 1 est majoritairement localisé sur l'autre azote. Le tableau 13 rapporte le cas de huit structures différentes d'EDTA pour lequel on peut observer que l'écart énergétique entre la HOMO et la HOMO - 1 n'est ni lié à la stabilité de la structure, ni à une localisation/délocalisation des azotes.

Tableau 13: L'écart énergétique calculé pour 8 structures différentes d'EDTA (eV)

Numéro de Structure	Energie total de liaison kcal/mol	"Gap" HOMO-HOMO-1	HOMO-1 π N12	HOMO-1 π N11	HOMO π N12	HOMO π N11	Valeur HOMO-1	Valeur HOMO
1	-5040.48	0.282	0	56	61	2	-5.853	-5.571
2	-5041.89	0.791	51	13	7	46	-5.896	-5.105
3	-5041.97	0.518	38	23	22	38	-5.913	-5.395
4	-5042.84	0.709	53	8	9	49	-5.967	-5.258
5	-5043.41	0.349	23	34	36	24	-5.42	-5.071
6	-5044.96	0.515	4	50	60	4	-5.911	-5.396
7	-5045.29	0.549	12	46	47	12	-5.497	-4.948
8	-5047.93	0.582	10	49	43	12	-5.472	-4.890

Étonnamment, il n'y a pas de corrélation entre la stabilité du conformère et la localisation des paires isolées sur les deux azotes. La localisation, ici mesurée par la population Mulliken des azotes dans les HOMO et HOMO - 1, est illustré sur la figure 8. Il montre clairement que la localisation est maximum pour un azote donné dans le HOMO (et par conséquent maximum pour l'autre azote dans la HOMO - 1) pour la structure la plus stable, mais aussi pour les moins stables (parmi les structures calculées). Sur le au contraire, quelques structures présentent des électrons de paires isolées assez également répartis sur les azotes parmi les HOMO et HOMO - 1. Cette grande variation de la densité électronique parmi les différents conformateurs laisse présager une facilité transformation vers des conformations plus ou moins réactives.

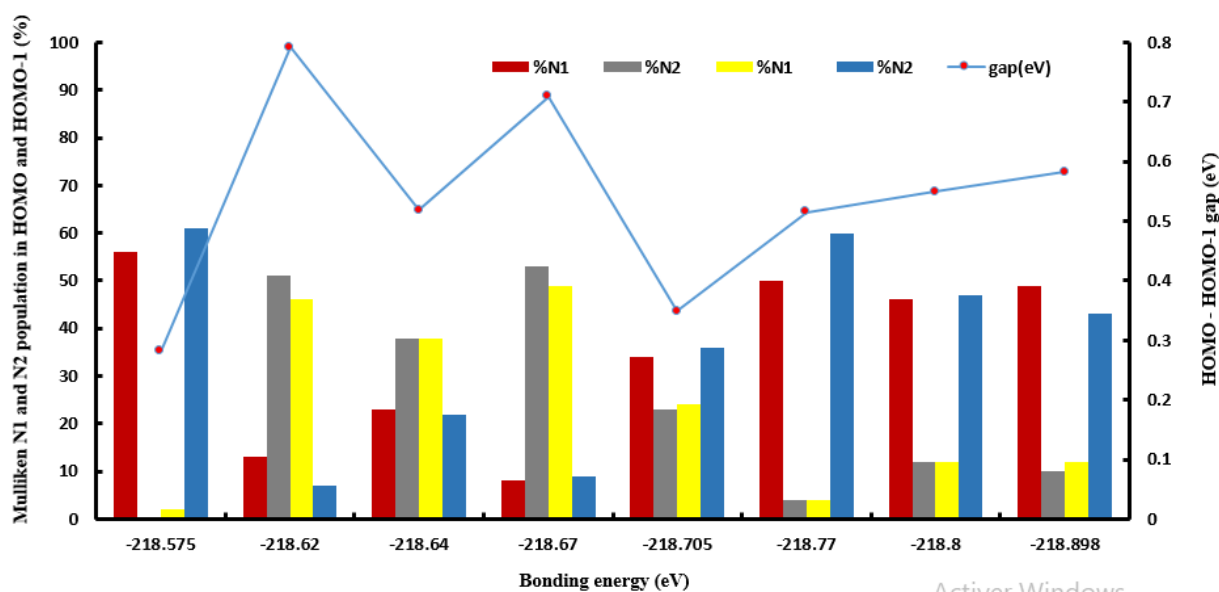


Figure 8 : L'écart énergétique (gap) HOMO– (HOMO – 1) de la liaison entre les structures EDTA (kcal/mol). Les populations N est celles de l'HOMO (à gauche) et HOMO – 1 (droite) pour N1 et N2.

La réactivité n'est probablement pas liée aux propriétés électroniques de la conformation la plus stable du ligand, mais à une conformation présentant une densité plus localisée sur un azote dans la HOMO, conduisant à un processus de départ de complexation. Cela entraînera une déformation géométrique relocalisant la densité du second azote sur le fragment de ligand dans la formation complexe. Une analyse complète du processus de complexation sort du cadre du présent travail.

Dans la DFT de la réactivité chimique [9,47] les termes de transfert de charge sont liés à l'énergie d'interaction dans le cadre d'une contribution covalente.

Orozco-Valencia et al [30,31] ont fourni des expressions pour le transfert de charge ΔN et de différence énergie ΔE (voir page 56).

Lorsque le ΔN_x augmente, l'interaction entre le ligand et le métal est plus fort [48]. Selon les expressions 88 et 89(chapitre2), on peut déterminer la rétro-donation et le don entre les métaux et les acides APC, respectivement. Pour appliquer ces relations à nos systèmes, nous devons d'abord calculer le premier potentiel d'ionisation I et l'affinité électronique A, définie dans le chapitre 2 l'équation (61), des acides APC, ici

considérée comme espèce X et le métal identifié comme espèce Y. Le potentiel chimique moyen et la dureté η des deux espèces sont rassemblés dans le tableau 14.

Tableau 14 : potentiel d'ionisation, affinité électronique, potentiel chimique, et dureté en eV, pour un ensemble de ligands APC, et des atomes Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Zn

	I_Y	A_Y	μ_Y	η_Y
Mn	4.837	3.016	-3.926	1.821
Fe	5.409	3.825	-4.617	1.584
Co	5.886	3.195	-4.540	2.691
Ni	4.884	3.242	-4.051	1.641
Cu	5.175	0.465	-2.820	4.709
Zn	6.205	0.653	-3.430	5.552
	I_X	A_X	μ_X	η_X
CDTA	5.641	0.993	-3.815	4.662
EDTA	6.040	0.572	-3.306	5.468
EDDS	6.772	0.859	-3.310	5.913
EDDM	6.773	0.927	-3.850	5.846
EDDG	7.061	0.953	-4.007	6.108
IDS	7.126	0.979	-4.059	6.133

3.7.1 Les comparaisons entre différents ligands et le même métal

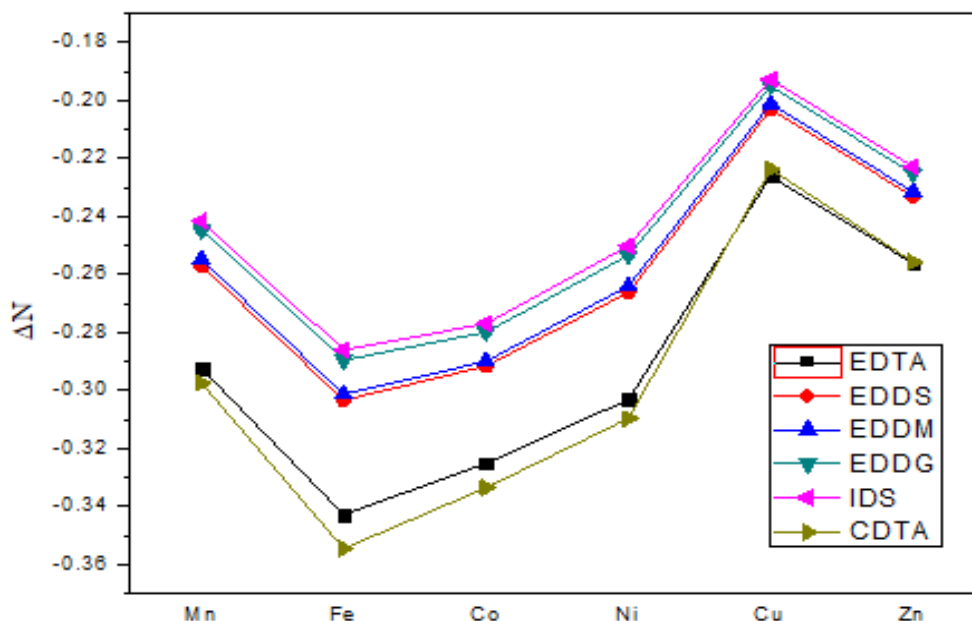


Figure 9: La variation du transfert de charge selon les métaux

D'après les résultats dessinés dans la figure 9, nous pouvons voir que le ΔN pour le même métal suit l'ordre décroissant : $IDS < EDDG < EDDM < EDDS < EDTA < CDTA$. C'est le même ordre que celui que nous avons obtenu pour la valeur propre HOMO et l'indice d'électrophilie.

3.7.2 Les comparaisons entre différents métaux et le même ligand

Selon des figures, 10, 11, 12,13, 14 et 15, nous comparons les différents métaux avec chaque ligand, le ΔN suit l'ordre décroissant suivant : $Cu^{+2} > Zn^{+2} > Mn^{+2} > Ni^{+2} > Co^{+2} > Fe^{+2}$ pour tous les ligands.

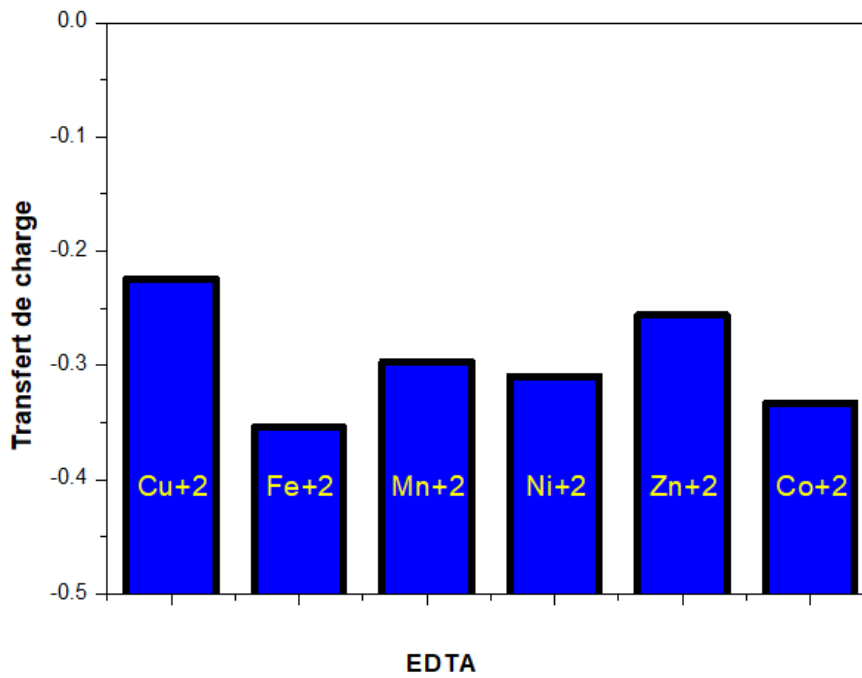


Figure 10: La Comparaison entre l'EDTA et quelques métaux à partir ΔN

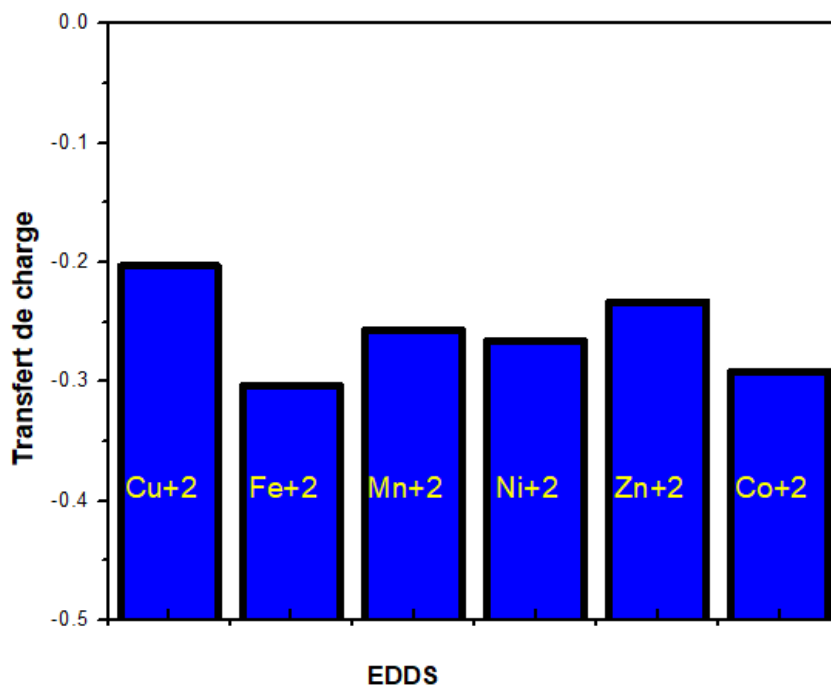


Figure 11: La Comparaison entre l'EDDS et quelques métaux à partir ΔN

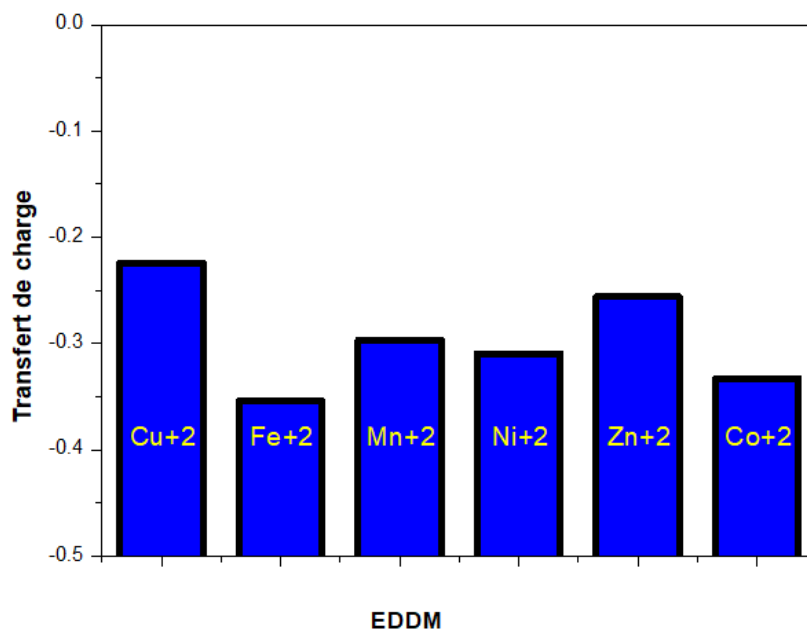


Figure 12: La Comparaison entre l'EDDM et quelques métaux à partir ΔN

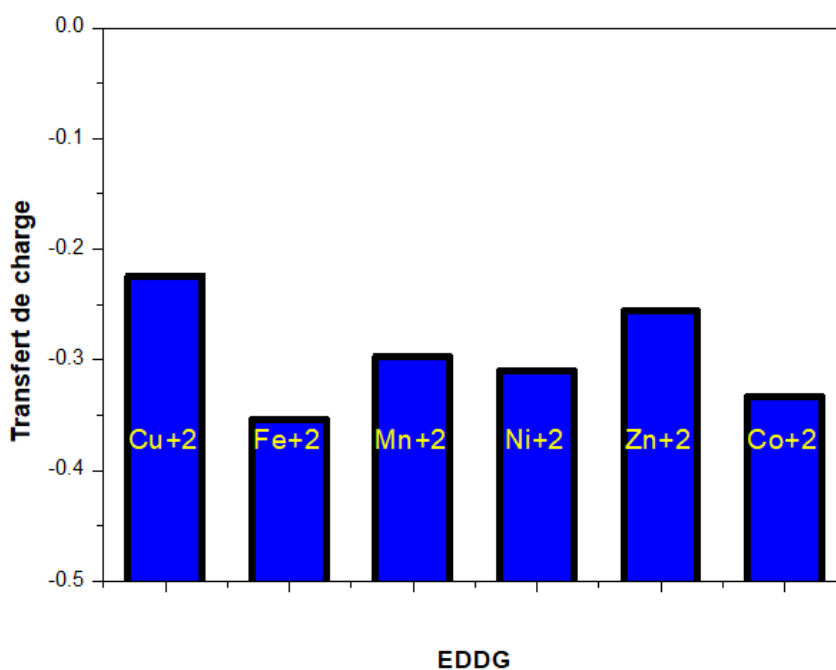


Figure 13: La Comparaison entre l'EDDG et quelques métaux à partir ΔN

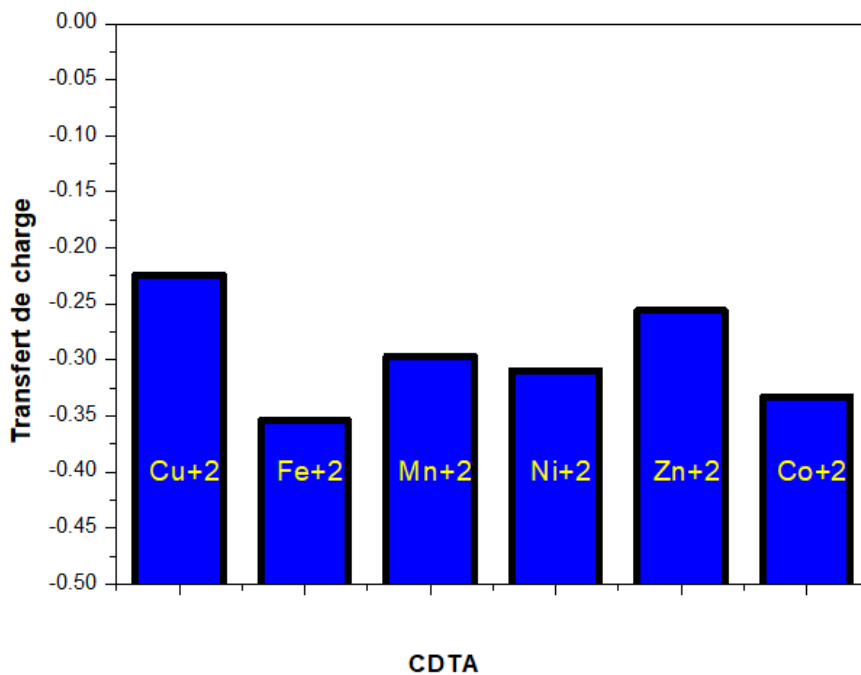


Figure 14: La Comparaison entre CDTA et quelques métaux à partir ΔN

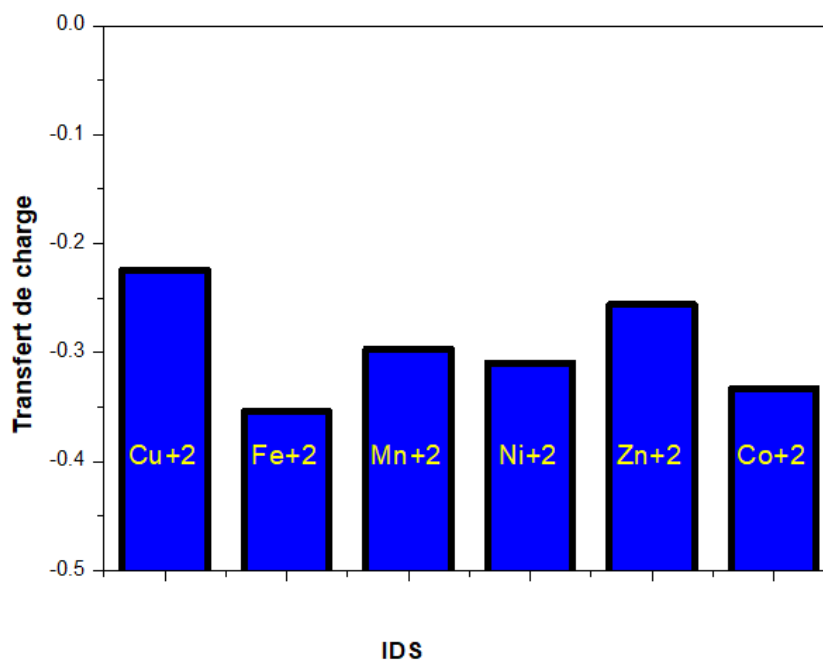


Figure 15: La Comparaison entre IDS et quelques métaux à partir ΔN

Nous avons regroupé les valeurs calculées de ΔN_X , ΔN_X^{ele} et ΔN_X^{nuc} dans le tableau 15. Ces valeurs obtenues à partir des équations 87,88 et 89 (chapitre 2), respectivement. Nous avons également rapporté les valeurs expérimentales de constantes de stabilité log K correspondant au complexe métal (APC).

Un signe négatif de ΔN_X^{nuc} indique que la charge est transféré du ligand au métal, tandis qu'une valeur positive de ΔN_X^{ele} indique le contraire, la charge est transféré du métal au ligand. Leurs valeurs absolues indiquent la quantité de charge transférés par les deux canaux.

Par conséquent, les ligands les plus forts attracteurs d'électrons correspondent à ceux avec un ΔN_X^{ele} plus grand, et les groupes électro donneurs plus forts correspondent à ceux avec une valeur de ΔN_X^{nuc} plus grande.

Tableau 15 : Charge nette (Eq.2), la charge électrophilique (Eq.3), charge nucléophile (Eq.4), valeurs expérimentale du log K ⁴⁹

	Metal	ΔN_X^{ele}	ΔN_X^{nuc}	ΔN_X	log K
EDTA	Mn	0.2074	-0.2925	-0.0851	13.9
	Fe	0.1570	-0.3429	-0.1859	14.3
	Co	0.1747	-0.3252	-0.1505	16.31
	Ni	0.1967	-0.3032	-0.1055	18.62
	Cu	0.2738	-0.2261	0.0477	18.8
	Zn	0.2450	-0.2563	-0.0113	16.5
EDDS	Mn	0.2428	-0.2571	-0.0143	9.0
	Fe	0.1965	-0.3034	-0.1069	8.6
	Co	0.2082	-0.2917	-0.0835	14.02
	Ni	0.2336	-0.2663	-0.0327	16.7
	Cu	0.2968	-0.2031	0.0937	18.7
	Zn	0.2668	-0.2331	0.0337	13.61
EDDM	Mn	0.2450	-0.2549	-0.0099	8.45
	Fe	0.1983	-0.3014	-0.1031	/
	Co	0.2099	-0.2900	-0.0801	12.20
	Ni	0.2358	-0.2641	-0.0283	14.5
	Cu	0.2987	-0.2012	0.0975	15.9
	Zn	0.2684	-0.2315	0.0369	11.1
EDDG	Mn	0.2550	-0.2449	0.0101	6.74
	Fe	0.2103	-0.2896	-0.0793	/
	Co	0.2200	-0.2799	-0.0599	10.62

*Chapitre 3 : Descripteurs de Réactivité et Transfert de charge dans les Complexes
APC-Métaux de transition*

	Metal	ΔN_X^{ele}	ΔN_X^{nuc}	ΔN_X	log K
	Ni	0.2464	-0.2535	-0.0071	13.04
	Cu	0.3048	-0.1951	0.1097	15.5
	Zn	0.2747	-0.2252	0.0495	10.25
IDS	Mn	0.2583	-0.2416	0.0167	7.3
	Fe	0.2497	-0.2861	-0.0364	8.2
	Co	0.2227	-0.2770	-0.0543	10.5
	Ni	0.2497	-0.2502	-0.0005	12.2
	Cu	0.3071	-0.1928	0.1143	12.9
	Zn	0.2769	-0.2230	0.0539	10.2
CDTA	Mn	0.2024	-0.2975	-0.0951	17.5
	Fe	0.1453	-0.3546	-0.2093	18.9
	Co	0.1661	-0.3336	-0.1675	19.7
	Ni	0.1902	-0.3097	-0.1195	20.2
	Cu	0.2761	-0.2238	0.0523	22
	Zn	0.2440	-0.2558	-0.0118	19.3

La figure 16 montre la corrélation globale entre ΔN_X^{nuc} , ΔN_X^{ele} et les valeurs de log K des complexes métalliques, en utilisant les équations 86-88 (chapitre2), on peut montrer ca :

$$\Delta N_X^{ele} = \frac{1}{2} \Delta N_X + \frac{1}{4} \quad (1)$$

Et

$$\Delta N_X^{nuc} = \frac{1}{2} \Delta N_X - \frac{1}{4} \quad (2)$$

Cette approche fournit un outil pour mesurer la capacité des donneur d'électrons ou la nucléophilie, dans ce cas, les ligands APC avec ΔN_X^{nuc} et la capacité accepteur d'électrons ou électrophilie avec ΔN_X^{ele} , de Mn, Co et Ni.

Du aux résultats calculés dans le tableau 15, une bonne corrélation linéaire est trouvée en traçant les constantes d'équilibre de complexation avec la quantité d'électrons transférés à travers le canal nucléophile (voir Figure 16). La même corrélation est trouvée pour les quantités d'électrons transférés, telles que définies dans les équations 87(chapitre 2) et 1 [30].

Il est important de noter que les propriétés d'accepteur-donneur d'électrons mesurées avec ΔN_X^{nuc} et ΔN_X^{ele} dépend clairement de la nature chimique des APC.

Les ligands APC ont des atomes donneurs d'électrons, tels que les quatre atomes O et deux atomes N, qui ont la plus grande capacité d'électrodonation, de sorte qu'ils donnent plus de charge à Mn, Co et Ni.

Ces ligands peuvent être classés selon les valeurs absolue de ΔN_X^{nuc} en les triant dans l'ordre décroissant de leur nucléophilie, on obtient :

CDTA > EDTA > EDDS > EDDM > EDDG > IDS, (et la tendance inverse pour les valeurs de ΔN_X^{ele}). C'est l'ordre déjà trouvé dans le tableau 5.

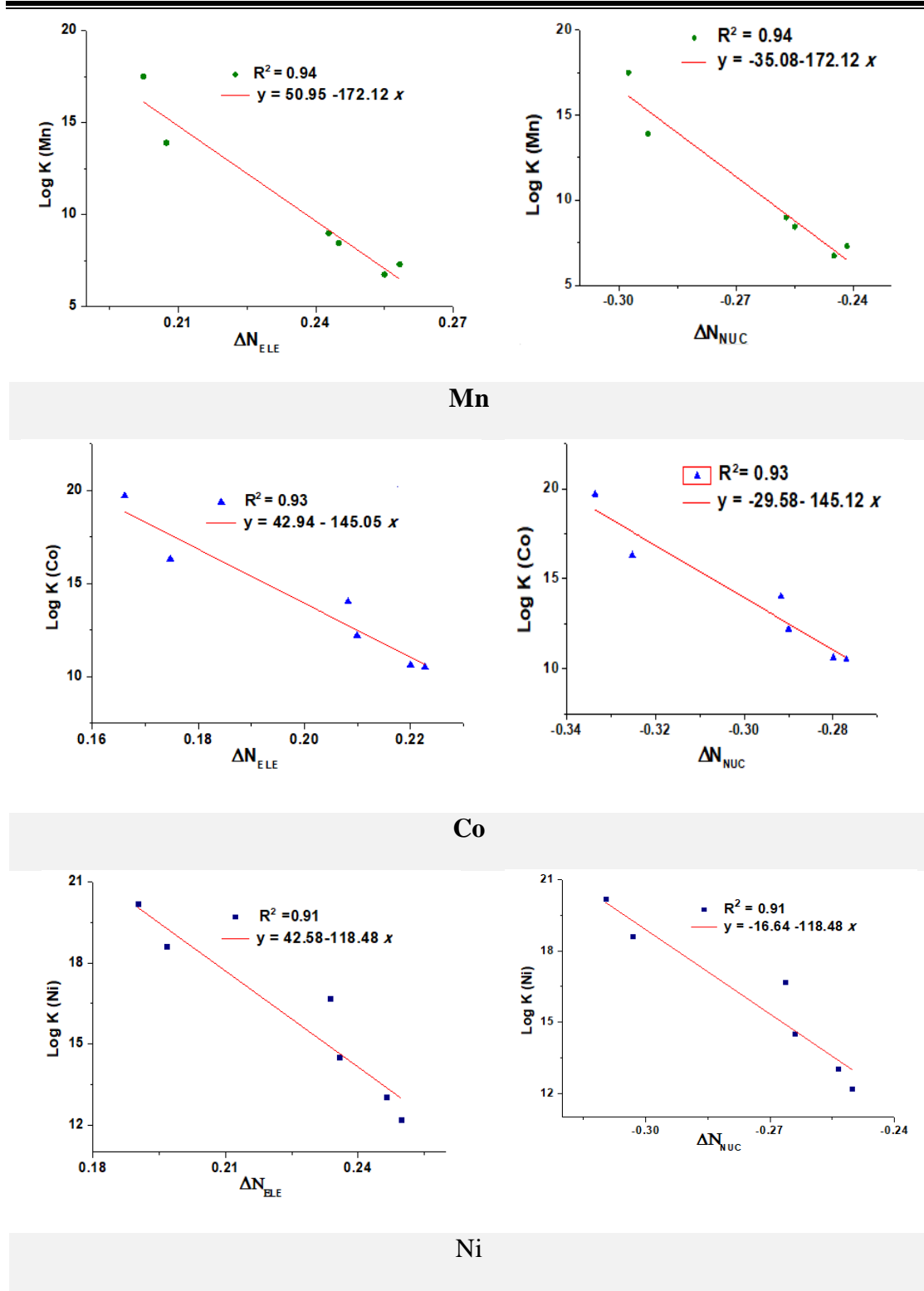


Figure 16 : Log K (constante d'équilibre de la réaction de complexation) entre les APC et les métaux Mn, Co et Ni avec la quantité de transfert d'électrons par le canal nucléophile en utilisant les valeurs rapportées dans le tableau 14

3.8 L'analyse NBO du complexe de Nickel

Pour souligner le don et le rétro-donation des métal–ligand, l'analyse NBO est appliquée aux complexes de Nickel.

L'analyse des perturbations du second ordre de la matrice de Fock entre les APC et les métaux de transition est rapportée dans Tableaux S2–S7 dans les informations complémentaires. Les résultats NBO montrent que, dans ces complexes, il y a une interaction entre σ (N–C), σ (C–O), LP (N) et LP (O) du ligand avec la paire libre de nickel LP (Ni) et une interaction faible avec Ry* (Ni). Cependant, une faible rétrodonation du Ni des paires isolées d'atomes au ligand sont notées à l'exception dans le cas du complexe acide éthylènediamine-N, N'-disuccinique (EDDS), où une plus grande rétrodonation est observée entre LP* (Ni) et Ry* (C), σ^* (C–O) (voir le tableau S6 dans les Informations). La stabilisation des complexes APC est attribuée au transfert de charge intramoléculaire, facilité par les liaisons N–C et C–O, ainsi que par les doublets libres des atomes d'azote et d'oxygène dans les ligands interagissant avec les doublets libres de l'atome de nickel.

3.9 Conclusion

Les résultats obtenus dans ce travail mettent en lumière la conduite forces dans les réactions de complexation des métaux de transition par APC. Les approches MEP et DD permettent d'identifier clairement les atomes impliqués dans les réactions de complexation. Les valeurs de ΔN_X^{nuc} et ΔN_X^{ele} dérivé de l'application des schémas de partitionnement fournissent des informations sur l'électrophilie et la nucléophilie des espèces chimiques. De façon intéressante, nous avons trouvé de bonnes corrélations entre ces quantités et les constantes d'équilibre de complexation pour ces métaux.

Enfin, la donation σ et la rétro-donation π , qui sont clairement encadré en langage orbital, peut être réinterprété en termes de processus de transfert de charge encadrés dans l'approche de la DFT pour la réactivité chimique et exprimée en termes de concepts chimiques importants tels que le potentiel chimique (électronégativité) et la dureté des espèces en interaction. Les résultats de NBO montrent que la stabilisation des complexes APC est en raison du transfert de charge intramoléculaire résultant des liaisons sigma N–C et C–O et les paires isolées des liaisons d'atomes azote et oxygène du ligand à la paire isolée d'atomes de nickel. Cependant, une faible rétrodonation des

paires isolées d'atomes de Ni vers le ligand est noté, le cas du complexe EDDS excepté, où une rétrodonation plus importante est observée entre LP* (Ni) et Ry* (C), σ^* (C-O).

Références

- [1] Parr, R. G.; Donnelly, R. A.; Levy, M.; Palke, W. E. Electronegativity: The Density Functional Viewpoint. *J. Chem. Phys.* **1978**, 68, 3801–3807.
- [2] Parr, R. G.; Pearson, R. G. Absolute Hardness: Companion Parameter to Absolute Electronegativity. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7512–7516.
- [3] Parr, R. G.; Yang, W. Density Functional Approach to the Frontier-Electron Theory of Chemical Reactivity. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4049–4050.
- [4] Morell, C.; Grand, A.; Toro-Labbé, A. New Dual Descriptor for Chemical Reactivity. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 205–212.
- [5] Morell, C.; Grand, A.; Toro-Labbé, A. Theoretical support for using the $\Delta f(r)$ descriptor. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 425, 342–346.
- [6] Liu, S. Conceptual Density Functional Theory and Some Recent Developments. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2009**, 25, 590–600
- [7] Chattaraj, P. K.; Sarkar, U.; Roy, D. R. Electrophilicity Index. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 2065–2091.
- [8] Gázquez, J. L. Perspectives on the Density Functional Theory of Chemical Reactivity. *J. Mex. Chem. Soc.* **2008**, 52, 3–10.
- [9] Geerlings, P.; De Proft, F.; Langenaeker, W. Conceptual Density Functional Theory. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1793–1874.
- [10] Chermette, H. Chemical Reactivity Indexes in Density Functional Theory. *J. Comput. Chem.* **1999**, 20, 129–154.
- [11] Johnson, P. A.; Bartolotti, L. J. P.; Ayers, W.; Fievez, T.; Geerlings, P. *Modern Charge Density Analysis*; Gatti, C., Macchi, P., Eds.; Springer: New York, **2012**.
- [12] Pearson, R. G. Absolute Electronegativity and Hardness: Applications to Organic Chemistry. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 1423–1430.
- [13] Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases—the Evolution of a Chemical Concept. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 100, 403–425.
- [14] Parr, R. G.; Szentpály, L. V.; Liu, S. Electrophilicity Index. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, **1922**–1924.
- [15] Ayers, P. W.; Levy, M. Perspective on “Density Functional Approach to the Frontier-Electron Theory of Chemical Reactivity.”. *Theor. Chem. Acc.* **2000**, 103, 353–360.

- [16] Parr, R. G.; Yang, W. Density Functional Approach to the Frontier-Electron Theory of Chemical Reactivity. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4049–4050.
- [17] Ayers, P. W.; Parr, R. G. Variational Principles for Describing Chemical Reactions. Reactivity Indices Based on the External Potential. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, **2007**–2017.
- [18] Ayers, P. W.; Anderson, J. S. M.; Bartolotti, L. J. Perturbative Perspectives on the Chemical Reaction Prediction Problem. *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, 101, 520–534.
- [19] Chattaraj, P. K. *Chemical Reactivity Theory: A Density Functional View*; CRC Press, Taylor and Francis: Group, **2009**.
- [20] Roos, G.; Geerlings, P.; Messens, J. Enzymatic Catalysis: The Emerging Role of Conceptual Density Functional Theory. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 13465–13475.
- [21] Orozco-Valencia, Á. U.; Vela, A. The Electrodonating and Electroaccepting Powers in Atoms. *J. Mex. Chem. Soc.* **2012**, 56, 294–301.
- [22] Geerlings, P.; Chamorro, E.; Chattaraj, P. K.; De Proft, F.; Gázquez, J. L.; Liu, S.; Morell, C.; Toro-Labbé, A.; Vela, A.; Ayers, P. Conceptual Density Functional Theory: Status, Prospects, Issues. *Theor. Chem. Acc.* **2020**, 139, 1–18.
- [23] Chattaraj, P. K.; Roy, D. R. Update 1 of: Electrophilicity Index. *Chem. Rev.* **2007**, 107, PR46–PR74.
- [24] Chattaraj, P. K.; Sarkar, U.; Roy, D. R. Electrophilicity Index. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 2065–2091.
- [25] Parr, R. G.; Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University: New York, **1994**.
- [26] Pearson, R. G. Absolute Electronegativity and Hardness: Application to Inorganic Chemistry. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 734–740.
- [27] Orozco-Valencia, A. U.; Gázquez, J. L.; Vela, A. Global and Local Partitioning of the Charge Transferred in the Parr-Pearson Model. *J. Phys. Chem. A* **2017**, 121, 4019–4029.
- [28] Orozco-Valencia, U.; Gázquez, J. L.; Vela, A. Donation and Back-Donation Analyzed through a Charge Transfer Model Based on Density Functional Theory. *J. Mol. Model.* **2017**, 23, 207.
- [29] Domingo, L. R.; Chamorro, E.; Pérez, P. Understanding the Reactivity of Captodative Ethylenes in Polar Cycloaddition Reactions. A Theoretical Study. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 4615–4624.

- [30] Özcan, M.; Dehri, İ.; Erbil, M. Organic Sulphur-Containing Compounds as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Acidic Media: Correlation between Inhibition Efficiency and Chemical Structure. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, 236, 155–164.
- [31] V. Pilepicć, S. Urišč, Nucleophilic reactivity of the nitroso group. Fukui function DFT calculations for nitrosobenzene and 2-methyl-2-nitrosopropane, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 538 (2001) 41-49 (and reference within).
- [32] H. Chermette, Chemical reactivity indexes in density function theory, *J. Comput. Chem.* 20 (1999) 129-154.
- [33] R.K. Roy, F. De Proft, P. Geerlings, Site of protonation in aniline and substituted anilines in the gaz phase: a study via the local hard and soft acids and bases concept, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 7035-7040.
- [34] W. Langenaeker, F.De Proft, P. Geerling, Electron correlation effects on Fkui functions, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 362 (1996) 175-179.
- [35] W. Langenaeker, M. De Decker, P. Geerlings, Quantum-chemical study of the Fukui function as a reactivity index: probing the acidity of bridging hydroxyls in zeolite-type model systems, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 207 (1990) 115-130.
- [36] J.L. Gazque, A. Galvan, Vela, Chemical reactivity in density functional theory: the N-differntiability problem, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 210 (1990) 29-38
- [37] R.G.Pearson, Hard and soft acids and bases, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3533-3543.
- [38] Y. Li, J.N.S. Evans, The Fukui function: a key concept linking frontier molecular orbital theory and the hard-soft-acid-base principle, *Am. Chem. Soc.* 117(1995) 7756-7759.
- [39] A.K. Chandra, A. Michalak, M.T. N. Nguyen, R.F. Nalewajski, Regional maching of atomic softnesses in chemical reaction: a two-reactant charge sensitivity study, *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 10182-10188.
- [40] J.L. GaÂzquez, F. MeÂndez, The hard and soft acids and bases principle: an atoms in molecules viewpoint, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 4591-4593.
- [41] S. Krishnamurti, R.K. Roy, R. Vetrivel, S. Iwata, S. Pal, The local hard –soft acid-base principe: a critical study, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 7253-7257.

- [42] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Local softness and chemical reactivity in the molecules CO, SCN⁻ and H₂CO, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **163** (1988) 305-313.
- [43] Scrocco, E.; Tomasi, J. *The Electrostatic Molecular Potential as a Tool for the Interpretation of Molecular Properties. New Concepts II. Topics in Current Chemistry Fortschritte der Chemischen Forschung*; Springer: Berlin/Heidelberg, **1973**.
- [44] Sjöberg, P.; Politzer, P. Use of the Electrostatic Potential at the Molecular Surface to Interpret and Predict Nucleophilic Processes. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3959–3961.
- [45] Murray, J. S.; Politzer, P. *The Electrostatic Potential: An Overview*. Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci. **2011**, *1*, 153–163.
- [46] Gadre, S. R.; Suresh, C. H.; Mohan, N. Electrostatic Potential Topology for Probing Molecular Structure, Bonding and Reactivity. *Molecules* **2021**, *26*, 3289.
- [47] Berkowitz, M. Density Functional Approach to Frontier Controlled Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4823–4825.
- [48] McLean, A. D.; Chandler, G. S. Contracted Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. I. Second Row Atoms, Z=11-18. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639–5648
- [49] Martell, A. E.; Smith, R.; Motekaitis, R. J. *NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes*; NIST: Gaithersburg, **2004**.

**CHAPITRE 4: ÉTUDE DE L'INTERACTION ENTRE
LES CATIONS METALLIQUES Mn, Co, Ni, Zn, ET
Cu ET LES LIGANDS EDTA, EDDS : ANALYSE
ÉLECTRONIQUE, GÉOMETRIQUE ET
ÉNERGETIQUE**

4.1 Introduction

En chimie de coordination, l'étude des interactions entre les acides polyaminocarboxyliques et les ions métalliques revêt une importance cruciale. Les acides polyaminocarboxyliques, tels que l'EDTA (acide éthylènediaminetétraacétique) et l'EDDS (acide éthylènediaminesuccinique), sont des molécules polyfonctionnelles qui possèdent la capacité remarquable de former des complexes stables avec divers ions métalliques. Cette propriété les rend essentiels dans de nombreuses branches de chimie, chimie analytique, chimie de coordination en passant par la médecine.

L'interaction entre les acides polyaminocarboxyliques et les ions métalliques est complexe et dépend de plusieurs facteurs, tels que la nature de l'ion métallique, la structure de la molécule d'acide et les conditions environnementales. Pour comprendre en profondeur ces interactions, les chimistes ont recours à des approches théoriques avancées, notamment la Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM).

4.2 L'influence de la configuration électronique des métaux de transition (Mn, Co, Ni, Zn, et Cu) sur la structure des complexes métal-(EDTA, EDDS)

L'influence de la configuration électronique des métaux de transition (Mn, Co, Ni, Zn et Cu) sur la structure des complexes métal-(EDTA, EDDS) est un aspect fondamental dans l'étude de la chimie de coordination. La configuration électronique des métaux de transition joue un rôle clé dans la détermination de la géométrie, de la stabilité et des propriétés des complexes formés avec les acides aminopolycarboxyliques comme l'EDTA et l'EDDS. Voici comment la configuration électronique de chaque métal peut influencer la structure des complexes :

➤ Manganèse (Mn) :

Mn possède une configuration électronique $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$.

Il peut former des complexes avec une grande variété de géométries, y compris des complexes octaédriques et tétraédriques, en fonction des ligands et des conditions réactionnelles.

L'interaction entre Mn et les acides aminopolycarboxyliques dépendra de la disponibilité des orbitales d pour former des liaisons.

➤ Cobalt (Co) :

Le cobalt a une configuration électronique $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$.

Il peut former des complexes de coordination avec une large gamme de géométries, y compris des complexes tétraédriques, octaédriques.

La configuration électronique de Co influe sur le nombre de sites disponibles pour la liaison avec les ligands, ce qui déterminera la géométrie du complexe.

➤ Nickel (Ni) :

Le nickel a une configuration électronique $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$.

Il forme généralement des complexes avec une géométrie octaédrique en raison de sa configuration électronique. Cependant, d'autres géométries sont également possibles en fonction des ligands et des conditions.

➤ Zinc (Zn) :

Le zinc possède une configuration électronique $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$.

En raison de sa configuration électronique complète en 3d, le zinc forme généralement des complexes de coordination avec une géométrie tétraédrique, bien que d'autres géométries soient possibles dans certains cas.

➤ Cuivre (Cu) :

Le cuivre a une configuration électronique $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$.

Il forme généralement des complexes avec des géométries variées, notamment tétraédriques, octaédriques et carrées plane, en fonction des ligands et des conditions réactionnelles.

La configuration électronique de chaque métal de transition affecte la disponibilité des orbitales pour la formation de liaisons chimiques et influence donc la géométrie préférentielle des complexes métal-(EDTA, EDDS). De plus, la configuration électronique a un impact sur la stabilité des complexes, la distribution de la densité électronique et d'autres propriétés chimiques des systèmes de coordination. En comprenant ces relations, nous pouvons prédire comment la structure des complexes variera en fonction du métal de transition utilisé.

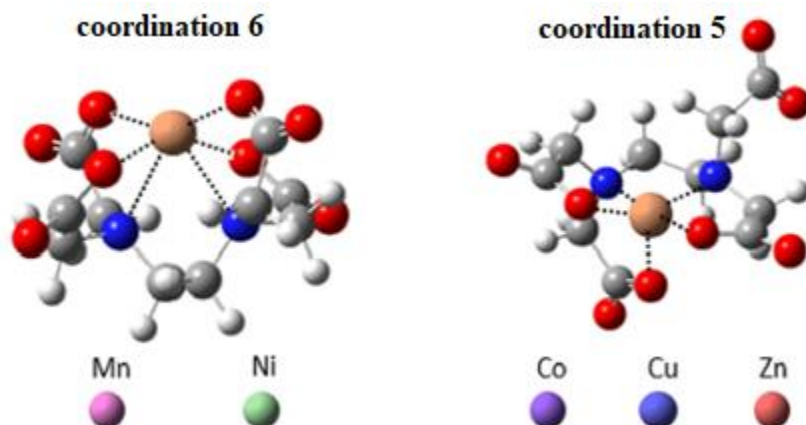
L'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), et l'acide éthylènediamine disuccinique (EDDS) sont des chélateurs couramment utilisés pour les cations métalliques en raison de ses deux atomes d'azote (N) et de ses quatre groupes carboxyle ($-\text{COO}$). Ils possèdent une forte affinité pour les cations métalliques.

La flexibilité moléculaire de l'EDTA lui permet de s'adapter à la nature chimique des ions métalliques qu'elle lie, ce qui lui permet d'accueillir presque tous les cations métalliques. Par conséquent, on peut s'attendre à ce que la géométrie de la zone de liaison autour d'un ion donné dépende de la taille de l'ion [1], mais également par la structure électronique de l'ion métallique lui-même.

Les ions de transition influencent leur environnement grâce à l'occupation de leurs orbitales d. Dans de nombreux complexes de métaux de transition, la structure électronique de l'ion métallique prédomine dans la configuration du ligand qui entoure l'ion métallique.

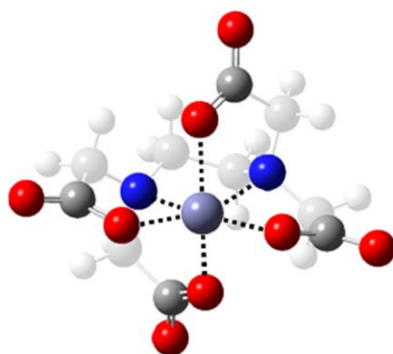
Dans des recherches novatrices, Wang et son équipe [2,3] ont établi, en se basant sur des spectres photoélectroniques et des calculs DFT, que tous complexes formés par des métaux de la première ligne du tableau périodique avec l'EDTA présentent une structure hexadentée. Cependant, ils ont également associé des arrangements pentacoordonnés aux complexes Cu(II)-EDTA, tout en reconnaissant que le nombre de coordination de l'ion métallique lié pouvait théoriquement varier de quatre à six.

Pour $M = \text{Co}$, Cu et Zn , Wang et son équipe [3] ont suggéré que les complexes de ces ions métalliques pourraient être pentacoordonnés, voire tétracoordonnés, plutôt qu'hexacoordonnés.



Dans le cadre de notre travail, nous utilisons des calculs DFT pour caractériser les interactions entre les ions métalliques de transition divalents, à savoir M^{2+} ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ et Zn), et le chélateur dans leurs complexes.

Pour une interprétation plus claire des données et afin d'évaluer comment les différents groupes fonctionnels contribuent aux géométries et aux propriétés de la structure électronique des complexes $[\text{M(II)}-\text{EDTA}]^{2-}$, $[\text{M(II)}-\text{EDDS}]^{2-}$, nous avons proposé une géométries pour ces complexes, dont la complexation se fait par deux atomes d'azote et les quatre oxygènes des groupes carboxyliques, hexa coordination à haut spin (voir Figure 17).



Hexa HS $[\text{M(II)}-\text{Ligand}]^{2-}$
($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$)

Figure 17: Structure des complexes avec les ions métalliques divalents

4.2.1 Etude structurale des complexes :

Les géométries ont été optimisées par la fonctionnelle B3LYP avec la base 6-31G (d) en utilisant le programme Gaussian, Pour les métaux de transition, nous avons utilisés l'ensemble de base LanL2DZ. L'optimisation a été effectuée à l'état gazeux et

modèle de solvation CPCM. L'ensemble des longueurs des liaisons et angles formant ces complexes sont rassemblés dans le tableau 16.

Tableau 16: paramètres structuraux des complexes du conformère A : [M-EDTA]²⁻, conformère B : [M-EDDS]²⁻, avec (M= Mn, Co, Ni, Cu, Zn) longueurs de liaisons (Å) angles (°) état gaz et solvato CPCM (eau)

Complexe	Distance moyenne entre O-M		Distance moyenne entre N-M		Angle moyenne entre N-M-O	
	Conformère A	Conformère B	Conformère A	Conformère B	Conformère A	Conformère B
Mn-Ligand	2.072/2.060	1.962/1.969	2.387/2.310	1.941/1.913	97.7/101.01	110.4/111.05
Co- Ligand	2.106/2.097	2.136/2.110	2.269/2.222	1.870/1.852	99.8/103.1	109.7/110.6
Ni- Ligand	2.097/2.076	2.082/2.068	2.172/2.135	1.924/1.946	102.7/102.2	110.6/110.7
Cu- Ligand	2.013/2.022	2.015/2.061	2.157/2.178	2.452/2.211	103.9/103.1	100.6/106.7
Zn- Ligand	2.121/2.123	2.134/2.114	2.328/2.332	2.228/2.224	98.7/99.3	103.1/104.7

Dans notre étude des complexes métalliques avec les ligands EDTA (conformère A) et EDDS (conformère B), des tendances intéressantes émergent dans les longueurs de liaisons entre les atomes d'oxygène et d'azote et les métaux, à la fois dans les états gazeux et solvatés. L'analyse révèle que dans le conformère A, la distance O-M est la plus courte pour le cuivre, ce qui suggère une interaction plus forte entre le cuivre et l'oxygène par rapport aux autres métaux. Cette forte interaction pourrait indiquer une plus grande stabilité du complexe Cu-EDTA, ce qui est important pour des applications où la robustesse du complexe est essentielle.

Concernant les distances N-M, les variations entre les états gazeux et CPCM pourraient refléter l'effet significatif du solvant sur la structure du complexe. Ces différences indiquent que le solvant peut jouer un rôle clé dans la modélisation de la géométrie du complexe et, par conséquent, dans ses propriétés et réactivité.

Pour le conformère B, les tendances diffèrent légèrement du conformère A, ce qui souligne les propriétés uniques des ligands EDDS comparées à l'EDTA. Ces différences pourraient être dues à la flexibilité moindre ou à la taille différente du ligand EDDS, ce qui pourrait influencer la façon dont le métal est chélaté et donc affecter la stabilité du complexe.

L'observation que pour certains métaux, les liaisons O-M et N-M sont plus longues ou plus courtes dans le conformère A par rapport au B suggère une variabilité dans la façon dont les métaux interagissent avec les ligands. Cette variabilité pourrait avoir des implications pour la conception de complexes métalliques avec des propriétés spécifiques, comme la catalyse ou la détection.

La comparaison entre les conformères A et B souligne également des différences notables. Ces variations pourraient être dues aux propriétés distinctes des ligands EDTA et EDDS, telles que la flexibilité et la taille, influençant la façon dont le métal est chélaté. De telles différences soulignent l'importance de l'effet du solvant, qui peut remodeler la géométrie du complexe, impactant ainsi ses propriétés et sa réactivité.

Par ailleurs, l'effet Jahn-Teller pourrait expliquer ces variations observées, particulièrement pour des métaux comme le cuivre. Ce phénomène, entraînant une distorsion de la géométrie autour du métal pour réduire l'énergie totale, pourrait justifier pourquoi les distances O-M et N-M sont plus courtes pour le Cu dans le conformère A. Cela souligne la modification des liaisons métal-ligand induite par cet effet, ce qui pourrait se traduire par une configuration plus stable.

En résumé, cette étude met en lumière l'importance de considérer les interactions spécifiques entre les métaux et les ligands, l'effet des solvants, et l'impact de l'effet Jahn-Teller dans l'analyse des structures et de la stabilité des complexes métalliques. Ces observations pourraient avoir des implications significatives pour la conception de complexes métalliques avec des propriétés ciblées, telles que dans les domaines de la catalyse ou de la détection. Des études spectroscopiques ou théoriques complémentaires pourraient offrir une compréhension plus approfondie de ces interactions complexes.

4.2.2 L'analyse conformationnelle

Notre étude comparative sur les complexes d'EDTA (conformère A) et EDDS (conformère B) s'est concentrée sur l'évaluation de leur stabilité relative en utilisant les complexes EDTA comme point de référence. Cette approche est fondée sur le principe que des énergies inférieures sont généralement indicatives d'une plus grande stabilité moléculaire. Nos résultats montrent que les conformations A, c'est-à-dire les complexes avec EDTA, sont globalement plus stables que les conformations B, associées aux complexes avec EDDS.

Tableau 17 : Les énergies relatives (corrigées par point zéro, en Kcal/mol) des isomères de [M(II)-EDTA]²⁻ en utilisant la méthode 6-31g(d)/B3LYP avec un modèle de continuum polarisable (CPCM) pour l'eau

Complexe	$\Delta E_{\text{relative A}}$ (Kcal/mol)	$\Delta E_{\text{relative B}}$ (Kcal/mol)
Mn- Ligand	0 (0)	-790.662 (-771.835)
Co- Ligand	0 (0)	-846.510 (-820.782)
Ni- Ligand	0 (0)	-860.315 (-838.979)
Cu- Ligand	0 (0)	-739.206 (-719.752)
Zn- Ligand	0 (0)	-757.403 (-736.696)

De manière intéressante, cette tendance à une plus grande stabilité des conformères A s'affaiblit le long de la série des métaux de transition de la première ligne. Ce constat suggère que les interactions entre les ions et le ligand EDTA jouent un rôle plus important dans la chélation ionique intermoléculaire par rapport à celles avec le ligand EDDS.

De plus, il est intéressant de noter que la présence d'un milieu aqueux semble réduire les différences d'énergies relatives entre les différents conformères. Ceci pourrait permettre aux complexes d'explorer un plus large éventail de possibilités conformationnelles en milieu aqueux, ce qui est une considération importante pour la compréhension de leur comportement en solution.

4.2.3 Énergies d'interaction et de relaxation

Dans cette section, nous discutons des énergies d'interaction des complexes EDTA-ion métallique (conformation A) et EDDS-ion métallique (conformation B), ainsi que des

énergies de relaxation pour ces complexes, afin de mieux comprendre leurs interactions non covalentes avec les ions. Les valeurs d'énergie d'interaction fournissent des mesures clés pour évaluer l'efficacité de la chélation des ions métalliques par l'EDTA et l'EDDS.

L'énergie d'interaction (E_{int}) est définie [4] :

$$E_{int} = E_{copmlexe} - E_{ligand} - E_{ion} \quad (1)$$

D'après nos données, le complexe Ni-EDTA présente l'énergie d'interaction la plus négative, indiquant la plus forte interaction chélateur-ion dans cette série.

Les énergies d'interaction des complexes en vide et en solution et les énergies de relaxation des complexes sont rapportées dans les Tableaux 18 et 19.

Tableau 18 : Les énergies d'interactions pour les complexes [M(II)-EDTA]²⁻, [M(II)-EDDS]²⁻ état gaz et solvaté CPCM (eau)

Complexe	$E_{int A}$ (Kcal/mol)	$E_{int B}$ (Kcal/mol)
Mn- Ligand	-1010.290 (-176.957)	-219.628(594.878)
Co- Ligand	-1024.095 (-178.840)	-177.585(641.942)
Ni- Ligand	-1060.490 (-208.960)	-200.175 (630.019)
Cu- Ligand	-875.375 (-122.364)	-136.169 (597.388)
Zn- Ligand	-857.177 (1.255)	-99.774 (737.951)

Pour les complexes EDTA-ion métallique en conformation A, les énergies d'interaction suivent un ordre décroissant : Ni-EDTA > Co-EDTA > Mn-EDTA > Cu-EDTA > Zn-EDTA. Tandis que pour les complexes EDDS-ion métallique en conformation B, cet ordre est Mn-EDDS > Ni-EDDS > Co-EDDS > Cu-EDDS > Zn-EDDS. Ces résultats montrent que les interactions intermoléculaires sont généralement plus fortes pour les complexes EDTA (A) que pour les complexes EDDS (B).

Lorsque l'eau est présente, les valeurs d'interaction pour les systèmes A et B deviennent moins négatives pour M-EDTA et plus positives pour M-EDDS par rapport à leur absence, suggérant une interaction moins favorable et moins stable entre l'EDTA, l'EDDS et les métaux en milieu aqueux.

Tableau 19 : Les énergies de relaxation pour les différents complexes [M(II)-EDTA]²⁻, [M(II)-EDDS]²⁻ état gaz et solvaté CPCM (eau)

Complexe	E_{relax} A (Kcal/mol)	E_{relax} B (Kcal/mol)
Mn- Ligand	0/0	-661.376 (-844.615)
Co- Ligand	-2.490-1.867	-662.621 (-1188.494)
Ni- Ligand	-2.490/-211.465	-695.898 (-844.615)
Cu- Ligand	0/-3.136	-758.023 (-844.615)
Zn- Ligand	-88.460/ -3.758	-869.082 (-844.615)

Les énergies de relaxation (E_{relax}) ont été calculées en soustrayant les valeurs d'énergie de complexation non relaxées des énergies d'interaction relaxées.

$$E_{relax} = E_{ligand}(relaxed) - E_{ligand}(unrelaxed) \quad (2)$$

Ces valeurs restent stables pour tous les complexes, indiquant que plus l'interaction intermoléculaire est significative dans les complexes (EDTA)-métaux de transition, plus l'ion est capable d'induire une conformation spécifique différente de sa conformation préférée.

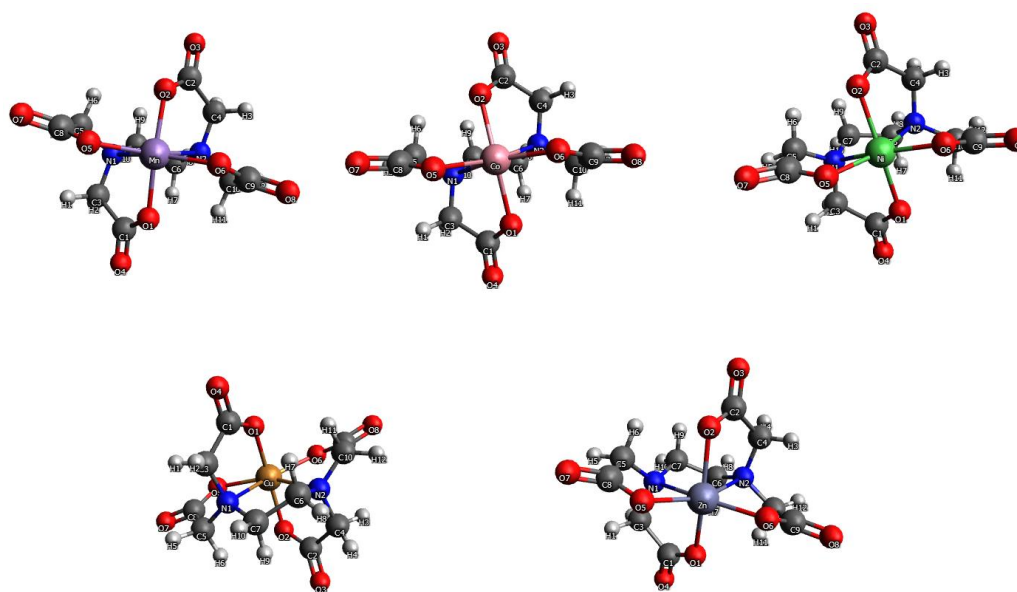


Figure 18 : Représentation de la structure moléculaire du complexe M(EDTA)-2 avec la numérotation atomique. (Couleurs des atomes : hydrogène (blanc); azote (bleu) ; oxygène (rouge) ; manganèse(violet) ; cobalt rose ;nickel (vert) ;cuivre marron ; Zinc (mauve) carbone (gris))

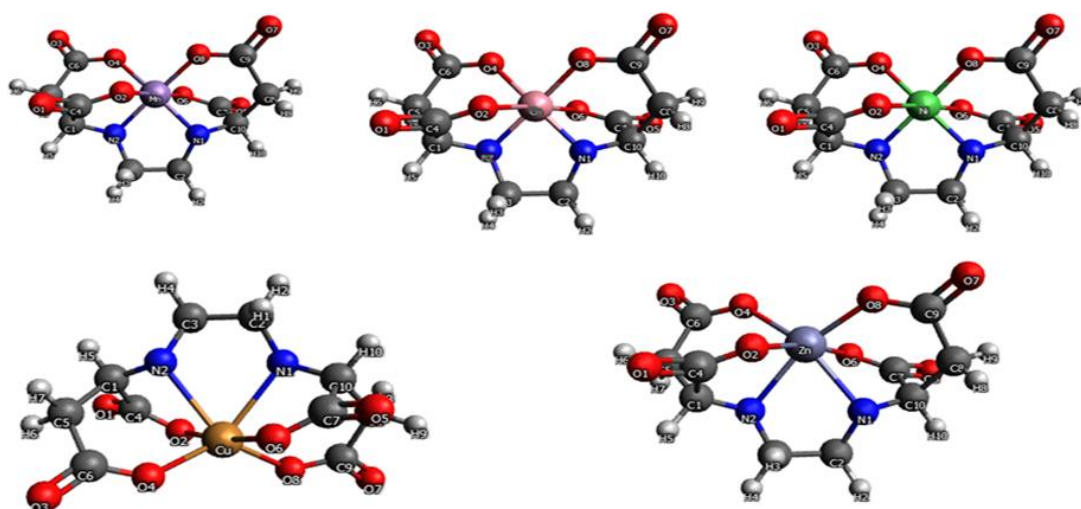


Figure 19 : Représentation de la structure moléculaire du complexe M(EDDS)-2 avec la numérotation atomique. (Couleurs des atomes : hydrogène (blanc); azote (bleu) ; oxygène (rouge) ; manganèse (violet) ; cobalt rose ;nickel (vert) ;cuivre marron ; Zinc (mauve) carbone (gris)).

Tableau 20: Le gap d'énergie adiabatiques en (eV) entre les états à haut spin et bas spin pour les composés de Mn, Co et Ni (EDTA et EDDS)

	Mn(II)	Co(II)	Ni(II)
EDTA	-0.489	-0.680	-1.034
EDDS	-1.115	0.054	0.217

Nos calculs DFT prédisent que les états à spin élevé ont toujours l'énergie la plus basse dans chaque cas. Les complexes sont généralement dans leurs états de spin les plus élevés. En se basant sur l'analyse des orbitales, on constate que les électrons non appariés sont localisés au centre métallique.

4.3 Analyse QTAIM

QTAIM, acronyme de Théorie Quantique des Atomes dans les Molécules, est une méthode théorique qui permet d'analyser les propriétés des liaisons chimiques au sein des molécules. Cette théorie a été développée dans les années 1980 par Richard Bader et ses collaborateurs, et depuis, elle s'est affirmée comme une méthode fiable pour l'analyse des liaisons chimiques. Elle offre une description rigoureuse et relativement

simple de concepts clés tels que les atomes et les liaisons chimiques. Elle facilite de représenter topologiquement une molécule, en particulier ses liaisons chimiques [5].

La méthode QTAIM est utilisée pour décrire les interactions entre les molécules, qu'il s'agisse de liaisons hydrogène, d'interactions ioniques ou d'interactions de van der Waals. De plus, elle permet de décrire les propriétés physiques et chimiques des molécules, telles que leur polarité, leur énergie de liaison et leur réactivité chimique. Son principe se fait sur l'étude de la topologie de la densité ρ en tant que une fonction du potentiel $V(r) = \rho(r)$, qui peut être déterminée à l'aide de calculs de mécanique quantique, ou par des méthodes expérimentales [6].

Une analyse quantitative des liaisons chimiques, des interactions non liantes, de la structure électronique et de la réactivité [7] peut être effectuée à l'aide de la description topologique de la densité électronique $\rho(r)$.

4.3.1 La densité des points critiques :

Dans cette théorie, l'apparition d'un point critique de liaison appelé BCP [8] conditionne l'existence d'une liaison chimique entre une paire d'atomes. Les concepts clés de la théorie QTAIM comprennent les points critiques de la densité électronique, qui sont des positions dans l'espace où la densité électronique est stationnaire, ainsi que les surfaces d'isodensité, qui sont des surfaces où la densité électronique est constante.

La description de la structure moléculaire dépend du point critique d'une liaison, car l'existence d'interactions ou de liaisons nécessite la présence d'un CP (3,- 1), quelle que soit leur nature. QTAIM utilise également les laplaciens de densité électronique pour décrire la courbe de densité électronique autour des points critiques, ce qui permet d'identifier différentes régions de la molécule, telles que les noyaux, les liaisons covalentes, les liaisons hydrogène et les régions électroniques non liées.

Il est possible de déterminer les caractéristiques d'une liaison en analysant la densité électronique $\rho(r)$ au point critique de cette liaison [9-16]. En général, lorsque la densité électronique au point critique dépasse 0,20 unités atomiques, il est très probable que la liaison chimique soit de nature covalente, car une part importante de la densité électronique est partagée entre les atomes au sein de la molécule.

Cependant, si la densité électronique au point critique de la liaison est inférieure à 0,10 unités atomiques, cela peut être attribué à une interaction de type coquille fermée, ce

qui suggère la présence possible d'une liaison ionique, d'une interaction de van der Waals, voire d'une liaison hydrogène. En analysant les signes du laplacien de la densité électronique et de la densité d'énergie électronique $H(r)$, il est possible de déduire la nature de la liaison étudiée. Lorsque les deux sont négatifs, la densité électronique est partagée entre les atomes, ce qui peut être interprété comme une liaison covalente ou une liaison covalente faiblement polarisée. En revanche, lorsque les deux sont positifs, la liaison chimique est fortement polarisée et probablement ionique (voir tableau 21). Enfin, lorsque le laplacien est positif mais $H(r)$ est négatif, la nature de la liaison se situe entre une liaison covalente et une liaison ionique ; en d'autres termes, l'interaction peut être une liaison covalente polaire, une liaison hydrogène forte, voire une liaison de coordination.

Les signes de laplacien et la densité d'énergie peuvent être utilisés pour établir un classement par points critiques, y compris le point critique qui a été proposé dans la référence [17] :

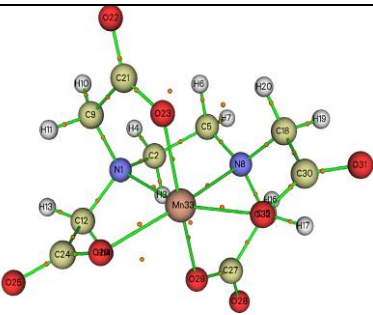
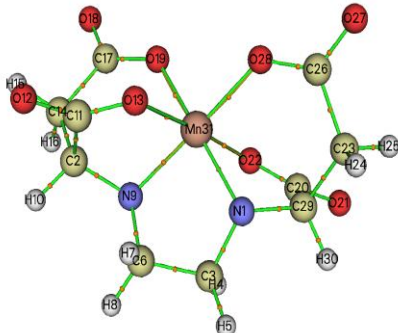
$\nabla^2\rho < 0, H(r) < 0$: La liaison covalente

$\nabla^2\rho > 0, H(r) < 0$: La liaison intermédiaire

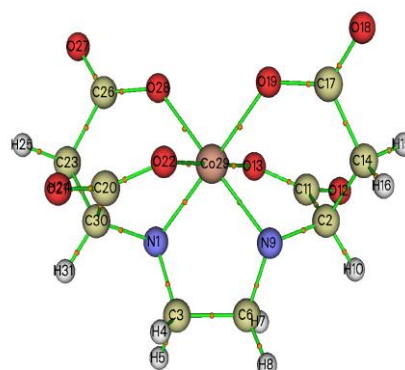
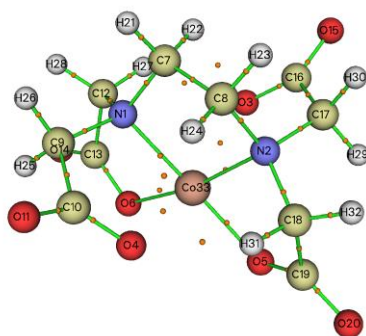
$\nabla^2\rho > 0, H(r) > 0$: La liaison ionique, l'interaction ven der waals ou la liaison hydrogéné

Les graphes moléculaires générés à partir de l'analyse QTAIM sont présentés dans le tableau 21.

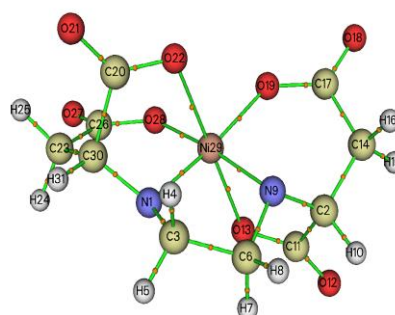
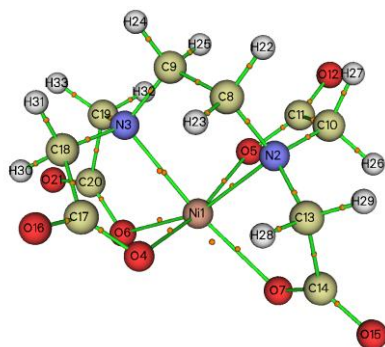
Tableau 21 : Représentation graphique des points critiques selon l'analyse QTAIM pour le (M-EDTA) et (M-EDDS) avec M= Mn, Co, Ni, Cu, Zn

Métal/Ligand	(M-EDTA)	(M-EDDS)
M=Mn		

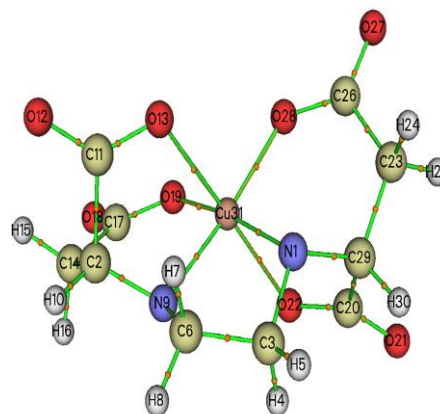
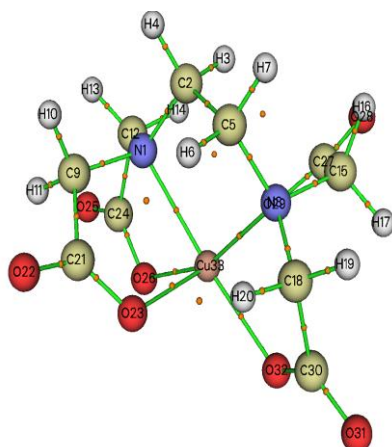
M=Co



M=Ni



M=Cu



M=Zn

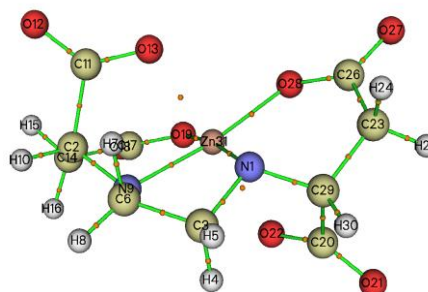
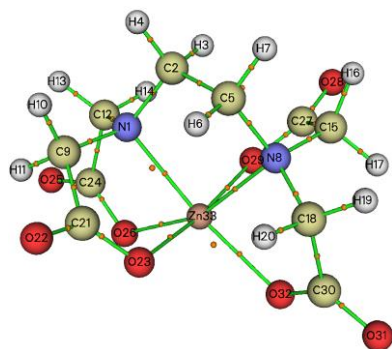


Tableau 22 : Propriété topologique du composé Mn-EDTA

Point critique	Liaison	ρ_{BCP}	$G(r)$	$H(r)$	$\nabla^2\rho(r)$
PC1	C21-H6	7.47E-03	6.06E-03	1.81E-03	3.15E-02
PC2	H20-O23	1.01E-02	8.40E-03	1.27E-03	3.87E-02
PC3	Mn33-O23	6.19E-02	9.05E-02	1.28E-03	3.67E-01
PC4	Mn33-O32	6.23E-02	8.09E-02	-1.33E-03	3.18E-01
PC5	Mn33-O26	6.23E-02	8.09E-02	-1.33E-03	3.18E-01
PC6	3H-27C	7.47E-03	6.06E-03	1.81E-03	3.15E-02
PC7	14H-29O	1.01E-02	8.40E-03	1.27E-03	3.87E-02
PC8	Mn33-N1	5.58E-02	8.79E-02	-1.63E-03	3.58E-01

- D'après les résultats de l'analyse QTAIM, on constate la présence de points critiques indiquant les différentes liaisons, ainsi que l'émergence d'autres interactions qui n'ont pas été identifiées expérimentalement. Nous avons retenu 07 de ces points, et leurs caractéristiques sont répertoriées dans le tableau 22.
- Des valeurs de densité électronique relativement basses, ρ (PC4=PC5=0.0623, PC3=0.0619, PC8=0.0163), ainsi que des valeurs positives du laplacien $\nabla^2\rho(r)$ et des valeurs négatives de $H(r)$, sont les deux points clés des liaisons Mn-O et Mn-N. Selon le classement, il s'agit de liaisons n'est pas covalente et peut être classée comme une liaison de type intermédiaire.
- Au niveau des points critiques de liaison PC1, PC2, PC6, et PC7, on observe une densité électronique ($\rho(r)$) varie de 0.0070 et 0.101, un laplacien ($\nabla^2\rho(r)$) supérieur à 0, et $H(r) > 0$ répond à ces critères, ce qui suggère un caractère d'une liaison hydrogéné faible.

Tableau 23 : Propriété topologique du composé Co-EDTA

Point critique	Liaison	ρ_{BCP}	$G(r)$	$H(r)$	$\nabla^2\rho(r)$
PC1	33Co-4O	3.32E-02	3.34E-02	-6.06E-03	1.10E-01
PC2	33Co-2N	8.19E-02	1.30E-01	-1.14E-02	4.74E-01

PC3	1N-33Co	8.19E-02	1.30E-01	-1.14E-02	4.74E-01
PC4	5O-33Co	7.76E-02	1.17E-01	-8.12E-03	4.36E-01
PC5	O6-33Co	7.76E-02	1.17E-01	-8.12E-03	4.36E-01
PC6	33Co-3O	3.32E-02	3.35E-02	-6.06E-03	1.10E-01
PC7	O4-31H	1.71E-02	1.44E-02	8.47E-04	6.11E-02
PC8	O4-24H	1.13E-02	9.41E-03	1.60E-03	4.41E-02
PC9	O3-22H	1.13E-02	9.41E-03	1.60E-03	4.41E-02

- Les points critiques PC 1-6 des liaisons Co-O, Co-N sont caractérisés par une densité électronique relativement basse, variant de 0,0332 à 0,0819. De plus, ils présentent des valeurs positives du laplacien ($\nabla^2\rho(r)$) et négative pour le H(r). Ces caractéristiques sont indicatives de liaisons de type intermédiaire
- Pour les PC 7, 8, et 9, $\rho(r) > 0$, $(\nabla^2\rho(r)) > 0$ et $H(r) > 0$. Ces critères indiquent un caractère des liaisons hydrogène faibles.

Tableau 24 : Propriété topologique du composé Ni-EDTA

Point critique	Liaison	ρ_{BCP}	G(r)	H(r)	$\nabla^2\rho(r)$
PC1	4O-23H	8.54E-03	7.04E-03	1.84E-03	3.55E-02
PC2	4O-28H	1.23E-02	1.02E-02	1.19E-03	4.57E-02
PC3	5O-25H	8.55E-03	7.04E-03	1.84E-03	3.55E-02
PC4	5O-32H	1.23E-02	1.02E-02	1.19E-03	4.57E-02
PC5	1Ni-4O	5.64E-02	7.00E-02	-1.33E-02	2.27E-01
PC6	3N-1Ni	6.13E-02	7.09E-02	-1.82E-02	2.11E-01
PC7	2N-1Ni	6.13E-02	7.09E-02	-1.82E-02	2.11E-01
PC8	1Ni-7O	6.41E-02	8.04E-02	-1.58E-02	2.59E-01
PC9	1Ni-6O	6.40E-02	8.04E-02	-1.58E-02	2.59E-01
PC10	1Ni-5O	5.64E-02	7.00E-02	-1.33E-02	2.27E-01

- le point critique de la liaison O-H (CP1-4) est caractérisé par une valeur relativement basses de la densité électronique ($\rho(r)=0.0085,0.0123$), une valeur

positive du laplacien $\nabla^2\rho(r)$ et une valeur positive de $H(r)$. Ces caractéristiques sont indicatives de liaisons de type liaisons hydrogène faibles.

- Les six points critiques des liaisons (Ni-O, Ni-N) sont caractérisés par une valeur relativement basses de la densité électronique ($\rho(r)=0.0564, 0.0613$), une valeur positive du laplacien et une valeur négative de $H(r)$. Cette liaison n'est pas covalente et peut être classée en liaisons de type intermédiaire.

Tableau 25 : Propriété topologique du composé Cu-EDTA

Point critique	Liaison	ρ_{BCP}	$G(r)$	$H(r)$	$\nabla^2\rho(r)$
PC1	H6-C21	7.46E-03	6.02E-03	1.81E-03	3.13E-02
PC2	O23-H20	1.01E-02	8.40E-03	1.25E-03	3.86E-02
PC3	Cu33-O32	6.55E-02	8.03E-02	-1.87E-02	2.46E-01
PC4	H3-C27	7.46E-03	6.02E-03	1.81E-03	3.13E-02
PC5	H14-O29	1.01E-02	8.40E-03	1.25E-03	3.86E-02
PC6	Cu33-N1	6.58E-02	7.36E-02	-2.21E-02	2.06E-01

- Les quatre points critiques des liaisons (C-H, O-H) se caractérisent par une faible valeur de la densité électronique $\rho(r)$; elle varie de 0.0074 à 0.0101 ; des valeurs positives du laplacien $\nabla^2\rho(r)$ et de $H(r)$. Ces paramètres ces paramètres correspondent à des liaisons hydrogène faibles
- Pour le CP3, CP6 des liaisons Cu-O, Cu-N ce caractérisent par une basses valeur de la densité électronique, une valeur positive du laplacien $\nabla^2\rho(r)$ et une valeur négative de $H(r)$. Cette liaison classée en liaisons de type intermédiaire.

Tableau 26 : Propriété topologique du composé Zn-EDTA

Point critique	Liaison	ρ_{BCP}	$G(r)$	$H(r)$	$\nabla^2\rho(r)$
PC1	C21-H6	7.50E-03	6.04E-03	1.81E-03	3.14E-02
PC2	H20-O23	1.02E-02	8.45E-03	1.25E-03	3.88E-02

PC3	Zn31-O29	6.83E-02	8.72E-02	-1.88E-02	2.74E-01
PC4	H3-C27	7.50E-03	6.04E-03	1.81E-03	3.14E-02
PC5	H14O29	1.02E-02	8.45E-03	1.25E-03	3.88E-02
PC6	Zn31-N1	6.44E-02	7.29E-02	-1.90E-02	2.15E-01

- les points critiques PC1, 2,4 et 5 se caractérisent par une faible valeur de la densité électronique $\rho(r)$; elle varie de 0.0075 et 0.0102 ; des valeurs positives du laplacien $\nabla^2\rho(r)$ et de $H(r)$. Ces paramètres ; selon le classement correspondent à des liaisons hydrogène faibles
- Les points critiques PC 3, CP 6des liaison Zn-O , Zn-N sont caractérisé par une valeur de la densité électronique $\rho(r)=0.0644$ et 0.0683, valeurs positive du laplacien $\nabla^2\rho(r)$ et valeurs négative de $H(r)$.Donc c'est une liaison de type intermédiaire.

Tableau 27 : Propriété topologique du composé Mn-EDDS

Point critique	Liaison	ρ_{BCP}	$G(r)$	$H(r)$	$\nabla^2\rho(r)$
PC1	Mn31-N9	1.19E-01	1.12E-01	-3.05E-02	3.24E-01
PC2	C14-H15	2.71E-01	4.02E-02	-2.64E-01	-8.94E-01
PC3	Mn-31-O22	5.51E-02	5.39E-02	-2.88E-03	2.04E-01
PC4	Mn31-O28	9.33E-02	1.28E-01	-2.91E-03	5.00E-01

- Les deux PC des liaisons Mn-O, sont caractérisés par une valeur de la densité électronique qui varie entre :0.0551 et 0. 0933, valeur positive du laplacien $\nabla^2\rho(r)$ et de valeur négative de $H(r)$.Donc c'est une liaison de type intermédiaire.
- Pour le point critique de la liaison Mn-N , est caractérisé par une valeur de
- $\rho(r) > 0.1(\rho(r)=0.119)$,un laplacien positive et un $H(r)$ négative ,donc la liaison de type intermédiaire.

- Le point critique PC 2 est caractérisé par une valeur élevée de la densité électronique $\rho(r)=0.271$, valeur négative du laplacien $\nabla^2\rho(r)$ et de $H(r)$. Selon le classement liaison de type covalent.

Tableau 28 : Propriété topologique du composé Co-EDDS

Point critique	Liaison	ρ_{BCP}	G(r)	H(r)	$\nabla^2\rho(r)$
PC1	22O-29Co	8.61E-02	1.24E-01	-7.47E-03	4.64E-01
PC2	28O-29Co	8.21E-02	1.17E-01	-7.30E-03	4.41E-01
PC3	19O-29Co	8.21E-02	1.17E-01	-7.30E-03	4.41E-01
PC4	1N-29Co	1.20E-01	1.34E-01	-3.72E-02	3.88E-01
PC5	29Co-9N	1.20E-01	1.34E-01	-3.72E-02	3.88E-01
PC6	29Co-13O	8.61E-02	1.24E-01	-7.47E-03	4.64E-01

- Pour les points critiques du Co-EDDS des valeurs positives du laplacien $\nabla^2\rho(r)$ et des valeurs négatives de $H(r)$. Selon le classement liaisons intermédiaire.

Tableau 29 : Propriété topologique du composé Ni-EDDS

Point critique	Liaison	ρ_{BCP}	G(r)	H(r)	$\nabla^2\rho(r)$
PC1	29Ni-22O	5.37E-02	5.82E-02	-1.29E-02	1.81E-01
PC2	29Ni-28O	9.19E-02	1.33E-01	-1.72E-02	4.65E-01
PC3	29Ni-19O	9.19E-02	1.33E-01	-1.72E-02	4.65E-01
PC4	29Ni-1N	1.24E-01	1.47E-01	-4.75E-02	3.96E-01
PC5	29Ni-9N	1.24E-01	1.47E-01	-4.75E-02	3.96E-01
PC6	29Ni-13O	5.37E-02	5.82E-02	-1.29E-02	1.81E-01

- Les points critiques du Ni-EDDS se caractérisent par une valeur de la densité électronique $\rho(r)$ qui varie entre (0.0537 et 0.124) et des valeurs positives du

laplacien $\nabla^2\rho(r)$ et des valeurs négatives de $H(r)$. Selon le classement liaisons intermédiaire.

Tableau 30 : Propriété topologique du composé Cu-EDDS

Point critique	Liaison	ρ_{BCP}	$G(r)$	$H(r)$	$\nabla^2\rho(r)$
PC1	C3-H4	2.68E-01	3.82E-02	-2.57E-01	-8.75E-01
PC2	Cu31-O13	5.43E-02	5.44E-02	-1.17E-02	1.71E-01
PC3	Cu31-O22	5.44E-02	5.44E-02	-1.17E-02	1.71E-01
PC4	Cu31-O28	8.94E-02	1.16E-01	-2.90E-02	3.50E-01
PC5	C17-O19	3.47E-01	4.98E-01	-5.75E-01	-3.09E-01
PC6	Cu31-N1	1.09E-01	1.009E-01	-5.57E-02	1.80E-01

- Les points critiques du Cu-EDDS PC1 et 5 des liaisons C-H et C-O se caractérisent par une valeur de la densité électronique $\rho(r)$ élevé qui varie entre (0.268 et 0.347) et des valeurs négatives du laplacien $\nabla^2\rho(r)$ et de $H(r)$. Selon le classement liaisons de type covalent.
- Pour les PC 2, 3, 4 et 6 des liaisons Cu-O et Cu-N, se caractérisent par une valeur de la densité électronique entre 0.0543 et 0.109 et des valeurs positives du laplacien $\nabla^2\rho(r)$ et négative de $H(r)$. Donc les liaisons intermédiaires.

Tableau 31 : Propriété topologique du composé Zn-EDDS

Point critique	Liaison	ρ_{BCP}	$G(r)$	$H(r)$	$\nabla^2\rho(r)$
PC1	Zn31-1N	1.04E-01	1.11E-01	-5.41E-02	2.29E-01
PC2	13O-31Zn	5.24E-02	6.21E-02	-7.93E-03	2.17E-01
PC3	Zn31-22O	5.24E-02	6.21E-02	-7.94E-03	2.17E-01
PC4	C23-25H	2.70E-01	4.02E-02	-3.04E-01	-8.93E-01
PC5	Zn31-28O	8.89E-02	1.18E-01	-3.32E-02	3.41E-01

- Le point critique PC1 de la liaison Zn-N, se caractérise par une valeur de la densité électronique $\rho(r)$ de 0.104, valeur positives du laplacien $\nabla^2 \rho(r)$ et valeur négative de $H(r)$. Ces paramètres, selon le classement correspondent à une liaison intermédiaire.
- Les points critiques PC2, 3, et 5 se caractérisent par une faible valeur de la densité électronique $\rho(r)$; elle varie de 0.0524 à 0.0889, des valeurs positives du laplacien $\nabla^2 \rho(r)$ et de valeur négative $H(r)$. Ces paramètres, selon le classement correspondent à des liaisons de type intermédiaire.

D'après l'analyse QTAIM effectuée sur ces composés $[M-EDTA]^{-2}$, $[M-EDDS]^{-2}$ $M=Mn, Co, Ni, Cu, et Zn$, dont l'étude des différentes caractéristiques des points critiques. On a constaté au niveau des liaisons métal-ligand, le type de la liaison, on a pu classer la liaison M-N comme une liaison de type intermédiaire pour les deux complexes, La plus grande valeur de la densité électronique $\rho(r)$ pour la liaison M-N a été remarqué pour le composé $[Co-EDTA]^{-2}$, d'une valeur de $8.19E-02$ au, ce qui implique que cette interaction est la plus forte par rapport aux autres métaux, ainsi une valeur de $1.04 E-01$ au pour le $[Ni-EDDS]^{-2}$.

4.4 Analyse de la décomposition énergétique (EDA) :

Pour déterminer les propriétés physico-chimiques des systèmes moléculaires, les interactions intermoléculaires jouent un rôle essentiel. Les énergies de ces interactions sont obtenues grâce à des approximations théoriques telles que Hartree-Fock (HF), MP2 et CCSD(T). Morokuma a développé la méthode de décomposition d'énergie (EDA), qui a ensuite été modifiée par Ziegler et Rauk [18]. Cette méthode implique un calcul DFT réalisé sur chacun des deux fragments isolés. Dans cette approche, les interactions intermoléculaires sont séparées en plusieurs termes d'énergie :

$$\Delta E_{int} = \Delta E_{orb} + \Delta E_{elect} + \Delta E_{pauli} \quad (3)$$

L'énergie électrostatique ΔE_{elect} est une interaction entre les fragments, calculée à partir de la distribution de la densité d'électrons de ces fragments. Elle inclut une contribution déstabilisante due à la répulsion entre les nuages électroniques et les noyaux des deux fragments, ainsi qu'une contribution stabilisante résultant de l'attraction entre le nuage électronique d'un fragment et le(s) noyau(x) de l'autre.

Dans le contexte de l'approximation monoélectronique, l'énergie des interactions orbitales ΔE_{orb} peut être vue comme la somme des interactions stabilisantes entre deux électrons et deux orbitales.

L'énergie ΔE_{pauli} , associée aux interactions répulsives entre les fragments, est due au fait que deux électrons de spin identique ne peuvent pas occuper la même région dans l'espace. Cette composante contribue à la déstabilisation.

Cette étude quantitative vise à évaluer le degré des interactions ioniques et covalentes au niveau des liaisons de coordination dans les complexes M-EDTA, M-EDDS (M=Ni, Zn, Fe). Elle repose sur l'utilisation de la décomposition d'énergie équation (3), basée sur la méthode de Morokuma et ultérieurement modifiée par Ziegler et Rauk [19].

	ΔE_{int}	ΔE_{pauli}	ΔE_{elect}	ΔE_{orb}	ΔE_{σ}	ΔE_{π}	ΔE_{rest}
Fe-EDTA	-371.45	0	0(0%)	-371.45 (100%)	0.47%	95.26%	4.26%
Fe-EDDS	-1312.80	399.04	-1016.59 (60%)	-695.42 (40%)	47.54%	45.45%	6.99%
Ni-EDTA	-1199.50	154.61	-929.88 (69%)	-424.22 (31%)	23.68%	73.59%	2.72%
Ni-EDDS	-1216.09	234.09	-724.49 (60%)	-491.61 (40%)	64.26%	15.46%	20.27%
Zn-EDTA	-932.97	97.88	-908.45 (89%)	-122.40 (11%)	48.77%	38.24%	12.98%
Zn-EDDS	-1047.51	91.75	-805.24 (77%)	-242.2 (23%)	60.04%	18.04%	21.90%

Tableau 32 : Résultats de l'analyse de la décomposition énergétique (EDA) des liaisons M-ligand

Les résultats du tableau 32, fournissent des indications précises sur la nature de la liaison métal- ligand (M-EDTA, M-EDDS) M= Fe, Ni, Zn :

-Pour le Fe-EDTA les résultats suggère qu'il n'y a aucune contribution significative de l'interaction électrostatique à la liaison entre Fe et EDTA. Cela implique que la liaison est peu probablement de nature ionique ou électrostatique.

-Une contribution de 100% indique que l'interaction entre Fe et EDTA est entièrement orbitale. Cela suggère que la liaison est principalement covalente et que les orbitales atomiques des atomes de fer et des atomes d'oxygène, d'azote et de carbone de l'EDTA sont impliquées dans la formation de la liaison.

-Les valeurs complémentaires ΔE_{σ} et ΔE_{π} confirment la nature covalente de la liaison, avec une contribution significative (95.26%) de liaison π par rapport à la liaison σ (0.47%).

En conclusion, les résultats indiquent que la liaison entre le fer (Fe) et l'EDTA dans le complexe est principalement covalente, avec une implication significative des orbitales atomiques. La contribution principale provient de liaisons π , ce qui renforce davantage le caractère covalent de la liaison.

-Pour le complexe Fe-EDDS, ΔE_{elect} (Énergie d'interaction électrostatique) d'une valeur négative (-1016.59) indique une contribution significative de l'interaction électrostatique à la liaison entre Fe et EDDS, avec une contribution de 60%. Cela suggère que l'interaction électrostatique est une composante importante de la liaison.

- ΔE_{orb} (Énergie orbitale) : Bien que moins importante que l'interaction électrostatique, l'énergie orbitale contribue également à la liaison, avec une contribution de 40%. Cela suggère que les orbitales atomiques des atomes de fer et des atomes d'oxygène, d'azote et de carbone de l'EDDS sont impliquées dans la formation de la liaison.

- Les valeurs ΔE_{σ} et ΔE_{π} indiquent une répartition relativement égale entre la contribution des liaisons σ (47.54%) et des liaisons π (45.45%). Cela suggère une nature mixte de la liaison, avec à la fois des caractéristiques de liaisons simples et de liaisons doubles.

En conclusion, les résultats indiquent que la liaison entre le fer (Fe) et l'EDDS dans le complexe est une combinaison d'interactions électrostatiques et orbitales, avec une contribution significative des deux composantes. De plus, la présence de liaisons σ et π suggère une nature covalente de la liaison, bien que l'interaction électrostatique soit également importante.

-Dans le complexe Ni-EDTA : les résultats fournis donnent des indications précieuses sur la nature de la liaison avec une valeur de ΔE_{elect} (Énergie d'interaction électrostatique) égale à -929.88 (69%), cela indique une contribution significative de l'interaction électrostatique à la liaison entre Ni et EDTA. Cette interaction représente la majeure partie de l'énergie de liaison, ce qui suggère une forte attraction électrostatique entre les ions nickel et les ligands EDTA.

-Bien que ΔE_{orb} (Énergie orbitale) moins importante que l'interaction électrostatique, l'énergie orbitale contribue également à la liaison, avec une contribution de 31%. Cela suggère que les orbitales atomiques des atomes de nickel et des atomes d'oxygène, d'azote et de carbone de l'EDTA sont impliquées dans la formation de la liaison.

-Les valeurs ΔE_{σ} et ΔE_{π} : indiquent une répartition significative entre la contribution des liaisons σ (23.68%) et des liaisons π (73.59%). Une contribution plus élevée des liaisons π par rapport aux liaisons σ suggère une prédominance des interactions de type covalent dans la liaison.

En conclusion, les résultats suggèrent que la liaison entre le nickel (Ni) et l'EDTA dans le complexe est principalement d'origine électrostatique, mais avec une contribution substantielle des interactions orbitales. De plus, la présence de liaisons π significatives suggère une nature covalente de la liaison, en plus de l'interaction électrostatique prédominante.

Les résultats fournis donnent des indications sur la nature de la liaison dans le complexe Ni-EDDS :

-Pour une valeur de ΔE_{elect} (Énergie d'interaction électrostatique) = -724.49 (60%), cela indique une contribution significative de l'interaction électrostatique à la liaison entre Ni et EDDS. Bien que moins prédominante que dans certains autres exemples, cette interaction électrostatique reste importante dans la formation de la liaison.

- La contribution de l'énergie orbitale est de 40%, ce qui suggère que les orbitales atomiques des atomes de nickel et des atomes d'oxygène, d'azote et de carbone de l'EDDS jouent un rôle dans la formation de la liaison. Cependant, cette contribution est moins importante que l'interaction électrostatique.

- Les valeurs ΔE_{σ} et ΔE_{π} indiquent une répartition significative entre la contribution des liaisons σ (64.26%) et des liaisons π (15.46%). Une contribution plus élevée des liaisons σ par rapport aux liaisons π suggère une prédominance des interactions de type covalent dans la liaison, bien que la contribution des liaisons π soit également notable.

En conclusion, les résultats suggèrent que la liaison entre le nickel (Ni) et l'EDDS dans le complexe est principalement d'origine électrostatique, mais avec une contribution non négligeable des interactions orbitales. De plus, la présence significative de liaisons σ indique une nature covalente de la liaison, en plus de l'interaction électrostatique prédominante.

Les résultats donnent des indications sur la nature de la liaison dans le complexe Zn-EDTA :

- La valeur de l'énergie d'interaction électrostatique = -908.45 (89%), cela indique une contribution très significative de l'interaction électrostatique à la liaison entre le zinc (Zn) et l'EDTA. Cette forte interaction électrostatique suggère une attraction importante entre les charges positives du zinc et les charges négatives de l'EDTA.

- La contribution de l'énergie orbitale est de seulement 11%, ce qui suggère que les orbitales atomiques des atomes de zinc et des atomes d'oxygène, d'azote et de carbone de l'EDTA ont une contribution relativement faible à la formation de la liaison. Cela indique que la liaison est principalement d'origine électrostatique.

- Les valeurs de liaison σ (48.77%) et de liaison π (38.24%) montrent une contribution significative des deux types de liaisons, ce qui suggère une nature covalente dans la liaison entre Zn et EDTA. Cependant, ces contributions sont relativement moins importantes que l'interaction électrostatique.

En conclusion, les résultats suggèrent que la liaison entre le zinc (Zn) et l'EDTA dans le complexe est principalement d'origine électrostatique, avec une contribution significative des liaisons covalentes. Bien que les orbitales atomiques contribuent à la liaison, l'interaction électrostatique domine clairement.

Pour le complexe Zn-EDDS les résultats donnent des indications sur la nature de la liaison :

- La valeur de ΔE_{elect} = -805.24 (77%), cela suggère une contribution significative de l'interaction électrostatique à la liaison entre le zinc (Zn) et l'EDDS. Cette forte interaction électrostatique suggère une attraction importante entre les charges positives du zinc et les charges négatives de l'EDDS.

-La contribution de l'énergie orbitale est de 23%, ce qui indique que les orbitales atomiques des atomes de zinc et des atomes d'oxygène, d'azote et de carbone de l'EDDS ont une certaine implication dans la formation de la liaison. Bien que moins importante que l'interaction électrostatique, cette contribution montre une participation des orbitales dans la liaison.

- Les valeurs de liaison σ (60.04%) et de liaison π (18.04%) indiquent une contribution significative des deux types de liaisons, ce qui suggère une nature covalente dans la liaison entre Zn et EDDS. Cependant, ces contributions sont moins importantes que l'interaction électrostatique, montrant ainsi la prédominance de cette dernière.

En conclusion, les résultats suggèrent que la liaison entre le zinc (Zn) et l'EDDS dans le complexe est principalement d'origine électrostatique, avec une certaine contribution des interactions covalentes. Bien que les orbitales atomiques contribuent à la liaison, l'interaction électrostatique reste dominante dans ce complexe.

4.5 Conclusion

La stabilité des complexes formés par les ligands EDTA et EDDS avec différents métaux de transition (Mn, Co, Ni, Cu, Zn) a été étudiée en profondeur, révélant des informations précieuses sur les interactions ion-ligand et la chimie de coordination. Les variations de conformation et les différences entre les centres métalliques sont influencées par des facteurs tels que l'effet Jahn-Teller, spécifique à chaque métal, et le transfert de charge vers le centre métallique, affectant la structure électronique locale.

L'analyse QTAIM a montré que, pour les liaisons métal-ligand, la liaison M-N peut être classifiée comme intermédiaire pour les deux types de complexes. En général, les complexes avec l'EDTA (conformère A) se sont avérés plus stables que ceux avec l'EDDS (conformère B), bien que cette tendance diminue le long de la série des métaux de transition de la première ligne. Cette observation suggère que les interactions avec l'EDTA sont plus cruciales pour la chélation ionique intermoléculaire comparées à celles avec l'EDDS.

Cependant, les complexes M-EDDS dans le conformère B montrent une stabilité comparable dans certains cas, surtout en milieu aqueux. Cela indique que, bien que l'EDTA soit généralement plus stable, l'EDDS peut également former des complexes stables et pourrait être un concurrent viable à l'EDTA, notamment en raison de ses propriétés environnementales plus favorables. L'EDDS, étant un ligand plus respectueux de l'environnement, offre une alternative intéressante à l'EDTA, notamment dans les applications où l'impact environnemental est une considération clé.

En conclusion, cette étude souligne l'importance de la structure du ligand et du milieu environnant dans la détermination de la stabilité des complexes métalliques. Elle ouvre également la voie à l'utilisation de l'EDDS comme une alternative respectueuse de l'environnement à l'EDTA dans divers domaines de la chimie de coordination.

A partir de l'analyse de la décomposition énergétique (EDA) pour tous les complexes, il existe une contribution significative des interactions électrostatiques à la liaison, mais

Chapitre 4 : Étude de L'interaction Entre Les Cations Métalliques Mn, Co, Ni, Zn, et Cu et Les Ligands EDTA, EDDS : Analyse Électronique, Géométrique et Énergétique

certaines complexes montrent également une implication des interactions orbitales, ainsi qu'une nature covalente des liaisons σ et π dans la formation de la liaison. Les complexes Fe-EDTA et Fe-EDDS se distinguent par une liaison entièrement orbitale avec une forte contribution des liaisons π , indiquant une nature covalente très prononcée.

Références

- [1] Foreman, M. M.; Weber, J. M. Ion Binding Site Structure and the Role of Water in Alkaline Earth EDTA Complexes. *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, 13, 8558–8563.
- [2] Yuan, Q. Q.; Kong, X. T.; Hou, G. L.; Jiang, L.; Wang, X. B. Photoelectron Spectroscopic and Computational Studies of EDTA · M(III)– Complexes (M = H3, Al, Sc, V-Co). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, 20, 19458–19469.
- [3] Yuan, Q. Q.; Kong, X. T.; Hou, G. L.; Jiang, L.; Wang, X. B. Electro spray Ionization Photoelectron Spectroscopy of Cryogenic EDTA · M(II)₂– Complexes (M = Ca, V-Zn): Electronic Structures and Intrinsic Redox Properties. *Faraday Disc*, **2019**, 217, 383–395.
- [4] Skelton AA, Agrawal N, Fried JR. Quantum mechanical calculations of the interactions between diazacrowns and the sodium cation: an insight into Na⁺ complexation in diazacrown-based synthetic ion channels. *RSC Advances*, **2015**;5(68):55033-47.
- [5] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*, Oxford University Press,
- [6] P. L. A Popelier, G. Logothetis, *J. Organomet. Chem*, **1998**, 555, 1, 101.
- [7] Matta, C. F ; Boyd, R. J. ed. C. F. Matta and R. J. Boyd, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, 1.
- [8] Geerlings, P.; De Proft, F.; Langenaeker, W. *Chem. Rev.* **2003**, 1793, 103.
- [9]. Matta CF, Hernandez-Trujillo J, Tang TH, Bader RFW Hydrogen–hydrogen bonding: a stabilizing interaction in molecules and crystals. *ChemEur*, **2003**, J 9:1940–1951
- [10]. Grabowski SJ, Pfitzner A, Zabel M, Dubis AT, Palusiak M, Intramolecular H•••H interactions for the crystal structures of [4-((E)-but-1-enyl)-2,6-dimethoxyphenyl]pyridine-3-carboxylate and [4-((E)-pent-1-enyl)-2,6-dimethoxyphenyl]pyridine-3-carboxylate; DFT calculations on modeled styrene derivatives. *J Phys Chem*, **2004**, B108:1831–1837
- [11]. Matta CF, Castillo N, Boyd RJ Characterization of a closed shell fluorine–fluorine bonding interaction in aromatic compound on the basis of the electron density. *J Phys Chem A*, **2005**, 109:3669–3681
- [12]. Pendás AM, Francisco E, Blanco MA, Gatti C Bond paths as privileged exchange channels. *ChemEur*, **2007**, J 13:9362–9371
- [13]. Behera RN, Panda A Effect of chelate ring and rigidity on Se•••N interactions: a computational study. *RSC*, **2012**, Adv 2:6948–6956
- [14]. Baryshnikov GV, Minaev BF, Minaeva VA, Baryshnikova AT, Pittelkow M DFT and QTAIM study of the tetra-tertbutyltetraoxa[8]circulene regioisomers structure. *J Mol Struct*, **2012**, 1026:127–132
- [15]. Nalewajski RF, Mrozek J, Michalak A Two-electron valence indices from the Kohn–Sham orbitals. *Int J Quantum Chem*, **1997**, 61:589–601

[16] Mitoraj M, Michalak A, Ziegler T On the nature of the agostic bond between metal centers and β -hydrogen atoms in alkyl complexes. An analysis based on the extended transition state method and the natural orbitals for chemical valence scheme (ETS-NOCV). *Organomet*, **2009**,28:3727–3733.

[17] Pearson, R. G. Stroudsberg, PA : Dowden, Hutchinson & Ross, **1973**.

[18] G. Frening, M. Solà, S.F. Vyboishchikov, *J. Organometal.Chem*, **2005** 690, 6178.

[19] P. Perez, L.R. Domingo, M.J. Aurell., R. Contreras, *Tetrahedron*, **2003**.59. 3117.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le travail de recherche de cette thèse découle de la nécessité croissante de développer des ligands écologiques et biodégradables, en remplacement des aminopolycarboxylates classiques, pour des applications telles que l'élimination des métaux lourds et la chélation. Elle vise à comprendre le mécanisme d'interaction de ces nouveaux ligands avec les métaux, ainsi que les implications écologiques de leur utilisation, en mettant un accent particulier sur leur sélectivité vis-à-vis des cations bivalents, par rapport à l'EDTA.

Notre méthodologie de recherche repose sur l'utilisation de la chimie quantique pour étudier les liaisons formées lors de la complexation des métaux lourds avec des ligands aminopolycarboxylates biodégradables de nouvelle génération, tels que l'acide EDDS, EDDM et EDDG, CDTA et IDS. Nous sélectionnerons les méthodes de calcul les plus appropriées en termes de précision et de coût. Dans une étape suivante, nous analyserons la nature des liaisons métal-ligand à l'aide des méthodes QTAIM, en examinant le type de liaison formée avec divers ions bivalents et en identifiant les facteurs influençant la stabilité des complexes. Cette approche approfondie nous permettra de mieux comprendre les interactions entre les métaux lourds et les ligands aminopolycarboxylates biodégradables, et d'évaluer leur potentiel en tant qu'alternatives efficaces aux ligands conventionnels pour diverses applications environnementales et chimiques.

Grâce au logiciel Gaussian 16, les calculs théoriques basés sur la méthode DFT offrent une description quantitative améliorée et une meilleure compréhension des résultats.

De plus, l'application de descripteurs pour ces acides fournit des informations précieuses sur les atomes dans les réactifs jouant les rôles les plus importants dans la réaction, aidant ainsi à améliorer notre compréhension de la réaction étudiée.

L'analyse des complexes formés par deux conformères, l'EDTA et l'EDDS, souligne l'importance de la structure du ligand et de l'environnement dans la détermination de la stabilité des complexes métalliques. Cette étude ouvre la voie à l'utilisation potentielle de l'EDDS comme une alternative respectueuse de l'environnement à l'EDTA dans divers domaines de la chimie de coordination, où la réduction de l'impact environnemental est une considération cruciale.

Les résultats de ce travail apportent donc un éclairage précieux sur la chimie fondamentale régissant la complexation des aminopolycarboxylates, ouvrant la voie au

développement de nouveaux agents de complexation plus performants. L'approche théorique permet une compréhension approfondie de ces systèmes et peut être utilisée pour d'autres systèmes similaires. En perspective, nous envisageons de confirmer ces résultats par des tests expérimentaux, et de comparer les performances des ligands biodégradables avec celles des ligands conventionnels dans des conditions réelles. Nous espérons que ce travail contribuera à la recherche et au développement de solutions écologiques pour le traitement des métaux lourds.

ANNEXES

Tableau 1 : Les orbitales frontières des ligands APC_s

Ligand	HOMO	LUMO
EDTA		
EDDS		
EDDM		
EDDG		
CDTA		

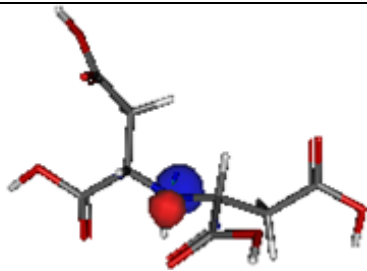
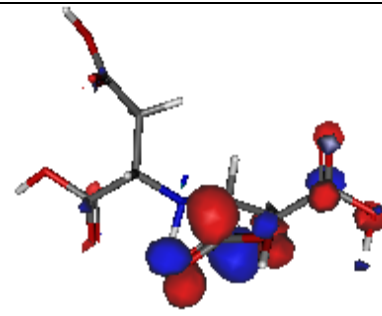
Ligand	HOMO	LUMO
IDS		

Tableau 2 : Les Énergies d'interactions pour complexes M- EDTA, M -EDDS état gaz et solvate CPCM(eau)

Complexe	Energie (eV)	
	Conformère A	Conformère B
Mn-Ligand	-32753.418/-32760.575	-32720.601/-32727.812
Co- Ligand	-33873.792/-33880.922	-33838.608/-33846.037
Ni- Ligand	-34532.934/-34540.199	-34497.151/-34497.151
Cu- Ligand	-35257.165/-35264.403	-35226.606/-35233.899
Zn- Ligand	-31706.841/-31713.943	-31675.521/-31682.705

Tableau 3 : Coordonnées atomiques pour le haut spin hexa [Mn (II)-EDTA]²⁻

O	-0.270503	2.011680	-0.608660
O	0.331822	-1.996198	-0.576302
C	-1.077996	2.449025	0.288947
C	1.154708	-2.435836	0.298916
C	-1.989678	1.387556	0.967170
H	-2.928631	1.394473	0.403045
H	-2.225931	1.725096	1.989765
C	2.022663	-1.368884	1.029934
H	2.998283	-1.379947	0.530838
H	2.193837	-1.711051	2.064318
N	-1.465040	0.012275	0.958505
N	1.506747	0.004650	0.999104
C	-2.476650	-0.984481	0.583895
H	-3.387271	-0.922209	1.203723
H	-2.034606	-1.978114	0.712712
O	1.362991	-3.619874	0.611284
O	-1.234601	3.626774	0.643048
C	0.701703	0.370108	2.156684
H	0.563978	1.456036	2.149811
H	1.202681	0.112558	3.114091
C	-0.677270	-0.319889	2.145694
H	-0.532810	-1.404591	2.160659
H	-1.210270	-0.048162	3.079999
O	-1.961082	-0.383908	-1.680642
O	1.850117	0.334806	-1.686275
C	-2.870874	-0.864577	-0.920672
C	2.797904	0.829232	-0.983723
C	2.486243	0.992156	0.537371
H	2.049842	1.988913	0.660026
H	3.434034	0.953720	1.101508
O	-4.001264	-1.264709	-1.238999
O	3.913648	1.210623	-1.372126
Mn	-0.030745	0.000592	-0.889187

Tableau 4 : Coordonnées atomiques pour le bas spin hexa [Mn (II)-EDTA] ²⁻

O	-0.342630	2.032987	-0.382064
O	0.327280	-2.038597	-0.395135
C	-1.267118	2.389514	0.424846
C	1.259571	-2.398843	0.405141
C	-2.137390	1.224313	0.964516
H	-3.030313	1.186430	0.332680
H	-2.471906	1.451366	1.989275
C	2.138710	-1.235912	0.930779
H	3.015612	-1.191855	0.277183
H	2.498088	-1.465318	1.946416
N	-1.477683	-0.095746	0.895475
N	1.471819	0.082360	0.879986
C	-2.391870	-1.146264	0.405010
H	-3.350714	-1.156553	0.946862
H	-1.896158	-2.112968	0.526020
O	1.546544	-3.547532	0.775478
O	-1.559641	3.536878	0.799406
C	0.672737	0.367285	2.089042
H	0.476148	1.441846	2.114843
H	1.228024	0.108849	3.010429
C	-0.671463	-0.402941	2.090668
H	-0.477916	-1.478257	2.100105
H	-1.214559	-0.155274	3.022830
O	-1.707339	-0.378020	-1.771698
O	1.715647	0.423425	-1.766103
C	-2.653547	-0.951652	-1.128758
C	2.659110	0.986862	-1.110415
C	2.389744	1.146003	0.423892
H	1.889496	2.107726	0.564223
H	3.344070	1.145290	0.974022
O	-3.730425	-1.382938	-1.570422
O	3.733545	1.434560	-1.541363
Mn	0.007057	-0.012155	-0.655449

Tableau 5 : Coordonnées atomiques pour le haut spin hexa [Co(II)-EDTA]²⁻

O	0.343528	2.069220	0.310601
O	-0.342586	-2.065588	0.315158
C	1.283892	2.404392	-0.487971
C	-1.284124	-2.403348	-0.480906
C	2.159069	1.229971	-1.003734
H	3.042689	1.198909	-0.357189
H	2.511815	1.459693	-2.023201
C	-2.159911	-1.230596	-0.999336
H	-3.043561	-1.198374	-0.352869
H	-2.512597	-1.462891	-2.018211
N	1.505484	-0.083051	-0.941051
N	-1.506406	0.082722	-0.939859
C	2.401477	-1.145746	-0.461483
H	3.361294	-1.169807	-1.002232
H	1.892067	-2.104287	-0.592390
O	-1.591480	-3.544883	-0.860275
O	1.590522	3.544707	-0.871598
C	-0.676556	0.379944	-2.113263
H	-0.484807	1.455178	-2.128499
H	-1.203676	0.126353	-3.054611
C	0.674439	-0.382443	-2.113065
H	0.482633	-1.457709	-2.125999
H	1.200687	-0.130755	-3.055402
O	1.756653	-0.445192	1.761922
O	-1.752485	0.451946	1.763088
C	2.685230	-0.999403	1.071434
C	-2.683072	1.002757	1.072523
C	-2.401654	1.146388	-0.461027
H	-1.892241	2.104601	-0.594386
H	-3.362194	1.169478	-1.000482
O	3.763535	-1.452753	1.482618
O	-3.761424	1.455461	1.484255
Co	0.001329	0.001556	0.755147

Tableau 6 : Coordonnées atomiques pour le haut spin penta [Co(II)-EDTA]²⁻

N	1.259968	0.090648	0.350263
C	2.010808	-1.001987	-0.338528
H	2.345593	-0.595427	-1.299421
H	1.314694	-1.810728	-0.585201
C	3.258730	-1.636328	0.397342
O	3.692855	-2.658578	-0.179957
O	3.671641	-1.059980	1.438948
C	2.033317	1.358717	0.310175
H	1.688852	1.995233	1.134922
N	-1.387726	-0.991891	0.693573
C	-2.516169	-0.319494	1.354469
H	-2.750056	-0.777239	2.328521
H	-3.400195	-0.442682	0.716986
C	-2.338478	1.211236	1.541209
O	-2.987745	1.754518	2.441219
O	-1.565090	1.780540	0.684589
C	-1.822402	-2.037976	-0.243130
H	-0.974833	-2.705487	-0.438016
H	-2.641253	-2.655735	0.156334
C	-2.250568	-1.461191	-1.623535
O	-1.680846	-0.354554	-1.958559
O	-3.044362	-2.124336	-2.297511
C	0.804753	-0.294856	1.705134
H	1.651754	-0.665878	2.293800
H	0.396205	0.603870	2.177861
C	-0.292091	-1.366277	1.616012
H	0.150831	-2.302081	1.263616
H	-0.684877	-1.562074	2.627570
C	1.794262	2.165906	-0.998430
O	2.655225	2.985469	-1.328889
O	0.670236	1.949969	-1.607596
H	3.097604	1.164110	0.462816
Co	-0.544011	0.673035	-0.666997

Tableau 7 : Coordonnées atomiques pour le haut spin hexa [Ni (II)-EDTA] 2-

O	0.324960	-2.077875	-0.399899
O	-0.324954	2.077968	-0.400003
C	1.224722	-2.420088	0.438637
C	-1.224719	2.420135	0.438543
C	2.112125	-1.258209	0.965172
H	2.995997	-1.230135	0.319680
H	2.458410	-1.493807	1.984113
C	-2.112117	1.258251	0.965103
H	-2.996041	1.230192	0.319682
H	-2.458335	1.493902	1.984054
N	1.473434	0.069525	0.912621
N	-1.473489	-0.069517	0.912604
C	2.389249	1.117563	0.427785
H	3.349532	1.118335	0.966633
H	1.898779	2.085589	0.559678
O	-1.493956	3.560164	0.852962
O	1.493939	-3.560132	0.853027
C	-0.675323	-0.377635	2.107005
H	-0.490866	-1.454614	2.123906
H	-1.219584	-0.119703	3.035562
C	0.675243	0.377661	2.107002
H	0.490755	1.454635	2.123834
H	1.219499	0.119795	3.035581
O	1.716822	0.390721	-1.773513
O	-1.716740	-0.390855	-1.773523
C	2.655037	0.951418	-1.106522
C	-2.654970	-0.951550	-1.106545
C	-2.389336	-1.117537	0.427799
H	-1.898926	-2.085575	0.559818
H	-3.349665	-1.118210	0.966568
O	3.732305	1.395877	-1.532084
O	-3.732236	-1.395982	-1.532140
Ni	0.000008	0.000015	-0.682077

Tableau 8 : Coordonnées atomiques pour le bas spin hexa [Ni (II)-EDTA] ²⁻

O	-1.499252	-2.347812	-0.662530
O	1.499584	2.347954	-0.662301
C	-2.511026	-1.686505	-1.025168
C	2.511409	1.686595	-1.024703
C	-2.533115	-0.158578	-0.676280
H	-3.001420	-0.066536	0.308915
H	-3.184216	0.349017	-1.402708
C	2.533273	0.158644	-0.675911
H	3.001387	0.066480	0.309363
H	3.184454	-0.348960	-1.402261
N	-1.248006	0.611161	-0.611608
N	1.248079	-0.610981	-0.611540
C	-1.538414	1.980694	-0.094175
H	-2.418906	2.420808	-0.582139
H	-0.653317	2.596224	-0.279141
O	3.559270	2.079242	-1.581125
O	-3.558668	-2.079177	-1.581986
C	0.501567	-0.582061	-1.907997
H	-0.037092	-1.524170	-1.991724
H	1.207544	-0.471767	-2.744275
C	-0.501307	0.582499	-1.907960
H	0.037345	1.524635	-1.991439
H	-1.207161	0.472350	-2.744360
O	-1.131519	0.880517	1.985267
O	1.131142	-0.880829	1.985307
C	-1.751493	1.884646	1.434176
C	1.751387	-1.884714	1.434075
C	1.538272	-1.980620	-0.094278
H	0.653092	-2.596001	-0.279354
H	2.418720	-2.420801	-0.582256
O	-2.433942	2.725217	2.018516
O	2.432996	-2.725925	2.018475
Ni	-0.000041	0.000013	0.750562

Tableau 9 : Coordonnées atomiques pour hexa bas spin [Zn (II)-EDTA] ²⁻

O	0.326875	-2.105801	-0.405986
O	-0.326883	2.105814	-0.405951
C	1.194095	-2.451422	0.465379
C	-1.194197	2.451432	0.465322
C	2.095198	-1.302818	1.007505
H	2.991693	-1.295292	0.377424
H	2.420377	-1.557254	2.029917
C	-2.095222	1.302797	1.007511
H	-2.991733	1.295234	0.377455
H	-2.420382	1.557231	2.029930
N	1.492351	0.035061	0.951407
N	-1.492335	-0.035064	0.951403
C	2.422231	1.070097	0.480062
H	3.375244	1.072785	1.033462
H	1.936835	2.042904	0.602711
O	-1.428643	3.590456	0.903747
O	1.428671	-3.590488	0.903625
C	-0.683251	-0.363046	2.125364
H	-0.517773	-1.443600	2.136936
H	-1.206507	-0.101856	3.067056
C	0.683272	0.363050	2.125368
H	0.517801	1.443605	2.136944
H	1.206526	0.101852	3.067058
O	1.797177	0.423353	-1.767575
O	-1.797181	-0.423326	-1.767576
C	2.733754	0.925823	-1.045485
C	-2.733747	-0.925814	-1.045484
C	-2.422196	-1.070116	0.480055
H	-1.936775	-2.042914	0.602681
H	-3.375202	-1.072836	1.033468
O	3.838682	1.335166	-1.427838
O	-3.838668	-1.335179	-1.427832
Zn	-0.000002	0.000010	-0.834840

Tableau 10 : Coordonnées atomiques pour hexa haut spin [Zn (II)-EDTA] ²⁻

O	0.616136	-1.744722	-0.458842
O	-0.079410	2.159709	-0.159762
C	1.305690	-2.241036	0.496304
C	-0.951048	2.431642	0.736656
C	2.144909	-1.238441	1.337324
H	3.095005	-1.112896	0.806989
H	2.363734	-1.701383	2.313939
C	-1.991486	1.308639	1.013856
H	-2.788588	1.435924	0.273170
H	-2.436636	1.463817	2.010528
N	1.563004	0.093118	1.502293
N	-1.449294	-0.048735	0.863543
C	2.456327	1.174128	1.492372
H	3.246052	1.085476	0.749673
H	1.983425	2.149335	1.571509
O	-1.074228	3.488342	1.376798
O	1.412729	-3.438709	0.802726
C	-0.817768	-0.549842	2.084360
H	-0.609139	-1.613905	1.948997
H	-1.506594	-0.465670	2.950398
C	0.475059	0.185978	2.475052
H	0.260521	1.246266	2.634143
H	0.801824	-0.224918	3.451302
O	3.639825	0.657933	-3.033709
O	-1.717194	-0.118313	-1.876738
C	2.706638	0.491424	-2.259828
C	-2.680660	-0.676595	-1.239442
C	-2.403784	-0.989902	0.262169
H	-1.951708	-1.987216	0.294218
H	-3.365085	-1.023613	0.801159
O	1.448513	0.610742	-2.388969
O	-3.782181	-1.022871	-1.687759
Zn	0.085498	0.216139	-0.911206

Tableau 11 : Coordonnées atomiques pour penta [Zn (II)-EDTA] ²⁻

N	1.301746	0.069612	0.354599
C	2.058119	-0.995593	-0.367596
H	2.390742	-0.556994	-1.315385
H	1.367773	-1.801396	-0.642663
C	3.309029	-1.647467	0.345850
O	3.751009	-2.646611	-0.265846
O	3.717607	-1.104736	1.407217
C	2.059163	1.341451	0.352160
H	1.715030	1.949544	1.198702
N	-1.357853	-1.052644	0.688759
C	-2.478604	-0.407897	1.388584
H	-2.676539	-0.884187	2.361356
H	-3.378896	-0.540600	0.775955
C	-2.344580	1.127638	1.610652
O	-3.003390	1.612739	2.536605
O	-1.606234	1.759237	0.766608
C	-1.793619	-2.052229	-0.294280
H	-0.937565	-2.691028	-0.542618
H	-2.590978	-2.708475	0.086840
C	-2.276127	-1.427911	-1.639876
O	-1.759130	-0.289786	-1.957546
O	-3.068333	-2.095669	-2.310903
C	0.843972	-0.361919	1.692176
H	1.689707	-0.742710	2.276455
H	0.422546	0.516848	2.192158
C	-0.242383	-1.444914	1.574199
H	0.207884	-2.360288	1.179538
H	-0.613814	-1.684333	2.584560
C	1.811461	2.192960	-0.928120
O	2.660881	3.038436	-1.219887
O	0.697889	1.979468	-1.556844
H	3.127934	1.159786	0.490320
Zn	-0.571069	0.708524	-0.651549

Tableau 12 : Coordonnées atomiques pour Hexa bas spin [Cu (II)-EDTA]²⁻

O	-0.255457	1.972958	-0.599677
O	0.255432	-1.972956	-0.599639
C	-1.057430	2.433876	0.290604
C	1.057368	-2.433863	0.290680
C	-1.968033	1.409761	1.025150
H	-2.931960	1.439674	0.504177
H	-2.148702	1.786626	2.046132
C	1.968028	-1.409751	1.025159
H	2.931940	-1.439687	0.504157
H	2.148721	-1.786599	2.046142
N	-1.494003	0.026292	1.035732
N	1.494013	-0.026276	1.035734
C	-2.484838	-0.949157	0.588291
H	-3.431345	-0.896337	1.154456
H	-2.060887	-1.950389	0.718093
O	1.206077	-3.625906	0.599683
O	-1.206032	3.625905	0.599708
C	0.697437	0.331585	2.197508
H	0.576424	1.419716	2.205342
H	1.199374	0.055676	3.150253
C	-0.697422	-0.331557	2.197507
H	-0.576405	-1.419688	2.205347
H	-1.199360	-0.055645	3.150252
O	-1.887927	-0.320428	-1.663605
O	1.887924	0.320408	-1.663600
C	-2.816734	-0.803807	-0.930113
C	2.816730	0.803813	-0.930124
C	2.484854	0.949163	0.588284
H	2.060912	1.950399	0.718087
H	3.431365	0.896336	1.154441
O	-3.941017	-1.189315	-1.289887
O	3.941032	1.189262	-1.289901
Cu	-0.000006	-0.000000	-0.857223

Tableau 13 : Coordonnées atomiques pour Hexa haut spin [Cu(II)-EDTA]⁻²

O	-0.430149	1.958433	-0.436504
O	0.431065	-1.959721	-0.428669
C	-1.443268	2.292928	0.285133
C	1.445326	-2.290119	0.293281
C	-2.194745	1.130496	0.974047
H	-3.136061	0.994149	0.431960
H	-2.440025	1.426089	2.002990
C	2.191785	-1.125435	0.983911
H	3.137457	-0.991311	0.448950
H	2.428983	-1.418197	2.015632
N	-1.466346	-0.156071	0.973502
N	1.463957	0.161577	0.974715
C	-2.301505	-1.276137	0.503964
H	-3.259693	-1.331747	1.035700
H	-1.744847	-2.205806	0.663575
O	1.877211	-3.430157	0.469832
O	-1.870834	3.434649	0.461620
C	0.645062	0.410598	2.179818
H	0.417926	1.482789	2.220067
H	1.219165	0.157110	3.098084
C	-0.649146	-0.397282	2.181267
H	-0.421621	-1.469360	2.228324
H	-1.224617	-0.138737	3.097138
O	-1.641140	-0.475983	-1.668725
O	1.642043	0.465838	-1.669270
C	-2.548662	-1.127091	-1.018724
C	2.549347	1.119870	-1.022159
C	2.300169	1.278324	0.499489
H	1.744056	2.209238	0.652226
H	3.257774	1.336456	1.032056
O	-3.563976	-1.628842	-1.505431
O	3.566059	1.617328	-1.510148
Cu	-0.000351	-0.001327	-0.600897

Tableau 14 : Coordonnées atomiques pour Penta [Cu (II)-EDTA] 2-

N	1.292172	0.080942	0.322858
C	2.088519	-1.015636	-0.296111
H	2.368304	-0.680615	-1.299733
H	1.443767	-1.889474	-0.439515
C	3.397632	-1.497333	0.458676
O	3.912245	-2.503192	-0.077823
O	3.759215	-0.839448	1.468107
C	1.964322	1.390708	0.157327
H	1.532888	2.087430	0.883968
N	-1.374026	-0.897251	0.718010
C	-2.446901	-0.128274	1.391228
H	-2.723749	-0.608183	2.341610
H	-3.325581	-0.153273	0.737623
C	-2.123577	1.380509	1.632868
O	-2.753991	1.924137	2.554534
O	-1.287916	1.888437	0.819169
C	-1.928039	-1.982401	-0.115043
H	-1.118907	-2.680275	-0.362765
H	-2.711432	-2.549911	0.407036
C	-2.491562	-1.435010	-1.464119
O	-1.974542	-0.329100	-1.868289
O	-3.341383	-2.123680	-2.038344
C	0.841452	-0.238654	1.698022
H	1.691814	-0.599718	2.287276
H	0.452617	0.682611	2.134703
C	-0.275005	-1.291021	1.642156
H	0.135629	-2.242283	1.292086
H	-0.670632	-1.463700	2.654888
C	1.680678	1.978548	-1.250355
O	2.448955	2.827582	-1.703672
O	0.604620	1.543390	-1.836274
H	3.037128	1.302242	0.345814
Cu	-0.507641	0.428816	-0.687457

Tableau 15 : Coordonnées atomiques pour Hexa haut spin [Mn (II)-EDDS] ²⁻

N	-0.523311	-1.211758	-1.296839
C	-0.000000	2.517015	-0.905498
C	0.071213	-0.755090	-2.550081
H	1.145475	-1.010674	-2.629893
H	-0.438775	-1.218941	-3.415887
C	-0.071213	0.755090	-2.550081
H	-1.145475	1.010674	-2.629893
H	0.438775	1.218941	-3.415887
N	0.523311	1.211758	-1.296839
H	-0.092001	3.172738	-1.787787
C	-1.421066	2.326065	-0.308886
O	-2.245422	3.238757	-0.264936
O	-1.606265	1.111462	0.133965
C	0.925674	3.205327	0.105130
H	0.493147	4.166678	0.408502
H	1.887222	3.421321	-0.380083
C	1.240941	2.411287	1.393727
O	1.875007	2.995993	2.278901
O	0.826510	1.189071	1.464783
C	1.421066	-2.326065	-0.308886
O	2.245422	-3.238757	-0.264936
O	1.606265	-1.111462	0.133965
C	-0.925674	-3.205327	0.105130
H	-1.887222	-3.421321	-0.380083
H	-0.493147	-4.166678	0.408502
C	-1.240941	-2.411287	1.393727
O	-1.875007	-2.995993	2.278901
O	-0.826510	-1.189071	1.464783
C	-0.000000	-2.517015	-0.905498
H	0.092001	-3.172738	-1.787787
Mn	-0.000000	-0.000000	0.125997

Tableau 16 : Coordonnées atomiques pour Hexa bas spin [Mn (II)-EDDS] 2-

N	-0.428278	-1.215911	-1.288259
C	-0.057465	2.518886	-0.915991
C	0.000000	-0.765669	-2.595845
H	1.009327	-1.146832	-2.842670
H	-0.674115	-1.137386	-3.392564
C	-0.000000	0.765669	-2.595845
H	-1.009327	1.146832	-2.842670
H	0.674115	1.137386	-3.392564
N	0.428278	1.215911	-1.288259
H	-0.173123	3.185322	-1.787430
C	-1.485760	2.304831	-0.295214
O	-2.307244	3.223823	-0.287350
O	-1.641625	1.107957	0.165808
C	0.869100	3.194638	0.105104
H	0.429919	4.152620	0.407934
H	1.829405	3.421633	-0.379186
C	1.201426	2.408492	1.402119
O	1.803427	3.041924	2.280358
O	0.860508	1.170191	1.481515
C	1.485760	-2.304831	-0.295214
O	2.307244	-3.223823	-0.287350
O	1.641625	-1.107957	0.165808
C	-0.869100	-3.194638	0.105104
H	-1.829405	-3.421633	-0.379186
H	-0.429919	-4.152620	0.407934
C	-1.201426	-2.408492	1.402119
O	-1.803427	-3.041924	2.280358
O	-0.860508	-1.170191	1.481515
C	0.057465	-2.518886	-0.915991
H	0.173123	-3.185322	-1.787430
Mn	-0.000000	-0.000000	0.135043

Tableau 17 : Coordonnées atomiques pour Hexa haut spin [Co (II)-EDDS] 2-

N	-1.201132	-0.420713	-1.239239
C	2.063412	1.507833	-0.913031
C	-0.567631	-0.506533	-2.543659
H	-0.170227	-1.522867	-2.704062
H	-1.296002	-0.309451	-3.350192
C	0.567631	0.506533	-2.543659
H	0.170227	1.522867	-2.704062
H	1.296002	0.309451	-3.350192
N	1.201132	0.420713	-1.239239
H	2.570835	1.900840	-1.808567
C	1.139051	2.712925	-0.354069
O	1.667364	3.835472	-0.376687
O	0.000000	2.341982	0.038788
C	3.103966	1.119276	0.139867
H	3.653471	2.019829	0.434708
H	3.835776	0.427070	-0.301351
C	2.586066	0.445063	1.436528
O	3.417839	0.295168	2.341093
O	1.353260	0.076617	1.501975
C	-1.139051	-2.712925	-0.354069
O	-1.667364	-3.835472	-0.376687
O	-0.000000	-2.341982	0.038788
C	-3.103966	-1.119276	0.139867
H	-3.835776	-0.427070	-0.301351
H	-3.653471	-2.019829	0.434708
C	-2.586066	-0.445063	1.436528
O	-3.417839	-0.295168	2.341093
O	-1.353260	-0.076617	1.501975
Co	0.000000	-0.000000	0.131034
C	-2.063412	-1.507833	-0.913031
H	-2.570835	-1.900840	-1.808567

Tableau 18 : Coordonnées atomiques pour Hexa bas spin [Mn (II)-EDDS] ²⁻

N	-1.288371	-0.241062	-1.283355
C	2.084979	1.384274	-0.901440
C	-0.634165	-0.421316	-2.569930
H	-0.380472	-1.481025	-2.755836
H	-1.304058	-0.108637	-3.393377
C	0.634165	0.421316	-2.569930
H	0.380472	1.481025	-2.755836
H	1.304058	0.108637	-3.393377
N	1.288371	0.241062	-1.283355
H	2.590805	1.828865	-1.774860
C	1.097830	2.463215	-0.335957
O	1.400685	3.659028	-0.349054
O	0.000000	1.943625	0.101420
C	3.135491	1.010882	0.147986
H	3.680249	1.913653	0.449662
H	3.869240	0.326979	-0.300863
C	2.613021	0.330118	1.437525
O	3.444975	0.159104	2.341310
O	1.377620	-0.016491	1.494705
C	-1.097830	-2.463215	-0.335957
O	-1.400685	-3.659028	-0.349054
O	-0.000000	-1.943625	0.101420
C	-3.135491	-1.010882	0.147986
H	-3.869240	-0.326979	-0.300863
H	-3.680249	-1.913653	0.449662
C	-2.613021	-0.330118	1.437525
O	-3.444975	-0.159104	2.341310
O	-1.377620	0.016491	1.494705
Co	-0.000000	0.000000	0.102415
C	-2.084979	-1.384274	-0.901440
H	-2.590805	-1.828865	-1.774860

Tableau 19 : Coordonnées atomiques pour Hexa haut spin [Ni (II)-EDDS] 2-

N	-1.274283	-0.316766	-1.273545
C	2.075750	1.441277	-0.917542
C	-0.589689	-0.477899	-2.549489
H	-0.233619	-1.512505	-2.691925
H	-1.284147	-0.259023	-3.382173
C	0.589689	0.477899	-2.549489
H	0.233619	1.512505	-2.691925
H	1.284147	0.259023	-3.382173
N	1.274283	0.316766	-1.273545
H	2.575337	1.865161	-1.804129
C	1.120615	2.620528	-0.360485
O	1.597786	3.764353	-0.406794
O	-0.000000	2.215936	0.060372
C	3.120004	1.092671	0.143990
H	3.655109	2.006018	0.427109
H	3.861580	0.402145	-0.282072
C	2.600983	0.436784	1.446713
O	3.430927	0.290440	2.355067
O	1.367058	0.080121	1.518083
C	-1.120615	-2.620528	-0.360485
O	-1.597786	-3.764353	-0.406794
O	0.000000	-2.215936	0.060372
C	-3.120004	-1.092671	0.143990
H	-3.861580	-0.402145	-0.282072
H	-3.655109	-2.006018	0.427109
C	-2.600983	-0.436784	1.446713
O	-3.430927	-0.290440	2.355067
O	-1.367058	-0.080121	1.518083
C	-2.075750	-1.441277	-0.917542
H	-2.575337	-1.865161	-1.804129
N	-0.000000	-0.000000	0.132504

Tableau 20 : Coordonnées atomiques pour Hexa bas spin [Mn (II)-EDDS] 2-

N	-1.334667	-0.169359	-1.309547
C	2.104726	1.339470	-0.890603
C	-0.599071	-0.462599	-2.541701
H	-0.241908	-1.506781	-2.601610
H	-1.259630	-0.288974	-3.411440
C	0.599071	0.462599	-2.541701
H	0.241908	1.506781	-2.601610
H	1.259630	0.288974	-3.411440
N	1.334667	0.169359	-1.309547
H	2.617497	1.774661	-1.765864
C	1.136182	2.413109	-0.339769
O	1.425501	3.608880	-0.295074
O	-0.000000	1.907410	0.052826
C	3.157049	0.954660	0.150010
H	3.720389	1.845846	0.453344
H	3.873199	0.256703	-0.304060
C	2.623669	0.284601	1.437436
O	3.448783	0.078363	2.339549
O	1.373699	-0.011593	1.507164
C	-1.136182	-2.413109	-0.339769
O	-1.425501	-3.608880	-0.295074
O	0.000000	-1.907410	0.052826
C	-3.157049	-0.954660	0.150010
H	-3.873199	-0.256703	-0.304060
H	-3.720389	-1.845846	0.453344
C	-2.623669	-0.284601	1.437436
O	-3.448783	-0.078363	2.339549
O	-1.373699	0.011593	1.507164
C	-2.104726	-1.339470	-0.890603
H	-2.617497	-1.774661	-1.765864
Ni	0.000000	0.000000	0.076322

Tableau 21 : Coordonnées atomiques pour Hexa haut spin [Cu (II)-EDDS] 2-

N	-1.354099	-0.342830	1.438331
C	2.541858	-0.336162	1.017971
C	-0.740185	0.173700	2.635835
H	-0.831683	1.271607	2.707941
H	-1.246482	-0.245171	3.528609
C	0.742271	-0.218313	2.632205
H	0.833848	-1.317308	2.684724
H	1.248651	0.184664	3.532236
N	1.355952	0.319746	1.444102
H	3.149132	-0.707186	1.862240
C	2.187667	-1.670342	0.190118
O	3.030950	-2.570394	0.244554
O	1.087180	-1.668112	-0.451585
C	3.402811	0.583241	0.134826
H	4.283063	0.016083	-0.192105
H	3.779369	1.416704	0.743471
C	2.777413	1.223546	-1.140626
O	3.555176	1.936842	-1.796054
O	1.554325	0.991063	-1.437324
C	-2.186459	1.667332	0.218013
O	-3.028215	2.567588	0.289832
O	-1.087896	1.673885	-0.426844
C	-3.402745	-0.584324	0.127243
H	-3.778504	-1.427785	0.722498
H	-4.283388	-0.011656	-0.188772
C	-2.779506	-1.203626	-1.159693
O	-3.559710	-1.902824	-1.827363
O	-1.555551	-0.970543	-1.451979
C	-2.540401	0.319989	1.024659
H	-3.146662	0.677443	1.875461
Cu	-0.000232	0.003928	-0.575261

Tableau 22 : Coordonnées atomiques pour Hexa bas spin [Cu (II)-EDDS] 2-

N	-1.332959	-0.529003	1.366551
C	2.538867	-0.490901	0.952587
C	-0.724693	-0.206784	2.632992
H	-0.778451	0.874608	2.848945
H	-1.257481	-0.722939	3.456530
C	0.741920	-0.635841	2.562821
H	0.795337	-1.727322	2.406070
H	1.267001	-0.424175	3.515612
N	1.360252	0.099060	1.485850
H	3.145125	-0.991453	1.727721
C	2.180299	-1.683217	-0.068127
O	3.020685	-2.583667	-0.151582
O	1.080517	-1.579009	-0.702596
C	3.401957	0.549337	0.219810
H	4.279150	0.036391	-0.193563
H	3.783503	1.278307	0.947684
C	2.775866	1.379568	-0.939833
O	3.552002	2.186730	-1.477226
O	1.552822	1.195449	-1.271425
C	-2.185708	1.623497	0.451671
O	-3.041199	2.493392	0.637503
O	-1.081051	1.730724	-0.172406
C	-3.397244	-0.600765	0.056897
H	-3.765766	-1.520958	0.530690
H	-4.282216	0.007977	-0.166253
C	-2.782378	-1.027411	-1.311388
O	-3.563709	-1.642518	-2.056657
O	-1.569032	-0.728986	-1.584311
C	-2.529655	0.172609	1.065110
H	-3.126388	0.404515	1.964522
Cu	0.000878	0.094386	-0.569324

Tableau 23 : Coordonnées atomiques pour Hexa haut spin [Zn (II)-EDDS] 2-

N	-0.409745	-1.300775	-1.368319
C	0.000000	2.596010	-1.026990
C	0.110863	-0.759477	-2.597939
H	1.191083	-0.968924	-2.682492
H	-0.370141	-1.226574	-3.479391
C	-0.110863	0.759477	-2.597939
H	-1.191083	0.968924	-2.682492
H	0.370141	1.226574	-3.479391
N	0.409745	1.300775	-1.368319
H	-0.196238	3.245485	-1.897259
C	-1.489793	2.481174	-0.294735
O	-2.140756	3.529225	-0.349789
O	-1.754429	1.362155	0.211139
C	0.962125	3.301346	-0.054584
H	0.507006	4.259504	0.223556
H	1.893760	3.543938	-0.584667
C	1.389615	2.603193	1.277390
O	2.158287	3.275031	1.981507
O	0.933969	1.437899	1.557257
C	1.489793	-2.481174	-0.294735
O	2.140756	-3.529225	-0.349789
O	1.754429	-1.362155	0.211139
C	-0.962125	-3.301346	-0.054584
H	-1.893760	-3.543938	-0.584667
H	-0.507006	-4.259504	0.223556
C	-1.389615	-2.603193	1.277390
O	-2.158287	-3.275031	1.981507
O	-0.933969	-1.437899	1.557257
C	0.000000	-2.596010	-1.026990
H	0.196238	-3.245485	-1.897259
Zn	0.000000	0.000000	0.465248

Tableau 24 : Coordonnées atomiques pour Hexa bas spin [Zn (II)-EDDS] 2-

N	-0.462559	-1.289219	-1.406721
C	-0.000000	2.540704	-1.030031
C	0.171063	-0.739568	-2.576605
H	1.274710	-0.827194	-2.528563
H	-0.154941	-1.257298	-3.500793
C	-0.171063	0.739568	-2.576605
H	-1.274710	0.827194	-2.528563
H	0.154941	1.257298	-3.500793
N	0.462559	1.289219	-1.406721
N	-0.292483	3.176346	-1.882996
C	-1.543393	2.437171	-0.245791
O	-2.144343	3.510015	-0.267190
O	-1.806845	1.308433	0.213343
C	0.930870	3.287385	-0.069510
H	0.460401	4.242415	0.192089
H	1.868237	3.528382	-0.590283
C	1.343053	2.605160	1.273304
O	2.096280	3.277325	1.992320
O	0.878252	1.440540	1.547539
C	1.543393	-2.437171	-0.245791
O	2.144343	-3.510015	-0.267190
O	1.806845	-1.308433	0.213343
C	-0.930870	-3.287385	-0.069510
H	-1.868237	-3.528382	-0.590283
H	-0.460401	-4.242415	0.192089
C	-1.343053	-2.605160	1.273304
O	-2.096280	-3.277325	1.992320
O	-0.878252	-1.440540	1.547539
C	-0.000000	-2.540704	-1.030031
H	0.292483	-3.176346	-1.882996
Zn	0.000000	0.000000	0.410753

RÉSUMÉS

Résumé

Cette thèse présente une étude théorique basée sur la DFT (théorie de la fonctionnelle de densité) portant sur la structure et la réactivité d'une série de ligands appelés acides polyaminocarboxyliques. Après une introduction générale sur ces acides et les méthodes de chimie théorique utilisées pour étudier la réactivité des complexes, nous présentons une analyse de la structure et le calcul de divers descripteurs de réactivité basés sur la DFT pour plusieurs acides (APC), notamment l'EDTA, l'EDDS, l'EDDM, l'EDDG, le CDTA et l'IDS. Ces calculs sont effectués en utilisant la méthode B3LYP avec la base 6-311++G (d,p), dans le but d'analyser leur réactivité.

Dans une seconde étape, nous nous penchons sur l'étude des liaisons métal-ligand et l'interaction entre les cations métalliques bivalents Mn, Co, Ni, Zn, et Cu et les ligands EDTA, EDDS : Analyse électronique, géométrique et énergétique .à l'aide des méthodes QTAIM (Quantum Theory of Atoms in Molecules).

Mots clés : DFT, EDTA, EDDS, EDDM, EDDG, CDTA , IDS , QTAIM

Abstract

This thesis presents a theoretical study at the DFT (Density Functional Theory) level of the structure and reactivity of a series of ligands known as polyaminocarboxylic acids. After a general introduction to these acids and the theoretical chemistry methods used to investigate complex reactivity, we provide an analysis of the structure and computation of various reactivity descriptors based on DFT for several aminopolycarboxylic acids (APCs), including EDTA, EDDS, EDDM, EDDG, CDTA, and IDS. These calculations are performed using the B3LYP method with the 6-311++G (d,p) basis set, with the aim of analyzing their reactivity.

In a second step, we focus on the study of metal-ligand bonds and the interaction between the bivalent metal cations Mn, Co, Ni, Zn, and Cu and the ligands EDTA, EDDS: Electronic, geometric and energetic analysis using QTAIM (Quantum Theory of Atoms in Molecules) methods.

Keywords: DFT, EDTA, EDDS, EDDM, EDDG, CDTA, IDS, QTAIM

الملخص

تقدم هذه الأطروحة دراسة نظرية تعتمد على (نظرية الكثافة الوظيفية) حول بنية وتفاعلية سلسلة من الروابط تسمى الأحماض المتعددة الأمينية الكربوكسيلية (APCs).

بعد مقدمة عامة عن هذه الأحماض وطرق الكيمياء النظرية المستخدمة لدراسة تفاعلية المجمعات، نقدم تحليلاً هيكلياً وحساباً لمختلف واصفات التفاعل المستندة إلى DFT للعديد من الأحماض الأمينية متعددة الكربوكسيل (APCs)، بما في ذلك EDTA، EDDS، EDDM، EDDG، CDTA و IDS. يتم إجراء هذه الحسابات باستخدام طريقة B3LYP ذات الأساس 6-311++(d,p)G، وذلك لتحليل تفاعلها.

وفي خطوة ثانية ركزنا على دراسة الروابط معدن-ليجانند و التداخلات التي تجري بين المعادن ثنائية التكافؤ، Co، Ni، Zn و Cu و الليجانندات EDTA و EDDS: تحليل البنية الإلكترونية، الهندسية و الطاقة باستعمال طريقة QTAİM.

الكلمات المفتاحية: QTAİM، IDS، CDTA، EDDG، EDDM، EDDS، EDTA، DFT