



HAL
open science

Étude théorique et expérimentale de la structure et de la réactivité de quelques complexes de coordination de zinc contenant des ligands base de Schiff

Walid Lamine

► **To cite this version:**

Walid Lamine. Étude théorique et expérimentale de la structure et de la réactivité de quelques complexes de coordination de zinc contenant des ligands base de Schiff. Chimie de coordination. Université de Lyon; Université Tunis El Manar. Faculté des Sciences Mathématiques, Physiques et Naturelles de Tunis (Tunisie), 2018. Français. NNT : 2018LYSE1152 . tel-01978564

HAL Id: tel-01978564

<https://theses.hal.science/tel-01978564>

Submitted on 11 Jan 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N°d'ordre NNT : xxx

THESE DE DOCTORAT

UNIVERSITE DE LYON

Opérée au sein de

L'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale de Chimie de Lyon ED206

Chimie, Procédés, Environnement

UNIVERSITE DE TUNIS EL MANAR

**Faculté des sciences mathématiques,
physiques et naturelles de Tunis**

Ecole Doctorale

**Mathématiques, Informatique, Sciences
et Technologies de la Matière**

Spécialité de doctorat : Chimie

Soutenue publiquement le 14/09/2018, par :

Walid Lamine

**Etude théorique et expérimentale de la structure et de la réactivité
de quelques complexes de coordination de zinc contenant des
ligands base de Schiff**

Devant le jury composé de :

ABDERRABBA Mohamed Abdelmanef, Professeur, Université de Carthage Tunis	Rapporteur
MINEVA Tzonka, Directrice de Recherche CNRS, Institut Charles Gerhardt Montpellier	Rapporteuse
HALET Jean-François, Directeur de Recherche CNRS, Université de Rennes 1	Rapporteur
LAUNAY Franck, Professeur, Université Paris 6	Examineur
BEN DHIA Mohamed Taïeb, Professeur, Faculté des Sciences de Tunis	Examineur
MORELL Christophe, Professeur, Université de Lyon1	Directeur de thèse
BOUGHDIRI Salima, Professeur, Faculté des Sciences de Tunis	Directrice de thèse
CHRIST Lorraine, Maître de conférences HDR, Université de Lyon1	Co-directrice de thèse
CHERMETTE Henry, Professeur Emérite, Université de Lyon1	Invité

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Président du Conseil Académique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire

Vice-président de la Commission Recherche

Directrice Générale des Services

M. le Professeur Frédéric FLEURY

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Didier REVEL

M. le Professeur Philippe CHEVALIER

M. Fabrice VALLÉE

Mme Dominique MARCHAND

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur G. RODE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Faculté d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. X. PERROT

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. F. DE MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme C. FELIX

Département GEP

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : M. le Professeur J-C PLENET

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. Y. VANPOULLE

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. le Professeur E. PERRIN

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. N. LEBOISNE

Remerciements

Maintenant que cette thèse est terminée, j'aimerais remercier toutes les personnes qui m'ont aidé, d'une façon ou d'une autre, à atteindre cet objectif. Avoir la chance d'être encadré par plusieurs directeurs de thèse, n'a pu être qu'un privilège pour moi. Je souhaite tout d'abord exprimer ma plus profonde reconnaissance à mes encadrants, Pr. Christophe Morell et Pr. Henry Chermette du côté Lyonnais de m'avoir donné l'opportunité de réaliser cette thèse au sein de leur laboratoire (ISA) et de la mener à terme dans les meilleures conditions.

Un très grand merci s'adresse alors à Mr Christophe Morell pour ses conseils pertinents, son soutien, le plus qu'il a apporté à mes travaux, et surtout pour avoir su m'encourager à aller toujours plus loin.

Au Pr. Henry Chermette, par où commencer ? Votre passion, votre sens de l'écoute, votre disponibilité, ainsi que vos qualités tant scientifiques qu'humaines, ne font qu'un grand plaisir de travailler avec vous. Je tiens aussi à vous remercier, de m'avoir donné la liberté d'explorer mes intérêts vus aussi bien en chimie théorique qu'expérimentale. J'ai énormément appris au cours de ces années à vos côtés. Soyez rassuré de ma profonde gratitude.

Mes vifs remerciements vont à ma Co-directrice de thèse, Mme Lorraine Christ, pour m'avoir ouvert les portes sur le monde de la synthèse organométallique en m'accueillant au sein de son laboratoire (IRCELYON). Un grand merci pour la confiance que vous m'avez accordée en tant que théoricien à la base ! Une chance inouïe qui m'a permis de diversifier et renforcer mes qualités de chercheur scientifique, et d'acquérir une compétence expérimentale même dans le cadre de l'enseignement que j'ai exercé à l'UCBL. Je vous suis reconnaissant pour votre disponibilité, vos suggestions enrichissantes, et surtout pour votre gentillesse.

Je remercie également ma directrice de thèse du côté Tunisien, Mme Salima Boughdiri, de m'avoir accueilli dans son laboratoire depuis mon stage de master, et que grâce à elle, j'ai entamé des recherches en chimie théorique, depuis les cours qu'elle m'avait enseignés en L3 chimie. Merci de m'avoir donné l'opportunité de vivre cette expérience en cotutelle. Vous m'avez toujours apporté un soutien constant, des conseils précieux et avisés à la hauteur de vos compétences et de vos réelles qualités humaines.

Je tiens aussi à adresser mes remerciements les plus sincères à Mr Mohamed Abdelmanef ABDERRABBA, Mme Tzonka MINEVA, et Mr Jean-François HALET, d'avoir accepté de rapporter mon manuscrit de thèse, ainsi qu'à Mr Mohamed Taïeb BEN DHIA, et Mr Franck LAUNAY d'avoir bien voulu faire partie de mon jury de thèse.

Toutes ma gratitude à l'égard des personnes avec qui j'ai eu la chance de collaborer au sein des deux instituts ISA et IRCELYON, et qui ont participé d'une manière ou d'une autre à la réalisation de cette thèse.

À l'ISA : Un grand merci en particulier à Corinne Sanglar pour sa patience, sa disponibilité et son aide précieuse pour la partie RMN de ce travail. Merci également à Anne Bonhommé, Marie Martin (Analyses infrarouge/Raman) pour les nombreuses discussions que nous avons pu avoir. Merci aussi à Erwan Jeanneau pour les analyses DRX sur monocristal et aussi Ruben Vera pour les différents bricolages ainsi que pour la DRX sur poudre. J'en profite aussi pour remercier Blandine Rougemont, Romain Carrière et Catherine Fonbonne pour leur aide en spectrométrie de masse, et aussi à Patrick Jame et Nicole Delépine-Gilon pour les analyses élémentaires. Merci à Gabriel de Crozals de l'équipe Micro & Nano Systèmes pour son aide en chimie de synthèse.

À l'IRCELYON : j'aimerais étendre mes remerciements à Stéphane Mangematin pour le montage d'hydrogénation, ainsi que Wisser Floriant pour la préparation des échantillons en milieu anhydre.

Ces années de thèse n'auraient pas été les mêmes sans la gentillesse, l'humour et le soutien de mes collègues du labo et de mes amis.

À Valérian, un grand merci pour ton aide et ta présence ; tu as toujours été là pour moi quel que soit le service que je te demandais (les manips, les bricolages, le cluster ...), merci aussi pour les mots que tu m'avais appris je ne dis pas des « gros » !

À Yohann, pour ton aide sur tous les plans, ta bonne humeur (délires !), tous les moments partagés ensemble en dehors de l'ISA, dont je profite de remercier aussi Sophie.

À Fred, pour tes connaissances, tes suggestions, les « litres » de café bus ensemble, les TD de modélisation...

Je tiens aussi à remercier Manon, Alexandra et Emmanuelle, pour la bonne ambiance que vous avez su installer dans le bureau, la bonne dose d'humour dans mon quotidien et aussi la quantité énorme de gâteaux que vous avez dû ramener. Enfin, je souhaite évidemment remercier la « Dreamteam » : En plus de ceux déjà cités plus haut, qui, je l'espère se reconnaîtront, merci à Blandine, Mickaël, Sylvain, Romain, Flo...pour tous les moments partagés avec vous (repas, pauses, apéros, sorties ...)

À Sonia, celle qui a été toujours là pour moi, cette thèse est aussi la tienne ...

Une pensée spéciale pour mes amis de l'autre côté de la Méditerranée et un peu partout dans le monde ! Je vais éviter de faire une liste ici, qui serait longue et je risquerai certainement d'oublier certains ! Je vous remercie profondément pour tous vos encouragements et votre réconfort

À ma famille pour leur soutien.

Table des matières

Introduction générale.....	11
Références.....	18
Chapitre 1 : Etat de l'art	21
1 Complexes métallo-sal(ph)en.....	23
1.1 Généralités	23
1.2 Complexes sal(ph)en en catalyse	26
1.3 Synthèse et applications des complexes sal(ph)en (non)symétriques	28
1.4 Stabilité des complexes métallo-Sal(ph)en	31
2 Complexes à ligand base de Schiff tétra-azotées de type N4	32
2.1 Base de Schiff tétra-azotées N4 non substitués.....	32
2.2 Complexes métallo-hélicates à ligands de type N4.....	33
2.2.1 Effet de la nature de l'espaceur alkyl sur le mode d'auto-assemblage de complexes contenant des ligands de type N4	34
2.3 Ligand de type N4 en tant que réactif de départ pour l'obtention de diverses bases de Schiff .	36
2.4 Ligands de type N4 pour la catalyse	38
3 Applications des complexes de zinc à base de Sal(ph)en en chimie supramoléculaire	40
3.1 Généralités	40
3.2 Oligo-polymérisation des complexes Zn-sal(ph)en via les interactions Zn-O	42
3.3 Coordination axiale du métal dans le processus d'auto-assemblage des complexes Zn-sal(ph)en.....	44
3.4 Chirogenèse supramoléculaire dans les complexes bis-Zn(II)-salphen.....	46
3.5 Hélicates à base de complexes Zn-salen	48
3.6 Complexes Zn-sa(ph)en en tant que récepteurs moléculaires pour la reconnaissance et la détection	50
3.6.1 Récepteurs des substrats N-hétérocycliques et d'anions	50
3.6.2 Métallation-démétallation des complexes de Zn(II) à base de sal(ph)en	52
Références.....	54
Éléments de chimie quantique.....	59
1 Résolution de l'équation de Schrödinger	61
1.1 Approximation de Born-Oppenheimer	61
2 Théories basées sur la fonction d'onde.....	63
2.1 Déterminant de Slater	63
2.2 Méthode-Hartree-Fock.....	63
2.3 Equations de Roothaan	66

3	Théorie de la Fonctionnelle Densité (DFT)	67
3.1	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	68
3.1.1	Premier théorème	68
3.1.2	Second théorème	70
3.2	Théorème de Kohn et Sham	70
3.3	Approximation de la densité locale (LDA)	73
3.4	Approximation du gradient généralisé (GGA)	74
3.5	Fonctionnelles meta-GGA	74
3.6	Fonctionnelles hybrides (B3LYP)	75
4	DFT pour la réactivité chimique (DFT conceptuelle ; C-DFT).....	76
5	Bases de fonctions atomiques.....	80
5.1	Les fonctions de Slater	80
5.2	Les fonctions gaussiennes	81
	Références.....	82
	Publication 1 : Comments on “Revisiting the Definition of Local Hardness and Hardness Kernel” by C.A. Polanco-Ramirez et al., Phys.Chem.Chem.Phys., 2017, 19, 12355-12564	84
	Chapitre 3 : Caractère acide de Lewis dans les complexes de coordination Zn-Sal(ph)en : Etude par DFT conceptuelle.....	95
	Publication 2 : Coordination chemistry of Zn ²⁺ with sal(ph)en ligands: Tetrahedral coordination or penta-coordination? A DFT analysis.....	97
	Chapitre 4 : Nouveau complexe de Zn (II) en hélice double brin à ligand base de Schiff tétra-azoté N4 : Etude expérimentale et théorique	123
	Publication 3 : Unexpected structure of a novel helical N ₄ -Schiff base Zn(II) complex and its demetallation: experimental and theoretical studies.....	125
	Chapitre 5 : Traitement de l’erreur « self-interaction » malvenue dans la modélisation de réactions catalytiques: cyclo-addition de CO ₂ avec l’oxyde de propylène	153
1	Introduction.....	155
2	Correction de l’erreur « self-interaction » SIC	162
	Références.....	164
	Publication 4 : Ill-advised self-interaction contribution in modeling anionic attack along a reaction path	167
	Conclusion générale	195
	Références.....	201

Introduction générale

Les bases de Schiff, découvertes par Hugo Schiff (1834-1915), et leurs complexes de métaux de transition continuent d'avoir des propriétés inexplorées même après plus de cent ans d'étude¹⁻³. Ces bases de Schiff ont une structure chélatante et sont des ligands très sollicités grâce à la facilité de leur synthèse et la diversité de leurs structures. Ces ligands sont des donneurs d'électrons modérés avec des effets électroniques et stériques facilement modulables, leur permettant d'être des ligands versatiles^{4,5}. Parmi les bases de Schiff communément utilisées comme ligands, les salen illustrent une classe de ligands tétradentates de type N_2O_2 . Bien que le terme salen a été introduit pour désigner les bases de Schiff obtenues par la condensation du salicylaldéhyde et de la 1,2-éthylènediamine, ceci a été généralisé dans la littérature pour tous les ligands possédant une structure analogue résultant d'une condensation de Schiff entre une diamine primaire et un salicylaldéhyde. Les salen possèdent des avantages supplémentaires par rapport aux autres ligands base de Schiff ; la sphère de coordination N_2O_2 reproduit étroitement l'environnement de coordination autour de nombreux métaux dans les métalloprotéines, étant des ligands dianioniques tétradentates structurellement similaires aux cycles de porphyrine, tout en représentant une cible synthétique plus facile. Cette famille de ligands connus pour leur forte capacité à coordonner les métaux et à les stabiliser dans divers états d'oxydation, font de leurs complexes métalliques de bons candidats pour une grande variété de réactions asymétriques, utiles incluant l'ouverture de cycle d'époxydes, polymérisations stéréo-sélective, époxydation etc.⁶⁻⁸ Les complexes de métaux à ligands base de Schiff sont encore largement utilisés en catalyse mais de plus en plus sous une autre forme^{4,9,10}, telle que leurs fixations sur des supports solides, (l'alumine, la silice ou le polystyrène¹¹⁻¹⁴), ou leurs assemblages dans des duplexes d'ADN¹⁵.

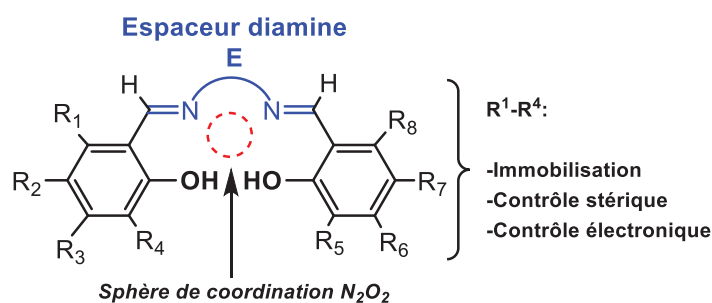


Figure 1. Structure générale du ligand salen symétrique. La substitution au niveau des cycles aromatiques peut être utilisée pour l'immobilisation et/ ou le contrôle des propriétés du ligand

Par ailleurs, l'intérêt pour la chimie des salen s'est récemment déplacé vers l'utilisation de ces ligands dans diverses autres applications dans lesquelles la grande polyvalence de la charpente salen en tant que bloc de construction moléculaire peut être exploitée pour la préparation d'autres matériaux fonctionnels.¹⁶ Les complexes métallo-salen décrits comme étant des matériaux typiques et prometteurs récemment apparus comprennent: des capteurs moléculaires¹⁷⁻¹⁹, catalyseurs multinucléaires^{20,21} et des structures supramoléculaires utiles^{22,23}.

De plus, ces complexes métallo-salen présentent un certain nombre d'avantages incontestables par rapport à d'autres complexes métalliques planaires (tétradentate) tels que les métallo-porphyrines. Tout d'abord, leur synthèse (métallo-salen) a récemment évolué de manière significative permettant la préparation de catalogues de synthons supramoléculaires symétriques et non symétriques hautement fonctionnalisés²⁴. En outre, l'introduction de modules chiraux peut être réalisée avec une certaine facilité (*p. ex.*, par le biais des diamines) permettant leur application dans la catalyse asymétrique. Par ailleurs, les précurseurs métalliques nécessaires à la formation de ces complexes métallo-salen sont largement accessibles et peuvent offrir un accès rentable à diverses structures dont les propriétés peuvent être facilement modulées.

Bien que de nombreux ions de métaux de transition puissent être complexés par la sphère de coordination N_2O_2 du ligand salen, peu de complexes de Zn(II) ont été décrits dans des applications catalytiques^{25,26} et supramoléculaires. La diversité des géométries de coordination accessibles et la remarquable réactivité retrouvée dans plusieurs cas, font du complexe Zn-salen une brique de base intéressante pour la formation de nouveaux matériaux remplissant les critères nécessaires aux applications pratiques décrites ci-dessus.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes principalement intéressés à la description et la compréhension de la réactivité et la géométrie de coordination des complexes de zinc impliquant des ligands base de Schiff de type $(N_2O_2, N_2(NH_2)_2)$. Cependant, la mise au point et l'élucidation des structures électroniques de ces complexes de zinc ont été réalisées par couplage entre expérience et modélisation permettant ainsi d'appréhender leur réactivité.

Dans le premier chapitre, nous allons présenter une étude bibliographique fournissant un aperçu sur le développement récent et le potentiel d'application de la famille des complexes ayant des ligands base de Schiff de type $(N_2O_2, N_2(NH_2)_2)$. Tout d'abord, la synthèse et les propriétés des ligands salen sont présentées d'une manière générale, puis suivies d'une description de leurs applications catalytiques dans les réactions énantiosélectives. Dans un second temps, nous nous

sommes concentrés sur les complexes salen non symétriques en citant quelques méthodes qui permettent d'isoler ces structures par l'intermédiaire des synthons mono-imines, ainsi qu'en mentionnant les domaines d'applications les plus importants qui en découlent. D'autre part, et similairement aux ligands N_2O_2 , une autre classe de base de Schiff tétra-azotés N_4 sera également présentée. Dans cette partie, l'effet de la taille de l'ion métallique, des préférences stéréochimiques, ainsi que la flexibilité de l'espaceur diamine sur la nature et la microarchitecture des complexes obtenus ont été résumés. Bien que les ligands bases de Schiff de type N_4 sont moins étudiés que les salen, certaines de leurs applications en catalyse homogène ont été considérées. Enfin, la dernière partie de cette étude bibliographique a été consacrée à la présentation d'une vue d'ensemble sur diverses applications des complexes de zinc à ligands base de Schiff, qui met en évidence leur potentiel élevé dans les dispositifs de détection moléculaires et l'obtention des matériaux auto-assemblés (agrégation/désagrégation) résultant de leur facilité de coordination axiale polyvalente afin de saturer la sphère de coordination du zinc.

Le deuxième chapitre portera sur les bases de la chimie quantique et computationnelle. Les théories Hartree-Fock, fonctionnelle de la densité représentant les outils de base des calculs utilisés dans cette thèse, ont été alors développés. Une mention toute particulière a aussi concerné la DFT conceptuelle qui a été un pilier de ce travail. A la fin de ce chapitre, sera exposé une publication dans laquelle la définition de deux descripteurs de la réactivité chimique, lesquels sont la dureté locale et celle dite de « Kernel » revisités par Polanco-Ramirez *et al.* a été rediscutée.

Le troisième chapitre sera consacré à l'évaluation du caractère acide de Lewis dans une série de complexes salen de zinc. En effet, la plupart des propriétés intéressantes de ces complexes de zinc, à savoir leurs propriétés d'auto-assemblage moléculaire, peuvent être liées au caractère acide de Lewis du centre métallique de Zn^{2+} qui, à son tour, est fortement lié à la nature de l'espaceur diamine. Cette caractéristique d'acidité de Lewis, conséquence de la contrainte imposée par la rigidité du pont diamine et dictant au zinc d'adopter une géométrie plan carré au lieu de sa coordination tétraédrique habituelle, permet au zinc d'étendre sa sphère de coordination à travers une liaison apicale, et par conséquent augmenter la réactivité des complexes. La possibilité de cette coordination axiale favorisée par le caractère acide de Lewis de l'ion Zn^{2+} a été exploitée pour la construction de nouvelles variétés d'architectures supramoléculaires^{16,27-29} obtenues par des processus d'auto-assemblage, dans lesquels le zinc adopte généralement une géométrie pyramidale à base carrée. De plus, ces espèces présentent

des propriétés photophysiques intéressantes^{30,31} et sont des capteurs de diverses bases de Lewis par le biais de ce site de coordination axiale versatile.^{32,33} Dans ce sens, l'environnement tétraédrique même s'il reste assez rare dans les complexes Zn-salen, n'est généralement obtenu qu'à travers un mode d'auto-assemblage inhabituel donnant des structures d'hélices dinucléaires à double brin. Ce type de complexes n'est accessible qu'à partir de diamines flexibles.

De ce fait, outre les analyses traditionnelles trouvées dans la littérature, les descripteurs de la théorie fonctionnelle de la densité conceptuelle sont utilisés pour évaluer ce caractère acide dans les complexes sal(ph)en de zinc(II). Au moyen de ces outils, nous mettons en évidence comment la nature de l'espaceur 1,2-diamine du ligand contrôle cette caractéristique principalement responsable de la géométrie de coordination de ces complexes. En premier lieu, les propriétés d'un complexe modèle, à savoir $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ ont été étudiées, et quelques règles générales ont été extraites. Ces résultats nous ont incités à étendre cette étude à d'autres complexes de zinc connus pour leur tendance d'auto-assemblage, et dans lesquels le cation métallique peut adopter soit une tétra-coordination, soit une penta-coordination. Les propriétés et les structures de ces composés sont analysées et rationalisées.

Le quatrième chapitre de ce travail sera dédié à la synthèse et la caractérisation d'un nouveau complexe de Zn(II) dérivant du *trans*-1,2-diaminocyclohexane afin d'explorer l'effet de la flexibilité de l'espaceur diamine sur le type de coordination du zinc, ainsi que sur le mode d'auto-assemblage résultant. L'analyse structurale de ce complexe de zinc à ligand base de Schiff tétra-azoté, a montré qu'il s'agit en effet d'un complexe dinucléaire adoptant une conformation d'hélice à double brin. Cependant, il a été observé que ce composé dinucléaire est thermodynamiquement instable et subit facilement une démétallation par sa décomposition hydrolytique donnant lieu au ligand de départ avec un dépôt de nanoparticules de monoxyde de zinc en présence de traces d'eau. Une étude détaillée en solution par RMN 1D, 2D, et DOSY a permis l'identification de différentes structures de ce complexe pendant le processus de démétallation. Afin de mieux comprendre ce processus, le mécanisme de la réaction de démétallation a été élucidé pour la première fois au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ce mécanisme devrait être facilement généralisé au processus de démétallation des complexes de zinc impliquant des ligands de type sal(ph)en pour lesquels aucun mécanisme n'a encore été publié.

L'ensemble des résultats obtenus concernant la réactivité (caractère acide de Lewis), la synthèse et la caractérisation des complexes de zinc à ligand base de Schiff, sont présentés dans ce

manuscrit de façon détaillée sous la forme de deux articles, faisant l'objet des deux chapitres 3 et 4 respectivement.

Dans le cinquième chapitre, le mécanisme de la réaction de cyclo-addition de CO₂ sur différents types d'époxydes faisant intervenir les complexes de zinc à ligands base de Schiff tétra-azotés en tant que catalyseurs, fera l'objet de calculs DFT détaillés. Dans ce contexte, une attention particulière a été accordée à l'effet de l'erreur dite de « self-interaction » malvenue dans les calculs DFT d'anions monoatomiques, généralement répandue dans ce type de réactions impliquant un anion atomique en tant que co-catalyseur (Bu₄N⁺I⁻). Cet effet est principalement responsable de l'obtention de chemins réactionnels irréalistes, en raison de la sous-estimation de l'énergie du co-catalyseur (I⁻). Une nouvelle approche théorique a été proposée et développée afin de contourner cette erreur. Les résultats de cette étude sont présentés sous la forme d'une publication après avoir introduit une brève étude bibliographique consacrée à l'étude de la réaction de cyclo-addition de CO₂, les différents systèmes catalytiques utilisés, ainsi qu'à l'erreur de « self-interaction ».

Enfin, la dernière partie de ce manuscrit consistera en une conclusion générale sur les travaux effectués dans le cadre de cette thèse.

Références

- (1) Schiff, H. *Ann chem* **1864**, *131*, 118.
- (2) Schiff, H. *Ann chem* **1869**, *151*, 186.
- (3) Schiff, H. *Ann chem* **1869**, *150*, 193–200.
- (4) Cozzi, P. G. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 410–421.
- (5) Garnovskii, A. D.; Nivorozhkin, A. L.; Minkin, V. I. *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *126*, 1–69.
- (6) Ready, J. M.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2687.
- (7) Hirahata, W.; Thomas, R. M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17658–17659.
- (8) Epoxidation, A.; Sawada, Y.; Matsumoto, K.; Katsuki, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 4559–4561.
- (9) Fiammengo, R.; Bruinink, C. M.; Crego-calama, M.; Reinhoudt, D. N. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8552–8557.
- (10) Kervinen, K.; Korpi, H.; Leskelä, M.; Repo, T. *J. Mol. Catal. A.Chem.* **2003**, *203*, 9–19.
- (11) Annis, D. A.; Jacobsen, E. N.; Biology, C.; Har, V.; Uni, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4147–4154.
- (12) Singh, U. G.; Williams, R. T.; Hallam, K. R.; Allen, G. C. *J. Solid State Chem* **2005**, *178*, 3405–3413.
- (13) Mukherjee, S.; Samanta, S.; Chandra, B.; Bhaumik, A. *Appl. Catal* **2006**, *301*, 79–88.
- (14) Chaube, V. D.; Shylesh, S.; Singh, A. P. *J. Mol. Catal. A.Chem.* **2005**, *241*, 79–87.
- (15) Pair, B.; Clever, G. H.; Polborn, K.; Carell, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7204–7208.
- (16) Wezenberg, S. J.; Kleij, A. W. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47* (13), 2354–2364.
- (17) Cort, A. D.; Mandolini, L.; Pasquini, C.; Rissanen, K. *New. J. Chem* **2007**, *31*, 1633–1638.
- (18) Germain, M. E.; Knapp, M. J. *J. Am. Chem. Soc* **2008**, *130*, 5422–5423.
- (19) Wezenberg, S. J.; Escudero-adán, E. C.; Benet-buchholz, J.; Kleij, A. W. *Org. Lett* **2008**, *10*, 3311–3314.
- (20) Konsler, R. G.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10780–10781.
- (21) Zheng, X.; Jones, C. W.; Weck, M. *Adv. Synth. Catal* **2008**, *350*, 255–261.
- (22) Masar, M. S.; Gianneschi, N. C.; Oliveri, C. G.; Stern, C. L.; Nguyen, S. B. T.; Mirkin, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (33), 10149–10158.
- (23) Gianneschi, N. C.; Nguyen, S. B. T.; Mirkin, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (6),

1644–1645.

- (24) Kleij, A. W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, (2), 193–205.
- (25) Zelder, F. H.; Rebek Jr., J. *Chem. Commun.* **2006**, 1 (7), 753.
- (26) Cozzi, P. G. *Angew. Chemie* **2003**, 115 (25), 3001–3004.
- (27) Groizard, T.; Kahlal, S.; Dorcet, V.; Roisnel, T.; Bruneau, C.; Halet, J.-F.; Gramage-Doria, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, (32), 5143–5151.
- (28) Kleij, A. W.; Kuil, M.; Tooke, D. M.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Reek, J. N. H. *Chem. - A Eur. J.* **2005**, 11 (16), 4743–4750.
- (29) Wezenberg, S. J.; Escudero-Adán, E. C.; Benet-Buchholz, J.; Kleij, A. W. *Chem. - A Eur. J.* **2009**, 15 (23), 5695–5700.
- (30) Wang, W.-J.; Hao, L.; Chen, C.-Y.; Qiu, Q.-M.; Wang, K.; Song, J.-B.; Li, H. *RSC Adv.* **2017**, 7 (33), 20488–20493.
- (31) Minei, P.; Fanizza, E.; Rodríguez, A. M.; Muñoz-García, A. B.; Cimino, P.; Pavone, M.; Pucci, A. *RSC Adv.* **2016**, 6 (21), 17474–17482.
- (32) Dalla Cort, A.; De Bernardin, P.; Forte, G.; Yafteh Mihan, F. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39 (10), 3863.
- (33) Sabaté, F.; Giannicchi, I.; Acón, L.; Dalla Cort, A.; Rodríguez, L. *Inorganica Chim. Acta* **2015**, 434, 1–6.

Chapitre 1 : Etat de l'art

1 Complexes métallo-sal(ph)en

1.1 Généralités

La condensation de composés carbonylés avec des amines primaires pour la formation des imines a été découverte en 1864 par Hugo Schiff¹. Depuis, cette famille de composés a reçu le nom de bases de Schiff. En raison de sa nature réversible et de ses conditions synthétiques simples, la condensation de base de Schiff, a suscité beaucoup d'intérêt dans plusieurs domaines de la chimie. Cependant, une structure plus commune rencontrée dans la littérature est celle du dérivé tétradentate synthétisé à partir de salicylaldéhyde et d'une diamine, connu sous le nom de dérivé de Salen. Ces structures de Salen (salicyléthylènediamine) peuvent être considérées comme le prototype des ligands de base de Schiff de N, N, O, O tétradentés.

Ces ligands salen tétradentates de type N₂O₂ **Schéma 1**, ont été employés avec succès depuis longtemps en tant que ligands privilégiés en chimie de coordination et en catalyse²⁻⁷. La synthèse de ces ligands versatiles, est relativement facile et résulte généralement de la condensation entre une diamine aisément accessible et deux équivalents de précurseurs salicylaldehydes².

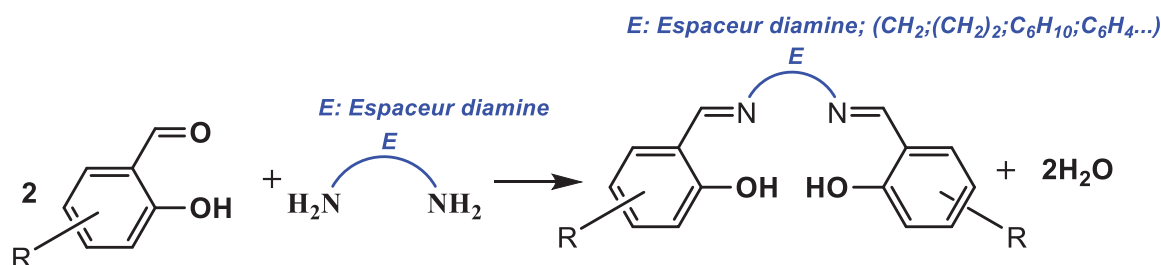


Schéma 1. Synthèse de ligands salen

De tels ligands, présentent une grande capacité à coordonner les ions métalliques et les stabiliser dans divers états d'oxydation via leur cavité de coordination interne N₂O₂. Selon le métal choisi, et en plus de ces quatre sites de coordination, ces composés salen possèdent également deux sites axiaux disponibles aux ligands auxiliaires selon le métal choisi. Cette disponibilité de sites leur confère ainsi un comportement similaire aux porphyrines, avec l'avantage d'une synthèse plus facile.

En outre, le terme salen fait référence à des ligands préparés par la condensation de salicylaldehyde et de 1,2-éthylènediamine, mais a fini par inclure des ligands ayant des

substituants différents (électro-donneur / électro-attracteur) sur les groupements phényle ainsi que des squelettes variables des diamines « E ; espaceur ; chaîne connectant les deux cycles aromatiques de la charpente salen **Schéma 1** ». De ce fait, ce terme désigne dans la littérature la description d'une classe dite générale de complexation de type N_2O_2 .

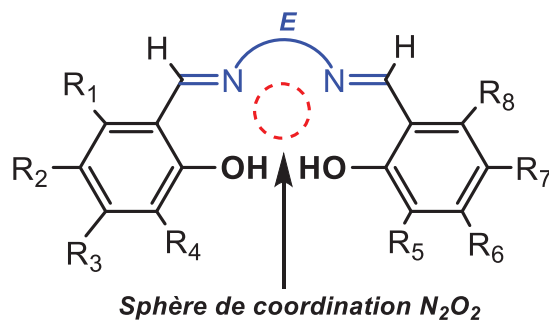


Figure 1. Représentation schématique du ligand salen rendant compte de la poche de coordination N_2O_2 , les substitutions possibles sur les groupements aromatiques et de l'espaceur diamine « E »

Cette polyvalence dans la conception de ligands, procure des propriétés facilement modulables sur le plan stérique et électronique ainsi que sur la chiralité autour l'ion métallique central. Ceci a fortement contribué au succès de cette famille de ligands, étant donné la grande diversité des structures pouvant être obtenues.

En effet, l'intérêt porté à ces composés s'est accru depuis les premiers travaux de Jacobsen et Katsuki⁸ en 1990, qui ont mené à la découverte d'un catalyseur très efficace d'époxydation énantiosélective à base de Mn(III) de type salen **Figure 2**. A l'heure actuelle, ce catalyseur dit de « Jacobsen » possédant une diamine chirale «(S, S)-1,2-diaminocyclohexane» en tant qu'espaceur, reste sans aucun doute, le complexe à base de salen le plus utilisé pour la catalyse asymétrique^{9,10}. D'autres complexes chiraux de type salen avec des diamines de nature différentes ont aussi montré une grande efficacité pour une large gamme d'applications catalytiques (**Figure 2**).

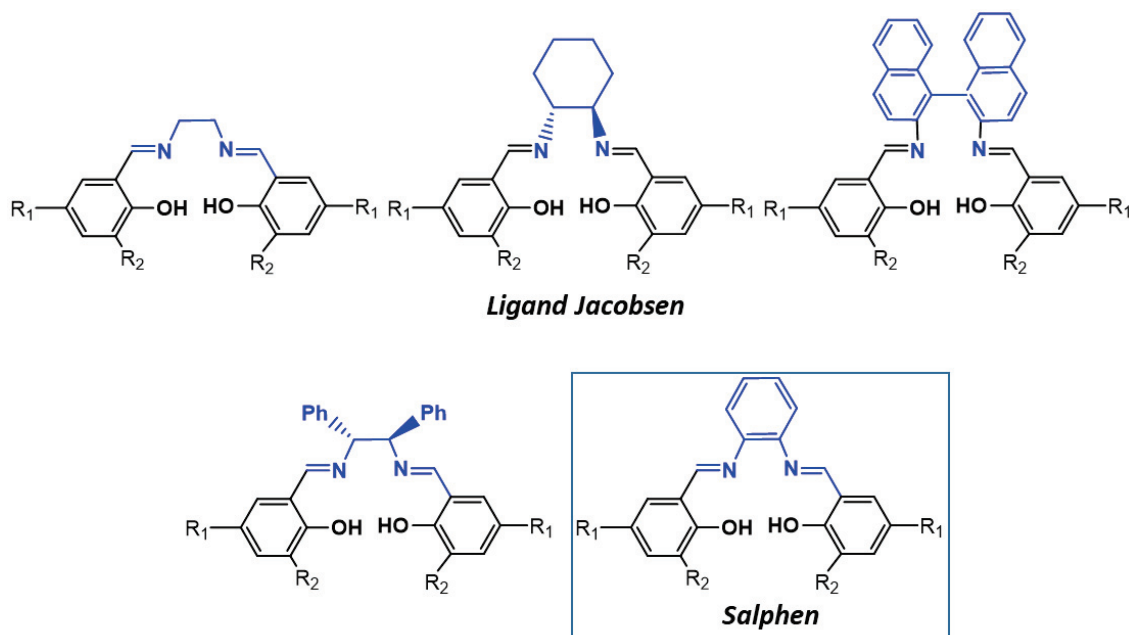


Figure 2. Structure des systèmes salen et la famille de Salphen les plus fréquemment utilisés. Les différents espaceurs diamines sont représentés en bleu

Les ligands salen chiraux ont plusieurs caractéristiques intéressantes qui constituent la base de leur utilité dans les réactions asymétriques. Ils sont également capables de transmettre des informations chirales pour générer des produits non-racémiques à travers un processus catalytique. Cependant, ces ligands, peuvent être alors obtenus sous une forme chirale ou non, selon l'introduction d'une chiralité axiale¹¹ ou planaire¹²⁻¹⁴ au niveau de la fonction aldéhyde, ou par la biais d'une diamine contenant un ou plusieurs stéréo-centres^{15,16} « 1,2-diaminocyclohexane, 1,2-diphényléthylènediamine » représentant la méthodologie la plus communément utilisée pour parvenir à cette chiralité.

Des études portant sur les complexes salen ont été rapportées pour la plupart des métaux de transition, ainsi que les métaux de post-transition, des actinides et lanthanides¹⁷⁻²³. Selon le type de coordination tétradentate N_2O_2 ou pentadentate N_2O_2X (X : halogène) autour du centre métallique, les complexes présentent une géométrie plan carré distordue, pyramide à base carrée^{10,24,25}. La coordination octaédrique distordue de type $N_2O_2X_2$, a été fréquemment sollicitée pour de nombreux intermédiaires faisant intervenir des complexes à base de ligands salen, dans lesquels ce ligand occupe le plan équatorial et deux autres ligands supplémentaires viennent s'ajouter en position apicales apportant une symétrie plus élevée et une stabilité au complexe (isomères *trans*). Une autre caractéristique majeure de ces complexes intermédiaires consiste en l'existence d'isomères de coordination. Comme indiqué ci-dessus,

de nombreux ligands salen adoptent principalement une coordination planaire (tétradentate). Néanmoins, ils peuvent aussi adopter la coordination *cis* (**Figure 3**) où l'un des atomes d'oxygène sur le ligand salen migre en position axiale. Les complexes avec des métaux appartenant à la deuxième et à la troisième série de transition telle que Zn, Ru, Hf, etc., adoptent parfois la coordination *cis* même en l'absence d'un *trans*-isomère.

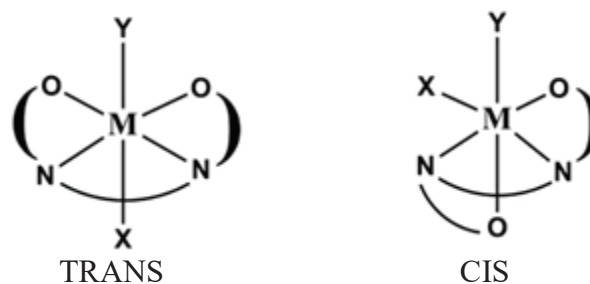


Figure 3. Isomères *cis* et *trans* des intermédiaires métal-salen

1. 2 Complexes sal(ph)en en catalyse

En outre, les avantages liés à l'application des systèmes métallo-salen en catalyse homogène, sont associés principalement à la facilité d'accéder à diverses structures de cette famille. Ce type de ligand contrairement aux porphyrines (ligands planaires comparables) offre une synthèse plus facile. Ces propriétés rendent le système salen hautement compétitif pour une application en catalyse aussi bien sur le plan académique qu'industriel. Une fois que le métal adapté pour la réactivité désirée a été identifié, la modularité de la synthèse des ligands salen permettra l'accommodement systématique des propriétés stériques et électroniques du catalyseur. Ceci est possible par modification du contre-ion métallique, de la diamine chirale ou des composants salicyaldéhydes.

En effet, les complexes salen chiraux, ont dénoté une grande efficacité en tant que catalyseurs de nombreuses transformations chimiques. Le **Schéma 2** regroupe les principales réactions catalysées par des complexes salen chiraux avec des excès énantiomériques obtenus pour chaque réaction décrite.

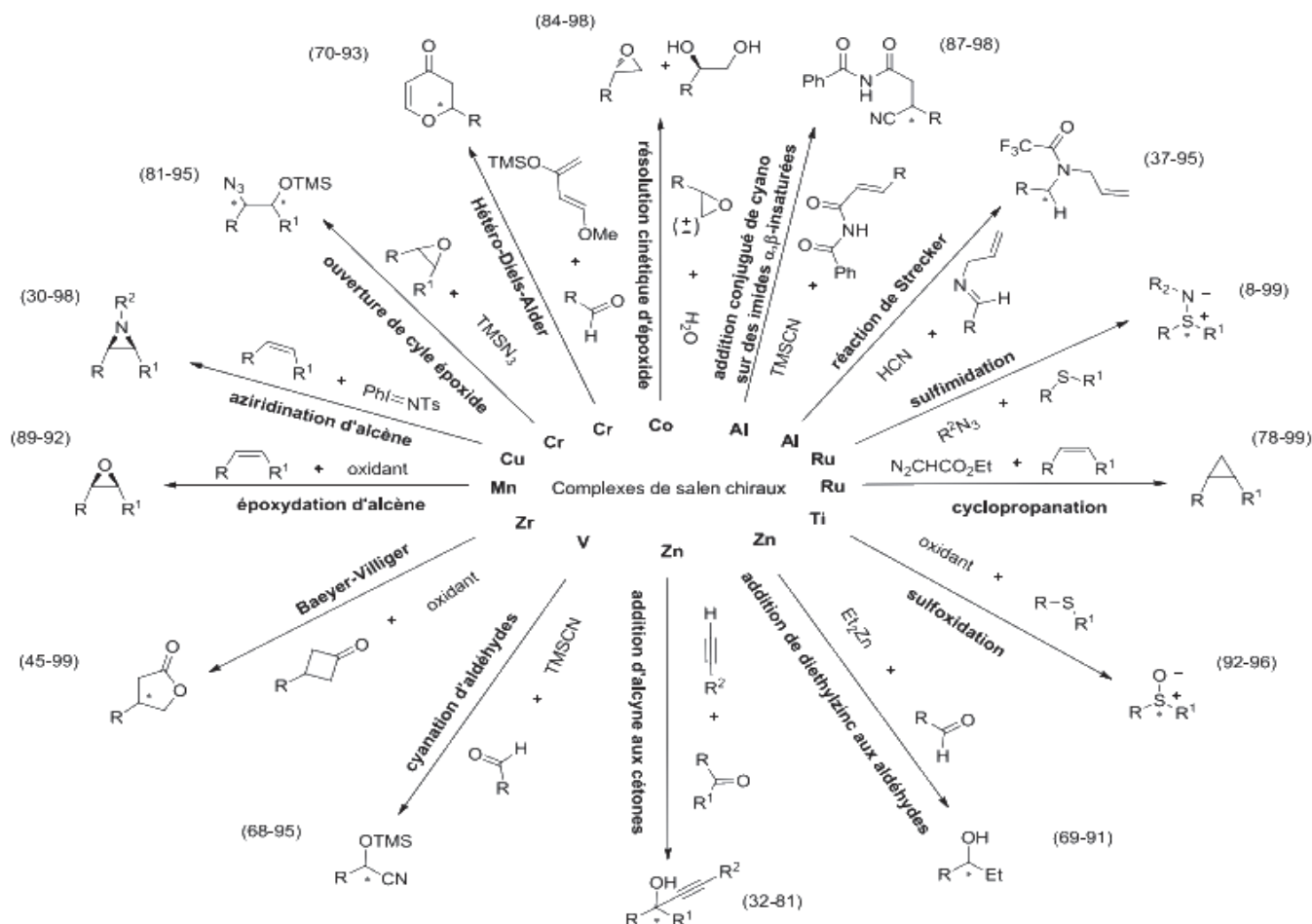


Schéma 2. Différents types de réactions utilisant des catalyseurs à base de complexes métal-salen chiraux ; excès énantiomérique noté entre (...)^{3,26}

L'efficacité de ces catalyseurs réside dans la formation de la liaison carbone-carbone grâce à leur activité et leur énantiosélectivité. Comme le montre le schéma 2, ces complexes métal-salen rappellent en effet la réaction de Strecker catalysée par les complexes d'aluminium¹⁹. De même, les dérivés métalliques des ligands salen activent la formation des liaisons hétéroatome-hétéroatome aux réactions de sulfoxydation catalysées par les complexes salen de titane²⁷. Les complexes métal-salen sont aussi renommés dans les réactions de formation de liaison carbone-hétéroatome notamment dans la réaction d'époxydation des alcènes catalysés par les complexes de manganèse²⁸. Aussi, dans la réaction de dédoublement cinétique des époxydes via les complexes de cobalt²⁹. De plus, ces matériaux initient l'ouverture des cycles d'époxydes et interviennent dans les réactions de Diels-Alder par le biais des complexes de chrome³⁰⁻³³. En outre, des dérivés de salen autour du cuivre ont été étudiés dans le but de favoriser l'aziridation de l'alcène³⁴. Il est aussi important de souligner l'énantiosélectivité retrouvée dans la réaction de Baeyer-Villiger en présence de complexes de zirconium³⁵.

Les complexes salen non chiraux ont reçu beaucoup moins d'attention étant donné leur potentiel d'application limité en catalyse. Notamment des ligands salen à base de diamines cycliques conjuguées « orthophénylènediamine » générant des complexes rigides et plans, nommés salphen (**Figure 2**) et des structures apparentées ont été ignorées pendant longtemps malgré les avantages particuliers qu'ils présentent par rapport à leurs analogues de salen. Cependant, ils représentent des systèmes de ligands conjugués avec des propriétés photophysiques et donnent de meilleurs résultats que les ligands salen correspondants (chiraux). De ce fait, les complexes de tels systèmes de salphen ont un excellent potentiel en tant que blocs de construction dans la science des matériaux parmi bien d'autres applications³⁶. Il convient également de noter que la géométrie rigide autour du centre métallique, est dictée par le ligand salphen. Il peut être utilisé pour moduler des propriétés telles que le caractère acide de Lewis du métal et peut ainsi être appliqué efficacement pour augmenter la réactivité du complexe résultant.

1. 3 Synthèse et applications des complexes sal(ph)en (non)symétriques

La condensation d'une diamine sur deux équivalents de salicylaldéhydes ayant les mêmes groupements de substitution sur leurs cycles aromatiques latéraux, représente la méthode standard pour la préparation de ligand salen de symétrie C_2 avec des rendements très élevés. Bien que l'utilisation de divers salicylaldéhydes puisse créer un moyen de faire varier les propriétés du ligand dans une certaine mesure, la diversité des structures auxquelles on peut accéder de cette manière reste limitée.

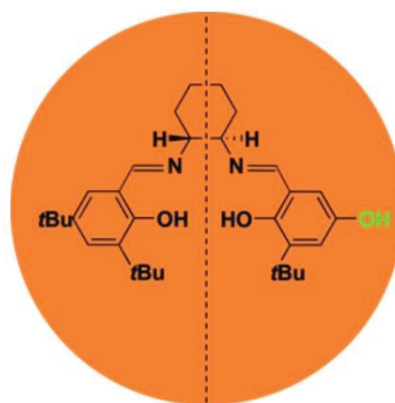


Figure 4. Ligand salen non-symétrique

La présence des substituants distincts sur les noyaux aromatiques de la charpente salen pourrait être favorable pour de multiples raisons. Tout d'abord, l'immobilisation des ligands salen par greffage sur des supports hétérogènes permet la récupération facile du système catalytique correspondant et donc une réutilisation potentielle et ultérieure de ces complexes^{37,38} qui sont

généralement coûteux et requièrent plusieurs étapes de synthèse. Des ligands salen non symétriques portant un seul groupement fonctionnel avantageux pour de telles procédures d'immobilisation seraient donc nécessaires. En effet, la présence d'une seule connexion du ligand de type salen aux supports tels que les polymères^{39,40} ou les dendrimères^{41,42} ou encore d'autres supports, permet aux substrats d'accéder librement aux sites catalytiques. Ceci-dit, ils peuvent être moins accessibles dans les dérivés de salen symétriques doublement immobilisés conduisant ainsi à des vitesses de réaction et des sélectivités plus faibles. Récemment, il a été rapporté que la désymétrisation du ligand salen, donnait quelques fois un comportement énantiosélectif amélioré dans diverses transformations organiques par rapport à leurs dérivés symétriques⁴³.

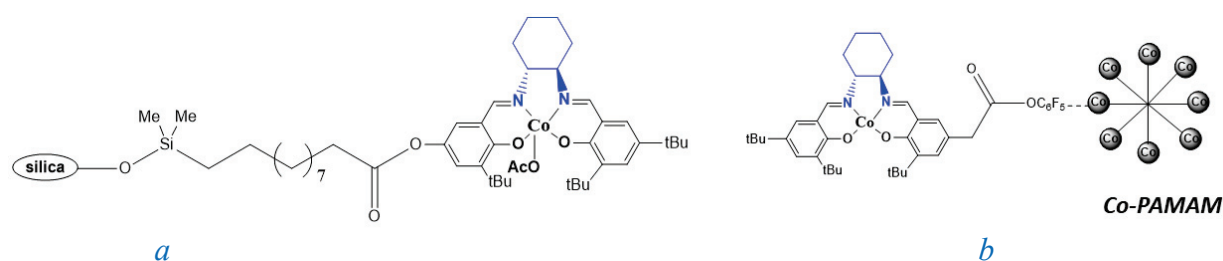


Figure 5. a) Immobilisation du complexe Co(III)-salen par greffage sur un support de silice b) Fixation du complexe non symétrique Co(II)-salen à un dendrimère PAMMA (poly-amidoamine)

La désymétrisation de la structure salen peut être obtenue par l'introduction de substituants différents sur les deux fragments aromatiques du ligand salen. Cette stratégie est complexe par la difficulté d'induire une sélectivité élevée lorsque le réactif diamine est traité par deux salicylaldéhydes différents et conduit généralement à un mélange de produits nécessitant ainsi leurs séparations par des méthodes chromatographiques.

Au cours de la dernière décennie, diverses méthodes portant sur la formation sélective de ligands/complexes de type sal(ph)en non symétriques ont été décrites⁴³⁻⁴⁵. L'une de ces méthodes implique la formation dans un premier temps d'un mono-imine « half-salen-synthon » à partir de la condensation d'un équivalent d'aldéhyde sur une diamine appropriée et ce, en fixant des stœchiométries et des conditions de réaction appropriées, permettant ainsi la cristallisation sélective du produit mono-imine de la solution⁴⁶⁻⁴⁸. Ces synthons mono-imines peuvent dans une seconde étape en « one pot », être traités avec un deuxième aldéhyde de nature différente en présence d'un sel métallique pour donner exclusivement des complexes salen non

symétriques avec un bon rendement. En fonction des conditions (*i.e.* solvant) utilisées, la séparation des composés purs peut être réalisée par une simple étape de filtration.

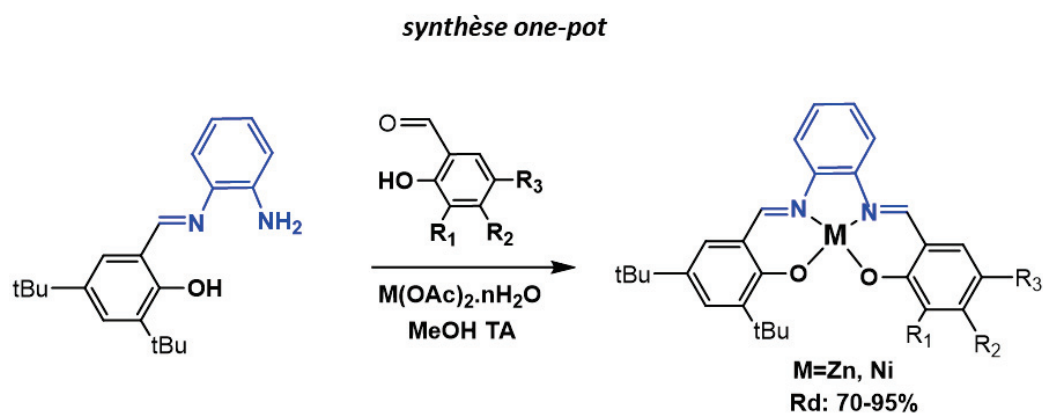


Figure 6. Synthèse des complexes salen non-symétriques via le précurseur mono-imine

Une autre approche permettant la synthèse facile des complexes non symétriques de type salen a été développée récemment par Kleij *et al*⁴⁹. Cette nouvelle méthode de synthèse est basée sur l'hydrolyse sélective de la liaison imine dans les complexes Zn-(Salphen), provoquée par l'addition d'un nucléophile tel qu'OH⁻. L'addition nucléophile de l'ion hydroxyde est facilitée par le caractère acide de Lewis élevé de l'ion métallique Zn responsable de l'augmentation de la réactivité de la liaison imine. Ce procédé de synthèse est avantageux en termes de conditions de réaction, de purification, et d'accès aux intermédiaires mono-imines, qui sont difficilement accessible par d'autres méthodes. L'accès facile à ces mono-imines peut conduire à la synthèse de nouveaux complexes (chiraux) non-symétriques avec ligands mono/bis-(salen)⁵⁰.

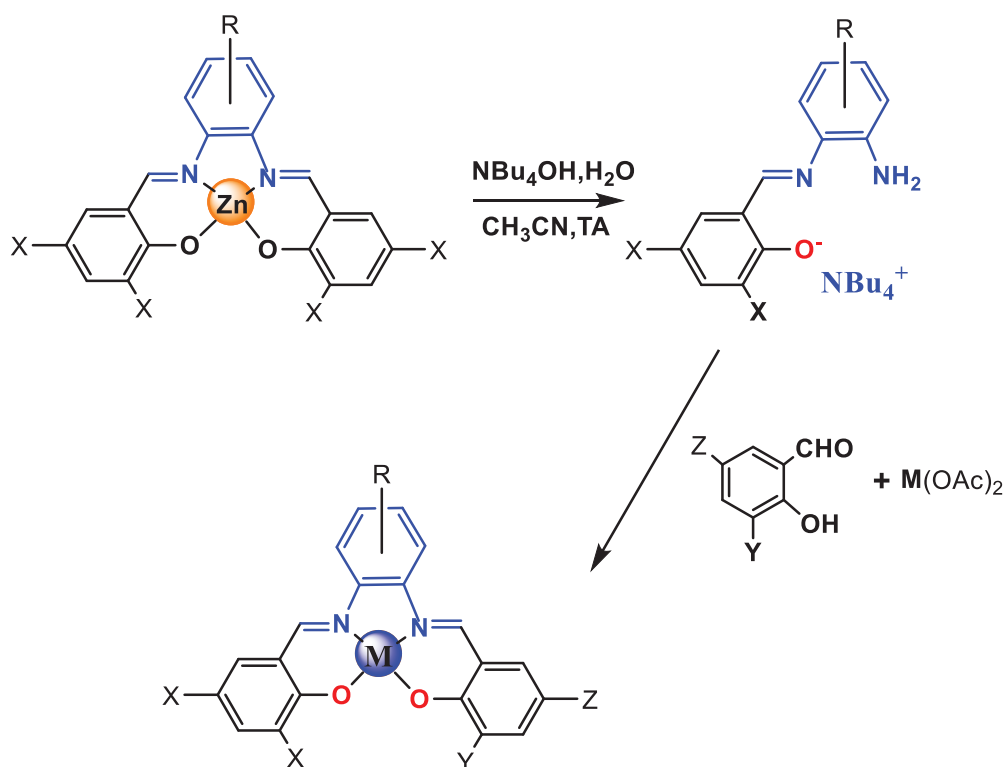


Figure 7. Synthèse des complexes salen non-symétriques par hydrolyse sélective de la fonction imine dans les complexes Zn-salen

1. 4 Stabilité des complexes métallo-Sal(ph)en

Idéalement pour leurs régénérations au cours d'un cycle catalytique, les complexes à base de salen doivent être pourvus d'une grande stabilité vis-à-vis au milieu réactionnel, qui est en effet une condition préalable et parfois difficile à satisfaire. Bien que la plupart des complexes Métal-salen disposent de constantes de liaison très élevées dans la gamme $\log K > 20$ ⁵¹⁻⁵³, la démétallation du complexe peut néanmoins se produire en raison de la complexation compétitive avec les réactifs et les produits pouvant être favorisés par le changement de l'état d'oxydation du métal pendant le cycle catalytique. Outre la démétallation, la dégradation du ligand est également à l'origine de l'instabilité du complexe, en particulier lorsque la réaction catalytique nécessite la présence d'acides forts ou d'agent oxydants voire réducteurs. Les acides peuvent provoquer une démétallation par protonation des oxygènes liés aux cycles aromatiques dans les complexes M-salen. Cette démétallation conduit au ligand salen dépourvu du métal qui, comme indiqué précédemment, peut subir une hydrolyse conduisant au salicylaldéhyde et à la diamine.

Les agents oxydants peuvent agir sur le ligand salen sur divers sites, notamment l'imine et l'anneau phénolique. D'une façon générale, les bases de Schiff peuvent être facilement oxydées. La réduction peut également conduire à une dégradation du complexe généralement initiée par la réduction du cation métallique réduisant ainsi son nombre de coordination de penta à une tétra-coordination

2 Complexes à ligand base de Schiff tétra-azotées de type N4

2.1 Base de Schiff tétra-azotées N4 non substitués

Analogues aux ligands salen-N₂O₂, les ligands de type N4 formés par condensation de Schiff et faisant intervenir des anilines au lieu des phénols ont été décrits pour la première fois par Pfeiffer et ses collaborateurs en 1937⁵⁴. Il s'agit en effet des ligands peu connus, fournissant une sphère de coordination formée par quatre atomes d'azote comme dans les porphyrines, mais ayant une structure semi ouverte, similaire aux ligands salen **Figure 8**. En présence de métaux bivalents M (II), ces ligands anilines sont doublement déprotonés et forment des complexes neutres. Bien que ces ligands aient été décrits au début des années 1937, ces structures ont reçu très peu d'intérêt et leurs domaines d'applications n'ont pas été exploités.

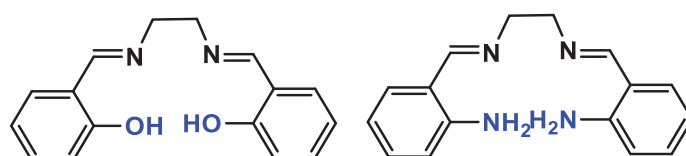


Figure 8. Ligands salen N₂O₂ et base de Schiff tétra-azoté N4

Peu de travaux ont été menés sur les complexes métalliques impliquant des ligands de cette famille et la plupart des premiers travaux ont porté essentiellement sur l'étude structurale et sur les propriétés des complexes de cuivre, nickel et cobalt, faisant intervenir des bases de Schiff non substituées obtenues à partir de la condensation de l'ortho-aminobenzaldéhyde et de diverses diamines⁵⁵⁻⁶¹. Ces complexes N4 non substitués montrent généralement une préférence pour une géométrie plan carré, contrairement aux complexes salen qui semblerait favoriser une plus grande variété de géométries⁶² avec des métaux de transition capables d'adopter des nombres de coordinations élevées notamment le nickel.

En outre, l'étude du comportement redox de ces composés indique que tous ces derniers devraient avoir des états d'oxydation plus élevés et présentent la possibilité d'être isolés et cristallisés sous différentes formes radicalaires. Cela leur a permis un grand succès. A titre d'exemple, des complexes de cobalt (III) ont été isolés et ont montré un comportement paramagnétique inhabituel avec une géométrie pyramidale à base carrée⁶³.

2. 2 Complexes métallo-hélicates à ligands de type N4

Un regain d'intérêt pour ces systèmes dans les années 2000 (Bermejo *et al.*) a donné lieu à la préparation des ligands tétradentate N4-tosylés dont les données cristallographiques ont indiqué la présence de deux types d'interactions: des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires⁶⁴⁻⁶⁶

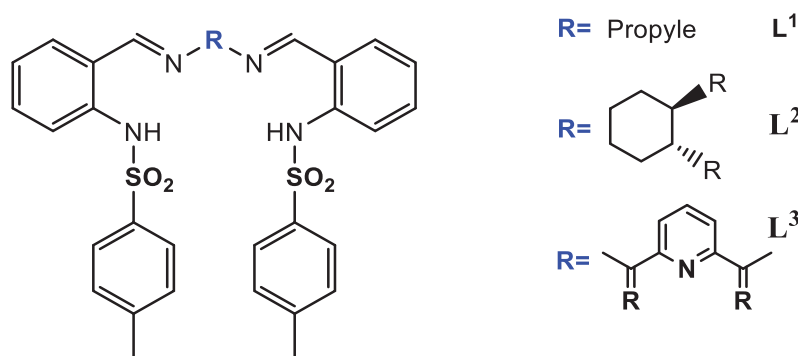
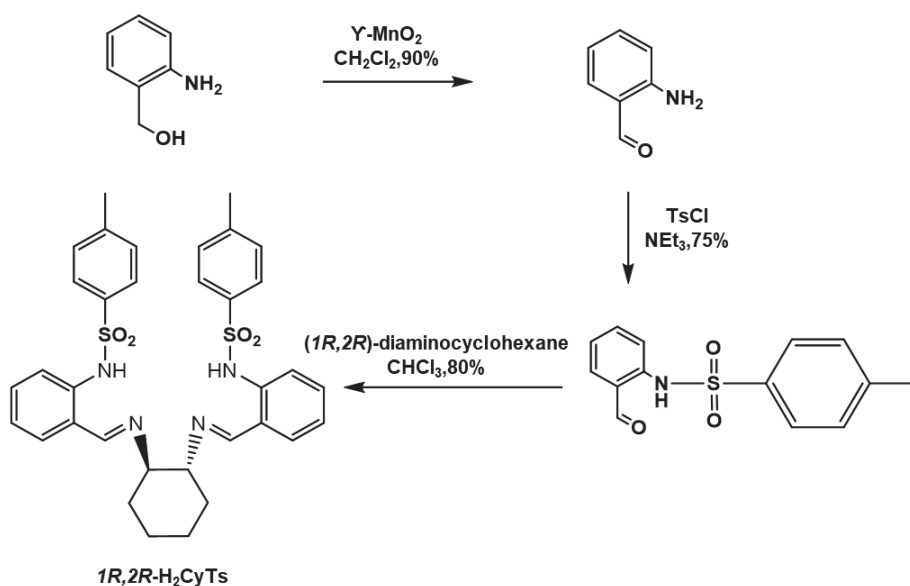


Figure 9. Base de Schiff N4-tosylée avec différents type d'espaces diamine

La méthode décrite par Bermejo⁶⁷ pour la synthèse du ligand H₂CyTs :L² a été représentée sur le **Schéma 3**. La première étape implique l'oxydation du 2-aminophénylméthanol par le γ -MnO₂ pour aboutir au 2-aminobenzaldéhyde⁶⁸, un composé très instable subissant une polymérisation rapide à température ambiante⁶⁹. Le fait d'éviter l'usage de cet intermédiaire permet donc de nombreux développements synthétiques. La troisième étape, consiste en la condensation entre le 2-tosylaminobenzaldéhyde et le 1,2-diaminocyclohexane et est réalisée à 70 ° C et nécessite l'utilisation d'un piège de Dean-Stark.

Schéma 3. Synthèse base de Schiff N4 suivant la méthode de Bermejo⁶⁵

2. 2. 1 Effet de la nature de l'espaceur alkyl sur le mode d'auto-assemblage de complexes contenant des ligands de type N4

Plusieurs travaux ont été menés par l'équipe de Bermejo sur les ligands N4-tosylés en faisant varier l'espaceur diamine **R** **Figure 9**. En effet, la taille de l'ion métallique, ses préférences stéréochimiques, la flexibilité de l'espaceur et l'encombrement stérique, sont cruciales au niveau de la microarchitecture de ces ligands, qui se sont montrés capables de s'organiser autour de cations métalliques en formant des mono ou doubles hélices. L'utilisation de l'espaceur flexible d'une chaîne propyle (L^1)⁷⁰ **Figure 9** a permis la complexation du Mn / Fe / Co / Cu / Zn / Cd. Il est intéressant de noter que ce type de ligand L^1 , conduit à la formation d'un hélicate mono-brin mononucléaire par auto-assemblage avec les ions Co(II), Cu(II), dont l'environnement de coordination autour de ces deux derniers est tétraédrique.

Néanmoins, la complexation du même ligand L^1 avec l'ion Zn(II) produit exclusivement un complexe hélicate-double brin dinucléaire $[Zn_2L^1_2]$ **Figure 10**, dans lequel les deux ions métalliques adoptent une géométrie tétraédrique. Le complexe $[Co(L^1)]$ présente une longueur de liaison métal-sulfonamide de 1.962Å alors que dans le complexe $[Cu(L^1)]$; la longueur de liaison est de l'ordre de 1.980 Å. Les composés de zinc dimériques présentent une longueur moyenne de métal- sulfonamide de 1,978 Å.

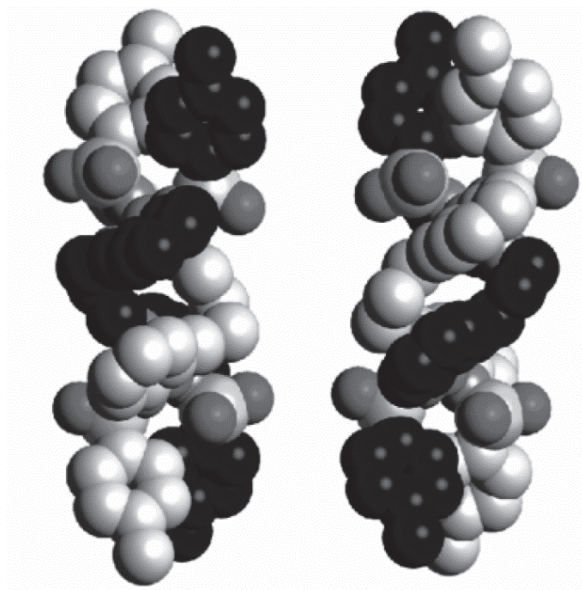


Figure 10. Hélicate double-brin dinucléaire de zinc à base de ligand N4-tosylé (L^1)

Pour mettre en évidence l'influence de la nature de l'espaceur sur l'architecture supramoléculaire, des complexes à base de ligand L^2 **Figure 9** comportant l'unité 1,2-diaminocyclohexane, ont également été étudiés par Bermejo L^2 ⁶⁷. Le ligand L^2 réagit tant que ligand tétradentate utilisant les quatre atomes d'azotes pour former des hélicates mono-brin mononucléaire avec les ions Cu(II) et Ni(II). Dans un tel arrangement, ces ions métalliques se trouvent occuper des sites tétraédriques distordus. L'obtention des composés mononucléaires avec ce type de ligand, peut être expliquée par le fait que dans ce cas, l'espaceur cyclique présente une flexibilité réduite, inhibant ainsi la formation des complexes dinucléaires. Seuls des mono-hélices peuvent être obtenus avec les ligands H_2CyTs , témoignant de l'effet de la longueur et de la flexibilité de l'espaceur utilisé.

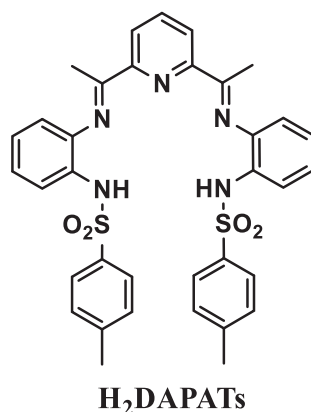


Figure 11. Base de Schiff N4-tosylée avec 2,6-diacétylpyridine comme espaceur alkyle

La même équipe de Bermejo a poursuivi ses recherches en introduisant le groupement 2,6-diacétylpyridine entre les anilines tosylées pour former une nouvelle classe de ligand pentadentate L^3 ⁷¹ **Figure 11**. Le nouveau ligand de base Schiff potentiellement dianionique et pentadentate H₂DAPAT, stabilise facilement les complexes mononucléaires neutres de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II). Les données cristallographiques ont révélé des structures sous forme d'hélicates mono-brin mononucléaires avec différentes géométries de coordination pour les complexes $[Zn(L^3)](ClO_4)_2$ et $[Cd(L^3) \cdot H_2O](ClO_4)_2$. Dans le complexe de zinc, l'ion métallique adopte une géométrie bipyramidale-trigonale déformée impliquant les cinq atomes d'azotes du ligand dianionique. Pour les complexes de cadmium, l'ion métallique se loge dans un environnement pentagonal-pyramidal déformé, résultant de la coordination avec le ligand N5 et une molécule d'eau supplémentaire.

2. 3 Ligand de type N4 en tant que réactif de départ pour l'obtention de diverses bases de Schiff

Une autre voie de synthèse permettant la préparation des bases de Schiff tétra-azotées contenant des fonctions sulfonamides a été proposé par Lorraine Christ *et al.*⁷² La synthèse par exemple d'un ligand N4 comportant le cyclohexane comme espaceur avec cette nouvelle méthode de synthèse est représentée sur le schéma 4. Cette dernière repose sur le couplage du (*1R,2R*)-diaminocyclohexane énantiomériquement pur avec le 2-nitrobenzaldéhyde permettant la formation de (*1R,2R*)-N,N'-bis(2-nitrobenzylidène)-1,2diaminocyclohexane avec un rendement de 90%.

Ce composé symétrique ainsi formé et ensuite réduit au composé **3** (*1R,2R*)-*N,N'*-bis(2-aminobenzylidène)-1,2-diaminocyclohexane et la fonctionnalisation des groupements diamines peut être ainsi entamée.

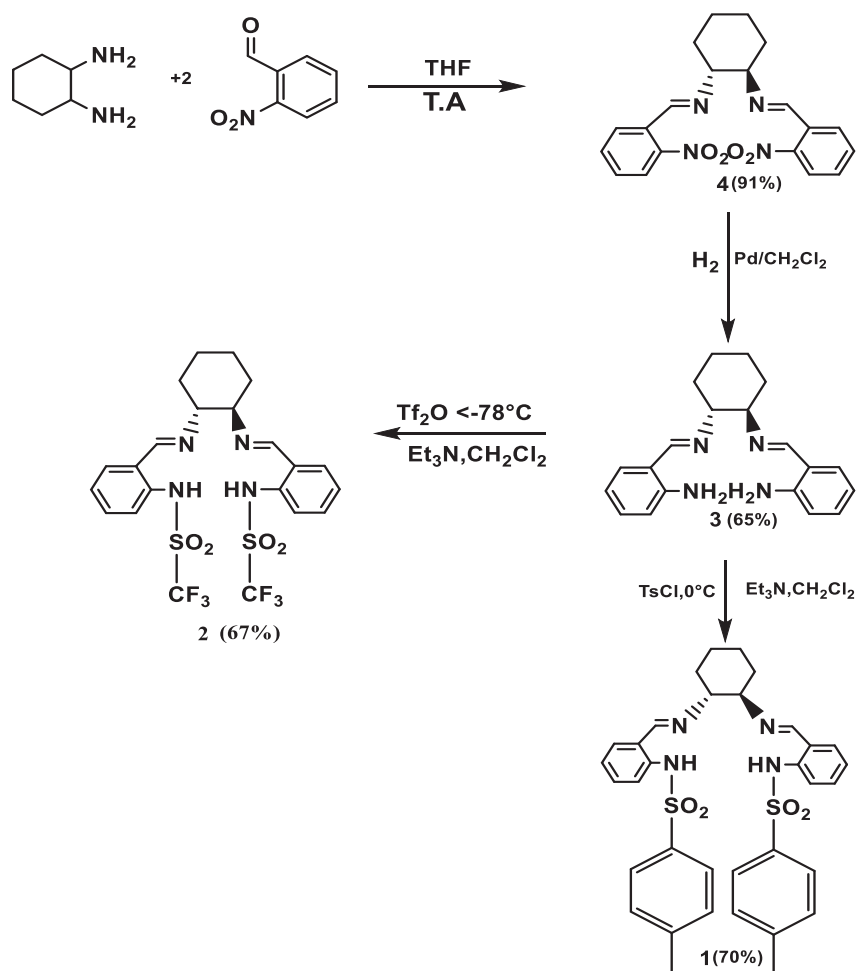


Schéma 4. Synthèse de base de Schiff N4 dérivées du diaminocyclohexane suivant la méthode de Christ *et al.*⁷⁰

Le principal avantage de cette méthode est la formation de structure stable et facilement modifiable composé **3** Schéma 4, contrairement à l'intermédiaire instable "2-aminobenzaldéhyde" obtenu avec l'approche développée par l'équipe de Bermejo. Cependant, cette structure peut potentiellement être un ligand menant à la préparation de plusieurs autres variétés de base de Schiff par réaction avec différents réactifs **Figure 12**.

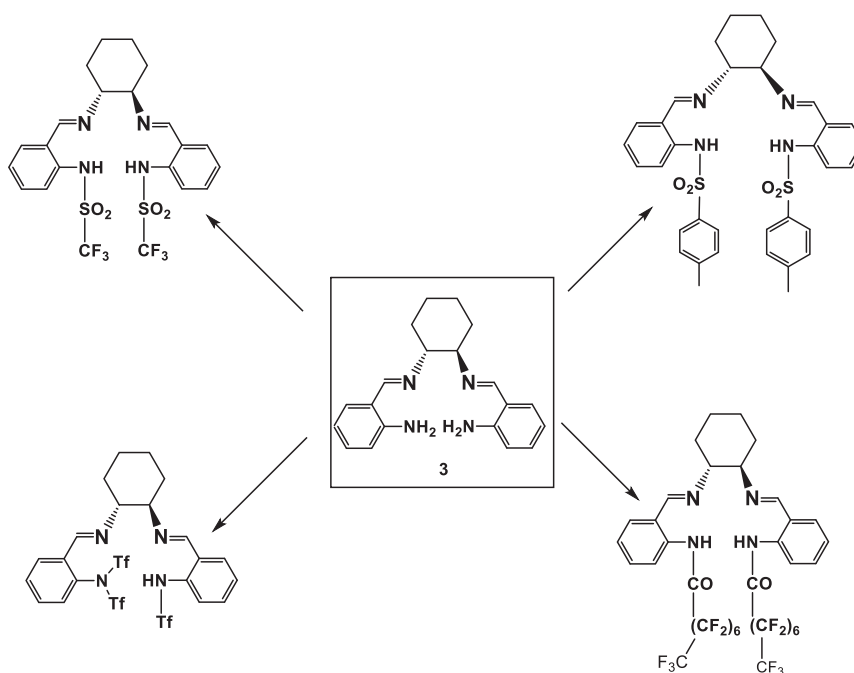


Figure 12. N, N'-bis(2-aminobenzylidène)-1,2 diaminocyclohexane intermédiaire stable pour la préparation de diverses bases de Schiff^{72,73}

2. 4 Ligands de type N4 pour la catalyse

En 2004, une nouvelle variante de ces bases de Schiff tétra-azotées portant une fonction sulfonamide **Figure 13** a été synthétisée par la même équipe de recherche (Lorraine Christ *et al.*)⁷³. En présence de catalyseurs à base de ruthénium et de phosphine tel que le **Ru(PPh₃)₃Cl₂**, ces bases de Schiff présentent des résultats intéressants dans la réaction de transfert d'hydrogène.

En tant que nouveau système catalytique énantiosélectif, le meilleur résultat (100% de conversion, 76% ee) a été obtenu avec (*1R, 2R*)-N, N'-bis-(2-p-tosylaminobenzylidène)-1,2-diphényléthylènediamine **Figure 13** coordonnée à [Ru(PPh₃)₃Cl₂]. De plus, un effet du co-ligand synergique entre ces bases de Schiff et la triphénylphosphine augmentant à la fois l'activité et l'énantiosélectivité des catalyseurs du ruthénium a été mis en évidence. Cependant, en l'absence du co-ligand (phosphine), ils ont obtenu une énantiosélectivité pour l'énantiomère (*R*), alors qu'en présence du co-ligand non chiral, une énantiosélectivité pour l'énantiomère (*S*) a été observée.

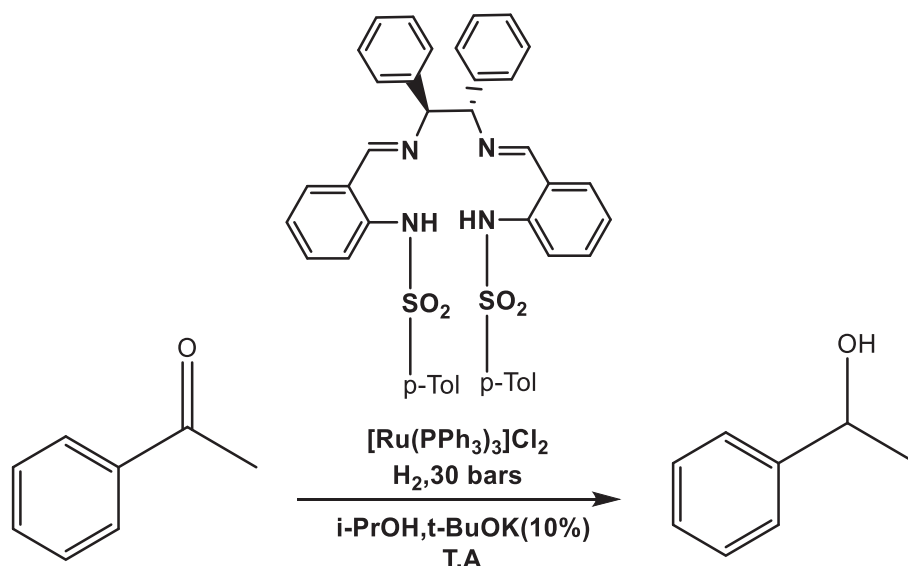


Figure 13. Réaction de transfert d'hydrogène de l'acétophénone catalysée par $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ /Ligand base de Schiff N4

Contrairement aux nombreuses études portées sur l'utilisation de complexes métal-salen en tant que catalyseurs pour la polymérisation ou la cycloaddition de CO_2 sur les époxydes⁷⁴, les systèmes catalytiques contenant des ligands à base de Schiff tétraazotées ont été très peu étudiés bien que des systèmes actifs aient été rapportés. En 2013, Christ *et al.*⁷⁵ ont réussi à stabiliser des complexes neutres et cationiques à base de sels de chrome (III) avec des ligands base de Schiff tétra-azotées pour la cyclo-addition du CO_2 sur l'oxyde de styrène en présence du TBAI en tant que co-catalyseur, donnant lieu aux carbonates de styrène cycliques avec un rendement de 68% **Figure 14**. D'autres époxydes terminaux comme l'oxyde de propylène, le 1,2-époxyhexane, le 1,2-époxydétradécane, l'épichlorhydrine peuvent aussi être obtenus par le même système catalytique (0,2% molaire) avec un rendement élevé autour de 58-95% en 30 min.

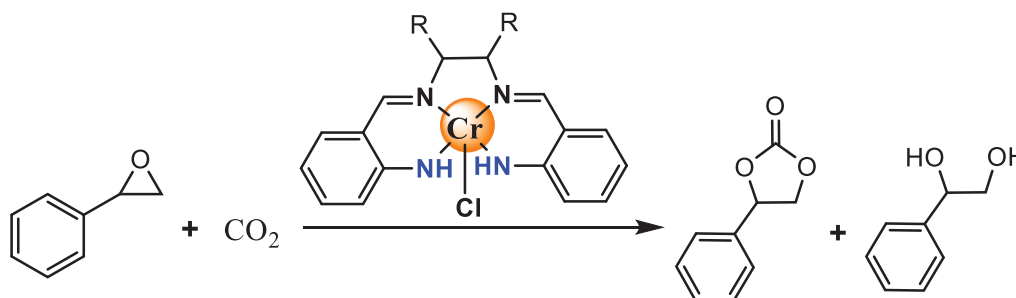


Figure 14. Réaction de cyclo-addition de CO_2 sur l'oxyde de styrène catalysée par des complexes de Cr à base de ligand N4

3 Applications des complexes de zinc à base de Sal(ph)en en chimie supramoléculaire

3.1 Généralités

Le zinc est le deuxième élément de transition à l'état de traces le plus abondant dans les cellules vivantes. Il agit généralement en tant qu'acide de Lewis dans la catalyse enzymatique, et peut avoir des rôles régulateurs et structurels⁷⁶. La stabilité de cet ion métallique à l'égard de l'oxydation et la réduction, le rend inerte dans les réactions redox contrairement aux autres métaux tels que le Fe, Mn, et le Cu. Etant donné la variété de ses géométries de coordination, et qu'il se situe à la frontière entre les cations mous-durs, l'ion divalent zinc (d^{10}) se complexe facilement avec un grand nombre de ligands donneurs (p.ex. N- et O- **durs et S-mou**), qui peuvent être facilement échangés. Avec une couche d remplie, les complexes à base des ions de Zn^{2+} , ne sont pas concernés par les effets de champs des ligands, et par conséquent le nombre de coordination dépend uniquement de la taille et de la charge des ligands.

Dans ce contexte, la complexation de l'ion Zn par un ligand de type salphen impose une géométrie plan carré autour de l'ion métallique, tandis qu'une coordination tétraédrique est plus favorable⁷⁷. En conséquence de cette géométrie planaire inhabituelle, les complexes de Zn (II) à base de ligand salphen, ont tendance à étendre leur sphère de coordination à travers une liaison apicale, témoignant d'une forte acidité de Lewis de l'ion Zn^{2+} dans cette même structure. La complexation facile d'un cinquième ligand axial à ces complexes de zinc mène généralement à des composés stables adoptant une géométrie pyramidale à base carré. Ce cinquième ligand est dans la plupart des cas, une molécule de solvant qui peut facilement être échangée par d'autres ligands donneurs de nature azotée, oxygénée ou soufrée tels que la pyridine. Cependant, en l'absence de ligands coordinants, le complexe de zinc (II) peut se dimériser par auto-assemblage de ses entités monomères à travers des interactions Zn-O intramoléculaires (l'oxygène lié au cycle aromatique d'un monomère avec le zinc d'une autre unité) conduisant à une structure dimérique possédant une unité centrale Zn_2O_2 **Schéma 5**.

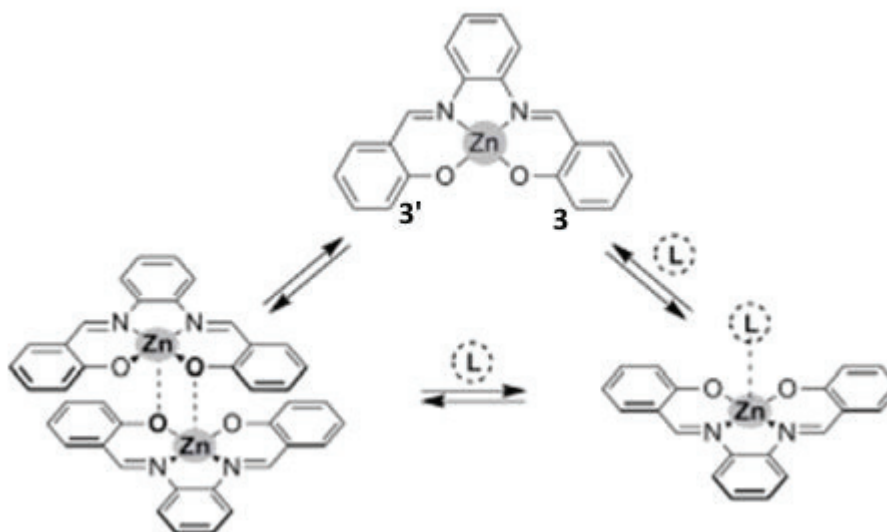


Schéma 5. Représentation schématique de l'équilibre entre les complexes mono et dimériques ; Le dimère peut être dissocié par l'addition d'un ligand axial fortement coordonnant (L)

Afin d'améliorer la solubilité des complexes sal(ph)en, plusieurs ligands base de Schiff ont été préparés avec des substituants *tert*-butyle sur les groupes aromatiques³. Il a été observé par Singer et Atwood, que les ligands sal(ph)en ayant des groupements *tert*-butyle dans leurs positions 3,3' et 5,5' sont beaucoup plus solubles et il a été ainsi suggéré que ces substituants volumineux imposaient la géométrie monomérique⁷⁸. Kleij et Reek ont démontré une relation non ambiguë entre la taille des substituants en position 3,3' et la probabilité de formation de complexes dimère de zinc^{79,80}. Lorsque ces substituants sont suffisamment volumineux, la dimérisation est inhibée en raison de la répulsion stérique entre les deux complexes métallo-salphen. En effet, la présence des groupements 3,3'-*tert*-butyle ou d'espèces suffisamment coordonnantes, constitue une condition préalable à l'existence d'espèces monomériques. L'équilibre entre la dimérisation et la coordination d'un ligand axial donnant une espèce monomère, est ainsi déterminé par la nature de substitution du ligand salphen et de la force de coordination du ligand donneur en position axiale.

Dans ce sens, il a été largement montré dans la littérature que les ligands donneurs azotés peuvent se lier très fortement au centre métallique du Zn (II) ($K_{\text{ass}}: 10^5\text{-}10^6 \text{ M}^{-1}$), et ceci a été utilisé dans la détection moléculaire, l'auto-assemblage supramoléculaire et l'activation catalytique. De plus, l'agrégation via le type de liaison Zn-O a été utilisée dans l'auto-assemblage de structures oligomères et polymères à l'échelle nanométrique. Un aperçu détaillé sur les applications potentielles des complexes de Zn (II) salen basés sur la coordination axiale

favorisée par le caractère acide de Lewis de l'ion Zn^{2+} et les interactions Zn-O, est donné ci-dessous.

3. 2 Oligo-polymérisation des complexes Zn-sal(ph)en via les interactions Zn-O

Batley et Graddon *et al.* ont été les premiers à proposer que les complexes de Zn-salen obtenus à partir de salicylaldéhyde et d'éthylènediamine puissent former des structures polymériques⁸¹. Bien que l'agrégation d'autres espèces π -conjuguées telles que les pérylène ou les porphyrines est régie par des interactions de type π - π stacking⁸², ici, la force motrice prédominante pour la polymérisation est la coordination de l'oxygène phénolique d'une unité monomère au centre métallique Zn (II) d'un complexe adjacent conduisant à un environnement de coordination pyramidal à base carrée. La même interaction qui rend compte de la dimérisation représentée sur la **Figure 15**, constitue la base de la formation de structures oligomères ou polymères. À cette fin, les premiers exemples de formation de nanofibres assurés par des interactions de types Zn-O entre des complexes monomériques de Zn à base de salphen ont été rapportés par MacLachlane *et al*⁸³. Les composés utilisés pour cette étude représentent une nouvelle famille de complexes de salphen avec des groupements alkoxy ramifiés, et ces monomères sont capables de former des gels et nanofibres dans le méthanol et dans des solvants aromatiques tels que le benzène et le toluène **Figure 15A**

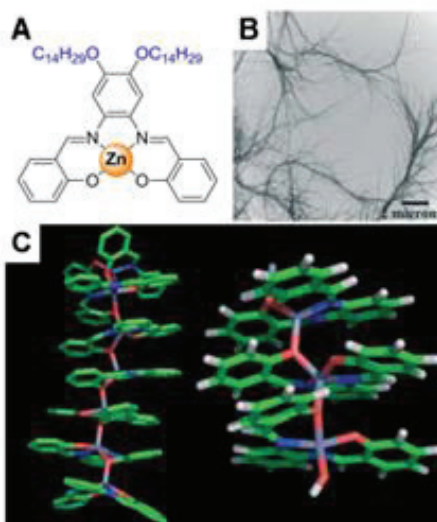


Figure 15. A) complexes Zn-sal(ph)en contenant des groupements alkoxy périphériques ; B) Image à microscopie en transmission (MET) dans le méthanol ; C) Structure d'oligomère hélicoïdale à base de complexes Zn-sal(ph)en optimisée au niveau PM3

Les analyses par microscopie électronique en transmission (MET) ont montré que les fibres obtenues ne mesurent que quelques dizaines de nanomètres de diamètre et s'étendent sur plusieurs microns de longueur **Figure 15B**. Il a été proposé dans un premier temps, que cette morphologie de la fibre était due aux substituants alkoxy hydrophobes sur les complexes de salphen conduisant ces derniers à s'agréger dans le méthanol.

Afin de confirmer ce type d'agrégation intermoléculaire entre ces complexes de zinc, des systèmes similaires contenant des substituants hydrophiles (glucose et galactose) ont montré à l'aide de la microscopie électronique en transmission (MET) que la formation de nanofibres reste toujours possible. Sur la base de ce résultat, l'hypothèse selon laquelle l'assemblage 1D est formé par des interactions faibles telles que les liaisons hydrogène ou π - π stacking a été exclue par la suite. En comparant le comportement de ces complexes avec une série de composés modèles, le mode d'auto-assemblage le plus probable est celui assuré par des interactions Zn-O. Dans ce sens, un modèle relatif à l'auto-assemblage de ces systèmes a été proposé à partir des calculs semi-empiriques (PM3) **Figure 15C**, dans lequel chaque ion métallique Zn (II) possède une interaction avec l'oxygène phénolique d'une molécule adjacente conduisant à la formation d'une structure hélicoïdale. Ce résultat a été confirmé séparément par des analyses de spectrométrie de masse⁸³.

L'effet du solvant sur l'agrégation a été largement étudié par Di Bella *et al.* en utilisant des complexes de Zn(II)-sal(ph)en très solubles avec des chaînes latérales alkyle dans les positions 4,4' des noyaux salicylidène.^{84,85} L'étude par spectroscopie RMN et UV-Vis a indiqué la formation de dimères dans des solvants non coordonnants (e.g. DCM, TCE) dans des conditions diluées, tandis que dans les solvants coordonnants (e.g. DMSO, THF), seule l'entité monomère a été observée et la coordination axiale d'une molécule du solvant a été mise en évidence. A des concentrations plus élevées dans des milieux non coordonnants, des agrégats de plus grandes taille sont formés et ceux-ci ont pu être à nouveau dissociés en unités monomères par l'addition d'une espèce fortement coordonnante comme la pyridine. Le passage d'un tel arrangement d'agrégats au dimère et au monomère implique généralement une augmentation considérable de l'émission de fluorescence, qui est donc à la fois dépendante du solvant et de la concentration de complexe.

3.3 Coordination axiale du métal dans le processus d'auto-assemblage des complexes Zn-sal(ph)en

Un exemple récent a été décrit par Reek *et al.*⁸⁶ portant sur l'obtention d'assemblage de boîtes supramoléculaires et de polymères de coordination à partir de la combinaison des complexes Zn(II)-mono/bis-salphen avec des dérivés bipyridiniques **Figure 16**

L'association du complexe bis Zn-salphen avec des ligands azotés de petite taille tel que 4,4'-bipyridine, conduit à des polymères de coordination à la fois en solution et à l'état solide. Cependant, en agissant par exemple sur la longueur de chaîne du dérivé bipyridine, les auteurs ont observé la formation sélective de boîtes supramoléculaires qui s'alignent à l'état solide afin de former des matériaux poreux. La taille des pores de ces derniers peut facilement être modifiée en faisant varier l'espace entre deux pyridines, donnant ainsi accès à des structures modulables ayant des applications intéressantes dans le domaine des réseaux moléculaires métallo-organiques (MOF).

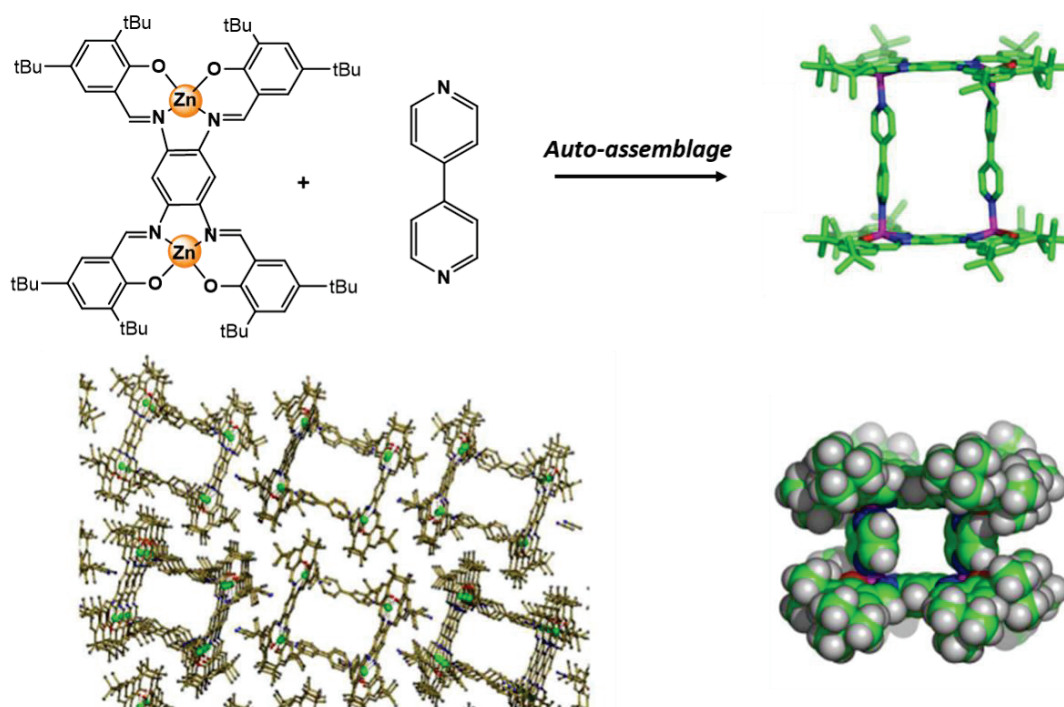


Figure 16. Boîtes supramoléculaires (MOF) et leurs dispositions à l'état solide dans les matériaux poreux

Des travaux plus récents du même groupe ont également abouti à l'obtention d'un nouveau ligand hétéro-bidentate issue de l'auto-assemblage de deux ligands mono-dentate différents avec un complexe Zn(II)-bis salphen contenant deux sites de coordination axiale identiques **Figure 17**. Ces ligands hétéro-bidentates ont conduit à la formation de nouveaux catalyseurs fournissant des énantiosélectivités supérieures à 72% ee dans l'hydroformylation asymétrique du styrène catalysé par le rhodium⁸⁷. Il est à noter que l'énantiosélectivité obtenue avec ce type de ligand est plus élevée comparée à celle obtenue avec des ligands homo-bidentate ou avec la combinaison des ligands mixtes sans matrice (Zn(II)- bis-salphen) (13% ee).

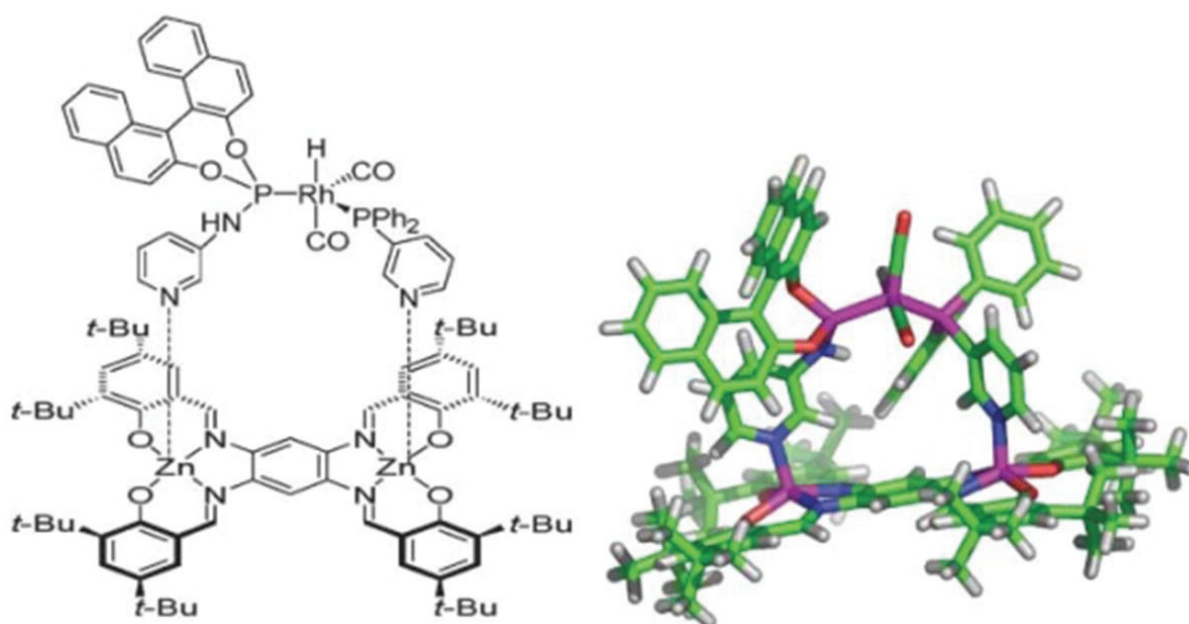


Figure 17. Représentation schématique (à gauche) et modélisation moléculaire du complexe hétéro-bidentate

Dans ce contexte, le complexe de Zn(II)-salphen [N, N'-bis(3,5-di-tert-butylsalicylidène)-1,2-phénylènediamine] a été étudié en présence de molécules de méthanol (ou d'éthanol) et d'acétone par R. Gramage-Doria *et al.*⁸⁸ La formation du complexe de zinc dans un tel mélange de solvants a donné lieu à des assemblages supramoléculaires de petite taille, impliquant à la fois des liaisons hydrogènes (faible) intermoléculaires et des interactions oxygène-oxygène uniques **Figure 18**, c'est-à-dire que les distances O-O sont beaucoup plus courtes que deux fois le rayon de van der Waals d'un atome d'oxygène (2.801(7) Å).

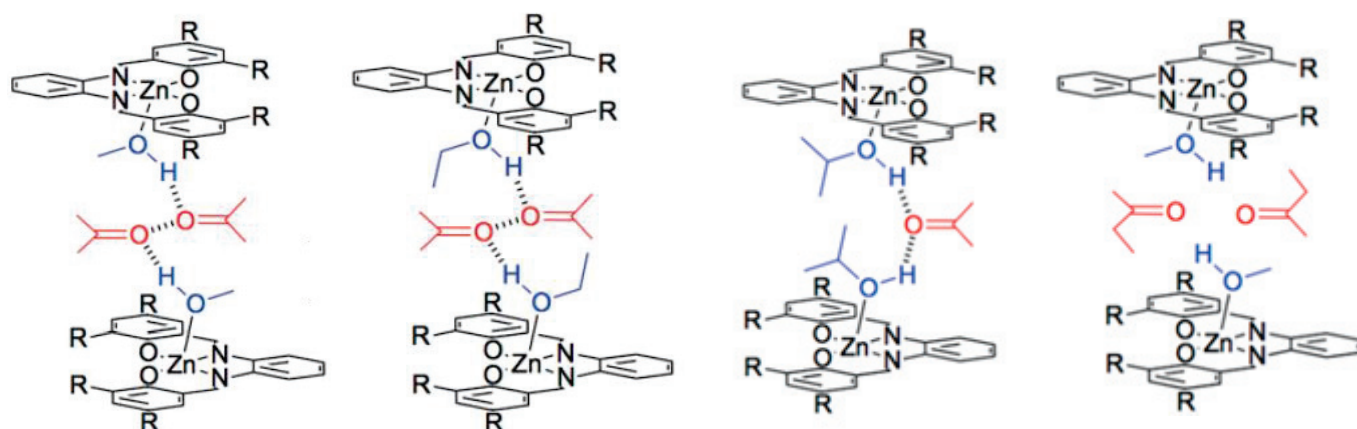


Figure 18. Assemblages supramoléculaires des complexes de zinc via des liaisons H-H ; O-O

Ces assemblages supramoléculaires ont été étudiés minutieusement à travers une combinaison de méthodes expérimentales (diffraction des rayons X, spectroscopie IR, spectroscopie d'absorption UV-Vis à l'état solide...) et théoriques [DFT et calculs des orbitales naturelles (NBO)]. Cependant, l'analyse de leurs structures en solution a montré l'existence de différentes espèces en équilibre selon la spectroscopie RMN ^1H à température variable. D'autre part, de plus grandes molécules d'alcool et de cétone (ex : isopropanol, butanone), conduisent à des structures sans interactions oxygène-oxygène. Une chaîne polymérique supramoléculaire infinie stabilisée par des liaisons hydrogène est obtenue en présence d'eau pour ce même complexe de Zn(II)-salphen.

3. 4 Chirogenèse supramoléculaire dans les complexes bis-Zn(II)-salphen

Comme il a été précédemment évoqué, le fort caractère acide de Lewis de l'ion zinc dans les complexes de salphen, est le facteur principal de la construction de plusieurs architectures supramoléculaires et, ceci a été aussi exploité dans le domaine de la chirogenèse supramoléculaires. Kleij *et al.*⁸⁹ se sont intéressés à l'induction de chiralité à partir d'un complexe Zn(II)-bis-salphen, analogues aux 2,2'-biphénol, qui est en équilibre dynamique entre deux conformations chirales (hélicité *P* ou *M*) *via* la rotation autour de la liaison $\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{ar}}$ **Figure 19**. Ce système a été utilisé en tant que capteur de chiralité d'acides carboxyliques, se liant très fortement aux deux sites métalliques de zinc par l'intermédiaire de leurs atomes d'oxygène, jouant ainsi le rôle d'un pont entre les deux unités métallo-salphen.

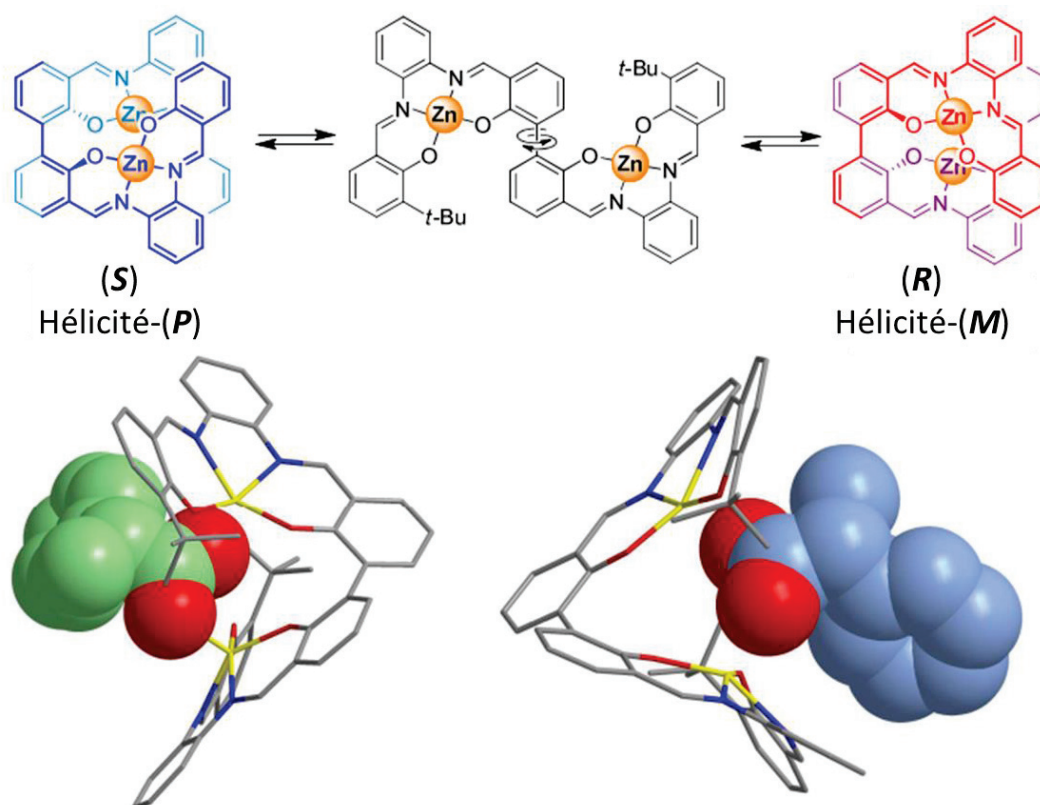


Figure 19. Interconversion de deux conformations possibles du complexes bis-Zn(salphen) ; Immobilisation conformationnelle induite par l'acide carboxylique chiral dans le complexe hôte

A partir de ce principe « hôte-invité », il a été démontré que la fixation d'un tel ligand ditopique entre les deux Zn(II), augmente considérablement la barrière énergétique de rotation entre les deux conformations du réseau hôte, et par conséquent la formation de l'un des conformères serait induite dans le cas où le substrat accueilli serait chiral. En effet, le signe du dichroïsme circulaire correspondant au conformère induit se rapporte directement à la configuration absolue du substrat. Ce transfert d'information chirale par le biais d'interactions supramoléculaires (chirogène), représente un domaine scientifique intéressant, inspiré de nombreux exemples observés dans les systèmes naturels tels que l'ADN et les protéines⁹⁰. La chirogène a également été largement étudiée pour le développement de matériaux intelligents, artificiels, et biomimétiques^{91,92}.

3. 5 Hélicates à base de complexes Zn-salen

Contrairement à la géométrie de coordination cinq la plus communément observée dans les complexes de Zn(II) à base de ligand sal(ph)en, l'environnement tétraédrique autour des ions Zn(II) avec le même type de ligand est plutôt rare, et la caractérisation de leurs structures par diffractions des rayons X restent jusqu'au aujourd'hui très peu étudiée. En effet, l'obtention d'un tel arrangement est étroitement lié à la stéréochimie et la flexibilité de l'espaceur 1,2-diamine reliant les deux fonctions imines de la base de Schiff. A cet égard, il a été démontré que les complexes de zinc(II) avec des espaceurs procurant une certaine flexibilité, donnent un mode d'agrégation peu fréquent formant à travers un processus d'auto-assemblage des espèces décrites comme étant des hélices avec une géométrie tétraédrique autour des ions Zn(II). Cependant, en 2003 Muzukami et Kanasato⁹³ ont été les premiers à isoler le premier complexe de zinc(II) à ligand salen (L : N, N'-bis(salicylidène)-1,2-éthylènediamine) formant une hélice à double brin dinucléaire Zn₂L₂ avec des propriétés optiques intéressantes⁹⁴.

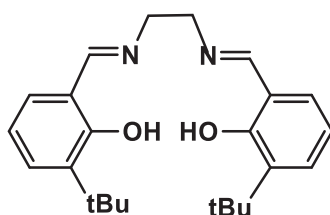


Figure 20. N, N'-bis(3,3'-di-tert-butyl-salicylidène)-1,2-éthylènediamine

Ces mêmes auteurs ont expliqué que, dans ce cas de figure, l'introduction des groupements *tert*-butyle dans des positions adjacentes aux groupes hydroxyles des noyaux aromatiques, à savoir les positions 3 et 3' **Figure 20**, a le mérite de non seulement de favoriser la solubilité d'un tel complexe, mais aussi d'entraver la tendance du l'ion zinc à favoriser la cinquième coordination axiale. Ce complexe de Zn présente un grand intérêt, étant donné qu'il représente le premier exemple du complexe 2 :2 métal- salen Zn₂L₂, bien que la majorité des chercheurs considèrent le plus souvent que les quatre atomes donneurs (2N,2O) du ligand coordonnent le même ion métallique Zn(II). D'une façon générale, les structures hélicoïdales attirent l'attention de nombreux chimistes^{95,96}, compte tenu du fait que la recherche en chimie des hélices ne consiste pas seulement à comprendre les principes fondamentaux des processus de reconnaissance et

d'auto-assemblage, mais aussi à rechercher de nouveaux dispositifs fonctionnels supramoléculaires⁹⁷.

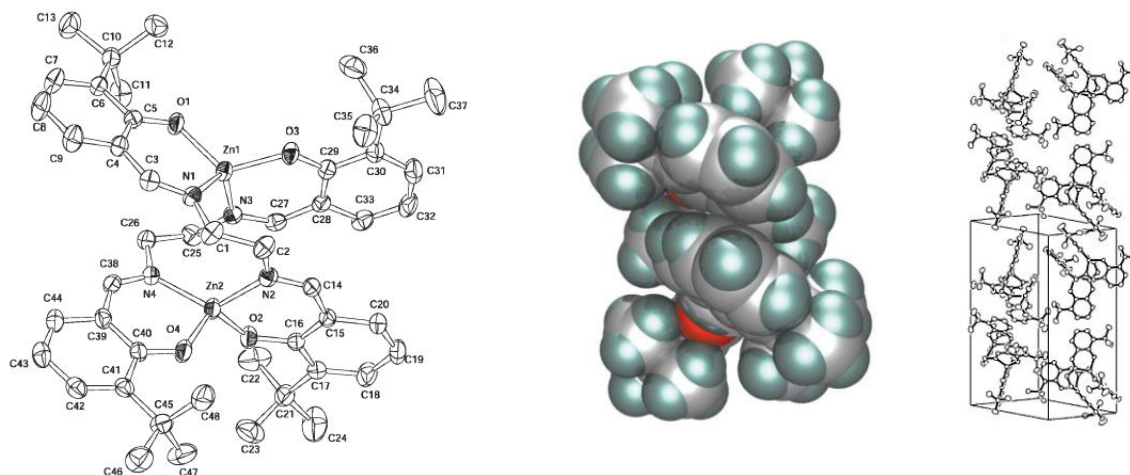


Figure 21. Hélicite double-brin dinucléaire de zinc(II) à base de ligand N, N'-bis(3,3'-di-tert-butyl-salicylidène) -1,2-éthylènediamine

D'autre part, dans un travail similaire, Zhang *et al.*⁹⁸ ont rapporté le premier exemple d'auto-assemblage diastéréosélectif d'hélicates dinucléaire à double brin de zinc(II) à partir d'une synthèse en «one pot» faisant intervenir trois composant, à savoir ; ion Zn(II), salicylaldéhyde, et une diamine chirale ((*ISR*,*2SR*)-(+)-1,2-diaminocyclohexane).

Dans ce travail, ils ont mis en évidence le contrôle facile de la stéréochimie des hélicates dinucléaire obtenues, par l'intermédiaire de la nature de diamine chirale utilisé **Figure 22**. En effet, l'obtention d'une hélice droite «hélicité-P» est associée à la condensation du (*IS*,*2S*)-(+) -1,2-diaminocyclohexane avec le 3-tert-butyl-2-hydroxybenzaldéhyde en présence de Zn(OAc)₂. L'inversement de la chiralité de la diamine de départ par l'utilisation de son analogue (*R*, *R*)-(+) -1,2-diaminocyclohexane conduit à la formation d'une hélice gauche M-(*R*, *R*), confirmant ainsi le contrôle d'hélicité par la variation de la nature de diamine.

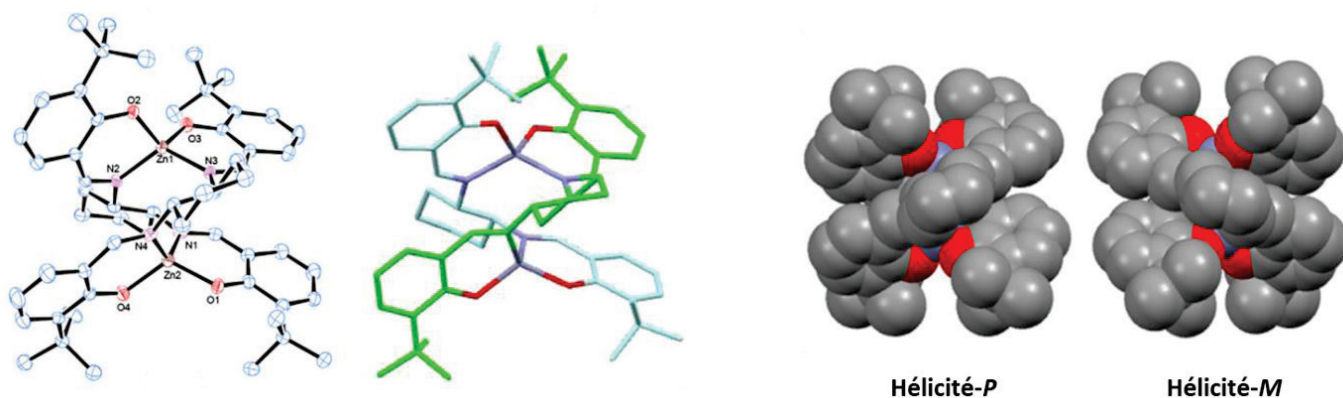


Figure 22. Hélicate double-brin dinucléaire de zinc(II) à base de ligand salen dérivé du 1,2-diaminocyclohexane

3. 6 Complexes Zn-sa(ph)en en tant que récepteurs moléculaires pour la reconnaissance et la détection

3. 6. 1 Récepteurs des substrats N-hétérocycliques et d'anions

La disponibilité des sites de fixation des ligands axiaux, ainsi que les changements photophysiques qui l'accompagnent, font des complexes de Zn(II)-salphen de bons candidats en tant que récepteurs moléculaires et capteurs. En effet, l'influence de l'encombrement stérique autour du ligand donneur sur ce type de coordination axiale, a été étudié par Dalla Cort *et al.* en faisant appel à des amines substituées⁹⁹. Ils ont démontré que la constante d'association se rapporte directement à la taille des substituants de la base de Lewis utilisée pour la coordination axiale : quinuclidine > diméthyléthylamine > triéthylamine > diisopropyléthylamine **Figure 23**. Selon cet ordre, un complexe Zn(II)-salphen avec des substitutions isopropyle dans les positions 3,3' a été utilisé, et la diffraction des rayons X sur monocristal a révélé la formation de dimère à l'état solide. En effet, en solution et à de faibles concentrations, le dimère se dissocie en monomère présentant un site de coordination vacant pour fixer l'amine utilisée. D'autres travaux portant sur ces mêmes complexes, ont montré que ces derniers, sont également de bons récepteurs pour les phosphates inorganiques (PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$) et les nucléotides (AMP^{2-} , ADP^{2-} , et ATP^{4-})¹⁰⁰, bien que la stabilité du complexe Zn(II) dans les conditions aqueuses utilisées dans cette étude reste discutable¹⁰¹.

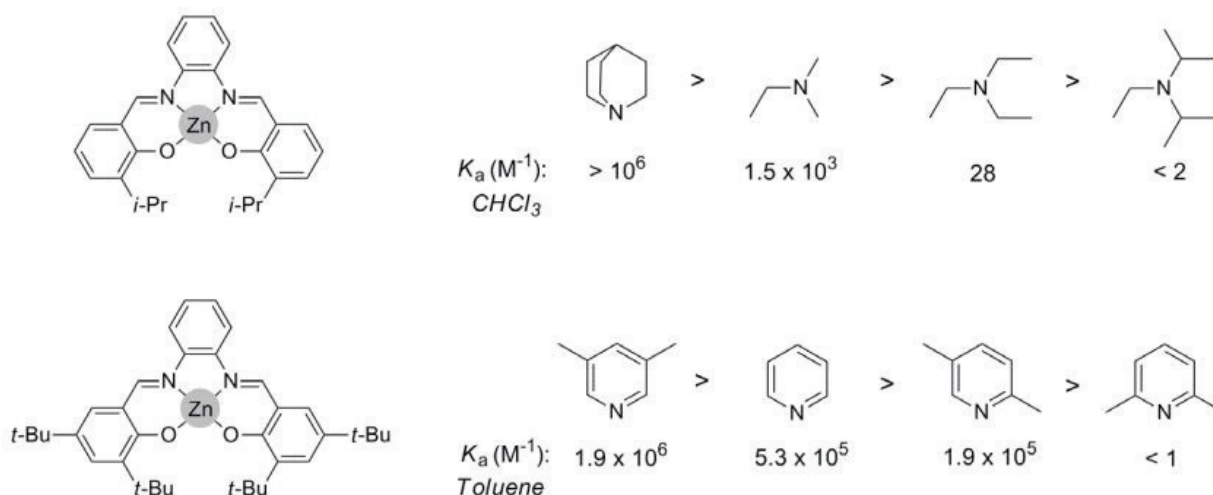
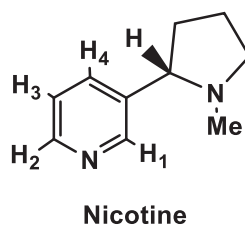


Figure 23. Aperçu des constantes d'association des amines et pyridines substituées sur le centre métallique de zinc des complexes contenant des groupements isopropyle et tert-butyle respectivement

Une étude similaire menée par l'équipe de Kleij *et al.*¹⁰², a clairement montré que des différences subtiles au niveau de la substitution par exemple de la molécule de pyridine en position ortho, ont un effet dramatique important en vertu de l'interaction Zn-N_{Pyridine}. En raison des répulsions stériques avec le ligand du complexes Zn-salphen ayant des substitutions tert-butyle en position 3,3', la double ortho-substitution empêche pratiquement la pyridine de se lier en position axiale au centre métallique Zn du complexe utilisé. D'une manière générale, les composé N-hétérocycliques font partie de nombreux alcaloïdes tels que les nicotines, et il a été montré que leurs adsorptions par les complexes Zn(II)-salphen sont très efficaces en l'absence des substitutions en position ortho-de l'atome d'azote du noyau aromatique¹⁰³.



3. 6. 2 Métallation-démétallation des complexes de Zn(II) à base de sal(ph)en

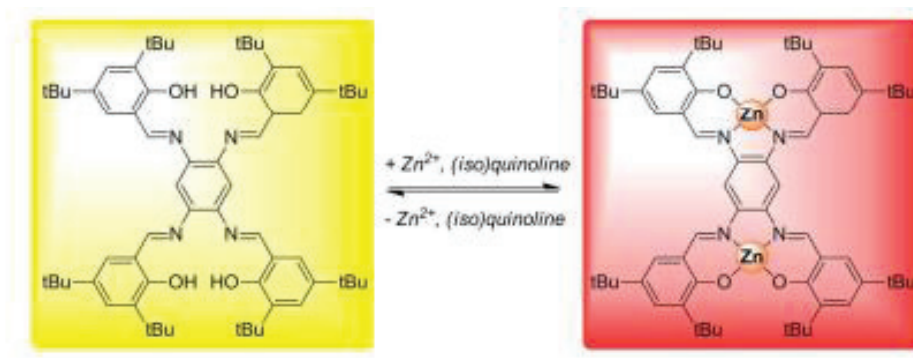


Figure 24. Bis-Zn-salphen chromophore pour la discrimination des iso(quinoléines)

Il a été montré que d'autres systèmes de salphen mono et dinucléaire incorporant des ions divalents de zinc, donnaient des réponses colorimétriques en présence de dérivés d'(iso)quinoline substitués¹⁰¹ **Figure 24**. Une telle détection est basée sur l'équilibre entre un complexe mono/bis-Zn(II) salphen et son ligand dans des conditions partiellement aqueuses. En effet, le processus de démétallation des complexes de Zn(II) avec des ligands salphen se produit en présence de faibles traces d'eau. En particulier, la coordination d'une molécule d'eau au centre métallique Zn, augmente considérablement l'acidité de ces protons, qui sont par conséquent capables de protoner les oxygènes phénoliques du complexe, conduisant ainsi à la formation du ligand de départ en libérant l'hydroxyde de zinc, qui, à son tour donne le monoxyde de zinc.

De ce fait, l'addition de bases de Lewis azotées, tel que l'isoquinoline permet de régénérer les complexes mono/bis-Zn(II)-salphen, en raison de la grande capacité de ces derniers à coordonner l'ion bivalent de zinc dans les complexes à base de Schiff. La mesure dans laquelle ces ligands donneurs peuvent déplacer l'équilibre en vue de piéger les complexes de Zn(II)-salphen est généralement exprimée par un changement de couleur, qui est moins prononcé lorsque le ligand axial contient des substituants plus ou moins volumineux à proximité de l'atome d'azote. Si aucun ligand approprié n'est présent, l'équilibre se déplace en faveur de l'espèce démétallée. Ce système réactif pourrait être utile dans la discrimination des molécules de tailles quasi similaire et ne différant que par la nature de l'encombrement stérique avoisinant leurs sites de coordination.

Un protocole équivalent a été rapporté pour une série d'anions, dans lequel les systèmes contenant des hydrogènes suffisamment acides étaient capables de décomplexer le

chromophore bis Zn (salphen) tandis que d'autres anions formaient exclusivement des complexes de coordination¹⁰⁴

Références

- (1) Schiff, H. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1864**, 131 (1), 118–119.
- (2) Pfeiffer, P.; Breith, E.; Lübbe, E.; Tsumaki, T. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1933**, 503, 84–130.
- (3) Baleizão, C.; Garcia, H. *Chem. Rev.* **2006**, 106 (9), 3987–4043.
- (4) Cozzi, P. G. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33 (7), 410–421.
- (5) Lu, X.-B.; Darensbourg, D. J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41 (4), 1462–1484.
- (6) Dalla Cort, A.; De Bernardin, P.; Forte, G.; Yafteh Mihan, F. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39 (10), 3863.
- (7) Lu, X. B.; Ren, W. M.; Wu, G. P. *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45 (10), 1721–1735.
- (8) Jacobsen, E. N.; Zhang, W.; Muci, A. R.; Ecker, J. R.; Deng, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113 (18), 7063–7064.
- (9) Zhang, W.; Jacobsen, E. N. *J. Org. Chem.* **1991**, 56 (7), 2296–2298.
- (10) Zhang, W.; Loebach, J. L.; Wilson, S. R.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112 (7), 2801–2803.
- (11) Nishikori, H.; Katsuki, T. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37 (51), 9245–9248.
- (12) Belokon, Y.; Moscalenko, M.; Ikonnikov, N.; Yashkina, L.; Antonov, D.; Vorontsov, E.; Rozenberg, V. *Tetrahedron Asymmetry*. **1997**, 8 (19), 3245–3250.
- (13) Cort, A. D.; Mandolini, L.; Pasquini, C.; Schiaffino, L. *J. Org. Chem.* **2005**, 70 (24), 9814–9821.
- (14) Ciogli, A.; Dalla Cort, A.; Gasparri, F.; Lunazzi, L.; Mandolini, L.; Mazzanti, A.; Pasquini, C.; Pierini, M.; Schiaffino, L.; Mihan, F. Y. *J. Org. Chem.* **2008**, 73 (16), 6108–6118.
- (15) Bennani, Y. L.; Hanessian, S. *Chem. Rev.* **1997**, 97 (8), 3161–3196.
- (16) Lucet, D.; Le Gall, T.; Mioskowski, C. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **1998**, 37 (19), 2580–2627.
- (17) Edulji, S. K.; Nguyen, S. B. T. *Organometallics* **2003**, 22 (17), 3374–3381.
- (18) Mougel, V.; Horeglad, P.; Nocton, G.; Pécaut, J.; Mazzanti, M. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, 48 (45), 8477–8480.
- (19) Sigman, M. S.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5315–5316.
- (20) Martínez, L. E.; Leighton, J. L.; Carsten, D. H.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117 (21), 5897–5898.
- (21) Cozzi, P. G. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2003**, 42 (25), 2895–2898.
- (22) Copping, R.; Mougel, V.; Den Auwer, C.; Berthon, C.; Moisy, P.; Mazzanti, M. *Dalt.*

Trans. **2012**, *41* (36), 10900.

- (23) Tamura, Y.; Uchida, T.; Katsuki, T. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 3301–3303.
- (24) Pospisil, P. J.; Carsten, D. H.; Jacobsen, E. N. *Chem. - A Eur. J.* **1996**, *2* (8), 974–980.
- (25) Hansen, K. B.; Leighton, J. L.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (44), 10924–10925.
- (26) KOICHEM, A. UNIVERSITÉ DE GRENOBLE, 2012.
- (27) Saito, B.; Katsuki, T. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42* (23), 3873–3876.
- (28) McGarrigle, E. M.; Gilheany, D. G. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (5), 1563–1602.
- (29) Schaus, S. E.; Brandes, B. D.; Larrow, J. F.; Tokunaga, M.; Hansen, K. B.; Gould, A. E.; Furrow, M. E.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (7), 1307–1315.
- (30) Aikawa, K.; Irie, R.; Katsuki, T. *Tetrahedron* **2001**, *57* (5), 845–851.
- (31) Chaładaj, W.; Kwiatkowski, P.; Jurczak, J. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49* (48), 6810–6811.
- (32) Jacobsen, E. N. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33* (6), 421–431.
- (33) Schaus, S. E.; Brånalt, J.; Jacobsen, E. N. *J. Org. Chem.* **1998**, *63* (2), 403–405.
- (34) Li, Z.; Conser, K. R.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (12), 5326–5327.
- (35) Watanabe, A.; Uchida, T.; Ito, K.; Katsuki, T. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43* (25), 4481–4485.
- (36) Wezenberg, S. J.; Kleij, A. W. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47* (13), 2354–2364.
- (37) Minutolo, F.; Pini, D.; Petri, A.; Salvadori, P. *Tetrahedron Asymmetry* **1996**, *7* (8), 2293–2302.
- (38) Minutolo, F.; Pini, D.; Salvadori, P. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37* (19), 3375–3378.
- (39) Anyanwu, U. K.; Venkataraman, D. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44* (34), 6445–6448.
- (40) Annis, D. A.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (17), 4147–4154.
- (41) Breinbauer, R.; Jacobsen, E. N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39* (20), 3604–3607.
- (42) Sellner, H.; Karjalainen, J. K.; Seebach, D. *Chemistry* **2001**, *7* (13), 2873–2887.
- (43) Renehan, M. F.; Schanz, H. J.; McGarrigle, E. M.; Dalton, C. T.; Daly, A. M.; Gilheany, D. G. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2005**, *231* (1–2), 205–220.
- (44) Campbell, E. J.; Nguyen, S. T. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42* (7), 1221–1225.
- (45) Holbach, M.; Zheng, X.; Burd, C.; Jones, C. W.; Weck, M. *J. Org. Chem.* **2006**, *71* (7), 2903–2906.
- (46) Cort, A. D.; Mandolini, L.; Palmieri, G.; Pasquini, C.; Schiaffino, L.; Chimica, D.; Sapienza, U. La. **2003**, *2* (July), 2178–2179.
- (47) Kleij, A. W.; Tooke, D. M.; Spek, A. L.; Reek, J. N. H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, (22), 4626–4634.

- (48) Muñoz-Hernández, M. A.; Keizer, T. S.; Parkin, S.; Patrick, B.; Atwood, D. A. *Organometallics* **2000**, *19* (21), 4416–4421.
- (49) Escudero-Adán, E. C.; Belmonte, M. M.; Benet-Buchholz, J.; Kleij, A. W. *Org. Lett.* **2010**, *12* (20), 4592–4595.
- (50) Escudero-Adán, E. C.; Belmonte, M. M.; Martin, E.; Salassa, G.; Benet-Buchholz, J.; Kleij, A. W. *J. Org. Chem.* **2011**, *76* (13), 5404–5412.
- (51) Jancsó, A.; Paksi, Z.; Mikkola, S.; Rockenbauer, A.; Gajda, T. *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99* (7), 1480–1489.
- (52) Venkataramanan, N. S.; Premsingh, S.; Rajagopal, S.; Pitchumani, K. *J. Org. Chem.* **2003**, *68* (19), 7460–7470.
- (53) Sivasubramanian, V. K.; Ganesan, M.; Rajagopal, S.; Ramaraj, R. *J. Org. Chem.* **2002**, *67* (5), 1506–1514.
- (54) Pfeiffer, P.; Hesse, T.; Pfitzner, H.; Scholl, W.; Thielert, H. *J. für Prakt. Chemie* **1937**, *149* (8–10), 217–296.
- (55) Green, M.; Tasker, P. A. *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 3105–3108.
- (56) Green, M.; Tasker, P. A. *J. Chem. Soc. A*, **1970**, (11), 2531–2539.
- (57) Busse, S.; Elias, H.; Fischer, J.; Poggemann, M.; Wannowius, K. J.; Boca, R. *Inorg Chem* **1998**, *37* (16), 3999–4005.
- (58) Higson, B. M.; McKenzie, E. D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, (3), 269.
- (59) Brewer, G.; Kamaras, P.; Prytkov, S.; Scheidt, W. R. **1999**, 4511–4517.
- (60) Taylor, M. K.; Reglinski, J.; Wallace, D. *Polyhedron* **2004**, *23* (18), 3201–3209.
- (61) Taylor, M. K.; Reglinski, J.; Berlouis, L. E. A.; Kennedy, A. R. *Inorganica Chim. Acta* **2006**, *359* (8), 2455–2464.
- (62) Reglinski, J.; Morris, S.; Stevenson, D. E. *Polyhedron* **2002**, *21* (21), 2167–2174.
- (63) Gerloch, M.; Higson, B. M.; McKenzie, E. D. *J. Chem. Soc. D* **1971**, (19), 1149–1150.
- (64) Mahía, J.; Maestro, M. A.; Vázquez, M.; Bermejo, M. R.; González, A. M.; Maneiro, M. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **2000**, *56* (3), 347–348.
- (65) Mahía, J.; Maestro, M. A.; Vázquez, M.; Bermejo, M. R.; Sanmartín, J.; Maneiro, M. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1999**, *55* (9), 1545–1547.
- (66) Mahía, J.; Maestro, M. A.; Vázquez, M.; Bermejo, M. R.; González, A. M.; Maneiro, M. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **2000**, *56* (4), 492–493.
- (67) Vázquez, M.; Bermejo, M. R.; Sanmartín, J.; García-Deibe, A. M.; Lodeiro, C.; Mahía, J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, (6), 870.
- (68) Harfenist, M.; Bavley, A.; Lazier, W. A. *J. Org. Chem.* **1954**, *19* (10), 1608–1616.
- (69) Kim, H. R.; Rho, H. W.; Park, J. W.; Park, B. H.; Kim, J. S.; Lee, M. W. *Anal. Biochem.* **1994**, *223* (2), 205–207.

- (70) Bermejo, M. R.; Fondo, M.; Garcı, A.; Gonza, A. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 465–472.
- (71) Pedrido, R.; Bermejo, M. R.; García-Deibe, A. M.; González-Noya, A. M.; Maneiro, M.; Vázquez, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, (17), 3193–3200.
- (72) Karamé, I.; Tommasino, M. L.; Faure, R.; Lemaire, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, (7), 1271–1276.
- (73) Karamé, I.; Jahjah, M.; Messaoudi, A.; Tommasino, M. L.; Lemaire, M. *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, 15 (10), 1569–1581.
- (74) Decortes, A.; Castilla, A. M.; Kleij, A. W. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, 49 (51), 9822–9837.
- (75) Cuesta-Aluja, L.; Djoufak, M.; Aghmiz, A.; Rivas, R.; Christ, L.; Masdeu-Bultó, A. M. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2014**, 381, 161–170.
- (76) Fenton, D. E. *Biocoordination Chemistry*, Oxford University Press Inc., New York; 1995.
- (77) Escudero-Adán, E. C.; Benet-Buchholz, J.; Kleij, A. W. *Chem. - A Eur. J.* **2009**, 15 (17), 4233–4237.
- (78) Singer, A. L, Atwood, D. A. **1998**, 277, 157–162.
- (79) Belmonte, M. M.; A; Wezenberg, S. J.; A; Haak, R. M.; A; Anselmo, D.; A; Escudero-Ad'an, E. C.; A; Benet-Buchholz, J.; A; Kleij, and A. W. **2010**, 39, 4541–4550.
- (80) Kleij, A. W.; Kuil, M.; Lutz, M.; Tooke, D. M.; Spek, A. L.; Kamer, P. C. J.; Van Leeuwen, P. W. N. M.; Reek, J. N. H. *Inorg Chim. Acta* **2006**, 359 (6), 1807–1814.
- (81) Batley, G. E. *Aust. J. Chem.* **1967**, 20, 885.
- (82) Hui, J. K.; Maclachlan, M. J. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254 (19–20), 2363–2390.
- (83) Hui, J. K. H.; Yu, Z.; MacLachlan, M. J. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, 46 (42), 7980–7983.
- (84) G. Consiglio, S. Failla, P. Finocchiaro, I. Pietro Oliveri, R. Purrello, S. Di Bella, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 5134–5142
- (85) G. Consiglio, S. Failla, I. Pietro Oliveri, R. Purrello, S. Di Bella, *Dalt. Trans.* **2009**, 10426.
- (86) Kuil, M.; Puijk, I. M.; Kleij, A. W.; Tooke, D. M.; Spek, A. L.; Reek, J. N. H. *Chem. - An Asian J.* **2009**, 4 (1), 50–57.
- (87) Kuil, M.; Goudriaan, P. E.; Leeuwen, P. W. N. M. Van; Reek, J. N. H. **2006**, 3, 4679–4681.
- (88) Groizard, T.; Kahlal, S.; Dorcet, V.; Roisnel, T.; Bruneau, C.; Halet, J.-F.; Gramage-Doria, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, (32), 5143–5151.
- (89) Wezenberg, S. J.; Salassa, G.; Escudero-Adán, E. C.; Benet-Buchholz, J.; Kleij, A. W. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, 50 (3), 713–716.

- (90) Voet, D.; Voet, J. G, 3rd ed.; Biochemistry, Ed.; John Wiley & Sons, New York, 2004.
- (91) Yashima, E.; Maeda, K.; Iida, H.; Furusho, Y.; Nagai, K. *Chem. Rev* **2009**, *109*, 6102–6211.
- (92) Berova, N.; Pescitelli, G.; Petrovic, A. G.; Proni, G. *Chem. Commun.* **2009**, (40), 5958.
- (93) Mizukami, S.; Houjou, H.; Nagawa, Y.; Kanesato, M. *Chem. Commun. (Camb)*. **2003**, *91* (10), 1148–1149.
- (94) Mizukami, S.; Houjou, H.; Sugaya, K.; Koyama, E.; Tokuhisa, H.; Sasaki, T.; Kanesato, M. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (1), 50–56.
- (95) Albrecht, M. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (11), 3457–3497.
- (96) Piguet, C.; Bernardinelli, G.; Hopfgartner, G. *Chem. Rev.* **1997**, *97* (6), 2005–2062.
- (97) Balzan, V. Credi, A.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed* **2000**, *1* (39), 3348.
- (98) Zhang, G.; Li, Q.; Proni, G. *Inorg. Chem. Commun.* **2014**, *40*, 47–50.
- (99) Dalla Cort, A.; Mandolini, L.; Pasquini, C.; Rissanen, K.; Russo, L.; Schiaffino, L. *New J. Chem.* **2007**, *31* (9), 1633.
- (100) Cano, M.; Rodríguez, L.; Lima, J. C.; Pina, F.; Dalla Cort, A.; Pasquini, C.; Schiaffino, L. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (13), 6229–6235.
- (101) Wezenberg, S. J.; Escudero-adán, E.; Benet-buchholz, J.; Arjan, W. *Org. Lett.* **2008**, *10* (15), 3311–3314.
- (102) Escudero-Adán, E. C.; Benet-Buchholz, J.; Kleij, A. W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, (24) , 3562–3568.
- (103) Escudero-Adán, E. C.; Benet-Buchholz, J.; Kleij, A. W. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (10), 4256–4263.
- (104) Wezenberg, S. J.; Anselmo, D.; Escudero-Adán, E. C.; Benet-Buchholz, J.; Kleij, A. W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, (29) , 4611–4616.

Éléments de chimie quantique

1 Résolution de l'équation de Schrödinger

La simulation numérique est un outil informatique à très haute efficacité. Son utilisation est devenue de plus en plus courante, voire nécessaire dans divers domaines de la science. En chimie, le développement des programmes informatiques a permis de mettre au point des techniques de calcul de plus en plus poussées permettant de rendre possible une étude rigoureuse de systèmes très complexes. L'équation proposée par Schrödinger en 1926, est à la base de la chimie quantique. Cette équation est cependant trop compliquée à résoudre pour des systèmes comportant un nombre d'électrons supérieur à un, d'où l'utilisation de méthodes approchées se basant sur plusieurs approximations que nous détaillerons dans ce qui suit.

1.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Les méthodes ab-initio reposent essentiellement sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps¹ :

$$H\Psi(r) = E\Psi(r) \quad (1.1)$$

Où H est l'opérateur Hamiltonien indépendant du temps, E est l'énergie totale du système quantique étudié.

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_A^{N_a} \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_i^N \sum_A^{N_a} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_A^{N_a} \sum_{B>A}^{N_a} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1.2)$$

L'hamiltonien contient les contributions suivantes : l'énergie cinétique des électrons $-\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2$,

l'énergie cinétique des atomes $\sum_A^{N_a} \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2$, le potentiel d'interaction noyau-électron $\sum_i^N \sum_A^{N_a} \frac{Z_A}{r_{iA}}$, le

potentiel d'interaction électron-électron $\sum_I^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$ et enfin le potentiel d'interaction noyau-noyau

$$\sum_A^{N_a} \sum_{B>A}^{N_a} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

La complexité mathématique des termes définissant cet opérateur empêche la résolution rigoureuse de cette équation, il sera donc nécessaire d'avoir recours à des approximations. L'une des approximations les plus importantes appliquées à l'équation de Schrödinger est l'approximation de Born-Oppenheimer² : Cette approximation stipule que la masse des noyaux est nettement supérieure à celle des électrons, étant ces derniers se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux qui seront supposés stationnaires. De cette manière, l'énergie cinétique des noyaux peut être négligée, ce qui revient à considérer que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des noyaux fixes. L'hamiltonien est ainsi simplifié et l'équation de Schrödinger indépendante du temps se réduit à un problème purement électronique.

L'approximation de Born-Oppenheimer est l'un des principaux piliers de la chimie computationnelle car elle concrétise la notion de géométrie, facilite le concept de surface d'énergie potentielle (SEP) et simplifie l'application de l'équation de Schrödinger aux molécules en assimilant l'énergie du système à l'énergie électronique en y additionnant l'énergie de répulsion nucléaire dans un second temps.

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_A^{Na} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.3)$$

$$= T_e + V_{en} + V_{ee} \quad (1.4)$$

Même après simplification en utilisant l'approximation de Born-Oppenheimer, la résolution électronique exacte de l'équation de Schrödinger indépendante du temps n'est applicable qu'aux systèmes à un électron.

Plus précisément, les deux premiers opérateurs sont mono-électroniques, c'est-à-dire que la contribution de chaque électron peut être traitée séparément de celle des autres. Si l'on ne considère que ces deux termes, l'équation de Schrödinger pourrait être résolue analytiquement. Souvent, ils sont rassemblés dans un seul opérateur mono-électronique h_i . D'autre part, V_{ee} est un opérateur bi-électronique, et la contribution d'un électron spécifique i ne peut pas être décorrélée de la contribution des autres électrons $j^{(i)}$. En raison de ce dernier terme, dans le cas général, l'équation de Schrödinger ne peut pas être résolue analytiquement pour des systèmes à plusieurs électrons (comme par exemple les molécules impliquées dans la réactivité chimique), où de telles interactions électroniques deviennent évidemment plus importantes, et il est donc indispensable d'utiliser plus d'approximations. Ces dernières, peuvent être développées dans

deux cadres différents : La première repose sur un formalisme de la fonction d'onde : l'approximation de Hartree-Fock et ses corrections, les méthodes dites post-Hartree-Fock. La seconde est basée sur la densité électronique : La théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Il convient de noter que cette approche est formellement exacte si elle est appliquée à un état fondamental non dégénéré.

2 Théories basées sur la fonction d'onde

2.1 Déterminant de Slater

Avant d'entamer les détails du formalisme de Hartree-Fock, la notion de fonction d'onde devrait être introduite. Les électrons sont en effet des particules indiscernables, qui obéissent au principe d'exclusion de Pauli, en raison de leur nature fermionique^{3,4}. Ces deux propriétés impliquent que la fonction d'onde doit changer de signe sur l'échange de deux électrons : Pour cela Ψ doit donc être antisymétrique. Si l'on suppose qu'il est possible de développer la fonction d'onde sur une base d'orbitales mono-électroniques φ_i , une forme pratique de Ψ répondant à ces conditions est donnée par un déterminant de Slater :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(X_1) & \varphi_2(X_1) & \dots & \varphi_N(X_1) \\ \varphi_1(X_2) & \varphi_2(X_2) & \dots & \varphi_N(X_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(X_N) & \varphi_2(X_N) & \dots & \varphi_N(X_N) \end{vmatrix} \quad (1.5)$$

Où X_i représente la position \mathbf{r}_i et le spin ($\gamma = \alpha$ ou β) de l'électron i

2.2 Méthode-Hartree-Fock

En chimie quantique, de nombreux calculs sont basés sur la méthode *Hartree-Fock*⁵. En effet, la fonction d'onde obtenue après un calcul Hartree-Fock, est celle utilisée dans les méthodes de calculs tenant compte de la corrélation électronique

Considérer l'indépendance du mouvement d'un électron par rapport à son voisinage représente le principe fondamental de cette méthode. Celle-ci représente une approximation qui ne permet

pas de tenir compte de la corrélation dynamique issue de l'influence du mouvement des électrons voisins par rapport à l'électron de référence. Ceci dit, cette première approximation permettra d'écrire la fonction d'onde du système comme un déterminant de Slater (1.5)

Dans un système à N électrons, l'énergie de l'état fondamental (dans le cadre de l'approximation HF) s'écrit :

$$E^{HF} = \langle \Psi^{HF} | H | \Psi^{HF} \rangle \quad (1.6)$$

Pour un système à couches-fermées, l'expression de l'énergie Hartree-Fock en fonction de la valeur des spin-orbitales obtenue à partir de l'expression de la fonction d'onde mono-déterminantale (1.5) et des règles de Slater-Condon^{6,7} prenant la forme :

$$E^{HF} = 2 \sum_i^{N/2} h_i + \sum_{ij}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.7)$$

Les intégrales J_{ij} et K_{ij} sont nommées respectivement intégrale de Coulomb et intégrale d'échange.

$$J_i(x_1) | \varphi_j(x_1) \rangle = \left(\int \varphi_i^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(x_2) dx_2 \right) | \varphi_j(x_1) \rangle \quad (1.8)$$

$$K_i(x_1) | \varphi_j(x_1) \rangle = \left(\int \varphi_i^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(x_2) dx_2 \right) | \varphi_i(x_1) \rangle \quad (1.9)$$

L'opérateur de Coulomb $J_i(x_1)$ traduit le potentiel de répulsion moyen exercé par un électron dans φ_i sur l'électron 1. L'opérateur d'échange $K_i(x_1)$ est dû à la nature anti-symétrique de la fonction d'onde, et ne possède pas d'équivalent en mécanique classique : l'action de $K_i(x_1)$ sur $\varphi_j(x_1)$ permet l'échange de l'électron 1 avec l'électron 2.

L'utilisation de (1.34) et (1.35) donne l'énergie sous la forme :

$$E^{HF} = 2 \sum_i^{N/2} \langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle + \sum_{ij}^{N/2} (2 \langle \varphi_j | J_i | \varphi_j \rangle - \langle \varphi_j | K_i | \varphi_j \rangle) \quad (1.10)$$

Pour résoudre l'équation de Schrödinger ici, il faut alors minimiser l'énergie E définie dans l'équation 1.10 (principe variationnel⁸). Une condition supplémentaire à cette minimisation est

le fait que les orbitales φ_i doivent toujours être orthonormées entre elles. Cela conduit ainsi, à la minimisation du lagrangien suivante :

$$\delta L^{HF} = \delta E^{HF} - \sum_{ij}^{N/2} \lambda_{ij} (\langle \delta \varphi_i | \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i | \delta \varphi_j \rangle) = 0 \quad (1.11)$$

Où la variation de l'énergie δE^{HF} peut être exprimé à partir de la variation des orbitales sous la forme :

$$\delta E^{HF} = 2 \sum_i^{N/2} (\langle \delta \varphi_i | f | \varphi_i \rangle + \langle \varphi_i | f | \delta \varphi_i \rangle) \quad (1.12)$$

Avec f l'opérateur de Fock :

$$f = h + \sum_j^{N/2} (2J_j - K_j) \quad (1.13)$$

L'opérateur de Fock (1.13) est un opérateur mono-électronique, représentant l'énergie cinétique d'un électron et l'attraction exercée par tous les noyaux (h), il traduit aussi la répulsion de tous les autres électrons (avec les opérateurs J et K). Il est alors associé à la variation de l'énergie et non pas à l'énergie elle-même. Ceci dit, l'Hamiltonien ne représente pas la somme des opérateurs de Fock.

On aboutit alors aux équations fournissant la minimisation de E appelés « équations Hartree-Fock », dans lesquels f est un opérateur mono-électronique et λ_{ij} les multiplicateurs de Lagrange s'écrivent

$$f | \varphi_i \rangle = \sum_j^{N/2} \lambda_{ij} | \varphi_j \rangle \quad (1.14)$$

Il est possible par la suite d'effectuer une transformation unitaire des spin-orbitales qui diagonalise la matrice des multiplicateurs de Lagrange, conduisant ainsi aux équations dites canonique d'Hartree-Fock. En effet, cette transformation permet de projeter les spin-orbitales dans une base $| \varphi_i \rangle$ où les ε_i correspondent aux valeurs propres de l'opérateur f , et les vecteurs propres associés sont formés par les vecteurs $| \varphi_i \rangle$, appelés aussi Orbitales Moléculaires canoniques (cas des molécules).

$$f |\varphi_i\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i\rangle \quad (1.15)$$

Avec ε_i pouvant être assimilée physiquement à l'énergie de l'orbitale moléculaire i doublement occupée. Il est crucial de rappeler que la somme des énergies des OM n'est pas égale à l'énergie totale. D'où la combinaison de (1.10 ; 1.13) conduit à l'expression de l'énergie électronique donnée par

$$E^{HF} = 2 \sum_i^{N/2} \varepsilon_i - \sum_{ij}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}), \quad (1.16)$$

Avec

$$\varepsilon_i = \langle \varphi_i | f_i | \varphi_i \rangle = h_i + \sum_j^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.17)$$

La résolution des équations HF s'effectue par le biais d'un processus itératif appelé méthode SCF (Self Consistent Field ou méthode du champ auto cohérent).

2.3 Equations de Roothaan

Etant donnée la complexité des équations Hartree-Fock pour l'obtention d'une résolution directe à partir des techniques d'analyse numérique et, d'une manière plus pratique, il est nécessaire d'effectuer une transformation supplémentaire plus adaptée, obtenue en réécrivant la partie spatiale des orbitales moléculaires (OM) sous la forme d'une combinaison linéaire d'un nombre fini m d'orbitales atomiques « Approximation LCAO-MO ». Par la suite, les orbitales pourraient alors être exprimées comme suit :

$$\Phi_k = \sum_r^m \chi_r c_{rk} \quad (1.18)$$

De ce fait, à partir des équations de Hartree-Fock (1.13), et en différenciant E par rapport à l'ensemble des coefficients C_{rk} , ceci permet d'aboutir aux équations dites de Roothaan

$$\sum_r^m F_{rs} c_{rk} = \varepsilon_k \sum_r^m S_{rs} c_{rk} \quad (1.19)$$

Ceci peut être donné en notation matricielle comme suit :

$$FC_k = \varepsilon_k SC_k \quad (1.20)$$

Où **F** et **S** correspondent respectivement aux matrices de Fock et aux intégrales de recouvrement données par les éléments suivants :

$$S_{rs} = \langle \chi_r | \chi_s \rangle = \int \chi_r^* \chi_s dr \quad (1.21)$$

Il est à noter que les matrices de Fock sont formées par des intégrales mono- et bi-électroniques

$$F_{rs} = \langle \chi_r | h | \chi_s \rangle + \sum_J \sum_{\rho, \sigma} c_{j\rho} c_{j\sigma} [2(\rho\sigma | rs) - (\rho\sigma | r\sigma)] \quad (1.22)$$

Dont les éléments de matrice mono-électroniques de l'Hamiltonien ainsi que les intégrales bi-électroniques sont notés respectivement sous la forme :

$$\langle r | h | s \rangle = \langle \chi_r | h | \chi_s \rangle = \int \chi_r^* h \chi_s dr \quad (1.21)$$

$$\langle \rho\sigma | rs \rangle = \int \chi_\rho^*(1) \chi_\sigma(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_r^*(2) \chi_s(2) dr_1 dr_2 \quad (1.22)$$

La résolution des équations matricielles (1.19) permet donc d'obtenir les solutions des équations de Hartree Fock (1.13). Ce qui veut dire qu'elles génèrent les énergies des orbitales ε_k ainsi que les coefficients des vecteurs C_{rk} . En effet, les équations (1.13) et (1.19) sont analytiquement équivalentes si le nombre m de fonctions de base est infini (limite Hartree-Fock).

3 Théorie de la Fonctionnelle Densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est un formalisme alternatif à l'approximation de Hartree-Fock (HF) utilisée afin d'évaluer l'énergie ainsi que d'autres propriétés du système poly-électronique. La base de cette théorie repose sur deux théorèmes mathématiques publiés par Pierre Hohenberg et Walter Kohn⁹ en 1964.

Dans cette théorie, l'énergie est exprimée comme étant une fonctionnelle de la densité électronique et s'écrit comme suit :

$$\rho(r) = N \int \dots \int |\psi(r_1, s_1, r_2, s_2 \dots r_N, s_N)|^2 ds_1 dr_2 ds_2 \dots dr_N ds_N \quad (1.23)$$

L'objectif est multiple :

1) la densité électronique est une observable, des comparaisons directes peuvent donc être faites avec des expériences afin de la calculer approximativement, notamment en utilisant la diffraction des rayons X ou la diffraction de neutrons polarisés¹⁰.

2) Contrairement aux méthodes basées sur la fonction d'onde, la densité électronique dépend uniquement de 3 coordonnées séparément, du nombre d'électrons, tandis qu'une fonction d'onde pour un système à N électrons contient 3N coordonnées, trois pour chaque électron (quatre si le spin est inclus). De ce fait, alors que la complexité d'une fonction d'onde augmente avec le nombre d'électrons, la densité électronique garde le même nombre de variables, indépendamment de la taille du système. Des interprétations directes basées sur la densité électronique peuvent ainsi être envisagées, alors qu'elles restent plutôt improbables en se basant sur les fonctions d'onde

3. 1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le premier théorème¹¹⁻¹³ indique que l'énergie électronique de l'état fondamental non dégénéré, ainsi que d'autres propriétés d'un atome ou d'une molécule sont déterminées à partir de sa fonction de densité électronique. Plus précisément, cela veut dire

Le potentiel externe V_{ext} est déterminé de manière univoque (à une constante près), par la densité de l'état fondamentale $\rho(r)$

3. 1. 1 Premier théorème

En effet, l'hamiltonien d'un système (1.4) ne dépend que du nombre d'électrons considéré et du potentiel extérieur V_{ext} représentant l'interaction (électrons-noyaux), en conséquence de ce **théorème 1**, on constate que la connaissance de la densité électronique entraîne donc celle de l'hamiltonien et donc des valeurs moyennes associées. Ce théorème se démontre assez facilement ;

Si l'on considère deux systèmes chimiques \mathcal{S}_1 et \mathcal{S}_2 , qui ne diffèrent que par leur potentiel externe $v_1(r)$ et $v_2(r)$. En effet, ces deux systèmes sont décrits par deux Hamiltoniens différents

H_1 et H_2 . Les solutions de l'état fondamental (non dégénéré) des équations de Schrödinger pour ces deux systèmes sont (E_1, Ψ_1) et (E_2, Ψ_2) respectivement. En supposant que S_1 et S_2 sont décrits par la même densité électronique. Si l'on utilise Ψ_1 comme fonction d'essai pour H_2 , à partir du principe variationnel, il vient que :

$$E_2 < \langle \Psi_1 | H_2 | \Psi_1 \rangle \quad (1.24)$$

Et de même

$$E_1 < \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle \quad (1.25)$$

On peut réécrire les équations (1.24) :

$$E_2 < \langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle + \langle \Psi_1 | H_2 - H_1 | \Psi_1 \rangle \quad (1.26)$$

$$E_2 < E_1 + \int \rho(r)(V_2(r) - V_1(r))dr \quad (1.27)$$

Et (1.25) :

$$E_1 < E_2 - \int \rho(r)(V_2(r) - V_1(r))dr \quad (1.28)$$

Ce qui mène directement à :

$$E_1 + E_2 < E_2 + E_1 \quad (1.29)$$

Ceci est clairement impossible, donc S_1 et S_2 ne peuvent pas être décrites par la même densité électronique si $v_1(r) \neq v_2(r)$. La densité électronique est ainsi uniquement déterminée par le potentiel externe, (e.g.) par la structure de la molécule et les éventuels champs externes. En pratique, le premier théorème de Hohenberg-Kohn n'est pas suffisant en raison de sa forme non-constructive : il convient donc de noter que le théorème ci-dessus n'établit qu'une relation entre la densité électronique $\rho(r)$, et toute propriété de l'état fondamental du système, mais il ne permet pas de fournir une indication sur la façon de prédire la densité d'un tel système

3. 1. 2 Second théorème

Hohenberg et Kohn ont démontré dans un second théorème que la densité électronique obéit à un principe variationnel. Grâce à ce théorème, ils affirment que toute fonction de densité électronique d'essai $\tilde{\rho}(r)$ donnera une énergie $E[\tilde{\rho}(r)]$ supérieure à (ou égale à, si elle correspondait exactement à la vraie densité électronique) l'énergie réelle de l'état fondamental E_0 .

Cette densité d'essai $\tilde{\rho}(r)$ doit satisfaire deux conditions : 1) $\int \tilde{\rho}(r)dr = N$, où N est le nombre d'électrons dans la molécule (analogue à la condition de normalisation de la fonction d'onde), et 2) $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ pour tout r (le nombre des électrons par unité de volume ne peuvent pas être négatifs).

Cela implique que la DFT est rigoureusement formulée uniquement pour un état fondamental non dégénéré, et que les procédures SCF peuvent alors être appliquées afin de déterminer la véritable densité et l'énergie de l'état fondamental, à partir de n'importe quelle hypothèse bien conditionnée.

3. 2 Théorème de Kohn et Sham

Pourtant, une garantie solide existe : la DFT est formellement une théorie exacte, à condition de connaître la forme exacte de l'énergie considérée comme une fonctionnelle de $\rho(r)$. De la même façon que l'on peut séparer de l'hamiltonien la contribution cinétique, celle d'électron-électron et du noyau –électron, on peut écrire cette énergie sous la forme

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr \quad (1.30)$$

$$= F_{HK}[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr \quad (1.31)$$

Avec $T[\rho]$ fonctionnelle d'énergie cinétique, V_{ee} fonctionnelle de répulsion électron-électron, F_{HK} fonctionnelle de Hohenberg Kohn. Puisque seul le potentiel externe est dépendant du système, $F_{HK}[\rho]$ est aussi appelé fonctionnelle universelle.

Afin de résoudre l'équation de Schrödinger dans ce cas, on doit donc déterminer la forme analytique de la fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$. Le problème est alors double, d'une part, on ne connaît pas la forme de la partie cinétique dans une représentation de densité électronique et d'autre part, le terme électron-électron est également inconnu. Ce dernier terme peut être réécrit comme étant un terme d'Hartree décrivant l'énergie électrostatique classique d'une densité de charge ρ , plus des termes quantiques E_{nc}

$$V_{ee}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{nc}[\rho(r)] = J[\rho] + E_{nc}[\rho] \quad (1.32)$$

Où $J[\rho]$ représente l'interaction coulombienne classique, et $E_{nc}[\rho]$ contient toutes les contributions non-classiques de V_{ee} (échange et corrélation dynamique). Il y a, globalement, deux termes dont les formes analytiques ne sont pas connues. Pour résoudre ce problème, une approche a été proposée par Kohn et Sham⁹ en passant par un problème auxiliaire d'un système fictif d'électrons N non-interagissant évoluant dans un potentiel externe V_s , ce qui rend la densité de probabilité électronique de l'état fondamental du système de référence $\rho_s(r)$ égale à la densité de probabilité électronique exacte de l'état fondamental du système étudié $\rho(r)$; $E_s = E$ et $\rho_s(r) = \rho(r)$

En outre, le système des N -électrons non-interagissants peut être décrit comme la somme des Hamiltoniens mono-électroniques

$$H_s = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r_i) \right] = \sum_{i=1}^N h_i^{KS} \quad (1.33)$$

Où h_i^{KS} est l'Hamiltonien mono-électronique de Kohn-Sham. La fonction d'onde exacte pour ce système est représentée par un seul déterminant de Slater, et les spin-orbitales φ_i^{KS} sont données par l'équation aux valeurs propres:

$$h_i^{KS} \varphi_i^{KS} = \varepsilon_i \varphi_i^{KS} \quad (1.34)$$

Ici, φ_i^{KS} représente les spin-orbitales de KS et ε_i sont les énergies des orbitales de KS. Analogie à la méthode Hartree-Fock, l'équation de Kohn-Sham **1.34** est résolue par une procédure itérative (SCF). Du fait que l'opérateur h_i^{KS} dépend de la densité électronique, une fonction de

densité électronique d'essai est utilisée comme estimation initiale. La partie spatiale des spin-orbitales de KS peut être développée comme étant une combinaison linéaire de fonctions de base, et ainsi, résoudre les équations KS permet de déterminer les coefficients d'une telle combinaison linéaire.

Etant donné qu'il s'agisse d'un système d'électrons N sans interaction, l'énergie cinétique exacte est donnée par :

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (1.35)$$

Et l'énergie du système fictif est simplement donné par

$$E_s[\rho_s] = E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(r) v_s(r) dr \quad (1.36)$$

On peut alors réécrire les équations (1.30) et (1.36) comme suit :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + T[\rho] - T_s[\rho] + J[\rho] + E_{nc}[\rho] + \int \rho(r) v(r) dr \quad (1.37)$$

$$= T_s[\rho] + J[\rho] + \int \rho(r) v(r) dr + E_{xc}[\rho] \quad (1.38)$$

Tous les termes de l'équation (1.38) sont connus, à l'exception de celui correspondant à la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$; ce terme, généralement faible par rapport aux autres contributions, et permet de traduire l'écart par rapport aux systèmes fictifs. Bien qu'appelée fonctionnelle d'échange et de corrélation, cette quantité comprend non seulement les effets non classiques dus à l'échange et à la corrélation ou à la self-interaction, mais aussi la contribution non classique de l'énergie cinétique.

Le succès de la méthode DFT réside dans la possibilité de trouver des fonctionnelles d'échange-corrélation, car la forme exacte de ces fonctionnelles est inconnue. Certaines méthodes ont été développées afin de trouver des approximations de la fonctionnelle d'échange corrélation et sont brièvement décrites dans la section suivante.

3. 3 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation la plus simple pour calculer le terme d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$ est de supposer que la densité peut être traitée localement comme un gaz d'électrons uniforme^{14,15}; l'énergie d'échange-corrélation à chaque point du système est la même que celle du gaz d'électrons uniforme d'une même densité ρ . Cette approximation a été initialement introduite par Kohn et Sham et fait l'hypothèse que la densité fluctue assez lentement. En utilisant cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation pour une densité ρ est donnée par:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad (1.39)$$

Où $\varepsilon_{xc}(\rho)$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme de la densité ρ . La partie d'échange de LDA $\varepsilon_x(\rho)$ est représentée par l'énergie d'échange connue pour un électron dans un gaz d'électrons uniforme à une densité particulière :

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} (\rho(r))^{\frac{1}{3}} \quad (1.40)$$

Ainsi, l'énergie d'échange LDA devient

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int [\rho(r)]^{\frac{4}{3}} dr \quad (1.41)$$

Cependant, il n'y a pas d'expression analytique pour la partie de corrélation $\varepsilon_c(\rho)$ et donc une variété de fonctionnelles LDA ont été dérivées des simulations de Monte-Carlo très précises pour un gaz d'électrons homogène¹⁶. De telles fonctionnelles ont été obtenues en utilisant différentes expressions analytiques pour la partie de corrélation comme Vosko-Wilk-Nusair (VWN)¹⁷, Perdew-Zunger (PZ81)¹⁸, Cole-Perdew (CP)¹⁹, Perdew-Wang (PW92)²⁰ etc.

La version de spin polarisé de la fonctionnelle LDA «LSDA», permet de différencier entre les parties spatiales de ρ^α et ρ^β pour les atomes et les molécules avec des électrons non appariés:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int \varepsilon_{xc}(\rho^\alpha, \rho^\beta) \rho(r) d^3r \quad (1.42)$$

Dans la pratique, la méthode LDA se montre performante, voire même plus que les calculs Hartree-Fock. On peut tout de même lui constater certaines défaillances. En effet, elle a

tendance à raccourcir les longueurs de liaison dans les molécules et, par conséquent, à surestimer les énergies de liaison. De plus, il est très fréquent que les barrières d'activation des réactions chimiques soient largement sous-estimées. Les fréquences de vibration sont par contre généralement en bon accord avec l'expérience.

3. 4 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Puisque les deux méthodes LDA et LSDA donnent d'une manière approximative l'énergie de la densité réelle par l'énergie d'une densité constante locale, elles échouent alors dans les situations où la densité subit des changements rapides, comme dans les molécules. Une amélioration à ceci afin de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique, peut être faite en considérant le gradient de la densité ; ainsi se pose ce que l'on appelle l'approximation de gradient généralisé (GGA). Mathématiquement, ceci peut être écrit comme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r), \nabla \rho(r)] dr \quad (1.43)$$

La fonctionnelle GGA peut également être étendue aux systèmes à polarisation de spin

$$E_{XC}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int \varepsilon_{xc}(\rho^\alpha, \rho^\beta, \nabla \rho^\alpha, \nabla \rho^\beta) \rho(r) d^3r \quad (1.44)$$

L'une des fonctionnelles d'échange GGA les plus anciennes et les plus populaires E_{XC}^{GGA} a été proposée par A.D. Becke (B ou B88) comme une correction de l'énergie d'échange de LSDA²¹. D'autres fonctionnelles E_{XC}^{GGA} ont été introduites par Perdew et Wang en 1986 (PW86 ou PWx86)²² et 1991 (PWx91)²³. Des exemples de fonctionnelles de corrélation E_c^{GGA} sont les fonctionnelles LYP (Lee, Yang et Parr)^{24,25} et P86 (Perdew 1986)²⁶ et PW91²³.

Les fonctionnelles GGA améliorent en général les géométries ainsi que les énergies de liaisons qui sont en bon accord avec l'expérience. Cependant ces fonctionnelles se sont révélées de qualité insuffisante pour traiter correctement le cas des liaisons faibles.

3. 5 Fonctionnelles meta-GGA

Les fonctionnelles méta-GGA sont essentiellement une extension des GGA en incluant des informations semi-locales au-delà du gradient de premier ordre de la densité. Cela est traduit par l'introduction de la dérivée seconde de la densité (Laplacien, ∇^2) à l'énergie d'échange-

corrélation et/ou de la densité de l'énergie cinétique. Le calcul du laplacien engendre souvent des difficultés en termes de stabilité numérique.

$$E_{xc}^{m-GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r), \nabla \rho(r), \nabla^2(r), T_s(r)] dr \quad (1.45)$$

Becke et Roussel (BR) ont été parmi les premiers à tenter d'inclure les fonctionnelles de la densité de l'énergie cinétique²⁷. Quelques autres exemples de fonctionnelles méta-GGA sont les fonctionnelle TPSS (Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria)²⁸, PKZB (Perdew-Kurth-Zupan-Blaha)²⁹, VSXC (Voorhis-Scuseria)³⁰ et la B96. (Becke)³¹.

3. 6 Fonctionnelles hybrides (B3LYP)

Une étape supplémentaire dans la précision de la recherche d'approximations du potentiel d'échange -corrélation est atteinte par la combinaison de méthodes GGA avec un pourcentage d'échange tel que décrit par la théorie HF. De telles fonctionnelles sont appelées Hybrid-GGA (ou H-GGA). Ce pourcentage d'échange qui doit être inclus est essentiellement empirique. Un exemple de fonctionnelles H-GGA est la fonctionnelle B3LYP la plus populaire en DFT (combinaison des fonctionnelles B88 et LYP), qui contient trois paramètres ($a = 0,20$, $b = 0,72$ et $c = 0,81$) qui ont été prises sans modification de l'ajustement initial de Becke issu de la fonctionnelle analogue B3PW91 à un ensemble d'énergies d'atomisation, de potentiels d'ionisation, d'affinités de protons et d'énergies atomiques totales. L'énergie d'échange-corrélation de la fonctionnelle B3LYP est donnée par :

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^{B88} + (1-c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP} \quad (1.46)$$

La fonction B3LYP est jusqu'à présent l'une des fonctionnelles les plus utilisées dans les calculs DFT en raison de sa solidité dans la description de nombreuses propriétés chimiques. Une nouvelle classe de fonctionnelle appelée méta-hybride-GGA a été actuellement en développement. Ces fonctionnelles utilisent la dérivée première de ρ et sa dérivée seconde, ou encore la densité d'énergie cinétique, et l'échange HF. Ce sont les fonctionnelles les plus fréquemment utilisées dans les calculs de routine employés.

4 DFT pour la réactivité chimique (DFT conceptuelle ; C-DFT)

La corrélation entre la densité électronique et la réactivité chimique, a été introduite par la théorie conceptuelle de la fonctionnelle de la densité **C-DFT**^{32,33} par R.G. Parr and R.G. Pearson. L'idée de base de cette théorie consiste au fait, que tous les concepts déjà connus à l'époque en chimie (potentiel chimique, électronégativité ...) peuvent être mathématiquement définis par la théorie de la fonctionnelle de la densité. En **C-DFT**, on s'intéresse en effet à la description des propriétés d'un système donné, en utilisant des descripteurs chimiques basés sur la densité électronique $\rho(r)$ obtenue à partir des calculs DFT et qui contient toutes les informations sur le système. Le premier signalé est le potentiel chimique μ , déjà mentionné dans le papier original de Hohenberg et Kohn¹³, il est défini comme étant la dérivée première d'énergie par rapport au nombre d'électrons dans le système.

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (1.47)$$

Physiquement, ce descripteur traduit la stabilisation ou la déstabilisation d'une molécule lorsque le nombre d'électrons varie à une géométrie fixe, donnant ainsi une description réelle de la manière dont la densité électronique s'adapte sous une telle variation du nombre d'électrons. μ est alors étroitement lié au concept d'électronégativité χ (représentent la propension du système à attirer les électrons vers lui), en utilisant un ensemble d'arguments très simple, **Parr** a montré que μ est en réalité l'opposé de χ ³⁴. Depuis l'introduction de ce descripteur en chimie, il était possible de définir sans équivoque l'électronégativité pour les molécules ou fragments de molécules et pas seulement pour les atomes et les ions.

En effet, si l'on continue à dériver E par rapport à N , c'est-à-dire à calculer sa dérivée seconde qui est égale à la dérivée première du potentiel chimique, on introduit alors un autre descripteur notée η . Ce descripteur note les variations de l'énergie de stabilisation dues aux changement du nombre d'électrons ; plus η est grande, plus vite μ varie avec N (N ; nombre d'électrons). Ce descripteur définit la durezza dans le cadre de la théorie HSAB (Pearson's Hards and Soft Acids and Bases theory)³⁵. Les espèces dures présenteront une valeur élevée de η , et subiront de fortes variations de μ lors de la variation de N , étant donné qu'elles ne sont pas enclines à partager des électrons et préfèrent créer des interactions ioniques plutôt que covalentes. D'autre part, de

faibles valeurs de η caractériseront des systèmes pouvant accepter une variation assez importante de leur nombre d'électrons, donc des espèces molles.

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} = \eta \quad (1.48)$$

Dans ce sens, ces deux descripteurs μ , η (et toutes les dérivées successives de E par rapport à N) sont des descripteurs globaux, de manière à s'appliquer à la molécule entière. Considérer des dérivées par rapport à une autre variable naturelle (potentiel externe), $v(r)$, permet d'introduire la notion de localité (descripteur locaux). La première dérivée correspond simplement à la densité électronique

$$\left(\frac{\delta E[\rho]}{\delta v(r)} \right)_N = \rho(r) \quad (1.49)$$

La dérivée de $\rho(r)$ par rapport à N conduit à :

$$f(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)} = \left(\frac{\delta \mu}{\delta v(r)} \right)_N \quad (1.50)$$

Ceci traduit la réponse de la densité électronique suite à l'ajout ou le retrait d'un électron. Par ailleurs, étant donné la discontinuité aux valeurs entières de N de la dérivée première de $\rho(r)$ (1.50) (n'est pas réellement définie pour des nombres entiers d'électrons N), il s'en suit qu'il est nécessaire de différencier le cas d'un gain d'électron et celui d'une perte d'électron. De ce fait, deux fonctions de Fukui³⁶ ont été définies ;

$$f(r)^+ = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)}^+ \quad \text{Électrophile} \quad (1.51)$$

$$f(r)^- = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)}^- \quad \text{Nucléophile} \quad (1.52)$$

Dans le cadre de la théorie des orbitales Frontières, ce descripteur est directement lié aux densités des orbitales HOMO et LUMO

$$f(r)^+ = |\Phi_{LUMO}(r)|^2 \quad (1.53)$$

$$f(r)^- = |\Phi_{HOMO}(r)|^2 \quad (1.54)$$

Ces approximations sont suffisantes sauf dans les cas où les effets de relaxation orbitalaire sont importants³⁷. La dérivée de second ordre de $\rho(r)$ par-rapport à N est encore plus intéressante :

$$\Delta f(r) = \left(\frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial N^2} \right)_{v(r)} \quad (1.55)$$

D'après la relation (1.55), la dérivée seconde de la densité électronique, définit ce que l'on appelle descripteur dual **DD** développé par Morell *et al*³⁸. L'importance de ce descripteur réside dans la caractérisation de la réactivité des systèmes qui sont à la fois nucléophiles et électrophiles. Il peut être décrit aussi comme étant la différence arithmétique entre les fonctions de Fukui f^+ et f^- , et dans le cadre de la théorie des orbitales frontières, il est assimilé à la différence entre les densités HOMO et LUMO

$$\Delta f(r) \approx f^+(r) - f^-(r) \approx \rho_{LUMO}(r) - \rho_{HOMO}(r) \quad (1.56)$$

A partir de cette dernière expression, il devient trivial que le DD est à la fois un descripteur de réactivité et de sélectivité ; Il peut donc avoir des valeurs positives et négatives. Un site avec une valeur positive du **DD** correspond à un site où $f^+(\vec{r}) > f^-(\vec{r})$, ce site est plus apte à recevoir de la densité électronique qu'à en céder, il serait plus électrophile que nucléophile. Inversement, un site ayant un descripteur dual d'un signe négatif, doit correspondre à un site plus nucléophile qu'électrophile (plus apte à céder de la densité électronique). Une valeur proche de zéro de ce descripteur correspondra à un site réagissant de manière équivalente aux attaques électrophiles et nucléophiles.

D'une manière générale, en passant par un tel jeu de dérivés, on obtient ainsi l'accès à un grand nombre de descripteurs (Globaux, locaux) qui sont simplement des fonctions de réponse de l'énergie aux perturbations soit du nombre d'électrons ou du potentiel externe $V(r)$.

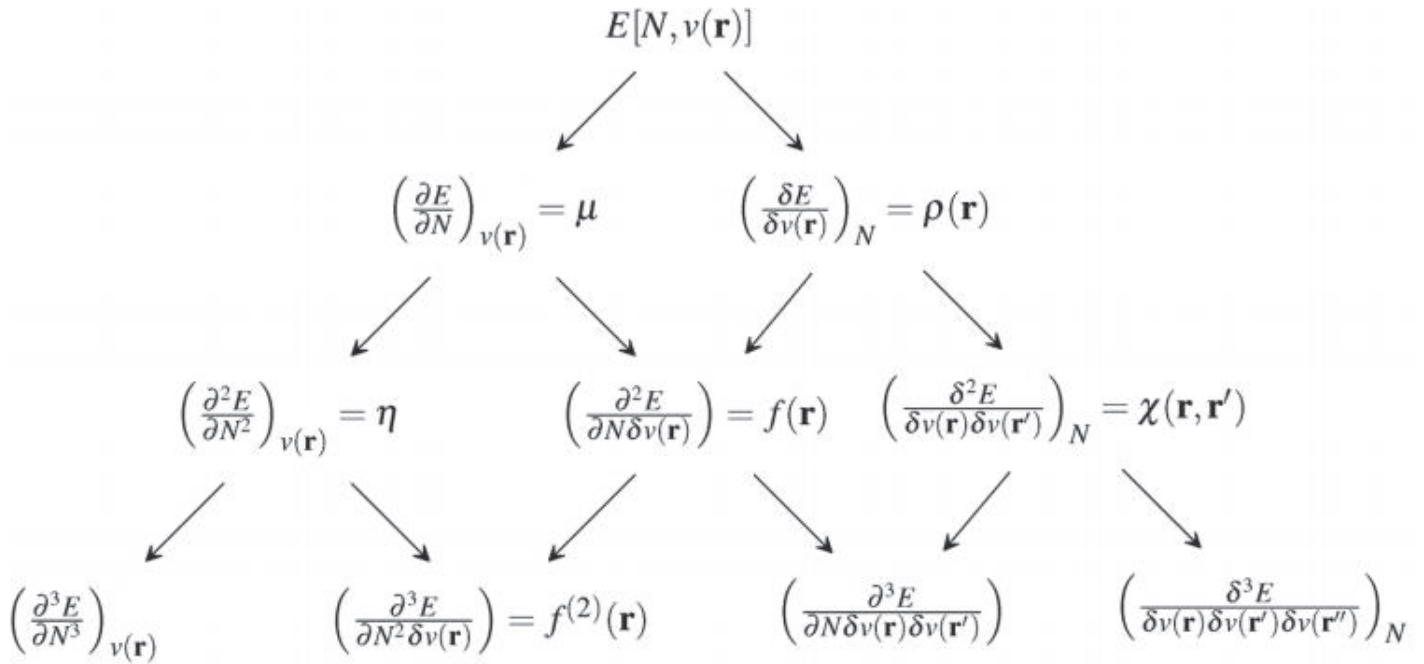


Figure 1. En haut énergie E . Deuxième rangée potentiel chimique μ ³⁹(à gauche), densité électronique $\rho(r)$ (à droite). Troisième rangée ; dureté chimique η ³⁵(à gauche) fonction de Fukui³⁶ (Au milieu), et réponse linéaire $\chi(r, r')$ ⁴⁰(à droite) ; Dernière rangée (de gauche à droite); hyper-dureté γ ⁴¹; descripteur dual $f^{(2)}(r)$ ^{38,42}; descripteur décrivant la réponse de la fonction de Fukui à la position r à une perturbation du potentiel externe à la position r' ⁴³; descripteur décrivant la variation de la fonction linéaire pour une perturbation du potentiel externe au troisième point r'' ⁴⁴.

5 Bases de fonctions atomiques

Les fonctions d'onde moléculaires peuvent être représentées par des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (OA) créant une base de représentation pour ces orbitales moléculaires OM (approximation LCAO). En effet, c'est à partir de la nature et l'étendue des fonctions analytiques utilisées dans la représentation des orbitales atomiques ou moléculaires que se fait le choix de base des OA. Etant donné que le choix de la base influe considérablement sur les ressources de calculs utilisées (effort numérique M_{base}^4 ; avec M_{base} la taille de la base), il faut que la base représentative du système soit relativement peu étendue pour avoir un temps de calcul et une précision des résultats acceptables. Plusieurs types de fonctions peuvent décrire les orbitales atomiques ; ce sont les fonctions de base de type Slater (STO) et les fonctions gaussiennes (GTO), fonctions numériques et ondes planes...

5.1 Les fonctions de Slater

Pour un atome A donné, la fonction de Slater peut s'écrire sous la forme :

$$S(r_A) = N r_A^{n-1} e^{-\xi r_A} \quad (1.57)$$

Où N, constante de normalisation, n est le nombre quantique principal, r_A ; distance électron-atome A, ξ ; exposant de la fonction Slater. Si l'on choisit pour chaque orbitale atomique une seule fonction de Slater, la base sera dite minimale, autrement elle sera dite étendue. Les bases étendues peuvent être de type double zêta, triple zêta, quadruple zêta selon le nombre d'OA utilisées pour décrire une sous couche donnée. La notation zêta est liée à l'argument grec ξ de l'exponentielle. Bien que les fonctions de Slater décrivent bien la structure atomique (décrit correctement le comportement des OA au voisinage du noyau $r \rightarrow 0$), le calcul relatif aux recouvrements (intégrales à deux centres) et particulièrement pour les intégrales d'interaction électronique (intégrales à plusieurs centres) entre ces fonctions est relativement long et quasi-impossible analytiquement (utilisé le plus souvent pour les systèmes atomiques et diatomiques). C'est pour cela que les fonctions gaussiennes ont été introduites afin de simplifier le calcul électronique.

5. 2 Les fonctions gaussiennes

L'expression d'une fonction gaussienne centrée sur un atome A s'écrit

$$G(r_A) = N x_A^i y_A^j z_A^k e^{-\alpha r_A^2} \quad (1.58)$$

où $r_A^2 = x_A^2 + y_A^2 + z_A^2$ représente le carré de la distance électron-atome A, α ; paramètre fixe de la fonction Gaussienne, i, j et k sont des entiers. Si $i=1, j=k=0$, cette fonction est pourvue d'une symétrie axiale selon l'axe des x rappelant l'orbitale px. De la même manière, on peut alors parler de gaussienne de type Pz ou Py. Contrairement à la fonction de Slater, les fonctions gaussiennes malgré la facilité qu'elles donnent au calcul (Intégrales bi-électroniques plus facilement évaluer avec des gaussiennes), ne représentent pas correctement les orbitales atomiques au voisinage de $r \rightarrow 0$, et décroît rapidement en fonction de r). Cependant, J. Pople a prouvé de manière grossière que trois gaussiennes pouvaient être suffisantes pour représenter une orbitale de Slater. Ce qui fait, il est indispensable d'utiliser un plus grand nombre de fonctions de base que dans le cas de fonctions de Slater. Mais ainsi, les calculs deviendront plus lourds. L'utilisation des fonctions gaussiennes contractées résoudra ce problème. Ces fonctions $G_{cont}(r_A)$ peuvent être décrites comme étant une combinaison linéaire de j gaussiennes $G_p(\alpha_p, r_A)$ appelées primitives :

$$G_{cont}(r_A) = \sum_{p=1}^J d_p G_p(\alpha_p, r_A) \quad (1.59)$$

Avec d_p et α_p sont les coefficients et les exposants de la contraction. Théoriquement, lorsque la base de fonctions est infinie, les orbitales moléculaires sont exactes. Sur le plan pratique, la base doit être tronquée et le nombre de fonctions doit être fini (m fonctions). Le fait de choisir ce nombre m de fonctions, ceci, relève d'un compromis entre le coût en temps de calcul et la précision recherchée pour les résultats. Il est important de rappeler que les fonctions gaussiennes sont généralement contractées pour réduire le temps de calcul et de s'approcher au mieux aux fonctions de Slater.

Références

- (1) Schrödinger, E. *Phys. Rev.* **1926**, 28 (6), 1049–1070.
- (2) Born, M.; Oppenheimer, R. *Ann. Phys.* **1927**, 84 (20), 457–484.
- (3) Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1929**, 34 (10), 1293–1322.
- (4) Pauli, W. . *Ann.Physik* **1925**, 31, 765.
- (5) Hartree, D. R. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1928**, 24 (3), 426.
- (6) Condon, E. . *Phys. Rev.* **1930**, 36, 1121.
- (7) Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1931**, 38 (6), 1109–1144.
- (8) Szabo, A.; Ostlund, N. S. *In Modern Quantum Chemistry; McGraw Hill: New York;* 1982.
- (9) Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, 140 (4A), 1133–1138.
- (10) Schwarzenbach, D.; Chapuis, G. *Cristallographie , Presses Polytechniques et Universitaires Romandes;* 2006.
- (11) Koch, W.; Holthausen, M. C. **2001**.
- (12) Parr, R. G.; Yang, W. *Density Functional Theory of atoms and molecules , Oxford University Press;* 1989.
- (13) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B* **1964**, 136, B864–B871.
- (14) Thomas, L. H. *Proc. Camb. Philos. Soc.* **1927**, 23, 542–548.
- (15) Dirac, P. A. M. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1930**, 26 (3), 376–385.
- (16) Ceperley, D. M.; Alder, B. J. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 45 (7), 566–569.
- (17) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, 58 (8), 1200–1211.
- (18) Perdew, J. P.; Zunger, A. *Phys. Rev. B* **1981**, 23 (10), 5048–5079.
- (19) Cole, L. A.; Perdew, J. P. *Phys. Rev. A* **1982**, 25 (3), 1265–1271.
- (20) Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev* **1992**, 45, 13244.
- (21) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, 38 (6), 3098–3100.
- (22) Perdew, J. P.; Yue, W. *Phys. Rev. B* **1986**, 33 (12), 8800–8802.
- (23) Perdew, J.; Chevary, J.; Vosko, S.; Jackson, K.; Pederson, M.; Singh, D.; Fiolhais, C. *Phys. Rev. B* **1992**, 46 (11), 6671–6687.
- (24) Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 157 (3), 200–206.
- (25) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37 (2), 785–789.
- (26) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, 33 (12), 8822–8824.
- (27) Becke, A. D.; Roussel, M. R. *Phys. Rev* **1989**, 39 (8), 3761–3767.

- (28) Tao, J.; Perdew, J. P.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91* (14), 3–6.
- (29) Perdew, J. P.; Kurth, S.; Zupan, A.; Blaha, P. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82* (12), 2544–2547.
- (30) Van Voorhis, T.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109* (2), 400–410.
- (31) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104* (3), 1040–1046.
- (32) Chermette, H. *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 129–154.
- (33) Geerlings, P.; De Proft, F.; Langenaeker, W. *Chem. Rev.* **2003**, *103* (5), 1793–1874.
- (34) Iczkowski, R. P.; Margrave, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83* (17), 3547–3551.
- (35) Parr, R. G.; Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (26), 7512–7516.
- (36) Parr, R. G.; Yang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106* (14), 4049–4050.
- (37) Cárdenas, C.; Rabi, N.; Ayers, P. W.; Morell, C.; Jaramillo, P.; Fuentealba, P. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113* (30), 8660–8667.
- (38) Morell, C.; Grand, A.; Toro-Labbé, A. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109* (1), 205–212.
- (39) Parr, R. G.; Donnelly, R. A.; Levy, M.; Palke, W. E. *J. Chem. Phys.* **1978**, *68* (8), 3801–3807.
- (40) Gross, E. K. U.; Kohn, W. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55* (26), 2850–2852.
- (41) Morell, C.; Grand, A.; Toro-Labbé, A.; Chermette, H. *J. Mol. Model.* **2013**, *19* (7), 2893–2900.
- (42) Morell, C.; Grand, A.; Toro-Labbé, A. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *425* (4–6), 342–346.
- (43) Yang, W.; Parr, R. G. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1985**, *82* (20), 6723–6726.
- (44) Geerlings, P.; De Proft, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10* (21), 3028.

Comments on “Revisiting the Definition of Local Hardness and Hardness Kernel” by C.A. Polanco-Ramirez et al., Phys.Chem.Chem.Phys., 2017, 19, 12355-12564

F. Guégan^a, W. Lamine^a, H. Chermette^a, C. Morell^a

^aUniversité de Lyon, Institut des Sciences Analytiques, UMR 5280 CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, ENS de Lyon, 5 rue de la Doua, 69100 Villeurbanne. France

Abstract

In a recent article Polanco-Ramirez *et al.* proposed new definitions of local chemical potential and local hardness starting from the first derivative of the energy with respect to the number of electrons and a smart use of the chain rule. In this comment we show that this derivation appears naturally in the Taylor expansion of the energy, showing that the construction of Polanco-Ramirez et al. is not artificially built.

In a recent article¹, Polanco-Ramirez *et al.* revisited the definition of local hardness and hardness kernel. Since their proposal by Berkowitz, Ghosh and Parr², these concepts have been subjects to a lot of investigations. However, contrarily to local softness³ which has a unique definition, local hardness can be defined in several ways^{4,5,6,7,8} and therefore raises a lot of criticisms⁹ in its computation, its physical meaning and its applications^{10,11}. In series of recent papers^{1,12}, the very concepts of local chemical potential, local hardness and hardness kernel have been revisited. The latter work by Polanco-Ramirez *et al.* provides mathematical and physical grounds to an *ansatz* proposed by Menses *et al.*¹³ to compute local hardness as $I f^-(\vec{r}) - A f^+(\vec{r})$. In which, I stands for the ionization potential, $f^-(\vec{r})$ and $f^+(\vec{r})$ are respectively the nucleophilic and electrophilic Fukui functions¹⁴ and A represent the electron affinity.

Starting from the definition of the chemical hardness¹⁵ as the first derivative of the chemical potential¹⁶ with respect of the number of electrons, and using the chain rules, one gets:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} = \int \left(\frac{\delta E}{\delta \rho(\vec{r})} \right)_{v(\vec{r})} \left(\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} d\vec{r} = \int \mu f(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1)$$

A local chemical potential can be proposed as:

$$\mu = \int \mu(\vec{r}) d\vec{r} \text{ with } \mu(\vec{r}) = \mu f(\vec{r}) \quad (2)$$

In equation (1) $f(\vec{r})$ is the Fukui function. Following the same line of arguments, a local hardness can be defined as the integrand of the following integral:

$$\eta = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} = \left(\frac{\partial}{\partial N} \int \mu f(\vec{r}) d\vec{r} \right)_{v(\vec{r})} = \int \left[\eta f(\vec{r}) + \mu f^{(2)}(\vec{r}) \right] d\vec{r} \quad (3)$$

In equation (2) $f^{(2)}(\vec{r})$ stands for the dual descriptor^{17,18}.

In this context, the local hardness reads:

$$\eta(\vec{r}) = \left[\eta f(\vec{r}) + \mu f^{(2)}(\vec{r}) \right] \quad (4)$$

Gal *et al.*⁸ have been the first to propose this definition of local hardness. The substitutions of both of the Fukui function and dual descriptor by their finite difference approximations lead to the ansatz proposed by Menses *et al.*¹³

If the demonstration proposed by Polanco-Ramirez *et al.* is not artificially built, the quantities described in Equations (2) and (4) should pop out naturally in the DFT energy development. So, going a step further in this direction would be to write a Taylor extension of the energy by taking advantage of the proposed definition of both local chemical potential and local hardness and generalize it:

$$dE = dN \int \mu f(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} dN^2 \int [\mu f^{(2)}(\vec{r}) + \eta f(\vec{r})] d\vec{r} + \dots \frac{1}{n!} \int \frac{\partial^{(n-1)}}{\partial N^{(n-1)}} [\mu f(\vec{r})] d\vec{r} \quad (5)$$

Actually Equation (5) is quite unusual and to the best of our knowledge has never been published. Generally, the energy expansion with respect to the number of electron is given in terms of global responses such as:

$$dE = \mu dN + \frac{1}{2} \eta dN^2 + \dots \frac{1}{n!} \eta^{(n-2)} dN^n \quad (6)$$

In which $\eta^{(n)}$ stands for the hyper-hardness of n^{th} order. Nonetheless, it can be shown that Equation (5) indeed appears quite naturally using a Taylor development of the electron energy functional. This is the main aim of this comment. To avoid any confusion, hereafter the terms local chemical potential and local hardness are associated to their traditional meaning in conceptual DFT and not to the new perspective provided by Polanco-Ramirez *et al.* Generally, electron energy is written in conceptual DFT as a function of the number of particle and a functional of the external potential $E[N, v(\vec{r})]$. However, to unravel the targeted expression, the original electron energy as a functional of both electron density and external potential is used $E[\rho(\vec{r}), v(\vec{r})]$:

$$dE[\rho, v] = \sum_1^{\infty} \frac{1}{n!} \int \dots \int \left(\frac{\delta^{(n)} E}{\delta \rho(\vec{r}_1) \dots \delta \rho(\vec{r}_n)} \right) \delta \rho(\vec{r}_1) \dots \delta \rho(\vec{r}_n) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n + \sum_1^{\infty} \frac{1}{n!} \int \dots \int \left(\frac{\delta^{(n)} E}{\delta v(\vec{r}_1) \dots \delta v(\vec{r}_n)} \right) \delta v(\vec{r}_1) \dots \delta v(\vec{r}_n) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n \quad (7)$$

It is plain to see that in order to obtain equation (5), one only needs to use the Taylor development with respect to the electron density, since it leads to the development with respect to the number of particles:

$$dE[\rho, v] = \sum_1^{\infty} \frac{1}{n!} \int \dots \int \left(\frac{\delta^{(n)} E}{\delta \rho(\vec{r}_1) \dots \delta \rho(\vec{r}_n)} \right) \delta \rho(\vec{r}_1) \dots \delta \rho(\vec{r}_n) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n \quad (8)$$

Identifying the chemical potential as the first derivative with respect to the electron density

$$\mu = \left(\frac{\delta E}{\delta \rho(\vec{r}_1)} \right)_{v(\vec{r})} \text{ and the successive hardness kernels as } \eta^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \left(\frac{\delta^{(n)} E}{\delta \rho(\vec{r}_1) \dots \delta \rho(\vec{r}_n)} \right)_{v(\vec{r})},$$

equation (8) becomes:

$$dE[\rho, v] = \int \mu \delta \rho(\vec{r}_1) d\vec{r} + \sum_2^{\infty} \frac{1}{n!} \int \dots \int \left(\frac{\delta^{(n)} E}{\delta \rho(\vec{r}_1) \dots \delta \rho(\vec{r}_n)} \right) \delta \rho(\vec{r}_1) \dots \delta \rho(\vec{r}_n) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n \quad (9)$$

which can be rearranged as:

$$dE[\rho, v] = \int \left[\mu + \sum_2^{\infty} \frac{1}{n!} \int \dots \int \left(\frac{\delta^{(n)} E}{\delta \rho(\vec{r}_1) \dots \delta \rho(\vec{r}_n)} \right) \dots \delta \rho(\vec{r}_2) \dots \delta \rho(\vec{r}_n) d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n \right] \delta \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (10)$$

The term within brackets is easily identified to the local chemical potential, a concept discussed mainly by Ayers^{19,20},

$$\mu(\vec{r}_1) = \mu + \sum_2^{\infty} \frac{1}{n!} \int \dots \int \left(\frac{\delta^{(n)} E}{\delta \rho(\vec{r}_1) \dots \delta \rho(\vec{r}_n)} \right) \dots \delta \rho(\vec{r}_2) \dots \delta \rho(\vec{r}_n) d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n \quad (11)$$

Actually, the global chemical potential becomes local when the electron density is not the true ground state electron density fitting the actual external potential. Morell *et al.*²¹ have provided a second order expression of the local chemical potential that reads:

$$\mu(\vec{r}_1) = \mu + \frac{1}{2} \int \eta(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \delta \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \quad (12)$$

for this quantity, from which they derived the concept of force acting upon the electron density during a chemical process as the opposite of the gradient of the local chemical potential.

$$\vec{\varphi}(\vec{r}_1) = -\vec{\nabla} \mu(\vec{r}_1) = -\int \delta \rho(\vec{r}_2) \vec{\nabla} \eta(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 \quad (13)$$

Since in a first approximation, in which exchange and correlation contribution to the hardness kernel is overlooked²², hardness kernel reads; $\eta(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \approx \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$, the force acting upon the electron density becomes:

$$\vec{\varphi}(\vec{r}_1) = -\frac{\vec{r}}{|\vec{r}|} \int \frac{\delta\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^2} d\vec{r}_2 \quad (13)$$

In this paper, Morell et al.²¹ also showed, using the Poisson Equation and several other approximations, that the divergence of this force is straightforwardly related to the dual descriptor.

$$\vec{\nabla} \vec{\varphi}(\vec{r}) = -2\pi dN^2 f^{(2)}(\vec{r}) \quad (14)$$

From now on, and for the sake of clarity and simplicity, all the developments will be considered only up to the second order. The local chemical potential is, in this context, given by Equation (11), in which the electron density variation is due a charge transfer, since we have only considered the expansion with respect to the electron density variation and overlooked the external potential changes in Equation (9). The electron density variation can therefore be expressed in terms of Fukui Function and Dual Descriptor:

$$\delta\rho(\vec{r}_2) = f(\vec{r}_2)dN + \frac{1}{2}f^{(2)}(\vec{r}_2)dN^2 \quad (15)$$

Introducing Equation (15) into Equation (11) yields:

$$\mu(\vec{r}_1) = \mu + \frac{1}{2}dN \int \eta(\vec{r}_1, \vec{r}_2)f(\vec{r}_2)d\vec{r}_2 + \frac{1}{4}dN^2 \int \eta(\vec{r}_1, \vec{r}_2)f^{(2)}(\vec{r}_2)d\vec{r}_2 \quad (16)$$

It is obvious that the second term of Equation (16) is the frontier local hardness²³ and evidences support the fact that it is likely to be global and equal to the global hardness

$$\eta = \eta(\vec{r}_1) = \int \eta(\vec{r}_1, \vec{r}_2)f(\vec{r}_2)d\vec{r}_2 \quad (17)$$

Therefore, Equation (17) becomes:

$$\mu(\vec{r}_1) = \mu + \frac{1}{2} dN\eta + \frac{1}{4} dN^2 \int \eta(\vec{r}_1, \vec{r}_2) f^{(2)}(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \quad (18)$$

Introducing this expression of the local chemical potential into a second order truncation of Equation (10) leads to:

$$dE = \int \left[\mu + \frac{1}{2} dN\eta + \frac{1}{4} dN^2 \int \eta(\vec{r}_1, \vec{r}_2) f^{(2)}(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \right] \left[dNf(\vec{r}_1) + \frac{1}{2} dN^2 f^{(2)}(\vec{r}_1) \right] d\vec{r}_1 \quad (19)$$

Equation (19) can be developed as followed:

$$\begin{aligned} dE = & dN \int \mu f(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} dN^2 \int \mu f^{(2)}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} dN^2 \int \eta f(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \frac{1}{4} dN^3 \int \eta f^{(2)}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \\ & \dots \dots \dots \frac{1}{4} dN^3 \iint \eta(\vec{r}_1, \vec{r}_2) f(\vec{r}_1) f^{(2)}(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \frac{1}{8} dN^4 \iint \eta(\vec{r}_1, \vec{r}_2) f^{(2)}(\vec{r}_1) f^{(2)}(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \end{aligned} \quad (20)$$

Several authors^{24,25} have shown that a good approximation for hyper-hardness is given by:

$$\eta^{(2)} = \gamma = 2 \iint \eta(\vec{r}_1, \vec{r}_2) f(\vec{r}_1) f^{(2)}(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (21)$$

Therefore, identifying the fifth term of Equation (20) as half the hyper-hardness and rearranging it by order of dN one obtains:

$$\begin{aligned} dE = & dN \int \mu f(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} dN^2 \int \left[\mu f^{(2)}(\vec{r}_1) + \eta f(\vec{r}_1) \right] d\vec{r}_1 + \\ & \frac{1}{4} dN^3 \int \left[\eta f^{(2)}(\vec{r}_1) + \eta^{(2)} \right] d\vec{r}_1 + \frac{1}{8} dN^4 \iint \eta(\vec{r}_1, \vec{r}_2) f^{(2)}(\vec{r}_1) f^{(2)}(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \end{aligned} \quad (22)$$

First, it is obvious that up to the third term, the calculation of each integral yields for Equation (22) to:

$$dE \approx \mu dN + \frac{1}{2} \eta dN^2 + \frac{1}{4} \eta^{(2)} dN^3 \quad (23)$$

Equation (22) is clearly what we were targeting and is, up to the second order, consistent with Equation (5) and finally in agreement with Polanco-Ramirez *et al.* development. One cannot reasonably expect Equation (22) to be correct beyond the second order because of the second

order truncation of equation (15). As a consequence, there are missing terms in the third integrand. Using a complete Taylor's development, the third integrand would very likely read:

$$\mu f^{(3)}(\vec{r}_1) + 2\eta f^{(2)}(\vec{r}_1) + \eta^{(2)} f(\vec{r}_1) \quad (24)$$

Thus local counterparts of global descriptors could be defined as:

$$\eta^{(0)}(\vec{r}) = \mu(\vec{r}) = \mu f(\vec{r})$$

$$\eta^{(1)}(\vec{r}) = \eta(\vec{r}) = \mu f^{(2)}(\vec{r}) + \eta f(\vec{r})$$

$$\eta^{(2)}(\vec{r}) = \mu f^{(3)}(\vec{r}_1) + 2\eta f^{(2)}(\vec{r}_1) + \eta^{(2)} f(\vec{r}_1)$$

$$\eta^{(3)}(\vec{r}) = \mu f^{(4)}(\vec{r}_1) + 3\eta f^{(3)}(\vec{r}_1) + 3\eta^{(2)} f^{(2)}(\vec{r}_1) + \eta^{(3)} f(\vec{r}_1)$$

$$\eta^{(4)}(\vec{r}_1) = \mu f^{(5)}(\vec{r}_1) + 4\eta f^{(4)}(\vec{r}_1) + 6\eta^{(2)} f^{(3)}(\vec{r}_1) + 3\eta^{(3)} f^{(2)}(\vec{r}_1) + \eta^{(4)} f(\vec{r}_1)$$

And so on for the successive derivatives:

$$\eta^{(n)}(\vec{r}_1) = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \left(\frac{\partial^{n-k} \mu}{\partial N^{n-k}} \right)_{v(\vec{r})} \left(\frac{\partial^k f(\vec{r}_1)}{\partial N^k} \right) = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \mu^{(n-k)} f^{(k+1)}(\vec{r}_1) \quad (25)$$

using Leibniz' general rule and calling $\mu^{(i)}$ the i^{th} derivative of μ with respect to N (e.g. $\mu^{(0)} = \mu$, $\mu^{(1)} = \eta$ and so on). All those descriptors must comply with:

$$\eta^{(n)} = \int \eta^{(n)}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (26)$$

Now, it may be argued that the previous development is a bit precarious: in equation (15), we formally employed a Taylor development of the electron density with respect to the number of electrons up to the second order, which we afterwards used in equation (25) for an arbitrary order Taylor development. We are thus likely to lose the order consistency. We may actually address this latter point. Starting once again from the Taylor development of energy with respect to electron density,

$$dE[\rho, v] = \int \left[\mu + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n!} \int \dots \int \left(\frac{\delta^{(n)} E}{\delta \rho(\vec{r}_1) \dots \delta \rho(\vec{r}_n)} \right) \dots \delta \rho(\vec{r}_2) \dots \delta \rho(\vec{r}_n) d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n \right] \delta \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (10)$$

we may rewrite the term within the sum as successive derivatives of the chemical potential with respect to the electron density and then use the chain rule

$$dE[\rho, v] = \int \left[\mu + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n!} \int \dots \int \left(\frac{\delta^{(n-1)} \mu}{\delta \rho(\vec{r}_2) \dots \delta \rho(\vec{r}_n)} \right) \delta \rho(\vec{r}_2) \dots \delta \rho(\vec{r}_n) d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n \right] \delta \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1$$

$$dE[\rho, v] = \int \left[\mu + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n!} \int \dots \int \left(\frac{\partial^{(n-1)} \mu}{\partial N^{(n-1)}} \right) \left(\frac{\delta^{(n-1)} N}{\delta \rho(\vec{r}_2) \dots \delta \rho(\vec{r}_n)} \right) \delta \rho(\vec{r}_2) \dots \delta \rho(\vec{r}_n) d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n \right] \delta \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (27)$$

Integration of this last equation over all coordinates but r_1 then leads to

$$dE[\rho, v] = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \int \mu^{(n)} dN^{(n-1)} \delta \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (28)$$

with $\mu^{(n)}$ being the chemical potential ($n=1$) and its successive N-derivatives. Up to this point, we may retrieve the same results as previously provided that we inject equation (15) in equation (28). However, we may also generalize our previous development if we do not truncate the development of the electron density variation:

$$\delta \rho(\vec{r}_1) = f(\vec{r}_1) + \frac{1}{2} f^{(2)}(\vec{r}_1) + \frac{1}{6} f^{(3)}(\vec{r}_1) \dots = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} f^{(k)}(\vec{r}_1) dN^k \quad (29)$$

where we denote by $f^{(k)}(\mathbf{r})$ the Fukui function ($k=1$) and its successive N-derivatives. Injecting equation (29) into equation (28) indeed leads to

$$dE[\rho, v] = \int \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k! n!} \mu^{(n)} dN^{(n+k-1)} f^{(k)}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (30)$$

In this last equation, we may then retrieve the local counterparts of global functions as being the factors of a given power of dN. For instance, if we go up to the fourth order ($n+k-1=4$), the integrand (*Intg*) of equation (30) can be rewritten as:

$$\begin{aligned}
Intg \approx & dN(\mu^{(1)} f^{(1)}(\vec{r}_1)) + \frac{1}{2} dN^2(\mu^{(1)} f^{(2)}(\vec{r}_1) + \mu^{(2)} f^{(1)}(\vec{r}_1)) + \frac{1}{6} dN^3\left(\mu^{(1)} f^{(3)}(\vec{r}_1) + \frac{6}{4} \mu^{(2)} f^{(2)}(\vec{r}_1) + \mu^{(3)} f^{(1)}(\vec{r}_1)\right) \\
& + \frac{1}{24} dN^4(\mu^{(1)} f^{(4)}(\vec{r}_1) + 2\mu^{(2)} f^{(3)}(\vec{r}_1) + 2\mu^{(3)} f^{(2)}(\vec{r}_1) + \mu^{(4)} f^{(1)}(\vec{r}_1))
\end{aligned} \quad (31)$$

which allows to redefine the local chemical potential, hardness, first and second hyperhardnesses:

$$\begin{aligned}
\mu(\vec{r}) &= \mu^{(1)} f^{(1)}(\vec{r}) = \mu f(\vec{r}) \\
\eta(\vec{r}) &= \mu^{(1)} f^{(2)}(\vec{r}) + \mu^{(2)} f^{(1)}(\vec{r}) = \mu f^{(2)}(\vec{r}) + \eta f(\vec{r}) \\
\gamma(\vec{r}) &= \mu^{(1)} f^{(3)}(\vec{r}) + \frac{6}{4} \mu^{(2)} f^{(2)}(\vec{r}) + \mu^{(3)} f^{(1)}(\vec{r}) = \mu f^{(3)}(\vec{r}) + \frac{6}{4} \eta f^{(2)}(\vec{r}) + \gamma f(\vec{r}) \\
\gamma^{(2)}(\vec{r}) &= \mu^{(1)} f^{(4)}(\vec{r}) + 2\mu^{(2)} f^{(3)}(\vec{r}) + 2\mu^{(3)} f^{(2)}(\vec{r}) + \mu^{(4)} f^{(1)}(\vec{r}) = \mu f^{(4)}(\vec{r}) + 2\eta f^{(3)}(\vec{r}) + 2\gamma f^{(2)}(\vec{r}) + \gamma^{(2)} f(\vec{r})
\end{aligned} \quad (32)$$

(the right hand side of each equation being rewritten using usual notations).

As one may note, these re-derivations are rather consistent with the ones we obtained using equation (25), and noteworthy they verify Equation (26). The only difference up to this order is found in the expression of the local hyper-hardness: the second term is multiplied by 6/4, whereas in equation (25) an integer factor (of 2) was found. As such, our former development already provides a quite correct approach.

It also noteworthy to highlight that following the usual approximations left and right derivative of the local chemical potential read:

$$\mu^-(\vec{r}) = -If^{(-)}(\vec{r}) \approx \varepsilon_{HOMO} \rho_{HOMO}(\vec{r}) \quad (33)$$

$$\mu^+(\vec{r}) = -Af^{(+)}(\vec{r}) \approx \varepsilon_{LUMO} \rho_{LUMO}(\vec{r}) \quad (34)$$

In which $\rho_{HOMO}(\mathbf{r})$ and $\rho_{LUMO}(\mathbf{r})$ stand respectively for the density of the Highest Occupied Molecular Orbital and the density of the Lowest Unoccupied Molecular Orbital. Equations 33 and 34 are working equations that can be used to assess the local reactivity of atoms within molecules. Besides, as expected the local hardness defined as the derivative of the local

chemical potential with respect to the number of particles can be evaluated as the difference between the right and left derivative of the latter.

$$\eta(\vec{r}) = \mu^+(\vec{r}) - \mu^-(\vec{r}) = -Af^+(\vec{r}) + If^{(-)}(\vec{r}) \quad (35)$$

Conclusions

Thus, the work Polanco-Ramirez *et al.* have published opens a new way to define local descriptors. Their meanings and efficiencies to predict chemical reactivity and selectivity are yet to be evaluated. As they combine local and global descriptor, they might be useful to compare the same atomic sites within a chemical family just like local descriptors from the Grand Canonical Ensemble such as the local softness. Besides, the development proposed in this comment shows that the Taylor expansion of the energy with respect to the number of electron is more complicated than it was believed so far.

References

- 1 C. A. Polanco-Ramirez, M. Franco-Pérez, J. Carmona-Espindola, J.-L. Gazquez and P. W. Ayers, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 12355–12364.
- 2 M. Berkowitz, S. K. Ghosh and R. G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 6811–6814.
- 3 W. Yang and R. G. Parr, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 1985, **82**, 6723–3726.
- 4 H. Chermette, *J. Comput. Chem.*, 1998, **20**, 129–154.
- 5 P. Geerlings, F. De Proft and W. Langenaeker, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 1793–873.
- 6 S. Saha and R. K. Roy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 5591–8.
- 7 P. W. Ayers and R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 184108.
- 8 T. Gal, P. Geerlings, F. De Proft and M. Torrent-sucarrat, A new approach to local hardness, 2011, 15003–15015.
- 9 P. K. Chattaraj, D. R. Roy, P. Geerlings and M. Torrent-Sucarrat, *Theor. Chem. Acc.*, 2007, **118**, 923–930.
- 10 A. Hocquet, A. Toro-Labbé and H. Chermette, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 2004, **686**, 213–218.
- 11 B. G. Baekelandt, *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**, 8548–8556.
- 12 M. Franco-Pérez, F. Heidar-zadeh, P. W. Ayers, J. L. Gazquez and A. Véla, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **25**, 11588–11602.
- 13 L. Meneses, W. Tiznado, R. Contreras and P. Fuentealba, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **383**, 181–187.
- 14 R. G. Parr and W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 4049–4050.
- 15 R. G. Parr and R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 7512–7516.
- 16 R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy and W. E. Palke, *J. Chem. Phys.*, 1978, **68**, 3801–3807.
- 17 C. Morell, A. Grand and A. Toro-Labbé, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 205–212.
- 18 C. Morell, A. Grand and A. Toro-Labbé, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **425**, 342–346.
- 19 P. W. Ayers, *Theor. Chem. Acc.*, 2007, **118**, 371–381.
- 20 C. Morell, V. Labet, P. W. Ayers, L. Genovese, A. Grand and H. Chermette, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 8032–8040.
- 21 C. Morell, P. W. Ayers, A. Grand and H. Chermette, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 9601–9608.
- 22 F. De Proft, S. Liu and R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**, 3000–3006.
- 23 M. K. Harbola, P. K. Chattaraj and R. G. Parr, *Isr. J. Chem.*, 1991, **31**, 395–402.
- 24 C. Morell, A. Grand, A. Toro-Labbé and H. Chermette, *J. Mol. Model.*, , DOI:10.1007/s00894-013-1778-z.
- 25 J. S. Filhol and M. L. Doublet, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 19023–19031.

**Chapitre 3 : Caractère acide de Lewis dans les
complexes de coordination Zn-Sal(ph)en :
Etude par DFT conceptuelle**

3. Caractère acide de Lewis dans les complexes de coordination Zn-Sal(ph)en : Etude par DFT conceptuelle

Coordination chemistry of Zn²⁺ with sal(ph)en ligands: Tetrahedral coordination or penta-coordination? A DFT analysis.

Walid Lamine,^{a,b} Salima Boughdiri,^b Lorraine Christ^c, Christophe Morell^{a* 1},
Henry Chermette^{a* 2}

^a Université de Lyon, Institut des Sciences Analytiques, UMR CNRS 5280, Université Claude Bernard Lyon 1, ENS-Lyon, 69622 Villeurbanne Cedex, France

^b Université de Tunis El Manar, Faculté des Sciences de Tunis, UR11ES19 Unité de recherche Physico-Chimie des Matériaux Condensés, El-Manar II, 2092, Tunis, Tunisie

^c Université de Lyon, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, IRCELYON, UMR CNRS 5256, Université Lyon 1, 69626 Villeurbanne Cedex, France

Abstract:

In this paper, the Lewis acidic character within a series of Zn-Sal(ph)en complexes is reviewed and revisited. Besides traditional analyses found in the literature, conceptual density functional theory descriptors are used to assess this acidic character. Using these tools, we highlight how the nature of the bridging diamine linker in the Schiff base ligand controls this feature mainly responsible of the coordination geometry of these complexes. This Lewis acidic behavior is addressed first by application of the usual dual descriptor to a prototypical complex, namely ZnCl₄²⁻. However, the usual dual descriptor exhibits significant weaknesses to retrieve the electrophilic part on the metal cation of Zn-sal(ph)en complexes. The inclusion of the densities of the electronic excited states by the so-called state specific dual descriptor allows us to recover successfully the appropriate reactivity of these chosen complexes with different diamine bridges in flexible to semi-rigid then to rigid ranges. The coordination of the Zn²⁺ is shown to be dictated by the geometry of the sal(ph)en ligand.

Introduction:

The coordination chemistry of Zn²⁺ cation is mainly dominated by a tetrahedral geometry that agrees well with the 18 electrons rule. Nevertheless, the divalent zinc ion with its filled up d¹⁰

configuration is not susceptible to ligand field stabilization effects^[1] and therefore its coordination geometry reveals to be flexible and mainly dictated by the nature of ligands and charges. Thus, the dynamic coordination environment of zinc ion is also at the origin of its crucial role in biological systems in which, for numerous zinc proteins, it can be either catalytic, co-catalytic or structural^[2,3] due to its possibility of adopting different coordination numbers. However, in this kind of (biological) systems, tetrahedral coordination geometry is often observed, although 5 and 6-coordinations are also frequent. On the other hand, the hydrated structures of the Zn^{2+} have been subject to several theoretical studies aiming to predict the coordination number of the Zn^{2+} cation in its first solvation sphere. Experimentally it is known to adopt six water molecules in an octahedral environment^[4,5]. Indeed, all theoretical predictions have shown that the first inner shell of the zinc divalent cation can be the host of four, five, or six water ligands depending on the theoretical level, basis set and cluster size^[6-9]. To be more precise, small clusters such as $Zn^{2+}(H_2O)_6$ can adopt 6 + 0, 5 + 1 or 4 + 2 structures, where, in “n + m”, n is the number of water molecules definitely in the first solvation shell, while m is the number of molecules in a solvation shell which is ambiguously qualified as second (because their distance to Zn^{2+} are definitely, but only slightly, larger than those of the first shell), and with very similar energies^[6].

In this context, the coordination preferences of zinc ions in tetradentate N_2O_2 sal(ph)en-type complexes present a topic of considerable interest due to the large structural diversity with interesting chemical and physical properties which can be induced^[10]. It has been noticed that in such systems, the zinc metal center can have two interchangeable coordination number 4 and 5, which are only dictated by the steric properties of the ligand backbone. Especially, forcing the Zn divalent cation into an unfavorable square-planar environment imposed by a rigid ligand framework, makes it unsaturated and hence leads to a high Lewis acidity on the metal center^[11]. In such event, Zn-Sal(ph)en complexes present usually a marked preference to a penta-coordination geometry which would lead to a 20 electrons environment, in which an axial N or O-donor ligand is added to an almost square planar geometry. Moreover, in the absence of an axial ligand, coordinative saturation is generally achieved through reciprocal intermolecular Zn--O interactions between individual Zn-sal(ph)en complexes leading to a dimeric structure which have a typical Zn_2O_2 central unit^[12-15]. In fact, the Lewis acidic character of Zn^{2+} ion boosted by the rigid coordination geometry of the sal(ph)en ligand, has motivated the exploration of the induced vacant axial coordination site at the zinc(II) center for the construction of a rich variety of useful structures. These last ones may be used as catalysts^{[16-}

^{18]}, supramolecular building blocks^[19-21], chemical sensors^[22-24], or selective receptors for tertiary amines^[25].

However, in spite of the marked preference of zinc ion for five-coordinate square- pyramidal environment, it is also reported to support tetrahedral coordination geometry, that is generally achieved by a self-assembly process, giving rise to helical structures with interesting optical properties^[26-30]. Also, in contrast to penta-coordination geometry, tetrahedral motifs in Zn-sal(ph)en type complexes remain quite rare and can be possible only with a sufficient flexibility of the chosen Schiff base ligand. In other words, such a helical 2:2 metal/ligand complex with pseudo-tetrahedral environment around the Zn atoms presents more stability than 1:1 metal/ligand complexes, in which the donor atoms cannot adopt a tetrahedral coordination geometry due to sterical constraints, allowing it to accommodate orientation for a mononuclear penta-coordinated complexation. On the other hand, characterizations by X-ray diffraction of Zn-sal(ph)en complexes with such tetrahedral environment are extremely rare until now. The first structure was revealed in 2003 by Mizukami et al^[31]., which successfully isolated a double-stranded helical Zn complex starting from *N, N'*-bis(salicylidene)-1,2-ethylenediamine salen-type ligand, and exhibiting an interesting (electro)/fluorescence properties. A diastereoselective assembly of Zn-helicates complexes based on a chiral salen scaffold was recently investigated by Zhang et al^[27], showing the easy control of the stereochemistry of helicates by varying the chiral diamine framework. Recently, our group^[32] has isolated and fully characterized a new Zn-helical complex with $N_2(NH_2)_2$ Schiff base ligands in which zinc atoms are in distorted tetrahedral environments. Its behavior in solution and solid state was studied. Unlike other metallo-salen complexes including Cr^[33], Co^[34], Mn^[35], Al^[36], hexa-coordinated species for Zn atom with sal(ph)en ligand are considered as extremely rare phenomenon^[37]. As example, Kleij et al^[38]. have synthesized a supramolecular assembly based on Zn-salphen complexes, in which the central Zn metal center is found in a distorted octahedral environment.

In this framework, recent work by Giuseppe Forte and co-workers^[39] has focused on investigations on sterical and electronic factors induced by 1,2-diimine bridge upon the Lewis acidic character of series of bis(salicylaldiminato)zinc (II) Schiff base complexes. They show how this dictates the observed aggregation/deaggregation process in this family of zinc (II) complexes which is relevant in the understanding of their catalytic and sensing properties. To the best of our knowledge, this study (Forte et al. paper) presents the only theoretical approach on the Lewis acidic properties of Zn(II)-Schiff -base complexes in relation to the nature of the diamine bridge.

The purpose of the present work is to understand through conceptual density functional theory descriptors, the Lewis acidic behavior, the main factor of the reactivity/coordination of Zn-sal(ph)en complexes. This acidic character is evaluated by changing the bridging diamine structures by modifying their rigidity. In a first approach the properties of a model prototypical complex, namely $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, have been studied, and some general rules unraveled. These results prompted us to extend these studies to other known Zn-sal(ph)en complexes showing a self-assembled behavior and in which the Zn(II) center is able to adopt either tetrahedral, or penta-coordination, hence depending on the nature of the bridging diamine. The properties and structures of these moieties are analyzed and rationalized.

THEORETICAL BACKGROUND

Conceptual DFT provides a set of chemical reactivity indices which can successfully be used for describing chemical phenomena. Through a successive derivative of the electron energy with respect to either the total number of electrons or to changes in the external potential felt by the electrons global descriptors^[40,41] and local descriptors have been defined respectively. Global descriptors like electronegativity, chemical hardness and softness provide information about reactivity. Local descriptors indicate how the electron density reacts to different stimuli and therefore can help understanding regio and stereo selectivity.

The foundation of conceptual DFT is grounded in the seminal work by Parr and Pearson^[42] who identified electronegativity as the negative of the electron chemical potential. In conceptual DFT the chemical potential is defined as the first derivative of the energy with respect to the number of electron at constant molecular geometry.

Therefore, it reads:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (1)$$

where E is the electronic energy, N is the number of electrons and v the potential due to the nuclei. By analogy with the chemical potential defined in thermodynamics the electronic chemical potential can be seen as a measure of the escaping tendency of electrons. Interestingly, using finite difference linearization the chemical potential encapsulates the Mulliken^[41] definition of electronegativity.

$$-\mu = \chi = \frac{1}{2}(I + A) \quad (2)$$

The use of frozen orbital approximation leads to the following working equation:

$$\mu = \frac{1}{2}(E_{HOMO} + E_{LUMO}) \quad (3)$$

As such the chemical potential is the molecular counterpart of the Fermi Level for semiconductor materials^[43]. The second derivative of the energy with respect to the number of electrons is known to give a good measure of the chemical hardness defined by Pearson. It is the resistance of a chemical specie to change in its electronic configuration.

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (4)$$

Using again both finite difference and frozen orbital approximations it can be shown that hardness can be written as the energy gap between the Lowest Unoccupied Molecular Orbital and the Highest Occupied Molecular Orbital:

$$\eta = (E_{HOMO} - E_{LUMO}) \quad (5)$$

Softness has been defined as the reciprocal of hardness; it estimates the easiness of the specie to exchange electrons with its surrounding.

$$S = \frac{1}{\eta} = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{v(r)} \quad (6)$$

In Conceptual DFT regio and stereo selectivity are tackled through local descriptors. They are characterizing how the electron density reacts when the number of electron of the species is changed. Thus, the Fukui function is defined as the first derivative of the electron density with respect to the number of electrons. Fukui function is also connected to the response of the electronic chemical potential μ with respect to the variation of the external potential at a specific point within the molecule, through a Maxwell relation

$$f = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(r)} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (7)$$

Owing to the derivative discontinuity^[44] of the electronic density with respect to the number of electrons, left and right derivatives have been proposed by Yang and Parr^[45,46]. The right

derivative, when the species undergoes decreasing of the number of electron of one unit, is used to model an attack by a nucleophile. The left derivative characterizes an electrophilic attack.

$$f^+(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})}^+ = f^+(\mathbf{r}) = \rho_{N+1}(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r}) ; \text{ for a nucleophilic attack (8a)}$$

$$f^-(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})}^- = f^-(\mathbf{r}) = \rho_N(\mathbf{r}) - \rho_{N-1}(\mathbf{r}) ; \text{ for a electrophilic attack (8b)}$$

On the other hand, density-functional theory approach to chemical reactivity theory indicates that reactive site of an electrophile is associated with a large positive value of the Fukui function f^+ , and, simultaneously, f^- is the indicator of nucleophilic sites.

Even more effectively, Morell *et al.*^[47] have proposed the so-called dual descriptor, which can be applied to obtain at the same time nucleophilic and electrophilic local sites and thus correctly predicts the site reactivity in molecular systems. It is defined as the second derivative of the electron density function with respect to the number of electrons, and can be approximated by the arithmetic difference between the nucleophilic and electrophilic Fukui functions.

$$f^{(2)}(\mathbf{r}) = f^+(\mathbf{r}) - f^-(\mathbf{r}) \quad (9)$$

Large positive (negative) values of the dual descriptor indicate that an atomic site within a molecule is more electrophilic (nucleophilic) than nucleophilic (electrophilic). Generally, this descriptor is calculated by combining equations 8a and 8b

$$f^{(2)}(\mathbf{r}) = \rho_{N+1}(\mathbf{r}) + \rho_{N-1}(\mathbf{r}) - 2\rho(\mathbf{r}) \quad (10)$$

It has been shown on numerous examples that the dual descriptor works perfectly well for closed shell system but fail to predict the right chemistry for open shell systems such as transition metal complexes. To overcome this issue, states specific dual descriptors based upon the electron difference between excited state densities and the ground density have been recently developed^[48]. The state specific dual descriptor of state (i) is computed through:

$$f_i^{(2)}(\mathbf{r}) = \rho_i(\mathbf{r}) - \rho_0(\mathbf{r}) \quad (11)$$

in which $f_i^{(2)}(\mathbf{r}) = \rho_i(\mathbf{r}) - \rho_0(\mathbf{r})$ where $\rho_i(\mathbf{r})$ and $\rho_0(\mathbf{r})$ stand respectively for the density of the excited state i and the density of the ground state. These descriptors have^[48] proven to be quite efficient to revisit the trans effect in octahedral complexes^[49].

In most cases, the frozen orbital approximation is used, so that the state specific dual descriptor (eq. (11)) is approximated by the difference in the densities of the main two orbitals involved in the excitation:

$$f_i^{(2)}(\mathbf{r}) \approx \varphi_i^{(2)}(\mathbf{r}) - \varphi_0^{(2)}(\mathbf{r}) \quad (12)$$

Where $\varphi_i(\mathbf{r})$ is the LUMO+x orbital involved in the transition, and $\varphi_0(\mathbf{r})$ is the HOMO-y orbital involved in the transition.

Computational details:

Density functional theory calculations were carried out using the Amsterdam Density Functional (ADF) program developed by Baerends and coworkers^[50,51]. All the structures of complexes presented in this study have been optimized using the PBE^[52] exchange-correlation density functional with a Triple Zeta Polarization (TZP) basis set. Relativistic corrections were handled with the ZORA formalism^[53]. The integration parameter, the energy convergence and the gradient convergence criteria were set to be **6**, **1e⁻⁴ (a.u)** and **2e⁻⁴ (a.u)**, respectively. The optimized geometrical parameters obtained with this level of theory are in good agreement with known X-ray experimental geometries. All the structures were characterized by vibrational analysis in the harmonic approximation, with no imaginary frequency for stable states and a single one for transition states. Also, electron densities needed to compute either the usual dual descriptor or the state specific one, were obtained by performing single point calculations at the above optimized geometries, using the same functional and basis set. Moreover, medium grid option has been specified as defaults parameter to all the computed cubes files, in order to get both good accuracy and reasonable computational time. In all pictures in this contribution, we have chosen to represent, for both usual and state specific dual descriptors, in blue the electrophilic zones that display a positive value of the function $f^{(2)}(\mathbf{r}) > 0$ and in light brown the nucleophilic areas with $f^{(2)}(\mathbf{r}) < 0$.

Results and Discussion

$[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ -prototype model compound

As already said, the $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ moiety has been used as a simple prototype in order to highlight the Lewis acid character of Zn metal center in both tetrahedral and square planar geometries, considered as the two possible coordination environment of the Zinc in Zn-Sal(ph)en complexes with respect to the nature of diamine bridge.

As expected for complexes in which the metal has a d^{10} electron configuration, the results of our calculation on the $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ cluster tell us that the tetrahedral (T_d) structure is the most stable form of our model compound and the square planar one corresponds to a transition state (TS) lying 25.2 kcal mol⁻¹ higher in energy. This TS with an imaginary frequency of 68.5i cm⁻¹ connects direct or inverted tetrahedral geometries, then reducing significant ligand-ligand repulsion. The MO levels diagram is plotted in (Fig. 1A) for both symmetries (T_d and D_{4h}), where the atomic character of the MOs is reported, and the expected width of the valence band is recovered. One finds the expected so-called inverse ligand field structure, as recalled by Hoffmann *et al.*^[54], with the Zn 3d levels below the Cl 3p band, although neutral Cl is more electronegative than Zn. This originates in their formal charge, -1 and +2, respectively. The LUMO exhibits a strong Zn 4s character, whereas the valence band consists essentially in a combination of Cl 3p. At the bottom of the Cl 3p band, only the $4a_{1g}$ (D_{4h}) or $3a_1$ (T_d) MO is lower because of its significant (bonding) mixing of the Zn 4s orbital with a combination of Cl 3p orbitals. This fully agrees with a ionic model $\text{Zn}^{2+} 4\text{Cl}^-$.

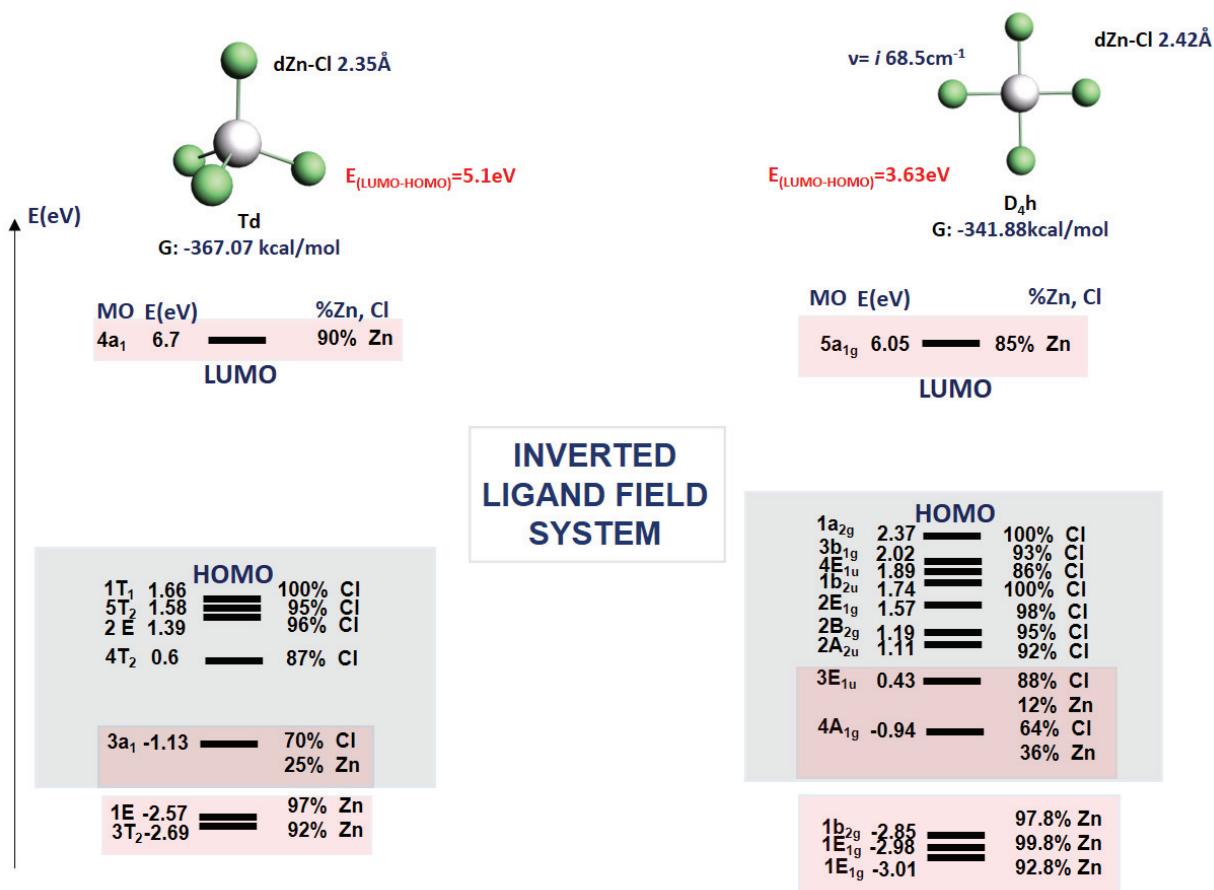


Fig. 1A. Molecular orbitals levels diagram for both T_d and D_{4h} symmetries

The dual descriptor for both molecules in their T_d and D_{4h} geometry is plotted in (Fig. 1B). As can be seen, nucleophilic and electrophilic sites show similar developments in the two conformers where the positive-value region of the dual descriptor $f^{(2)}(r) > 0$ is centered on the zinc metal center, whereas the nucleophilic part with $f^{(2)}(r) < 0$ covers the ligand positions. Indeed, the nearly spherical shape of the dual descriptor onto Zn ion in tetrahedral geometry reminisces the 4s metal orbital (LUMO). This is consistent with the observation that in the MO theory framework, the energy position of the Zn 4s MO lies higher in energy than the Zn 3d one, illustrated by the a₁ orbital energetically higher than the (t₂, e) molecular orbitals completely localized on Zn 3d and pushed down in energy. Similarly, for D_{4h} symmetry with a (HOMO) higher in energy than that in a tetrahedral geometry, the development of the positive regions of the dual descriptor above and below the Zn atom is the same, suggesting that there is no preferential direction for addition of an axial ligand. This distribution could be easily

explained by the A_{1g} symmetry of the LUMO (4s metal orbital) in D_{4h} arrangement, which is definitely associated with the observed electrophilicity of the zinc ion.

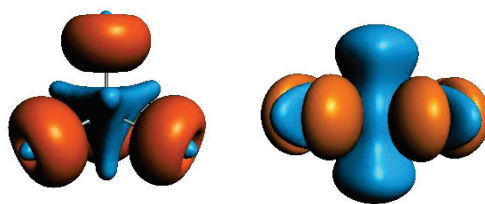


Fig. 1B. Usual dual descriptor for T_d and D_{4h} geometries of $[ZnCl_4]^{2-}$ prototype: (isovalue = 0.01)

Moreover, $[ZnCl_4]^{2-}$ moiety is also used here as a distortion model to extract meaningful chemical information upon interconversion from square planar to a tetrahedral geometry. Indeed, beginning with a square planar conformation in which, each pair of Cl ligands is placed respectively along the X and Y axis, tetrahedral symmetry can be achieved by displacing simultaneously x-oriented pair above the “xy” plane and y-oriented pair below. By this fact, we define a distortion angle α (Cl-Zn-Cl) which varies from 180° (square planar configuration) to 109.5° (tetrahedral configuration).

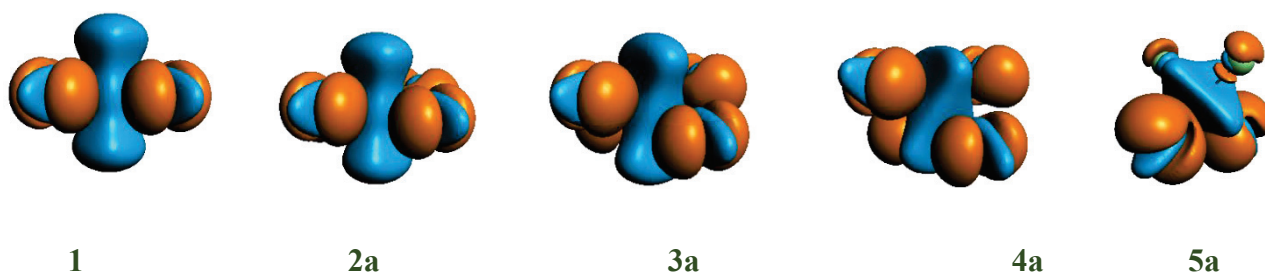


Fig. 2. Usual dual descriptor for distortion process from D_{4h} to T_d geometry of the $[ZnCl_4]^{2-}$ prototype (isovalue = 0.01); $\alpha = 180, 170.5, 151.4, 131.3, 109.5$ deg. for 1, 2, 3, 4, 5, respectively.

The dual descriptor associated with different degree of distortion of $[ZnCl_4]^{2-}$ is schematically represented in (Fig. 2). As one can remark, the electrophile and nucleophile domains along the distortion process have nearly the same repartition, except the case when the perfect tetrahedral

geometry is reached, two of the four chlorines underline a region of electron depletion owing to the degeneracy of the t_1 molecular orbital. This is the regular lift of degeneracy induced by the relaxation process during the excitation, the electron becoming attached to a single orbital among the three components of the HOMO (D_{4h} : t_{1u} , T_d : t_2). In this regard, the analysis data represented in **Table 1** shows that the chemical hardness can nicely be correlated with the degree of distortion in the $[ZnCl_4]^{2-}$ moiety. As expected, the hardness of $[ZnCl_4]^{2-}$ molecule increases as the distortion angle α increases, which can be explained by the fact that we shift towards a more stable system (Tetrahedral geometry). This agrees with the hardness maximum principle^[41].

Table 1. Partial frontier molecular orbital compositions (%) and Global Hardness (η) in (eV) of $[ZnCl_4]^{2-}$ prototype during the distortion process from D_{4h} to T_d geometry

	1	2a	3a	4a	5a
α°	180	170.5	151.4	131.3	109.5
$\eta \approx E_{LUMO} - E_{HOMO}$ (eV)	3.629	3.68	4.01	4.46	4.76
HOMO (%(Zn)4s;p _z)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
LUMO (%(Zn)4s;p _z)	84.42;0.0	84.62;0.0	86.09;0.0	88.48;0.00	90.12;0.0

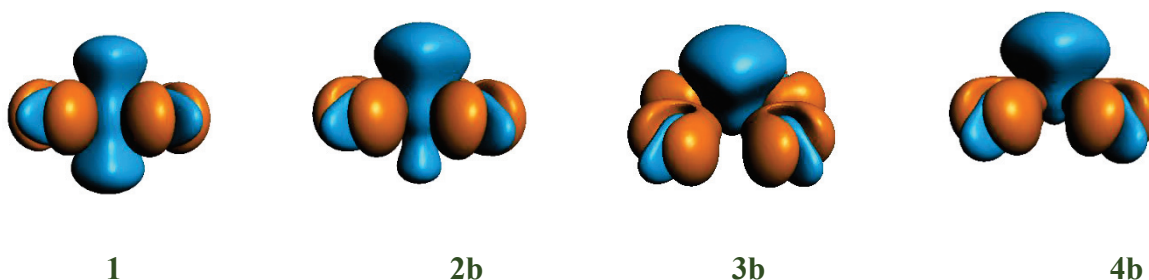


Fig. 3. Usual dual descriptor for a gradual deviation from planarity of zinc metal ion (isovalue = 0.01) $h(\text{Å}) = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6$ for 1, 2, 3, 4, respectively.

The application of the usual descriptor to the prototype model $ZnCl_4^{2-}$, combined with an analysis based upon the variation of both chemical hardness and molecular orbital

compositions, allows us to easily monitor the electrophilicity of Zn metal center, since the coordination sphere geometry looks to be a relevant feature to assess the relative reactivity of Zn complexes. An interesting observation is that a slight deviation of Zn atom above the plan defined by the four Cl atoms, while remaining in a square planar geometry, increases substantially the reactivity of the ZnCl_4^{2-} prototypical model described by a decrease of molecular hardness. To get a quantitative assessment of this increase of electrophilicity on the Zn atom, the dual descriptor positive lobe centered on the zinc atom has been condensed using the home-made script developed by Tognetti *et al.*^[55] The results are given in **Table 2**. It appears that the deviation from planarity increases gradually the electrophilicity of zinc from 0.04 (a.u) when the system is perfectly planar to 0.25(a.u) when the zinc is shifted by 0.6 Å above the molecular plane defined by the ligands. Indeed, the decrease in chemical hardness is associated with a gradual contribution of the p_z orbital mainly located on the LUMO molecular orbital. This increasing contribution of the $4p_z$ orbital through the distortion is just due to the symmetry constrains, which prohibit its contribution in case of a planar symmetry (Walsh rules). This contribution can explain the shapes that take the electrophilic parts of the usual dual descriptor as one moves from completely planar disposition of the four coordinated chlorine atoms to a significant deviation from planarity, as can be seen in **Fig. 3**. This fact may be helpful as a preliminary matter to highlight the influence of the rigidity of ligand backbone on Zn metal cation reactivity in sal(ph)en complexes, when it is constrained in a square planar geometry.

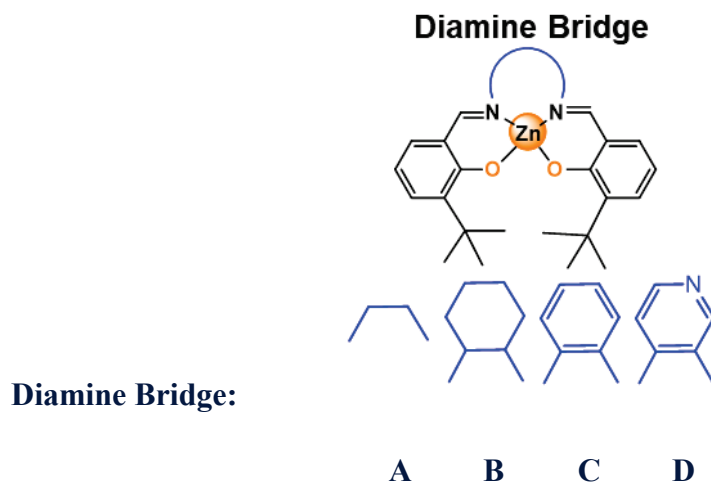
Table 2. Partial frontier molecular orbital compositions (%) and Global Hardness (η) in (eV) of $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ prototype assigned to a gradual deviation from planarity of Zn metal ion

	1	2b	3b	4b
$h(\text{Å})$	0	0.2	0.4	0.6
$\eta \approx E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ (eV)	3.63	3.50	3.13	2.64
HOMO (% 4s;pz(Zn))	0.0	0.0	0.0	0.0
LUMO (% 4s;pz(Zn))	84.41; 0.0	80.34; 3.58	73.03; 9.69	66.93; 14.17
$f^{(2)}(\text{Zn})$ (a.u)	0.04	0.18	0.22	0.25

h: Deviation distance of Zn from planarity

Zn-Sal(ph)en complexes

Recently there has been a surge of interest in the exploitation of the intrinsic Lewis acidic character of the Zn metal ion in Zn-sal(ph)en complexes. In fact, it has been demonstrated that this Lewis acidity features are highly dependent on the nature of the diamine bridge which, according to its degree of rigidity, presents an effective factor for controlling the reactivity of these complexes in terms of their self-assembly behavior^[39](dimerization), and/or the substrate binding properties^[56,57]. In line with this, to probe the effect of the nature of diamine bridges upon Lewis acidic character, salicylidene-amine-zinc (II)^[12,26,27,58] complexes with different conjugation of diamine linkers ranging from flexible to semi-rigid (ex. **ethylenediamine**, **diaminocyclohexane**) then to rigid (ex. **phenylenediamine**) have been chosen to serve this purpose (**Scheme 1**)



Scheme 1. Structures of Zn-sal(ph)en complexes with various diamine bridge (Et(**A**), Cy(**B**), Ph(**C**), Ph-N(**D**))

Here, the differences in the electronic demand for the axial binding to the Zn^{2+} ion in these complexes are compared, therefore highlighting the Lewis acidic character induced by the specific shape of the diamine bridge. This feature is evidenced using the so-called “state-specific dual descriptor” shown to be a robust tool of the coordinating properties. Indeed, whereas the usual dual descriptor is able to characterize the $[ZnCl_4]^{2-}$ prototype reactivity, it is necessary to use the state-specific dual descriptor to reveal unambiguously the differences in electrophilicity at specific sites around the Zn(II) in these complexes. More specifically, an analysis of the molecular orbitals reveals that the LUMOs of the selected Zn-Sal(ph)en complexes are mainly dominated by a ligand character, and that might explain why the usual dual descriptor fails to provide the expected chemical reactivity of such complexes (Fig. 4). One knows that this descriptor, whatever the manner it is calculated, is closely related to frontiers orbitals, except in cases of strong orbital relaxation effects.

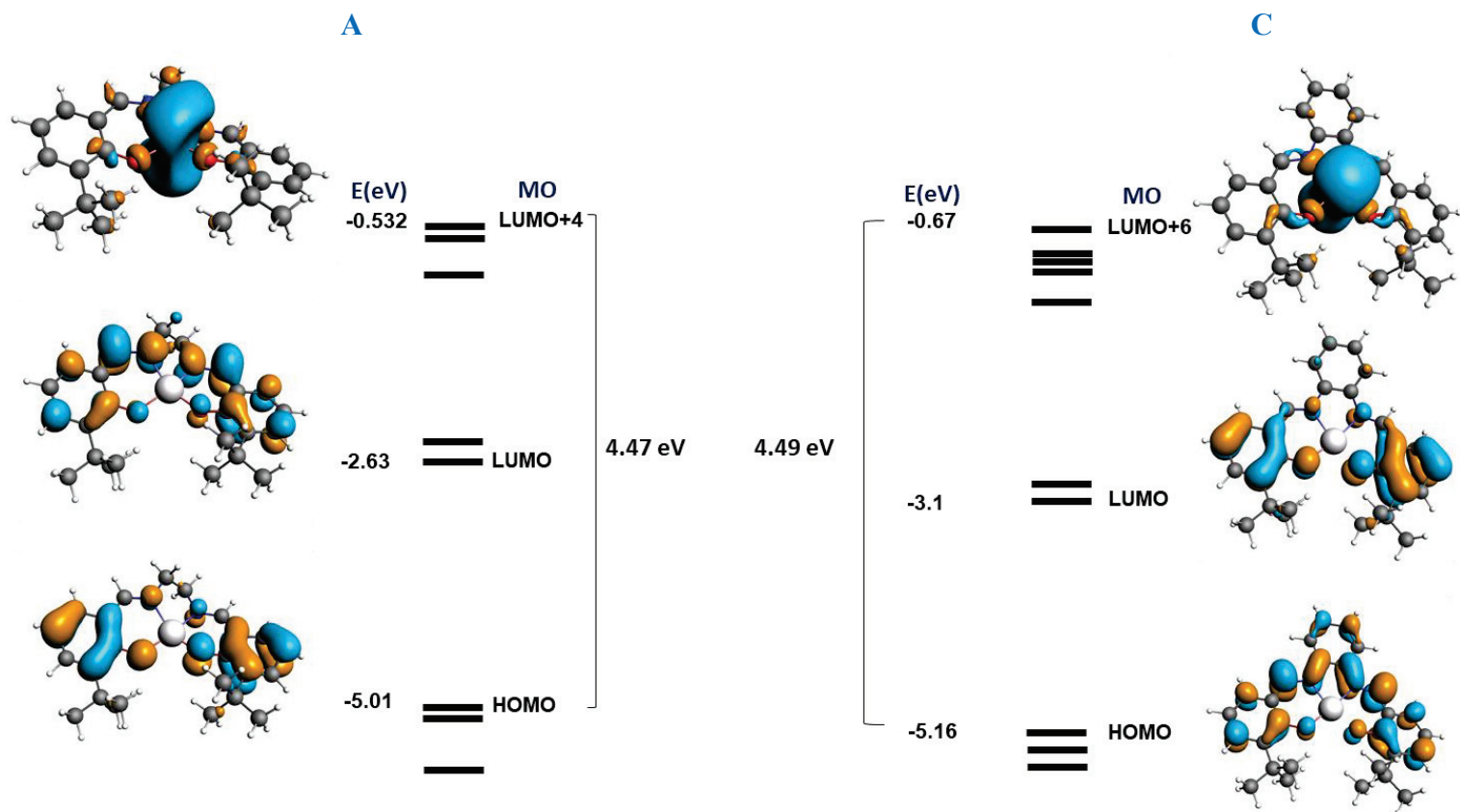


Fig. 4. Frontier MOs and energies (eV) for optimized structures of two chosen Zn-sal(ph)en complexes with ethylenediamine (A) and phenylenediamine (B) as diamine bridge.

Therefore, the state specific dual descriptor allows to overcome these limitations by involving molecular orbitals other than the frontier ones. Indeed, for small systems, the state specific dual descriptor obtained by eq. (11) and eq. (12) are qualitatively the same, whereas, on the contrary, they may differ in larger systems because through the relaxation process during the excitation the (mainly empty) orbitals are shuffled, and, if no care is taken, the obtained excited density does not describe the expected excitation. Algorithms which let the orbitals occupation follow the orbital character (i.e. the MO coefficients) have early been developed to calculate semi-core ionization energies^[59] in MS-LSD code^[60] and other codes. Within ADF, such algorithm has also been implemented (the "Keeporbitals keyword") in the eighties, and rediscovered recently for codes handling GTOs^[61]. However, care should be taken, since some convergence accelerators may overcome this feature, leading to wrong excited states. However, a major side effect of the relaxation (mainly for the anion) is to spread the (in our case, the Zn 4s) character among several MOs, a feature which is similar to what is obtained in the TD-DFT calculation of optical spectra.

One should be aware that the use of the frozen orbital approximation (eq. 12) provides a description of the early step of the excitation whereas the linearized approximation (eq. 11) includes some electronic relaxation through the calculation of the relaxed density of the cation and the anion. With this in mind, the state specific dual descriptor for each Zn-sal(ph)en complexes is calculated in the present work using the frozen orbital approximation to overcome the electronic relaxation effect.

Unlike the usual dual descriptor, this yields to a more accurate representation of the electron-deficient region as a reactive site for Lewis acid (Fig. 5). By this fact, the relative chemical hardnesses of the considered complexes have been evaluated as the differences between the energy values of the HOMO and the excited state involving the largest contribution of Zn 4s atomic orbital (Fig. 4). Thus, although the Zn-complexes possesses a different number of electrons, it is possible to compare such chemical systems without having resort to shift towards the grand-canonical ensemble^[49], since the chemical hardness values of the chosen complexes are roughly of the same range (see **Table 3**). Hence, with a constant value of η , the reactivity of the selected set of Zn-complexes remains mainly directly proportional to the square of the overlap, as known from textbooks perturbation theory reactivity models.^[62,63]

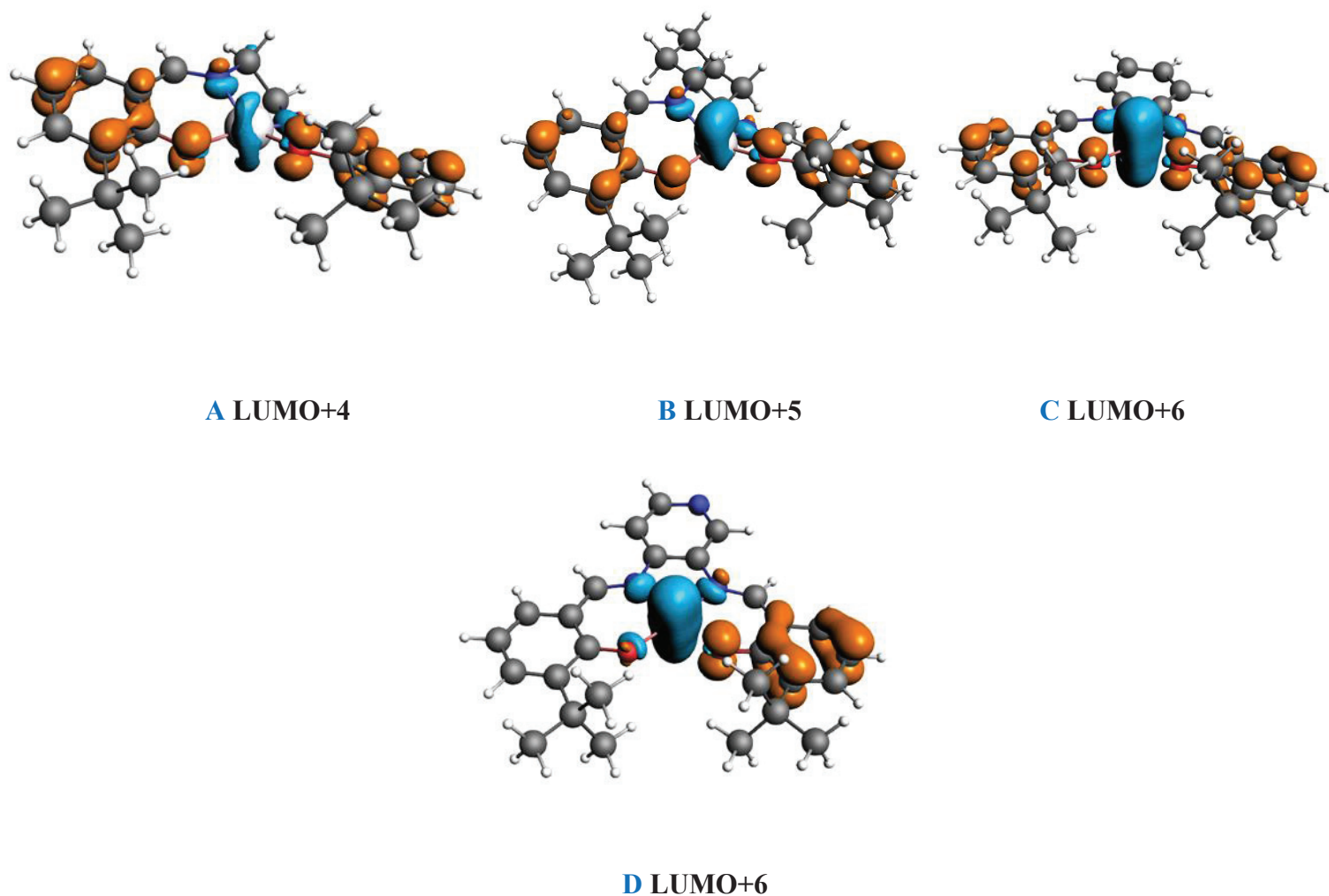


Fig. 5. State specific dual descriptors for the n^{th} excited state of the investigated Zn- Sal(ph)en complexes with various diamine bridge (Et(**A**), Cy(**B**), Ph(**C**), Ph-N(**D**)) (isovalue = 3.10^{-3})

Table 3. Global Hardness (η) in (eV) allocated to the selected Zn-complexes with different distortion (Φ) of N_2O_2

link	Et	Cy	Ph	Ph-N
$\eta \approx E_{\text{LUMO}+n} - E_{\text{HOMO}}$ (eV)	4.48	4.49	4.50	4.47
Φ (degree)	34.9	36.7	5.4	4.4

Φ : deviation from planarity of the N_2O_2 coordinated atoms defined by dihedral angle (N1 N2 O1 O2)

It obvious to see that these complexes with different bridging diamines are not supposed to show similar reactivity, reflecting therefore a difference in their axial coordination abilities (penta-coordination).

Furthermore, the general trends are globally the same for the first two complexes due to the considerable torsional amplitude of the ethyl and cyclohexane chair conformation, which both induce the largest deviation from planarity of the tetradentate N₂O₂ binding pocket defined here by the dihedral angle (N1. N2. O1. O2) (**Table 3**). In this situation, small lobes related to a positives values of the state specific dual descriptor were observed on the Zn metal center, while both electrophilic and nucleophilic contributions to the dual descriptors are developed on the ligand backbone (Fig. 5). These weak electrophilicity in both Zn-salen complexes (A and B see scheme1) might explain that this kind of complexes holding a flexible diamine are generally stabilized as helical 2:2 (metal/ligand) complex^[26,27] while keeping a tetrahedral coordination geometry around the zinc atom. Recently, the same behaviour of a Schiff base N₄ complex has been evidenced, with the crystallization of a helicoidal 2:2 dimer^[32]

On the other hand, Zn complexes (C and D see scheme1) with near planar disposition of the N₂O₂ binding region, show almost same reactivities, with a marked enhancement of a Lewis acidic character with respect to their non-conjugated analogues (A and B see scheme1), described here by bulky lobes of the electrophilic domain of the dual descriptor on the zinc metal center, as can be seen in (Fig. 5).

These orthogonal electrophilic areas in Zn-complexes (C and D, scheme1) suggest that these complexes are expected to stabilize axial donor ligand more efficiently than the other Zn-complexes with non-conjugated diamine bridges (A and B, scheme1). This is also consistent with the fact that these rigid Zn-complexes are experimentally known by their propensity to form penta-coordinated structures, either by intermolecular interaction, thus forming aggregates in non-coordinating solvents with a typical Zn₂O₂ central unit, or stabilized as axially penta-coordinated monomers in presence of Lewis-bases (Fig. 6).

The reactivity of these complexes as described here by using conceptual descriptors, seems to agree with the recent theoretical/experimental investigation of Forte *et al.*^[39] about the influence of 1,2-diimine bridge on the Lewis acid character of a series of bis(salicylaldiminato) zinc(II) Schiff-base complexes. In fact, from calculated and experimental binding constants of formation of ZnL-Py (L: Schiff base ligand; Py: pyridine) adduct, it has been suggested that

Zn-complexes with conjugated diimine bridges have the highest Lewis acidic character and lead to the most stable adduct, unlike those with non-conjugated diamine derivative. Even more, the conceptual dual descriptor allows a sharper description in the axial coordination request in the Zn-sal(ph)en complexes compared to a simple atomic charge calculation. The same trend obtained here by the state specific dual descriptor was obtained in the Forte *et al.*'s recent study already mentioned^[39], through atomic charge calculations on the zinc metal center. In that analysis, the Zn charge ranges between 1.21e and 1.29e for conjugated diamine linkers, compared to 1.08 for flexible ones. Such a result is less precise as to the different electrophilicities of Zn-sal(ph)en complexes than the dual descriptor approach because the charge is a global descriptor whereas the dual descriptor is a local one, allowing to locate the attack area of the complex. Quantifying through integration of the density in the lobes corresponding to the electrophilic-nucleophilic parts could even strengthen the analysis. Work in this direction as reported here for D_{4h} $[ZnCl_4]^{2-}$ is in progress.

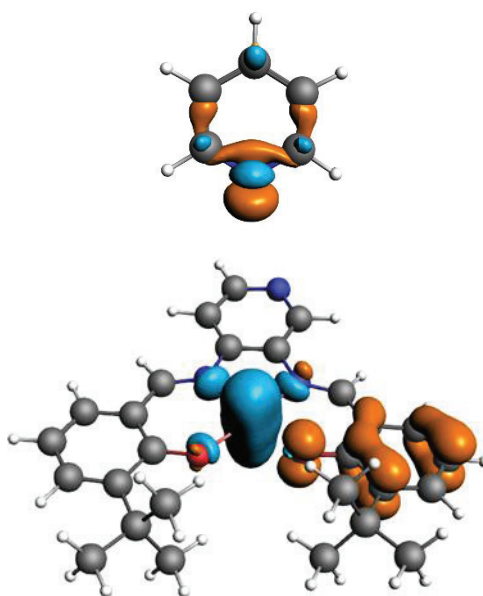


Fig. 6. Axial coordination of pyridine molecule (usual dual descriptor; isovalue=0.01) to Zn-salphen complex (State specific dual descriptor; isovalue = 3.10^{-3})

Concluding remarks:

In this article, chemical reactivity descriptors have shown to be a robust tool for deciphering the Lewis acidic character of Zn metal center in Zn-sal(ph)en complexes. Especially, usual dual descriptor works well regarding the description of the electrophilic character for the metal halide model, while in the case of Zn-sal(ph)en complexes the state specific dual descriptor, through the inclusion of densities of the excited states is necessary to get a satisfactory description, i.e. leading to similar electrophilic/nucleophilic distributions among the complexes. The use of ZnCl_4^{2-} as a prototype model has provided a straightforward interpretation of experimental findings, through an easy handling of factors that may affect the Lewis acidic character, such as the coordination preferences (T_d vs D_{4h}) and the sterical constraints in terms of deviation from planarity in the case of a square planar geometry. As regards to the chemical reactivity of Zn-sal(ph)en complexes and control of their Lewis acidic behavior, it is shown that the state specific dual descriptor allows establishing a reliable scale of electrophilicity for these family of complexes. Especially, regions of electron depletion at the metal center are widely captured by the state specific dual descriptor exclusively for complexes with conjugated planar diimine. This explains that the Lewis acidic character is quite sensitive to these steric effects, and hence dictates their reactivity in term of axial coordination abilities. It also appears that this reactivity remains directly proportional to the square of overlap of the orbitals, since the hardness is roughly similar in all these complexes. It is interesting to note that the success of this state specific dual descriptor in monitoring the Lewis acidic character is based mainly on the implication of the 4s atomic orbital of the Zn metal center. These findings obtained from conceptual density functional theory descriptors further support a recent combined theoretical and experimental study on how the nature of diamine bridge of a series of bis(salicylaldiminato) zinc (II) Schiff-base complexes controls their Lewis acidic behavior, which is responsible for their dimerization and/or their stabilization as monomeric adducts. Finally, the present work, showing that the coordination of the Zn^{2+} is dictated by the geometry of the sal(ph)en ligand, opens routes to control the coordination of zinc in the design of new catalysts.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the GENCI/CINES for HPC resources/computer time (Project cpt2130) and support from ANR Oxycat-CO2

Keywords

Zn²⁺; salen; complex; DFT; conceptual DFT

References:

- [1] R. L. K. James E. Huheey, Ellen A. Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, Harper Collins College Publishers, New York, **1993**.
- [2] K. A. McCall, C.-C. Huang, C. A. Fierke, *J. Nutr* **2000**, *130*, 1437–1446.
- [3] W. N. Lipscomb, N. Sträter, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2375–2434.
- [4] H. Ohtaki, T. Radnai, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1157–1204.
- [5] A. Munoz-Paez, R. R. . Pappalardo, E. S. Marcos, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11710–11720.
- [6] C. Jana, G. Ohanessian, C. Clavaguéra, *Theor. Chem. Acc.* **2016**, *135*, 1–13.
- [7] N. Díaz, D. Suárez, K. M. Merz Jr, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *326*, 288–292.
- [8] C. W. Bock, A. K. Katz, J. P. Glusker, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3754–3765.
- [9] M. Hartmann, T. Clark, R. Van Eldik, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7843–7850.
- [10] A. W. Kleij, *Dalt. Trans.* **2009**, *28*, 4635.
- [11] A. W. Kleij, M. Kuil, D. M. Tooke, M. Lutz, A. L. Spek, J. N. H. Reek, *Chem. - A Eur. J.* **2005**, *11*, 4743–4750.
- [12] M. M. Belmonte, S. J. Wezenberg, R. M. Haak, D. Anselmo, E. C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz, A. W. Kleij, *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 4541.
- [13] J. S. Matalobos, A. M. García-Deibe, M. Fondo, D. Navarro, M. R. Bermejo, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 311–314.
- [14] A. W. Kleij, M. Kuil, M. Lutz, D. M. Tooke, A. L. Spek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. Van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Inorganica Chim. Acta* **2006**, *359*, 1807–1814.
- [15] G. Consiglio, I. Pietro Oliveri, F. Punzo, A. L. Thompson, S. Di Bella, S. Failla, *Dalt. Trans.* **2015**, *44*, 13040–13048.
- [16] M. Kuil, P. E. Goudriaan, A. W. Kleij, D. M. Tooke, A. L. Spek, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Dalt. Trans.* **2007**, 2311.
- [17] A. Decortes, M. Martínez Belmonte, J. Benet-Buchholz, A. W. Kleij, *Chem. Commun.*

2010, 46, 4580.

- [18] M. Kuil, P. E. Goudriaan, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Chem. Commun.* **2006**, 119, 4679.
- [19] S. J. Wezenberg, G. Salassa, E. C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz, A. W. Kleij, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, 50, 713–716.
- [20] S. J. Wezenberg, E. C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz, A. W. Kleij, *Chem. - A Eur. J.* **2009**, 15, 5695–5700.
- [21] G. Salassa, M. J. J. Coenen, S. J. Wezenberg, B. L. M. Hendriksen, S. Speller, J. A. A. W. Elemans, A. W. Kleij, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 7186–7192.
- [22] M. E. Germain, M. J. Knapp, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5422–5423.
- [23] S. J. Wezenberg, E. Escudero-adán, J. Benet-buchholz, W. Arjan, *Org. Lett.* **2008**, 10, 3311–3314.
- [24] M. Cano, L. Rodriguez, J. C. Lima, F. Pina, A. D. Cort, C. Pasquini, L. Schiaffino, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 6229–6235.
- [25] A. Dalla Cort, L. Mandolini, C. Pasquini, K. Rissanen, L. Russo, L. Schiaffino, *New J. Chem.* **2007**, 31, 1633.
- [26] S. Mizukami, H. Houjou, Y. Nagawa, M. Kanesato, *Chem. Commun. (Camb)*. **2003**, 91, 1148–1149.
- [27] G. Zhang, Q. Li, G. Proni, *Inorg. Chem. Commun.* **2014**, 40, 47–50.
- [28] O. Kotova, S. Semenov, S. Eliseeva, S. Troyanov, K. Lyssenko, N. Kuzmina, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3467–3474.
- [29] G. Consiglio, I. Pietro Oliveri, S. Failla, S. Di Bella, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 10320–10328.
- [30] S. Mizukami, H. Houjou, K. Sugaya, E. Koyama, H. Tokuhisa, T. Sasaki, M. Kanesato, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 50–56.
- [31] S. Mizukami, H. Houjou, Y. Nagawa, M. Kanesato, *CHEM. COMMUN* **2003**, 91, 1148–1149.
- [32] W. Lamine, S. Boughdiri, E. Jeanneau, C. Sanglar, C. Morell, L. Christ, H. Chermette,

ChemPhysChem **2018**, *19*, DOI: 10.1002/cphc.201800514.

- [33] D. J. Darensbourg, A. I. Moncada, W. Choi, J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6523–6533.
- [34] X.-B. Lu, B. Liang, Y.-J. Zhang, Y.-Z. Tian, Y.-M. Wang, C.-X. Bai, H. Wang, R. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3732–3733.
- [35] F. Jutz, J.-D. Grunwaldt, A. Baiker, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2008**, *279*, 94–103.
- [36] D. Tian, B. Liu, Q. Gan, H. Li, D. J. Darensbourg, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2029–2035.
- [37] F. Castro-Gómez, G. Salassa, A. W. Kleij, C. Bo, *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19*, 6289–6298.
- [38] E. C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz, A. W. Kleij, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 410–412.
- [39] G. Forte, I. Pietro Oliveri, G. Consiglio, S. Failla, S. Di Bella, L. Radom, B. Mennucci, N. F. Stepanov, M. V. Alfimov, *Dalt. Trans.* **2017**, *46*, 4571–4581.
- [40] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1793–873.
- [41] H. Chermette, *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 129–154.
- [42] R. G. Parr, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7512–7516.
- [43] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, **1976**.
- [44] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, J. L. Balduz, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 1691–1694.
- [45] R. G. Parr, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4049–4050.
- [46] W. Yang, R. G. Parr, R. Pucci, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 2862–2863.
- [47] C. Morell, A. Grand, A. Toro-Labbé, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 205–212.
- [48] V. Tognetti, C. Morell, P. W. Ayers, L. Joubert, H. Chermette, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 14465–14475.
- [49] F. Guégan, V. Tognetti, L. Joubert, H. Chermette, D. Luneau, C. Morell, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 982–990.
- [50] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931–967.

- [51] E.J. Baerends, T. Ziegler, J. Autschbach, D. Bashford, A. Bérces, F.M. Bickelhaupt, C. Bo, P.M. Boerrigter, L. Cavallo, D.P. Chong, L. Deng, R.M. Dickson, D.E. Ellis, M. van Faassen, L. Fan, T.H. Fischer, C.F. Guerra, M. Franchini, A. Ghysels, A. Giammona, S.J.A. van Gisbergen, A.W. Götz, J.A. Groeneveld, O.V. Gritsenko, M. Grüning, S. Gusarov, F.E. Harris, P. van den Hoek, C.R. Jacob, H. Jacobsen, L. Jensen, J.W. Kaminski, G. van Kessel, F.Kootstra, A. Kovalenko, M.V. Krykunov, E. van Lenthe, D.A. McCormack, A. Michalak, M. Mitoraj, S.M. Morton, J. Neugebauer, V. P. Nicu, L. Noodleman, V.P. Osinga, S. Patchkovskii, M. Pavanello, P.H.T. Philipsen, D. Post, C.C. Pye, W. Ravenek, J.I. Rodríguez, P. Ros, P.R.T. Schipper, H. van Schoot, G. Schreckenbach, J.S. Seldenthuis, M. Seth, J.G. Snijders, M. Solà, M. Swart, D. Swerhone, G. te Velde, P. Vernooijs, L. Versluis, L. Visscher, O. Visser, F. Wang, T.A. Wesolowski, E.M. van Wezenbeek, G. Wiesenekker, S.K. Wolff, T.K. Woo, A.L. Yakovlev, “ADF” SCM, Theoretical Chemistry (Vrije Universiteit, Amsterdam), <http://www.scm.com>.
- [52] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [53] S. Faas, J. G. Snijders, J. H. van Lenthe, E. van Lenthe, E. J. Baerends, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *246*, 632–640.
- [54] R. Hoffmann, S. Alvarez, C. Mealli, A. Falceto, T. J. Cahill, T. Zeng, G. Manca, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8173–8192.
- [55] V. Tognetti, C. Morell, L. Joubert, *J. Comput. Chem.* **2015**, *36*, 649–659.
- [56] I. Pietro Oliveri, S. Di Bella, *Dalt. Trans.* **2017**, 11608–11614.
- [57] I. Pietro Oliveri, G. MacCarrone, S. Di Bella, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 8879–8884.
- [58] C. Martín, C. J. Whiteoak, E. Martin, M. Martínez Belmonte, E. C. Escudero-Adán, A. W. Kleij, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 1615–1621.
- [59] H. Chermette, *unpublished* **1982**.
- [60] H. Chermette, *New J. Chem* **1992**, *16*, 1081–1088.
- [61] G. M. J. Barca, A. T. B. Gilbert, P. M. W. Gill, *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, *14*, 1501–1509

- [62] T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, Chichester, **1985**.
- [63] Y. Jean, *Molecular Orbitals of Transition Metal Complexes*, Oxford University Press, **2005**.

**Chapitre 4 : Nouveau complexe de Zn (II) en hélice
double brin à ligand base de Schiff tétra-azoté
N4 : Etude expérimentale et théorique**

Unexpected structure of a novel helical N₄-Schiff base Zn(II) complex and its demetallation: experimental and theoretical studies

Walid Lamine^{a,b}, Salima Boughdiri^{*a}, Erwan Jeanneau^c, Corinne Sanglar^b, Christophe Morell^b,
Lorraine Christ^{*d}, Henry Chermette^{*b}

^a Université de Tunis El Manar, Faculté des Sciences de Tunis, UR11ES19 Unité de recherche Physico-Chimie des Matériaux condensés, El-Manar II, 2092, Tunis, Tunisie

^b Institut des Sciences Analytiques, UMR 5280 CNRS/ Université Claude Bernard Lyon 1, 5 rue de la Doua, 69622 Villeurbanne Cedex, France

^c Centre de Diffractométrie Henri Longchambon-Université Lyon1, 43, Bd du 11 Novembre 1918, 69616, Villeurbanne, France

^d Institut de Recherches sur la Catalyse et Environnement de Lyon, UMR5256 CNRS/ Université Claude Bernard Lyon 1, 2 ave Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex, France

Abstract

A new Zn-N₄-Schiff base L = ((±)-trans-N,N'-Bis(2-aminobenzylidene)-1,2-diaminocyclohexane) complex was synthesized and fully characterized, showing an unexpected self-assembled double-stranded helicate structure. The X-ray crystal analysis of the Zn₂L₂ complex ((C₄₀H₄₄N₈Zn₂, CH₂Cl₂, a=14.2375(3) Å, b=16.7976(4) Å, c=16.1613(4) Å, monoclinic, P 2₁/n, Z=4) shows a centrosymmetrical structure in which zinc atoms are in distorted tetrahedral environments, revealing an M- (R, R) left-handed helicity in its asymmetric unit. However, it was observed that this dinuclear complex is thermodynamically unstable in presence of small water amounts and undergoes demetallation into free N₄-Schiff base ligand and ZnO nanoparticles. This hydrolysis process was thoroughly identified and monitored through detailed ¹H NMR, DOSY NMR analysis. The reaction mechanism of this demetallation event was elucidated using DFT method, involving an activation energy smaller than 13 kcal/mol. Besides, a theoretical mechanism of the demetallation process is given for the first time.

Introduction

Schiff base ligands are versatile and easy to prepare compounds, having a high ability chelation to various metals. Schiff bases therefore gives an easy access to a wide variety of complexes mainly used as effective and selective catalysts in many organic

transformations, such as olefin epoxidations, ring opening of epoxides, CO₂-epoxide cycloaddition reactions, and many other transformations¹⁻⁸. Among them, salen complexes developed by the pioneering work of Jacobsen⁹ opened the field of asymmetric catalysts, and now various salen ligand architectures have emerged owing to the simple handling and ability of stereo-control of metal center through modification of ligand framework¹⁰. Actually some zinc salen complexes are extensively studied since their structures are able to present uncommon coordination geometries making them excellent candidates for supramolecular applications¹¹⁻¹⁴. In these species, the geometric constrain of the Schiff base ligand (generated by the diamine skeleton) avoids the usual tetrahedral coordination, and the zinc center behaves as a Lewis acid accepting an extra-ligand in an axial coordination mode. The fifth coordination of these zinc-salen complexes allows the formation of unique self-assembled structures¹⁵⁻¹⁸ and explains their great potential as building blocks for various structures and new materials with many catalytic¹⁹ photophysical²⁰⁻²² and sensing²³⁻²⁵ properties. Kleij *et al.*^{26,27} have well studied the additional ligand binding through the unsaturated axial coordination site at the zinc(II) metal center in sal(ph)en species showing that the fulfillment of the fifth coordination site of Zn is at the origin of a wide range of supramolecular structures.

Therefore, in non-coordinating (or not enough) solvents Zn-sal(ph)en complexes provide self-assembled structures using the Schiff base's oxygen atoms as donor species. In the formed dimeric species, the two Zn-salen units are directly linked through axial Zn-O intermolecular interactions: each Zn coordination sphere is thus completed by an O atom of the other unit^{26,28,29}. In some cases, molecular chains can be formed as in the first nanofiber example reported by Mac Lachlan *et al.*³⁰ based on Zn-sal(ph)en complexes through Zn-O interactions.

When polar H-donor molecules are combined to sal(ph)en, solvent included structures are formed as recently reported by Groizard and coworkers³¹. These new supramolecular arrangements stand on the axial Zn binding site of a solvent molecule (ROH) and other weak interactions (hydrogen bonds) and thus two Zn-salen/solvent(s) units are linked through unusual O-O interaction.

Interestingly, when adding a coordinating N, O donor ligand (*e.g.* pyridine, DMSO, epoxide...) the dimeric Zn-sal(ph)en species usually display a structural change forming monomeric species in which the 5th site of the metal is completed by the donor ligand. As this process always gives rise to an important change of optical properties, it leads to interesting sensing applications.³²⁻³⁵

Finally, in presence of water, Kleij *et al.*²⁵ reported that the demetallation of zinc-sal(ph)en occurs, induced by the coordination of a water molecule to the Zn atom in the axial mode. They postulated that water deprotonates via an intramolecular H-bond with an O atom of the sal(ph)en ligand, and then, decomplexation occurs.

Unlike the most observed five coordinate environment of zinc metal in sal(ph)en complexes, the 4-coordination pattern based on sal(ph)en ligands is still less studied until now, and extremely rare characterizations by X-ray diffraction are available. In 2003 Mizukami *et al.*³⁶ reported the first tetra-coordinated Zn-salen complex with interesting optical properties³⁷, showing a double-stranded helical structure with distorted tetrahedral geometries on the zinc centers. Despite of this original study, only few tetrahedral Zn-Schiff bases complexes gave suitable crystals until now. It is to notice that the helical structure can only be formed if the diamine backbone in the ligand is flexible enough. Thus phenylenediamine derivatives are not able to give helical Zn complexes and leads to a square planar geometry around the Zn, completed by an axial coordination as depicted Kleij *et al.*¹⁸

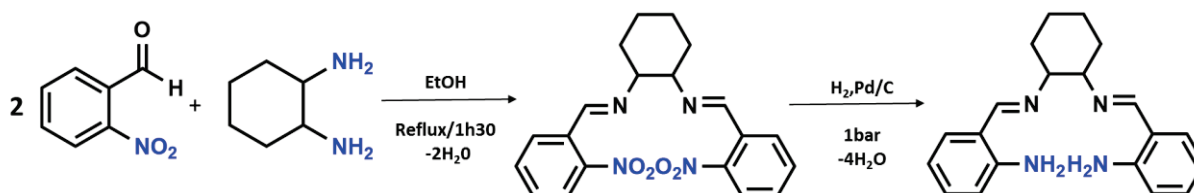
Moreover, chiral diamines backbones in salen ligands can lead to the right or left handed helicity preference in the tetra-coordinated Zn-salen complexes. The first diastereoselective assembly of dinuclear double helicates Zn species was recently investigated by Zhang *et al.* revealing the easy control of the stereochemistry of helicates by varying the chiral diamine framework³⁸. Even if most of Schiff base ligands are N₂O₂ ligands, some N₄ derivatives³⁹⁻⁴² are developed. Nevertheless, N₂(NH₂)₂⁴³⁻⁴⁷, Schiff bases have been reported as well as some of their complexes but, to our knowledge no Zn helical complexes have been reported yet.

In this paper, we report the synthesis and characterization of the first example of a Zn dinuclear helical complex with a N₂(NH₂)₂ flexible Schiff base containing a *trans*-1,2-diaminocyclohexane bridge, and its behavior in solution. We studied this complex demetallation in presence of traces of water by NMR techniques, and the corresponding reaction mechanism has been investigated in detail by using Density Functional Theory(DFT). Both experimental and theoretical approaches allowed us to propose the first detailed mechanism for the degradation of Zn-N₂(NH₂)₂-Schiff base complex in aqueous conditions.

Results and Discussion

Synthesis and spectroscopic characterization

Solid state studies



Scheme 1. Synthesis of $N_2(NH_2)_2$ Schiff base ligand

The synthesis of tetradentate nitrogen Schiff bases ligand is achieved according to the literature procedure⁴⁷. This $N_2(NH_2)_2$ ligand was obtained in two steps by Schiff condensation of (\pm)-*trans*-1,2-diaminocyclohexane with two equivalents of ortho-nitrobenzaldehyde to give the corresponding dinitro condensation compound in good yields (>90%). The resulting product was then selectively hydrogenated using Pd/C as catalyst (**Scheme1**) to obtain the corresponding $N_2(NH_2)_2$ Schiff base ligand.

The zinc complex (1) was synthesized in high yield starting from Et_2Zn and one equivalent of the $N_2(NH_2)_2$ Schiff base ligand in anhydrous tetrahydrofuran under inert atmosphere. The reaction work-up lead to an air stable bright yellow solid. The zinc complexation to the Schiff base ligand is evidenced by their FT-IR spectra **Figure S2**. The Zn- $N_2(NH)_2$ complex spectra shows a single amine peak at 3347.4 cm^{-1} assigned to N-H stretching vibration, confirming the deprotonation of the ligand which revealed the presence of two amine bands $\nu_{(N-H)}$ (3473.6 cm^{-1} ; 3249.3 cm^{-1}) before complexation. A slight shift to lower frequencies of the imine $\nu_{C=N}$ bonds of the free Schiff base ligand (1625.6 cm^{-1}) is also observed for the zinc complex (1608.6 cm^{-1}).

The Raman analysis showed the same characteristic vibration bands of N-H and C=N after complexation in the Zn- $N_2(NH)_2$ complex spectra **Figure S3**. Furthermore, compared to the Raman spectral data of the free ligand, a new supplementary band was observed at 683 cm^{-1} indicating the presence of Zn-N type bonds with splitting of the band at 1028 cm^{-1} into two bands ($1018\text{-}1034\text{ cm}^{-1}$).

Structural description

The Zn-N₂(NH)₂ Schiff base complex (1) is almost insoluble in organic solvents at room temperature and some difficulties were encountered for its recrystallization. Several attempts to grow suitable crystals were carried out from coordinating (THF, DMSO, pyridine...) and non-coordinating solvents. Upon heating in CH₂Cl₂ the complex could be dissolved to get a yellow solution that undergoes a fast color change and the formation of a white precipitate. The X-ray powder diffraction (XRD) analysis of the white solid indicated that it is made of ZnO nanoparticles **Figure S4**. The slow evaporation of the colorless solution gave pale yellow crystals but their characterization (X-ray, FT-IR) correspond to the starting free ligand. These results prove that demetallation of the zinc complex (1) occurs in solution, leading to the free Schiff base and zinc oxide, a priori derived from Zn(OH)₂⁴⁸. These observations are in agreement with recent demetallation studies of Zn-sal(ph)en species in presence of small amounts of water or unprotected N-heterocycles^{25,49}.

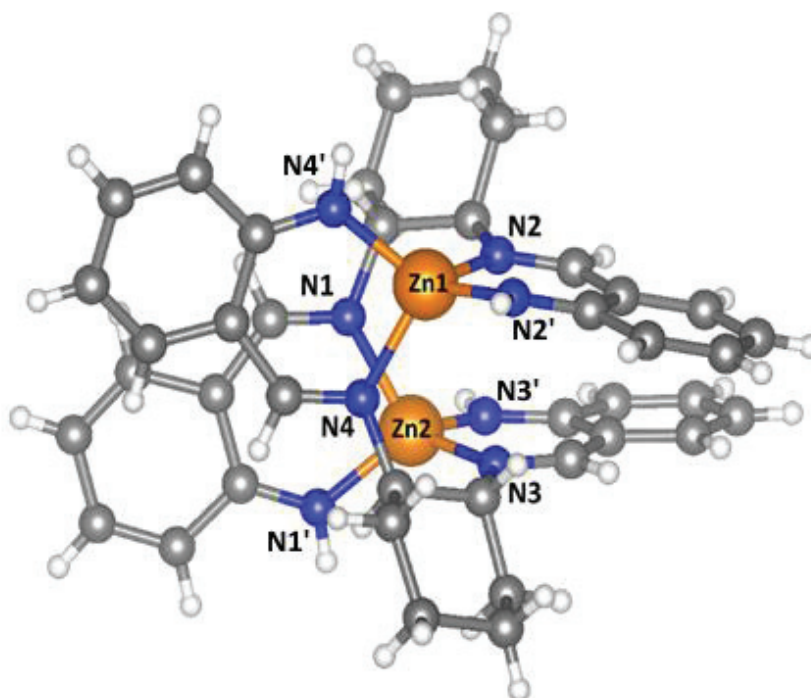


Figure 1. X-ray molecular structure of M- (*R, R*) in the asymmetric unit; co-crystallized CH₂Cl₂ solvent molecule is omitted for clarity

With this in mind, X-ray suitable crystals of the Zn-N₂(NH)₂ complex were obtained by slow evaporation from an anhydrous dichloromethane solution under inert atmosphere

(N₂ flow). The X-ray diffraction analysis revealed that the compound crystallizes as 2:2 dimer in the monoclinic space group P2₁/n, and an unexpected double-stranded helical structure. In this dimeric system, only two N atoms of each ligand are coordinated to the same Zn center (instead of the four as in usual monomer salen complexes) thus leading to a distorted tetrahedral geometry around both zinc metal centers **Figure 1**. To the best of our knowledge, only another X-ray dinuclear double stranded helicate structure was reported until now³⁸ for a Schiff base zinc complex having a chiral trans-1,2-diaminocyclohexane skeleton in the ligand.

The dinuclear Zn-N₂(NH)₂ complex reveals a centrosymmetric structure, and only one isomer with the right handed M-helicity corresponding to the (*R, R*) enantiomer was revealed in the asymmetric unit, along with one dichloromethane solvent molecule. The (*S, S*) enantiomer giving left handed P-helices can be generated through inversion center as shown in the **Figure 2**.

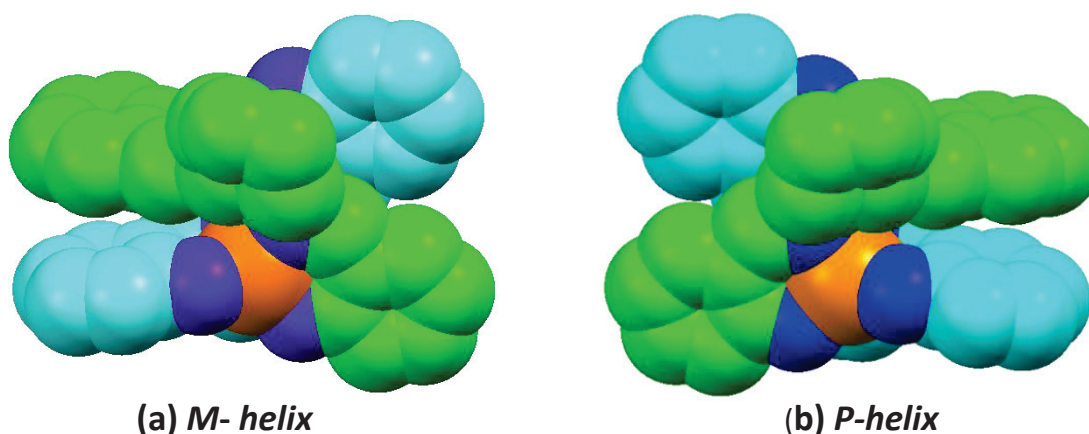


Figure 2. Space-filling representations of crystal structure of helicate complex, M- (*R, R*)-(a) and generated P- (*S, S*)-(b)

In the studied structure, the two zinc atoms (Zn1, Zn2) are crystallographically independent and are separated by a distance of 4.074 Å. In addition, each Zn(II) is surrounded by similar donor sets and binds to two Schiff base ligands displaying a distorted tetrahedral geometry. Moreover, each ligand molecule is chelated to two zinc centers through two different nitrogen atoms, one N from the imine (N1, N2 and N3, N4) groups and one NH from the amine (N1', N2' and N3', N4') groups. All Zn-N imine

bonds around Zn1, Zn2 were observed to be in the range (2.015-2.030 Å) while the Zn-N(H) amine bond lengths are between (1.928-1.947 Å).

Interestingly, the distances between the imines of different ligands, N1–N4 and N2–N3 are comprised between 3.214 and 3.196 Å respectively, which are quite short values, suggesting the presence of intramolecular π -stacking interactions between the two imine groups. However, phenyl rings of the two ligands are not parallel and the shortest distance separating them is about 4.841 Å denoting an edge to face interaction. Besides, no hydrogen bonding was observed in the crystal packing. The cohesion and stability of this dimeric system seems only ensured by intramolecular aromatic π - π stacking. The crystallographic data are listed in **Table 1**.

Table 1 Crystal and structure determination data for the obtained complex

Complex	
Formula	C ₄₀ H ₄₄ N ₈ Zn ₂ , CH ₂ Cl ₂
FW(g.mol⁻¹)	852.53
a (Å)	14.2375(3)
b (Å)	16.7976(4)
c (Å)	16.1613(4)
α, γ	90
β	100,530(2)
V(Å³)	3799.98(16)
Z	4
Space group	P 2 ₁ /n
μ(cm⁻¹)	1.446
F₀₀₀	1768
N_{reflections}	9310
N.Parameters	490
h,k,l max	19,23,22
R(F, I>3 σ(I))	0.070
R_w (F, I>3 σ(I))	0.058
Goof	1.004

Studies in solution

NMR Studies

In order to assess the stability of the obtained dimeric Zn-N₂(NH)₂ Schiff base complex and its behavior in solution, NMR spectroscopy studies were performed under strictly anhydrous conditions, since this species is able to be degraded in presence of water

traces. Thus, the complex was dissolved by heating in anhydrous CD_2Cl_2 solution and sealed in a NMR tube. **Figure 3.** shows the ^1H NMR spectra of the $\text{N}_2(\text{NH}_2)_2$ ligand (red) and the derived zinc compound (1) (blue).

The comparison of both spectra indicates in the complex analysis, the presence of free ligand solution, which is rapidly formed after the solid dissolution, despite all the cautions that have been taken. Furthermore, the complexity of the dimeric species spectrum suggests the formation in solution of a mixture of species: the dimer, the ligand, but also monomeric intermediates in which the $\text{N}_2(\text{NH}_2)_2$ ligand can be partially decoordinates, thus their chemical structures are slightly different.

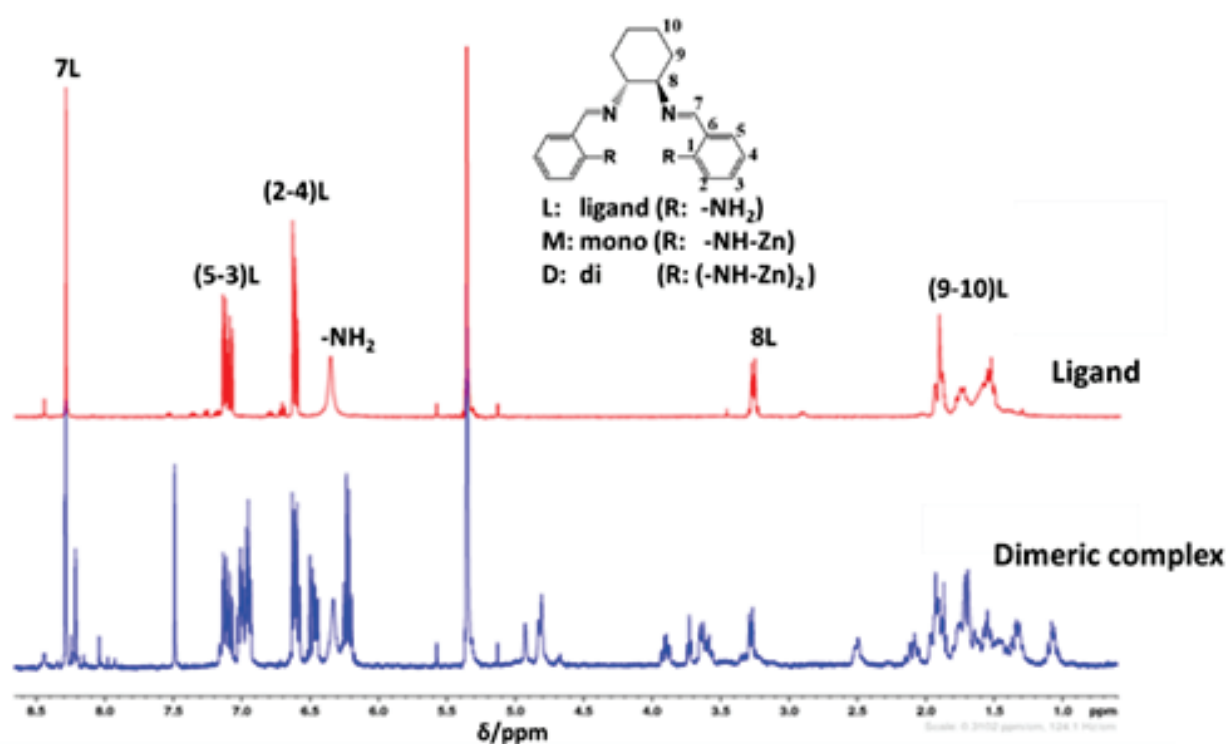


Figure 3. Comparison of ^1H NMR spectra of dimeric complex (blue) and ligand (red) in anhydrous CD_2Cl_2 solution

Therefore, diffusion-ordered NMR spectroscopy (DOSY) was used to estimate the molecular mass of each species present in the solution through the measurement of the relative diffusion coefficient D by the straightforward two-dimensional representation of the system components. In order to get reliable molecular masses from DOSY measurements, the free ligand was used as internal reference.

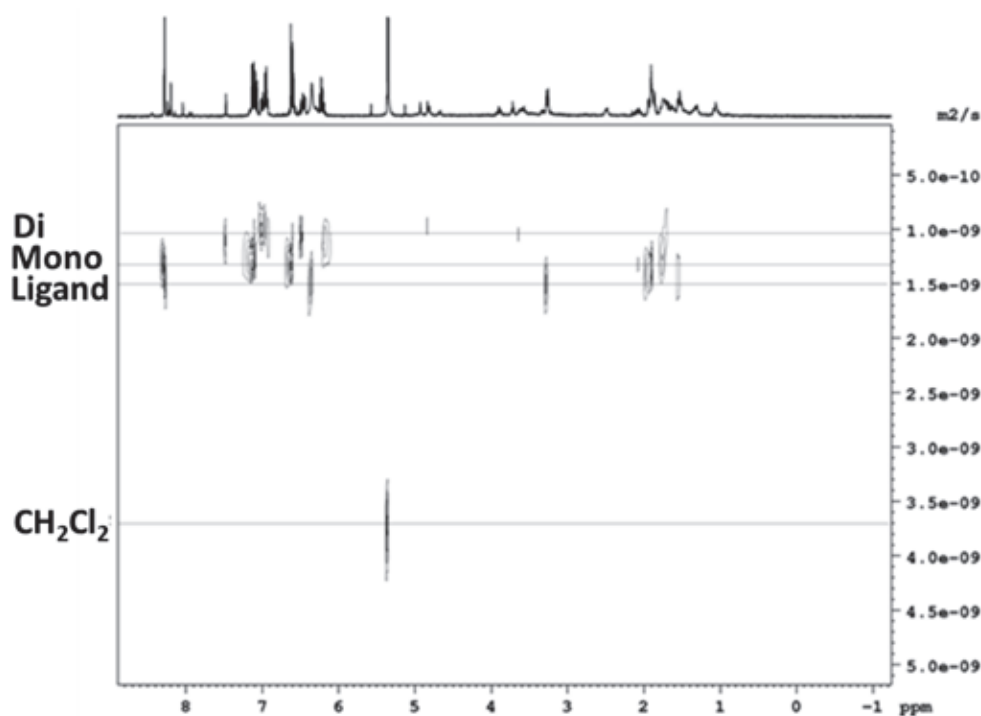


Figure 4. DOSY ^1H NMR spectrum of dimeric complex (anhydrous CD_2Cl_2 ; 303 K)

The DOSY ^1H NMR spectrum in **Figure 4** shows the presence of three main types of compounds in the diffusion dimension in addition to the deuterated dichloromethane solvent, with a larger D value. The Schiff base ligand used as an internal reference is particularly characterized by two well-individualized signals at 3.27 ppm (H8) and 8.28 ppm (H7). Based on these signals, a diffusion coefficient value of $D1=148 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ was attributed to the free ligand. In the same chemical shift areas, we noted the presence of two signals at 3.64 ppm and 7.49 ppm related to one compound having a diffusion coefficient value of $D2=104 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ related to an estimated molecular weight of 648 g/mol (Table 2.) which is in accordance with the dimeric species.

Moreover, between the ligand and the dimer diffusion coefficients D values, we noted a superposition of the ligand signal and other species on the imine (H7) and aromatic chemical shifts areas. This species has a diffusion coefficient value of $D3=135 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ in the same order of magnitude than of the free ligand. This $D3$ value led to an estimated molecular mass of 384 g/mol that fits with the one of the zinc-ligand monomer. On the other hand, the dimeric zinc complex being particularly unstable in solution, it rapidly transforms into the monomeric species leading to the free ligand and a white ZnO powder deposits in the NMR tube. Therefore, the obtained DOSY spectrum gives an overview about the mixture composition during the degradation process.

Table 2. Diffusion coefficients and estimated Molecular Mass (M) for dimeric and monomeric species at 303 K in CD₂Cl₂.*M values were calculated according to published methods³³*

	Diffusion Coefficient D (X10 ⁻¹⁰ m ² s ⁻¹)		Molecular Mass (g/mol)	
	----	Ligand	estimated	expected
Dimeric	104	148	648	767.6
Monomeric	135	148	384	383.8
CD₂Cl₂	372	148	50.65	86.94

(Ligand as internal reference species).

In order to obtain more information on the mixture composition, a detailed chemical shift set assignment was made by means of 2D-heteronuclear-dimensional NMR experiment. In the 2D ¹H,¹³C HSQC NMR spectra, (**Figures S5, S6.**), we focus on the two H7 (imine) and H8 (H-Cy) protons which are well defined for each species and because their chemical shift significantly changes. Thus, the study of the two corresponding chemical shifts areas at 3-4ppm (H8) and 7.4-8.4 ppm (H7) allowed the monitoring of the mixture composition. The collected information shows the presence of the dimer (D), the free ligand (L) and two monomeric intermediates denoted A and B. These results are in agreement with the DOSY analysis. In order to gain some more insight into the demetallation process, the evolution of the reaction species (CD₂Cl₂, in sealed NMR tube), was regularly monitored by ¹H NMR spectroscopy for several days. In particular, the resonance of H7 proton in **Figure 5** and **Figure S7** was used to track the evolution of the species, and a complete disappearance of the dimeric D as well as both monomeric A and B species was observed in favor of ligand L.

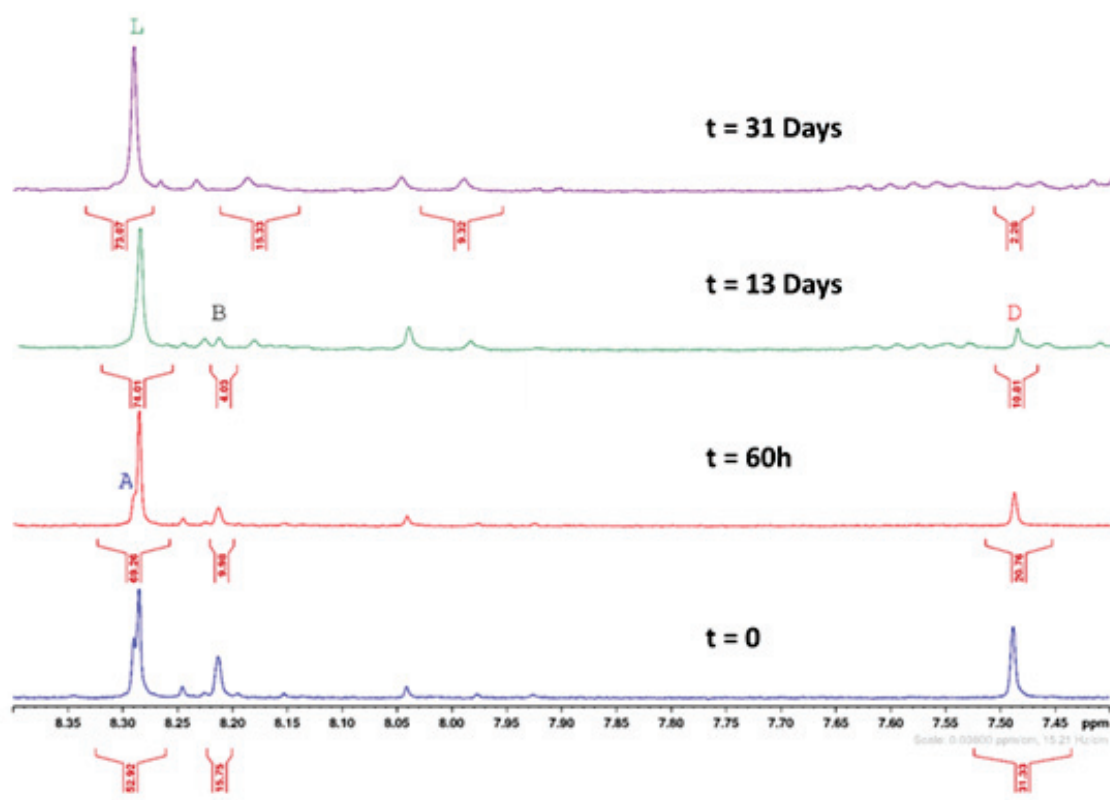


Figure 5. Evolution of dimeric complex followed by ^1H NMR spectrum of the (CD_2Cl_2 , in sealed NMR tube; 303K)

DFT studies of the demetallation mechanism in solution

The experimental results indicate that the identification of the zinc complex in solution can only be achieved under severe anhydrous conditions, whereas in presence of water traces, the complex rapidly decomposes into the Schiff base ligand and ZnO particles. Analogously, Kleij et al²⁵. described the demetallation process of Zn-sal(ph)en species and even if they proposed that the main factor is the activation of the Zn-axially bounded water molecule, no mechanistic study of this process was performed. In the case of the Zn- $\text{N}_2(\text{NH})_2$ complex that has a dimeric helical structure in the solid state, we calculated that, in solution the monomer is more stable than the corresponding dimer by an amount of ca. 13 kcal/mol of dimer. Accordingly, we decided to model the hydrolysis reaction of the corresponding monomer at the DFT level in order to shed light on a possible mechanistic pathway.

The proposed mechanism is centered on the protonation of the NH groups of the monomeric Zn- $\text{N}_2(\text{NH})_2$ complex via some water molecules acting as nucleophiles, to form the ligand and zinc oxide, according to the experimental results. Interestingly, in

this computational investigations, hydrogen bond interactions are the key factor of the spontaneous demetallation process of the zinc complex. As shown in **Figure 6**, the modelling of the aqueous environment was introduced by four water molecules, which are not uniformly arranged around the zinc metal center nor the NH groups even if for the initial step of the envisioned mechanism, several optimization attempts have been made to determine their orientation around the complex.

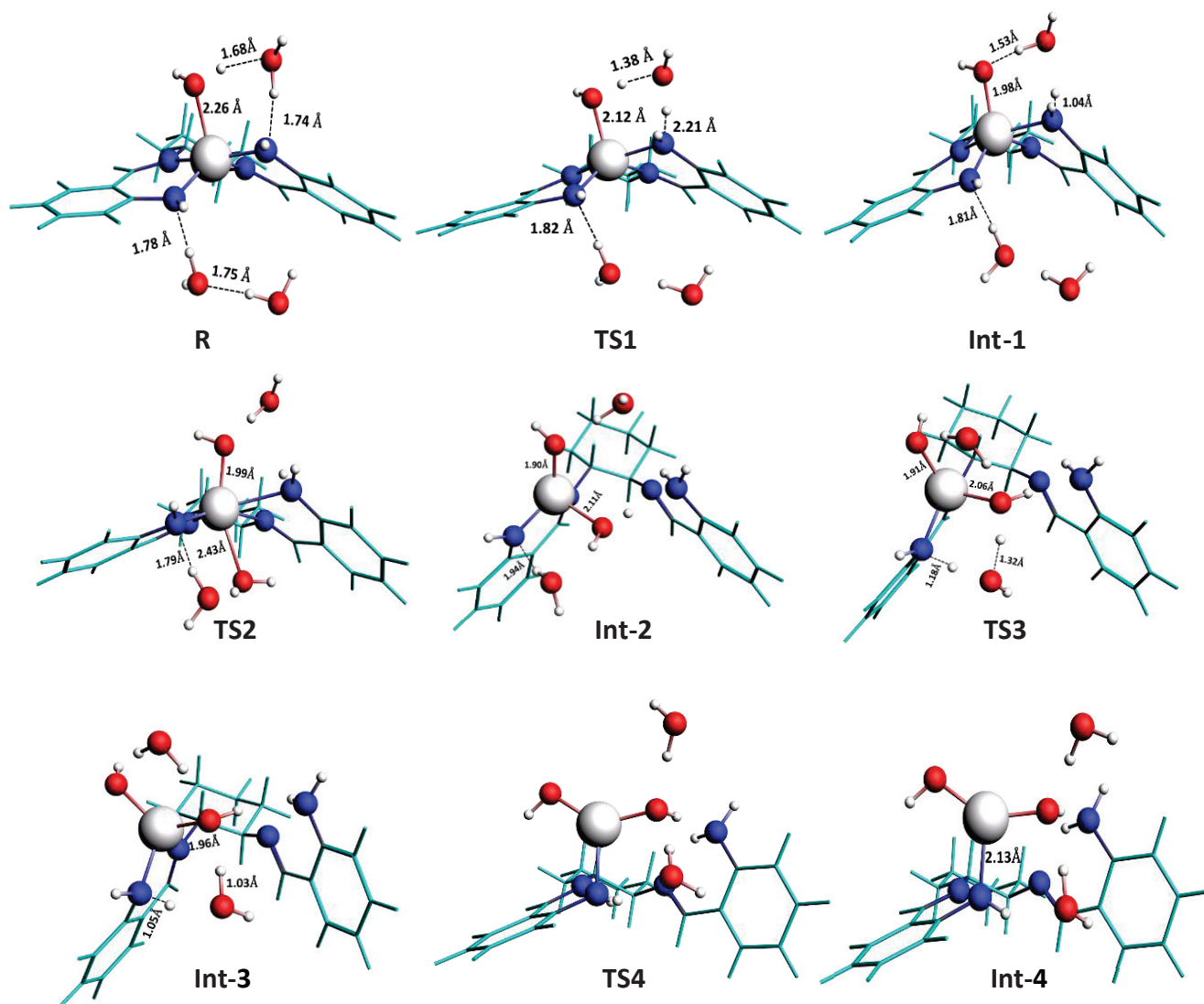


Figure 6. Optimized geometries for the intermediates and transition states

The obtained hydrated structure **R** in **Figure 6** has two water molecules in the upper part and two other molecules in the lower part related to the ligand plan and the zinc center. Besides, only one water molecule remains axially coordinated to metal (Zn-O distance

= 2.26 Å) leading to a favored penta-coordination as in zinc-salphen complexes³³. Thus, in the upper region, a six-center network is formed involving both water molecules and two H-bonds Zn-O-H---O-H---N.

However, in the bottom region, one water unit is found connecting the deprotonated NH group (left side of ligand framework) (HN--HOH: 1.797 Å), while the second water molecule is observed at 4.82 Å from the zinc center, which is in accordance with the defavorable hexacoordination of Zn(II) species.

Starting from this model, the particular ring structure previously mentioned is well pre-organized to react through a proton shuttle mechanism in order to protonate the NH group of the ligand. Then, the first transition state **TS1** shows that the upper uncoordinated water molecule is a proton channel playing a dual role, since it simultaneously transfers one of its protons to the NH group and accepts a proton from the coordinated water molecule, leading to a stable intermediate **Int-1** which lies 0.33 kcal mol⁻¹ higher in energy than the starting complex **R**. Once the hydrogen transfer occurs, the conversion of **R** into **Int-1** is characterized by the formation of a hydroxide group bounded to the Zn (first step).

A distance increase occurs between the Zn and the NH group (right side) during the proton shuttling process, from 2.04 Å in **R** to 2.14 Å in **TS1** and 2.28 Å in **Int-1**, proving the gradual decreasing of the Zn and N interaction, leading an intermediate **Int-1** favoring a second protonation process. The motion associated with the imaginary frequency of this concerted 6-center transition state **TS1** involving the transfer of two protons, is very distinct and located at 624.3 icm⁻¹. In addition, the free energy barrier for this first step is only about 2.5 kcal/mol, which explains the rapid decomposition of the Zn-N₂(NH)₂ monomer at room temperature. However, in the **Int-1** structure, the Zn- N₂(NH)₂ Schiff base complex has a suitable conformation, to interact with the water molecule lying in the bottom region. As the H₂O moves closer to the zinc, a structural arrangement of the complex occurs leading to a stable intermediate **Int-2**, with a new six-centers core (Zn-O-H---O-H---N), which serves as starting point for the protonation of the second NH group (left side of the ligand).

Further, as illustrated in **Figure 7**, the nucleophilic addition of the water molecule on the Zn-metal center via transition state **TS2** leading to the neutral tetrahedral intermediate **Int2**, is found to be the rate-determining step for this demetallation reaction, having an energy barrier value of 13.2 kcal mol⁻¹ above **Int-1**.

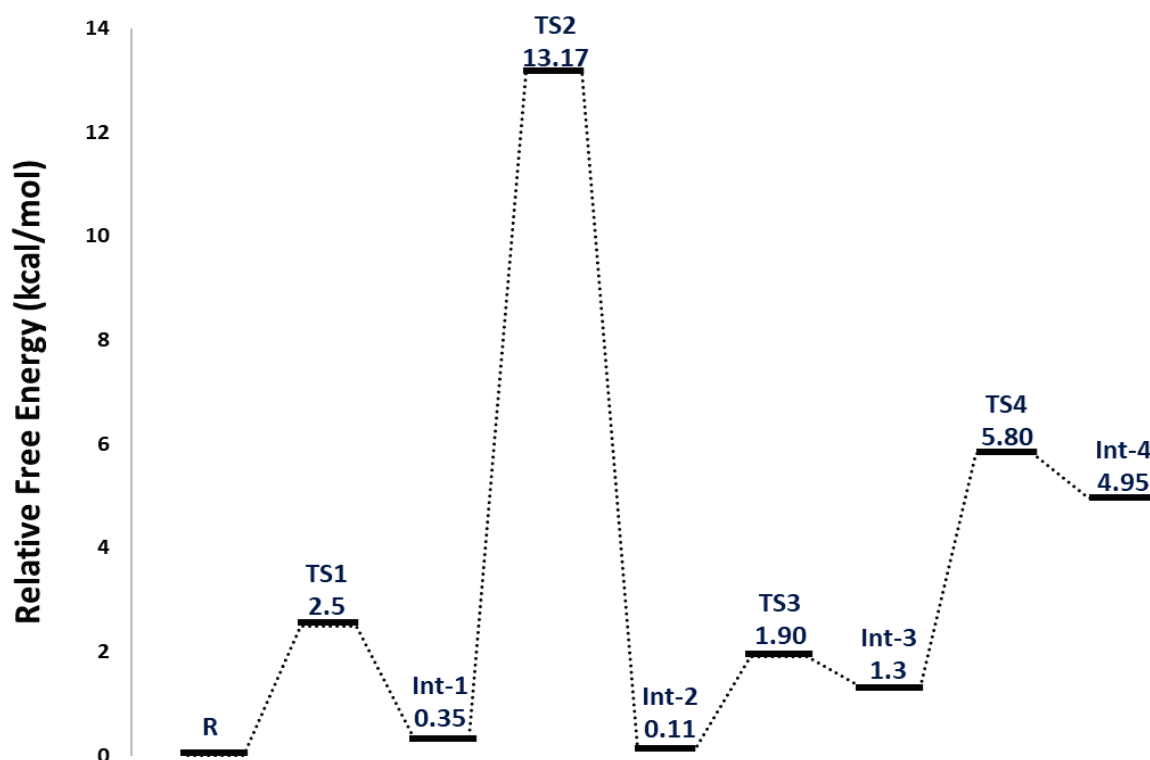


Figure 7. Free energy reaction path, in CH_2Cl_2 medium, BP86 exchange–correlation functional, TZP basis set with small frozen cores, ZORA quasi-relativistic corrections

This value should be considered as an upper limit, expecting a slightly smaller value in an environment involving several (hydrogen bonded) water molecules. Moreover, the imaginary frequency of this second transition state (TS2) is 69.5 i cm^{-1} and the motions associated correspond to the cleavage of the Zn-NH₂ bond that was already weakened in **Int-1** and the simultaneous formation of the Zn-OH₂ bond. This was confirmed by the analysis of the components of the transition vectors associated with the respective TS structure as well as the intrinsic reaction coordinate (IRC) calculation results.

Starting from the geometry of **Int-2**, the protonation of the second NH group proceeds with similar elementary steps as in the first proton shuttling process. Here again, the proton transfer is ensured by the assistance of the uncoordinated water molecule located in the bottom region, that acts as shuttle, simultaneously transferring one of its protons to the NH group, and accepting another proton from the coordinated water molecule leading to **Int-3**. In this neutral species, the metal has a tetrahedral coordination geometry with the formation of a second hydroxide group on the Zn center. The corresponding transition state **TS3** has an energy barrier

of 1.9 kcal mol⁻¹, that is of the same order of magnitude than the first protonation step **TS1** (2.5 kcal/mol)

Once formed, the neutral complex **Int-3** undergoes preferably an intramolecular rearrangement, in which the Zn metal decoordinates via **TS4** (43.9 kcal mol⁻¹) from the nitrogen of the imine group, in order to release Zn(OH)₂. The relatively high (5.80 kcal mol⁻¹) energy barrier of this step fits with the zinc resistance to modify its tetrahedral geometry to give Zn(OH)₂ and free ligand.

The hydroxide can be considered as nearly released in the final product **Int-4**, since when the Zn-N interaction is already at 2.13 Å, the O-Zn-O angle widens to become already quasi linear. The last step (not computed) is the standard dehydration of Zn(OH)₂ towards ZnO oxide.

Conclusion

Using rigorously anhydrous conditions we were able to successfully isolate a novel zinc complex with a N₄ Schiff base ligand, in a good yield. After several essays, we obtained X-ray suitable crystals and their analysis showed a self-assembled architecture with a double stranded helicate structure for the Zn-N₂(NH)₂ complex. This dimeric structure is quite unexpected since both zinc centers do not present the usual pentacoordinated environment, but a tetrahedral geometry, allowed by to the great torsional amplitude of the cyclohexane chair conformation of the cyclohexyl diamine skeleton of the Schiff base ligand. As reported for other zinc-salen species, the Zn-N₂(NH)₂ complex is very sensitive to any water traces, and demetallation occurs in solution. The water molecule influence was monitored by NMR and a combination of ¹H NMR and 2D-DOSY analysis revealed on one hand the maintenance of the helical structure in solution, and on the other hand, a rapid demetallation via monomeric species, to give the Schiff base ligand and zinc oxide particles. This event was then elucidated using DFT methods, being the first theoretical mechanism study of zinc species demetallation process. Moreover, the proposed mechanism provides convincing evidence of the facile demetallation of the monomeric Zn-complex, since the activation energy E_a estimated for the rate-determining step was found to be only about 13.2 kcal/mol, in agreement with the experimentally observed trend of a spontaneous demetallation of this compound. Such a mechanism, proposed for the first time in this work, allows to corroborate and gain more insight of earlier demetallation process of Zn(II) complexes based on N₂O₂ salen ligand complexes. At present we are focusing on other Zn-N₂(NH)₂

complexes by modifying the diamine skeleton of the Schiff base ligands, and looking forward to their promising optical properties.

Besides, this Zn-N₂(NH)₂ Schiff base complex can be considered as a suitable molecular precursor to get zinc oxide nanoparticles owing to its facile decomposition in solution into free N₄-Schiff base and ZnO nanoparticles.

2. Experimental methods

2.1 General

All the products and the solvents were purchased from Sigma Aldrich and used as received, in particular the Et₂Zn precursor was used as 1.0 M solution in hexane. Anhydrous solvents were purchased in Sure/Seal™ bottles. N₂(NH₂)₂ Schiff base ligand (N, N'-bis(2 aminobenzylidene)-1,2-diaminocyclohexane) was synthesized according to a previously published method⁴⁷.

2.2. Synthesis of complexes Zn-N₂(NH)₂ Schiff base complex

In a solution of ligand (0.20 g, 0.62 mmol) in anhydrous THF, a slight excess of diethyl zinc (1M in hexane, 0.63 mmol, 0.63 mL) was added and a gas formation rapidly observed (C₂H₆). The yellow resulting mixture was stirred vigorously overnight at reflux under nitrogen atmosphere. When cooling the solution at room temperature, a solid was formed and separated by filtration. After washing with cold THF and drying under vacuum, 0.2g of a bright yellow solid was obtained (71% yield). ¹HNMR (400 MHz, CD₂Cl₂) **Figure S8**: δ= 3.64 (m, 2H, CH, **8**), 6.22 (m, 2H, CH aro, **4**), 6.46 (m, 2H, CH aro, **2**), 6.59 (m, 2H, CH aro, **5**), 7.00 (m, 2H, CH aro, **3**), 7.49 (s, 2H, CH, **7**), Anal. calcd. For C₄₀ H₄₄ N₈ Zn₂: C, 62.59; H, 5.78; N, 14.60; Zn 17.03. Found: C, 62.49; H, 5.84; N, 14.40; Zn, 16.40

2.3 Analytical techniques

NMR spectra were recorded on a Bruker Avance III HD 400 MHz spectrometer equipped with a 5-mm BBFO probe with z-gradients. Each sample was prepared as follows: 5 mg of product were dissolved into 600 μL of CD₂Cl₂. 1D and 2D NMR experiments to characterize ligand, mono- and dimeric complex were recorded at 323 K. Chemical shifts were referenced to analysis solvent (CD₂Cl₂). DOSY experiments were recorded using stimulated echo employing bipolar

gradients and a longitudinal eddy current delay⁵⁰. The different parameters were: D = 150 ms; d = 800 μ s; ns = 128; 65536 x 16 data points; T = 303K; recycle delay = 3 s. The gradient strength was linearly incremented from 0.963 to 45.743 G.cm⁻¹. Data were processed with software TopSpin 3.2 including the DOSY module.

X-ray crystallography: A suitable crystal of Zn-N₂(NH)₂ Schiff base complex was selected and mounted on a Xcalibur kappa-geometry diffractometer (Rigaku OD, 2015) equipped with an Eos CCD detector and using Mo radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Intensities were collected at 150 K by means of the CrysAlis(Pro) software⁵¹. Reflection indexing, unit-cell parameters refinement, Lorentz-polarization correction, peak integration and background determination were carried out with the CrysAlisPro software⁵¹. An analytical absorption correction was applied using the modeled faces of the crystal⁵². The resulting set of *hkl* was used for structure solution and refinement. The structures were solved by direct methods with SIR9753 and the least-square refinement on F² was achieved with the CRYSTALS software⁵⁴. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The hydrogen atoms were all located in a difference map, but those attached to carbon atoms were repositioned geometrically. The H atoms were initially refined with soft restraints on the bond lengths and angles to regularize their geometry (C---H in the range 0.93--0.98 \AA and N---H in the range 0.86--0.89 \AA) and Uiso(H) (in the range 1.2-1.5 times Ueq of the parent atom), after which the positions were refined with riding constraints.

X-ray Powder Diffraction(XRD): Powder patterns were collected on a Bruker D8_Advanced diffractometer equipped with a Cu anode, using K α 1 + 2($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) as radiation source with 40kV and 40mA. Data were recorded over a 2θ range of 5–70° with an angular step of 0.02° at 1s/step.

Elemental chemical analysis: The organic microanalysers used for the C, H, and N assay are using mineralization temperatures in the range of 1000-1100°. These organic microanalysers, are designed and manufactured by the Instrumentation Service in the Institute of Analytical Sciences Lyon1 France. Areas of determination of the mass contents are about 0, 10-100% for carbon, 0.3-16% for hydrogen, 0.1-70% for nitrogen and 0.3-60% for oxygen. zinc determination (using Zn 334, 206 and 202 nm specific lines) was achieved using inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy, ICP-OES, with a (Agilent-Vista Pro) instrument, after an acid digestion step.

Infrared spectroscopy: N₂(NH)₂ Schiff base ligand and its corresponding Zn-complex were identified by infrared (IR) spectroscopy analysis using Fourier-transform infrared spectroscopy

(FTIR) spectrometer model NEXUS (Nicolet-Thermo Fisher, UK). The spectra were recorded in attenuated total reflectance (ATR) mode with a Thunderdome (Spectra-tech) accessory containing Germanium crystal with a mono reflection at 45°. A Deuterated Triglycine Sulfate (DTGS) detector was employed with 4 cm⁻¹ resolution and Happ-Genzel Apodization at 256 scans.

Raman : spectra of the samples were recorded with a LabRam HR Raman spectrometer (Horiba-Jobin Yvon) equipped with BXFM confocal microscope, interference and Notch filters and charge-coupled device detector. The exciting lines at 514.5 of a 2018 RM Ar⁺-Kr⁺ laser (Spectra Physics) were focused using a x100 objective. The spectra collected with gratings of 1800 and 300 grooves mm⁻¹ were accurate within 1 and 4 cm⁻¹, respectively. All the recorded data were treated using the LABSPEC software (Horiba-Jobin Yvon).

3. Computational method

DFT calculations were carried out using the Amsterdam Density Functional (ADF) program (releases 2014 and 2016) developed by Baerends and coworkers^{55,56}. The BP86 gradient corrected exchange–correlation functional^{57,58} one functional of the GGA family among the most used in the past has been herein used for all the calculations, with a Triple Zeta plus Polarization (TZP) basis set, and with small frozen cores. Relativistic corrections were handled with the ZORA formalism⁵⁹. The integration parameter, the energy convergence and the gradient convergence criteria were set to be 6, 1e⁻⁴ au and 2e⁻⁴ au, respectively. All the structures were characterized by vibrational analysis in the harmonic approximation, with no imaginary frequency for stable states and a single one for transition states.

Acknowledgements

The help of Ruben Vera in recording crystal data, and Anne Bonnhomé for IR analysis, respectively, is gratefully acknowledged. The authors also gratefully acknowledge the French National Agency for Research (project ANR-OXYCAT-CO2) for support of this work, and GENCI/CINES for HPC resources/computer time (Project cpt2130)

Keywords Schiff base • Zn²⁺ • X-ray • DFT • démétallation

References

- (1) Decortes, A.; Kleij, A. W. *ChemCatChem* **2011**, *3* (5), 831–834.
- (2) Atwood, D. A.; Harvey, M. J. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (1), 37–52.
- (3) McGarrigle, E. M.; Gilheany, D. G. *Chromium-and manganese-salen promoted epoxidation of alkenes*; 2005; Vol. 105.
- (4) Baleizão, C.; Garcia, H. *Chem. Rev.* **2006**, *106* (9), 3987–4043.
- (5) Katsuki, T. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33* (7), 437.
- (6) Jacobsen, E. N. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33* (6), 421–431.
- (7) Darensbourg, D. J.; Mackiewicz, R. M.; Phelps, A. L.; Billodeaux, D. R. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37* (11), 836–844.
- (8) Canali, L.; Sherrington, D. C. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28* (2), 85–93.
- (9) Zhang, W.; Loebach, J. L.; Wilson, S. R.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (7), 2801–2803.
- (10) Cozzi, P. G. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33* (7), 410–421.
- (11) Escárcega-Bobadilla, M. V.; Salassa, G.; Martínez Belmonte, M.; Escudero-Adán, E. C.; Kleij, A. W. *Chem. - A Eur. J.* **2012**, *18* (22), 6805–6810.
- (12) Li, G.; Yu, W.; Ni, J.; Liu, T.; Liu, Y.; Sheng, E.; Cui, Y. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47* (7), 1245–1249.
- (13) Kuil, M.; Goudriaan, P. E.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Reek, J. N. H. *Chem. Commun.* **2006**, *3* (45), 4679.
- (14) Flapper, J.; Reek, J. N. H. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46* (45), 8590–8592.
- (15) Wezenberg, S. J.; Kleij, A. W. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47* (13), 2354–2364.
- (16) Wezenberg, S. J.; Escudero-Adán, E. C.; Benet-Buchholz, J.; Kleij, A. W. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (8), 2925–2927.
- (17) Kleij, A. W.; Kuil, M.; Tooke, D. M.; Spek, A. L.; Reek, J. N. H. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (15), 5829–5831.
- (18) Kleij, A. W. *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14* (34), 10520–10529.
- (19) Kuil, M.; Goudriaan, P. E.; Kleij, A. W.; Tooke, D. M.; Spek, A. L.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Reek, J. N. H. *Dalt. Trans.* **2007**, (22), 2311.
- (20) Splan, K. E.; Massari, A. M.; Morris, G. A.; Sun, S.-S.; Reina, E.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003* (12), 2348–2351.
- (21) Yu, G.; Liu, Y.; Song, Y.; Wu, X.; Zhu, D. *Synth. Met.* **2001**, *117* (1–3), 211–214.
- (22) Tong, W. L.; Yiu, S. M.; Chan, M. C. W. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (12), 7114–7124.
- (23) Cano, M.; Rodriguez, L.; Lima, J. C.; Pina, F.; Cort, A. D.; Pasquini, C.; Schiaffino, L. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (13), 6229–6235.
- (24) Germain, M. E.; Knapp, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (16), 5422–5423.
- (25) Wezenberg, S. J.; Escudero-adán, E.; Benet-buchholz, J.; Arjan, W. *Org. Lett.* **2008**, *10* (15), 3311–3314.
- (26) Belmonte, M. M.; Wezenberg, S. J.; Haak, R. M.; Anselmo, D.; Escudero-Adán, E. C.; Benet-Buchholz, J.; Kleij, A. W. *Dalt. Trans.* **2010**, *39* (19), 4541.
- (27) Kuil, M.; Puijk, I. M.; Kleij, A. W.; Tooke, D. M.; Spek, A. L.; Reek, J. N. H. *Chem. - An Asian J.* **2009**, *4* (1), 50–57.

- (28) Matalobos, J. S.; García-Deibe, A. M.; Fondo, M.; Navarro, D.; Bermejo, M. R. *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7* (2), 311–314.
- (29) Kleij, A. W.; Kuil, M.; Lutz, M.; Tooke, D. M.; Spek, A. L.; Kamer, P. C. J.; Van Leeuwen, P. W. N. M.; Reek, J. N. H. *Inorganica Chim. Acta* **2006**, *359* (6), 1807–1814.
- (30) Hui, J. K. H.; Yu, Z.; MacLachlan, M. J. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46* (42), 7980–7983.
- (31) Groizard, T.; Kahlal, S.; Dorcet, V.; Roisnel, T.; Bruneau, C.; Halet, J.-F.; Gramage-Doria, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, (32), 5143–5151.
- (32) Consiglio, G.; Failla, S.; Oliveri, I. Pietro; Purrello, R.; Di Bella, S. *Dalt. Trans.* **2009**, (47), 10426.
- (33) Consiglio, G.; Failla, S.; Finocchiaro, P.; Oliveri, I. Pietro; Di Bella, S. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (15), 8409–8418.
- (34) Consiglio, G.; Failla, S.; Finocchiaro, P.; Oliveri, I. Pietro; Purrello, R.; Di Bella, S. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (11), 5134–5142.
- (35) Tang, J.; Cai, Y.-B.; Jing, J.; Zhang, J.-L. *Chem. Sci.* **2015**, *6* (4), 2389–2397.
- (36) Mizukami, S.; Houjou, H.; Nagawa, Y.; Kaneshato, M. *Chem. Commun.* **2003**, *91* (10), 1148–1149.
- (37) Mizukami, S.; Houjou, H.; Sugaya, K.; Koyama, E.; Tokuhisa, H.; Sasaki, T.; Kaneshato, M. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (1), 50–56.
- (38) Zhang, G.; Li, Q.; Proni, G. *Inorg. Chem. Commun.* **2014**, *40*, 47–50.
- (39) Mercadé, E.; Zangrando, E.; Claver, C.; Godard, C. *ChemCatChem* **2016**, *8* (1), 234–243.
- (40) Adolph, M.; Zevaco, T. A.; Altesleben, C.; Staudt, S.; Dinjus, E. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2015**, *400*, 104–110.
- (41) Adolph, M.; Zevaco, T. A.; Altesleben, C.; Walter, O.; Dinjus, E. *Dalt. Trans.* **2014**, *43* (8), 3285–3296.
- (42) Wang, X.-M.; Chen, S.; Fan, R.-Q.; Zhang, F.-Q.; Yang, Y.-L. *Dalt. Trans.* **2015**, *44* (17), 8107–8125.
- (43) Karamé, I.; Jahjah, M.; Messaoudi, A.; Tommasino, M. L.; Lemaire, M. *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15* (10), 1569–1581.
- (44) Vazquez, M.; Bermejo, M. R.; Fondo, M.; Garcia-Deibe, A. M.; Sanmartin, J.; Pedrido, R.; Sorace, L.; Gatteschi, D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 1128–1135.
- (45) Brewer, G.; Jasinski, J.; Mahany, W.; May, L.; Prytkov, S. *Inorganica Chim. Acta* **1995**, *232* (1–2), 183–187.
- (46) Cuesta-Aluja, L.; Djoufak, M.; Aghmiz, A.; Rivas, R.; Christ, L.; Masdeu-Bultó, A. M. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2014**, *381*, 161–170.
- (47) Karamé, I.; Tommasino, M. L.; Faure, R.; Lemaire, M. *European J. Org. Chem.* **2003**, (7), 1271–1276.
- (48) Hoffmann, R. C.; Sanctis, S.; Schneider, J. J. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (13), 7550–7557.
- (49) Escudero-Adán, E. C.; Benet-Buchholz, J.; Kleij, A. W. *Dalt. Trans.* **2008**, *6* (6), 734–737.
- (50) Wu, D. H.; Chen, A. D.; Johnson, C. S. *J. Magn. Reson. Ser. A* **1995**, *115* (2), 260–264.
- (51) CrysAlisPro 1.171.38.41. 2015, p Rigaku Oxford Diffraction,.

- (52) Clark, R. C.; Reid, J. S. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1995**, *51* (6), 887–897.
- (53) Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Cascarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Polidori, G.; Spagna, R. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32* (1), 115–119.
- (54) Betteridge, P. W.; Carruthers, J. R.; Cooper, R. I.; Prout, K.; Watkin, D. J. *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36* (6), 1487–1487.
- (55) E.J. Baerends, T. Ziegler, J. Autschbach, D. Bashford, A. Bérces, F.M. Bickelhaupt, C. Bo, P.M. Boerrigter, L. Cavallo, D.P. Chong, L. Deng, R.M. Dickson, D.E. Ellis, M. van Faassen, L. Fan, T.H. Fischer, C.F. Guerra, M. Franchini, A. Ghysels, A. Giammona, S.J.A. van Gisbergen, A.W. Götz, J.A. Groeneveld, O.V. Gritsenko, M. Grüning, S. Gusarov, F.E. Harris, P. van den Hoek, C.R. Jacob, H. Jacobsen, L. Jensen, J.W. Kaminski, G. van Kessel, F.Kootstra, A. Kovalenko, M.V. Krykunov, E. van Lenthe, D.A. McCormack, A. Michalak, M. Mitoraj, S.M. Morton, J. Neugebauer, V. P. Nicu, L. Noodleman, V.P. Osinga, S. Patchkovskii, M. Pavanello, P.H.T. Philipsen, D. Post, C.C. Pye, W. Ravenek, J.I. Rodríguez, P. Ros, P.R.T. Schipper, H. van Schoot, G. Schreckenbach, J.S. Seldenthuis, M. Seth, J.G. Snijders, M. Solà, M. Swart, D. Swerhone, G. te Velde, P. Vernooijs, L. Versluis, L. Visscher, O. Visser, F. Wang, T.A. Wesolowski, E.M. van Wezenbeek, G. Wiesenekker, S.K. Wolff, T.K. Woo, A.L. Yakovlev, “ADF” SCM, Theoretical Chemistry (Vrije Universiteit, Amsterdam), <http://www.scm.com>.
- (56) te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Fonseca Guerra, C.; van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22* (9), 931–967.
- (57) Perdew, J. P. *Phys. Rev.B* **1986**, *33* (12), 8822–8824.
- (58) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38* (6), 3098–3100.
- (59) Faas, S.; Snijders, J. G.; van Lenthe, J. H.; van Lenthe, E.; Baerends, E. J. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *246* (6), 632–640.

Supporting Information

Walid Lamine^{a,b}, Salima Boughdiri^{*a}, Erwan Jeanneau^c, Corinne Sanglar^b, Christophe Morell^b, Lorraine Christ^{*d}, Henry Chermette^{*b}

^a Université de Tunis El Manar, Faculté des Sciences de Tunis, UR11ES19 Unité de recherche Physico-Chimie des Matériaux condensés, El-Manar II, 2092, Tunis, Tunisie

^b Institut des Sciences Analytiques, UMR 5280 CNRS/ Université Claude Bernard Lyon 1, 5 rue de la Doua, 69622 Villeurbanne Cedex, France

^c Centre de Diffractométrie Henri Longchambon-Université Lyon1, 43, Bd du 11 Novembre 1918, 69616, Villeurbanne, France

^d Institut de Recherches sur la Catalyse et Environnement de Lyon, UMR5256 CNRS/ Université Claude Bernard Lyon 1, 2 ave Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex, France

Table of Contents

Figure S1. ¹H, ¹³C and 2D¹H,¹³C HSQC NMR (400 MHz, CD₂Cl₂,298K) spectra of N, N'-Bis(2-aminobenzylidene)-1,2-diaminocyclohexane

Figure S2. FT-IR (neat) spectra of N₂(NH₂)₂ Schiff base ligand and its Zn-dimer complex

Figure S3. Raman spectra of N₂(NH₂)₂ Schiff base ligand and its Zn-dimer complex

Figure S4. XRD patterns of zinc oxide

Figure S5. 2D¹H,¹³C HSQC NMR (400 MHz, CD₂Cl₂,303K) spectra of Zn-complex mixture

Figure S6. Identification of H₇ and H₈ protons of different species in the Zn-complex mixture (400 MHz, CD₂Cl₂,303K)

Figure S7: Evolution of dimeric complex followed by ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, in sealed NMR tube;303K) spectrum

Figure S8. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂,303K) spectrum of dimeric complex

4. Nouveau complexe de Zn (II) en hélice double brin à ligand base de Schiff tétra-azoté N4 : Etude expérimentale et théorique

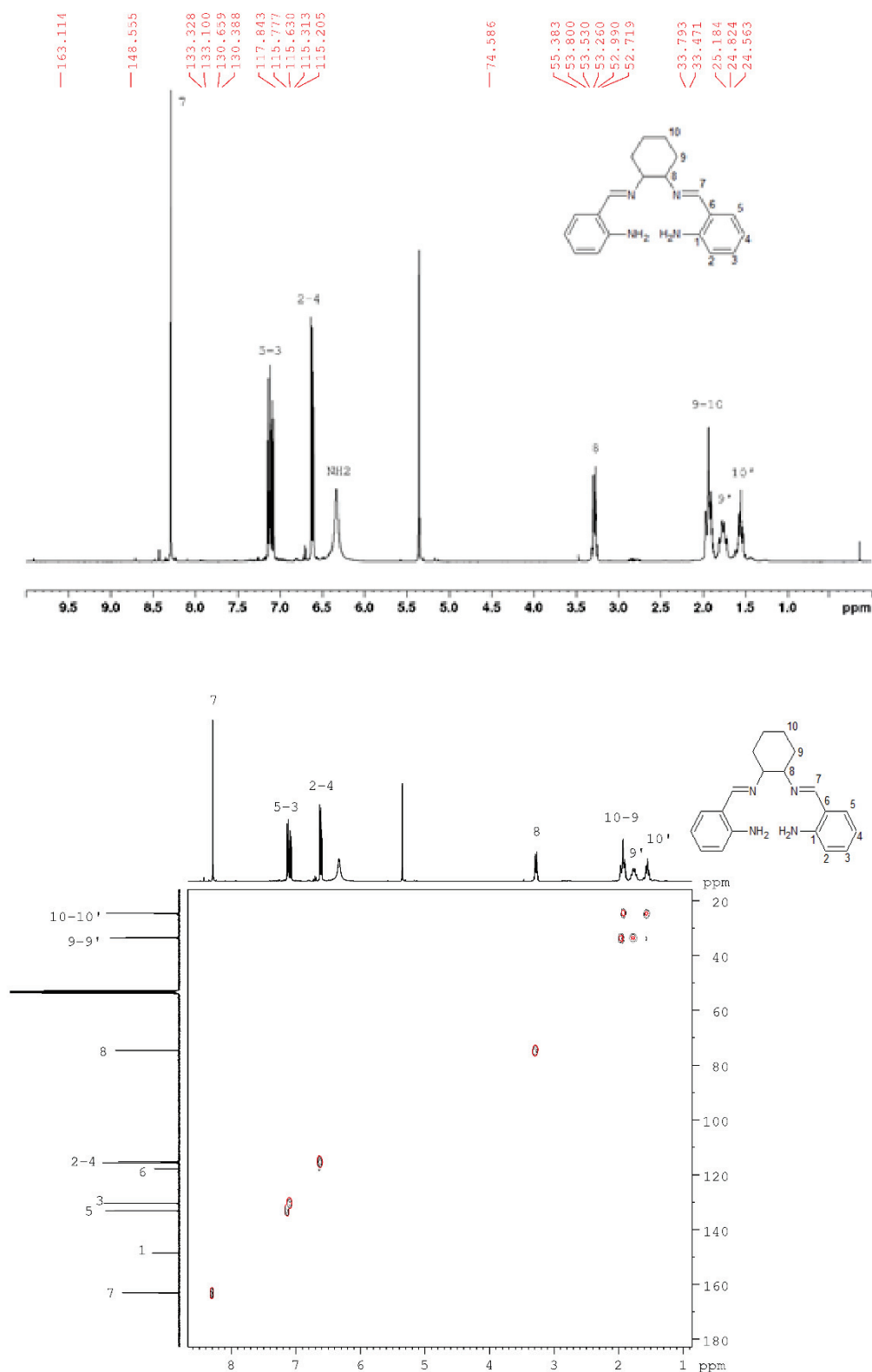


Figure S1. ^1H , ^{13}C and $2\text{D}^1\text{H},^{13}\text{C}$ HSQC NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298K) spectra of *N, N'*-Bis(2-aminobenzylidene)-1,2-diaminocyclohexane

4. Nouveau complexe de Zn (II) en hélice double brin à ligand base de Schiff tétra-azoté N4 : Etude expérimentale et théorique

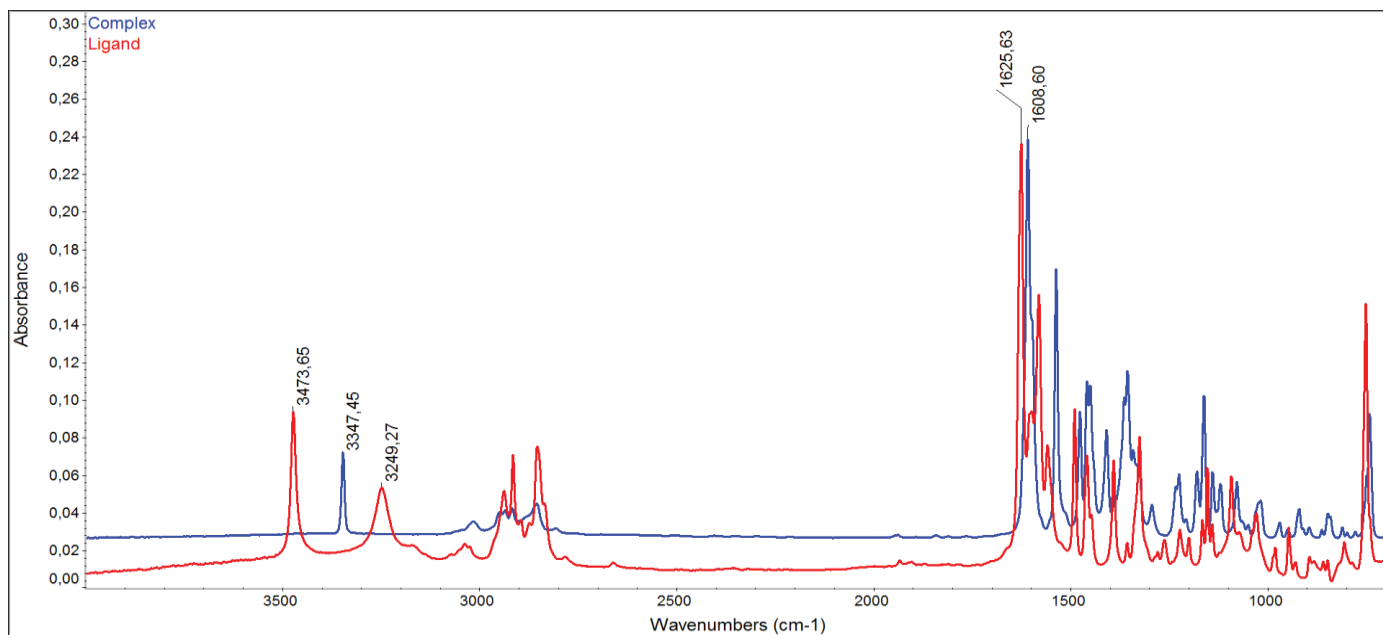


Figure S2. FT-IR (neat) spectra of N₂(NH₂)₂ Schiff base ligand and its Zn-dimer complex

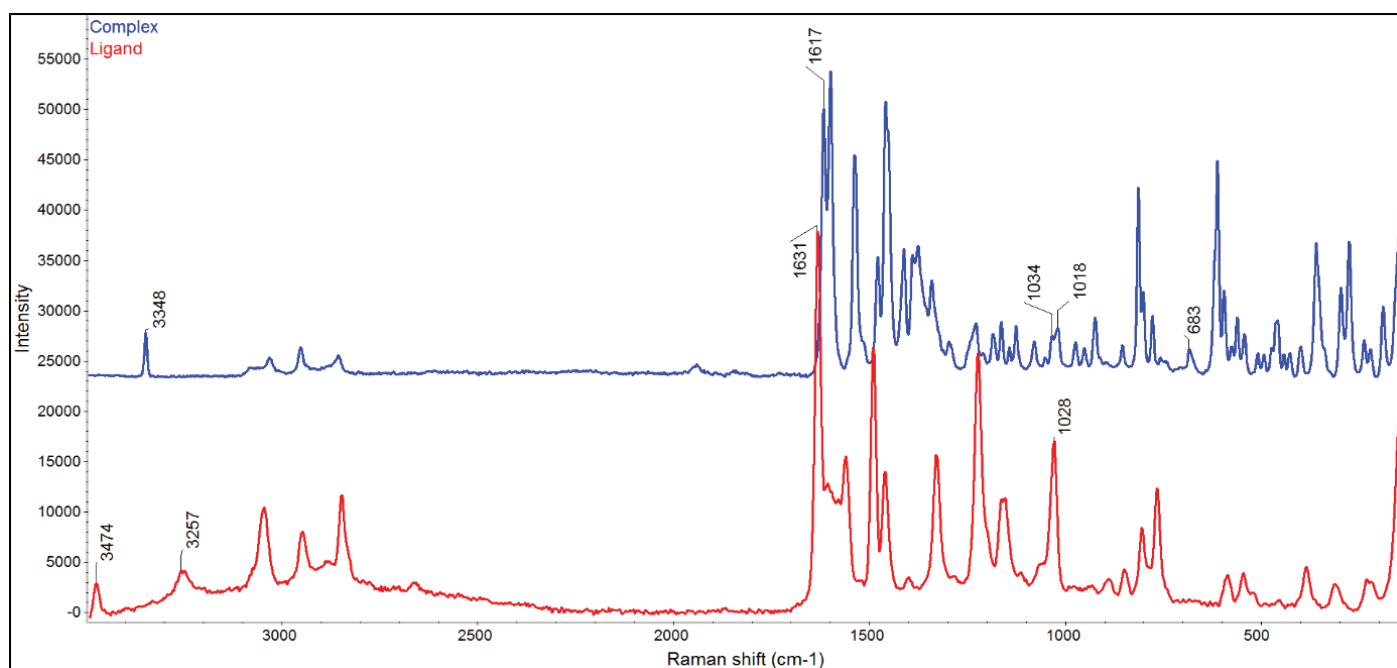


Figure S3. Raman spectra of N₂(NH₂)₂ Schiff base ligand and its Zn-dimer complex

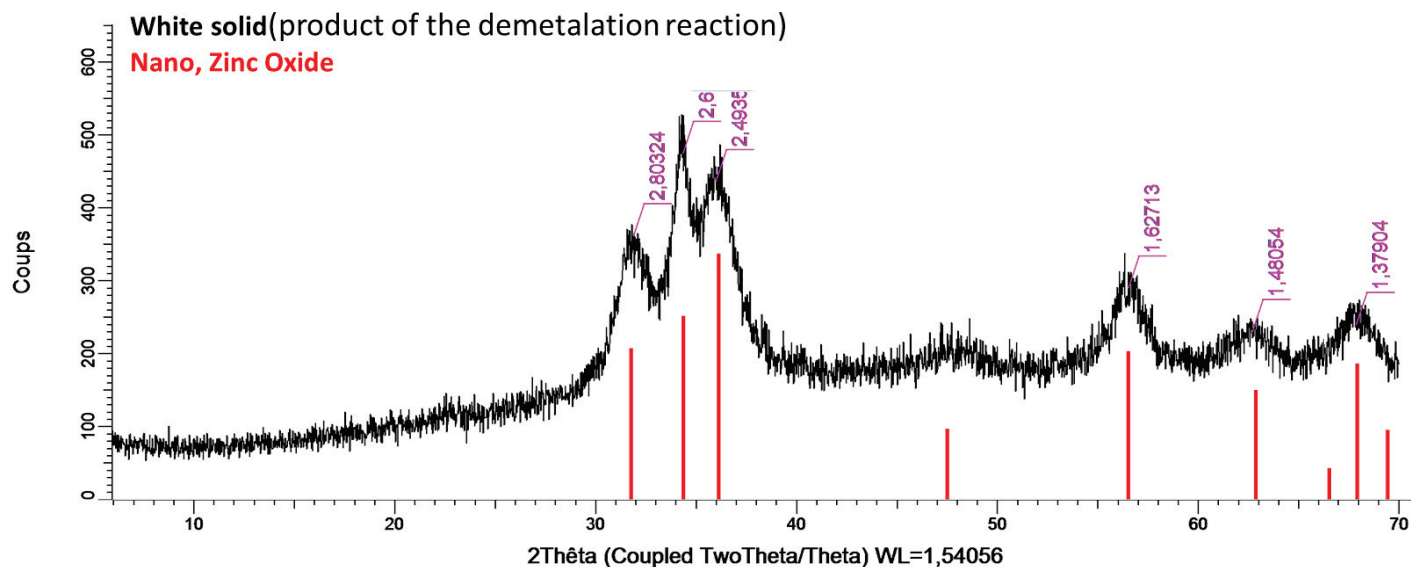


Figure S4. XRD patterns of zinc oxide

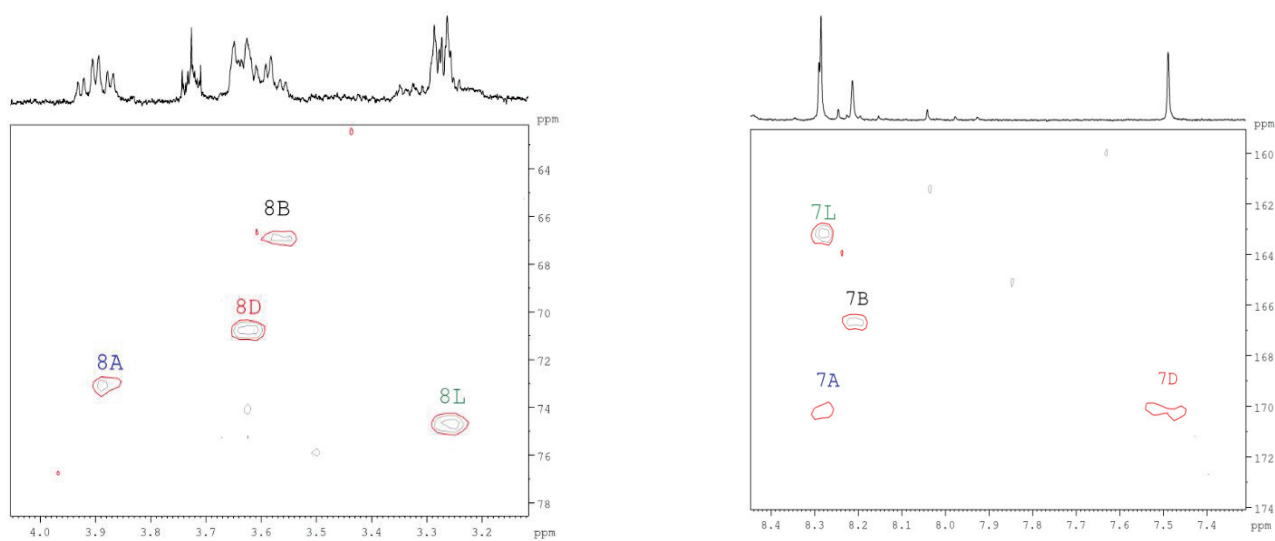


Figure S5. $2D^1H, ^{13}C$ HSQC NMR (400 MHz, $CD_2Cl_2, 303K$) spectra of Zn-complex mixture

4. Nouveau complexe de Zn (II) en hélice double brin à ligand base de Schiff tétra-azoté N4 : Etude expérimentale et théorique

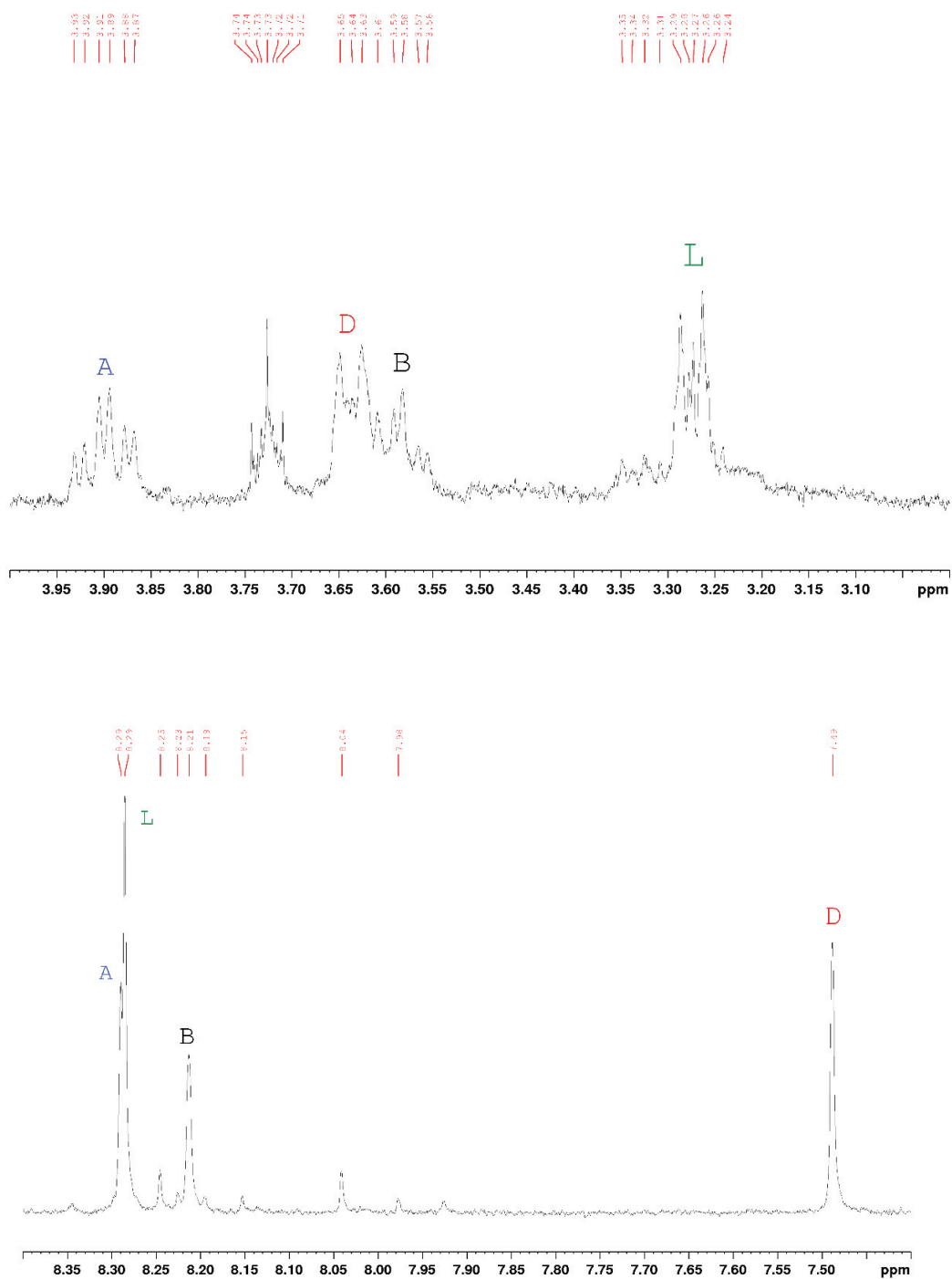


Figure S6. Identification of H₇ and H₈ protons of different species in the Zn-complex mixture (400 MHz, CD₂Cl₂, 303K)

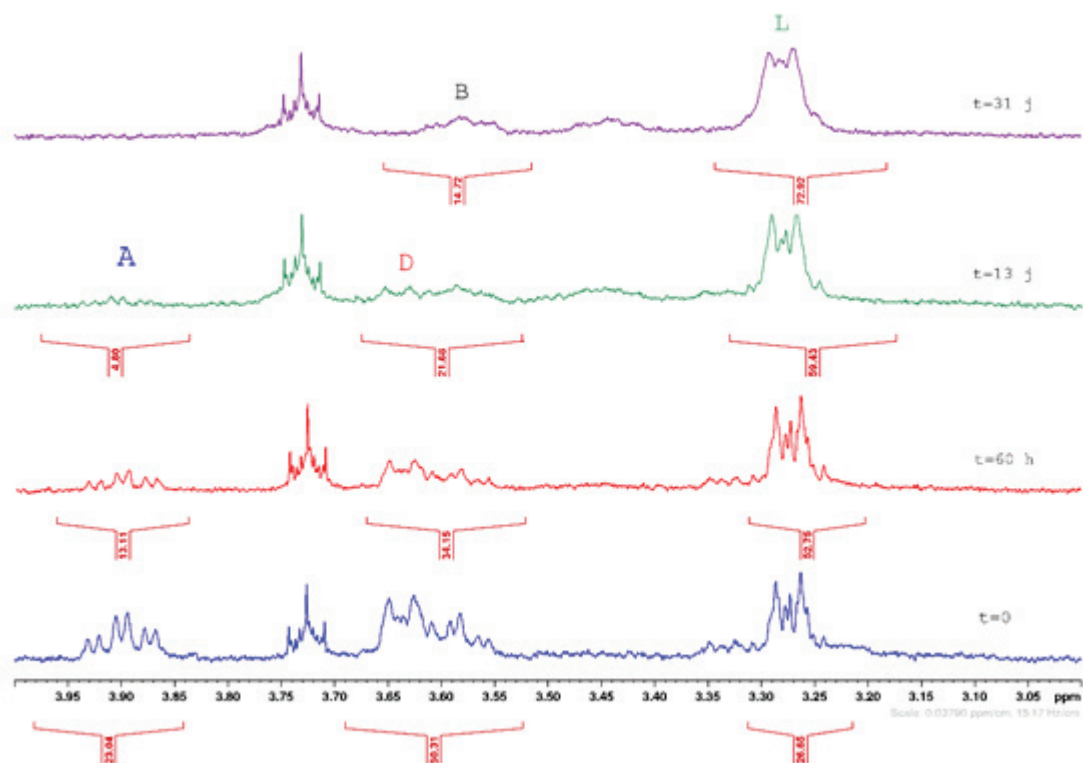


Figure S7: Evolution of dimeric complex followed by ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, in sealed NMR tube;303K) spectrum

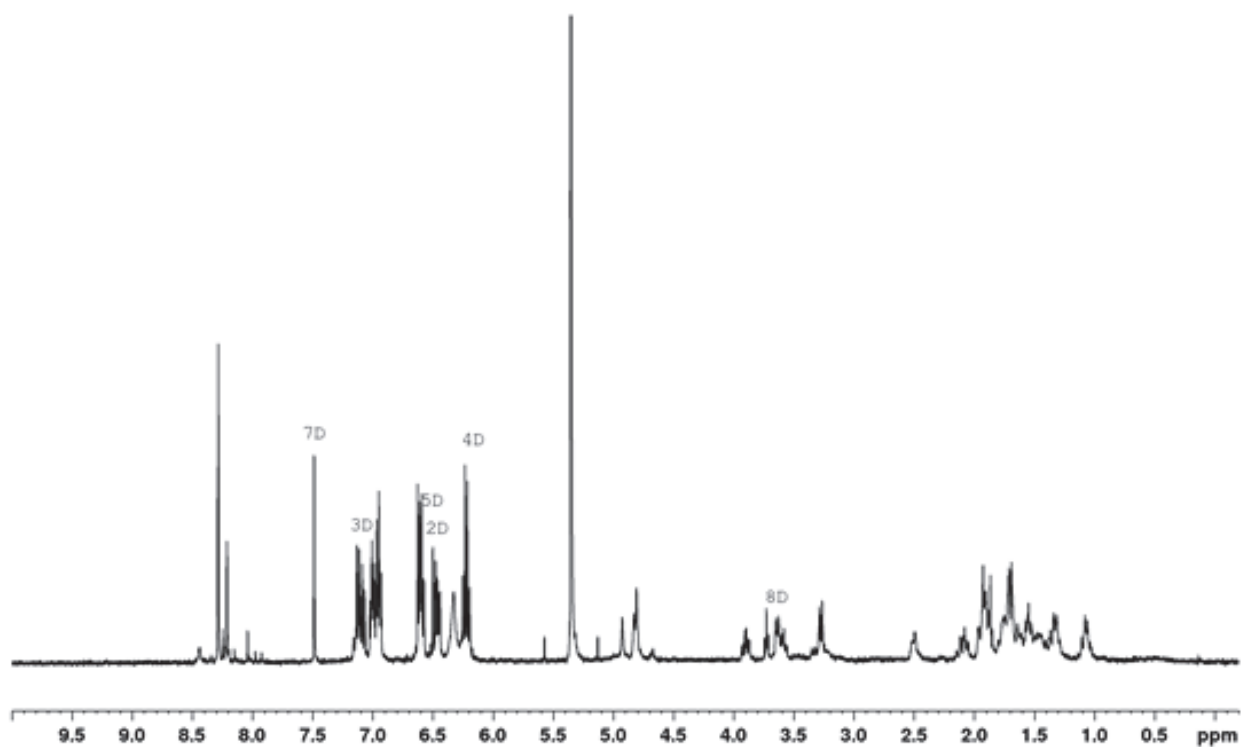


Figure S8. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂,303K) spectrum of dimeric complex

**Chapitre 5 : Traitement de l'erreur
« self-interaction » malvenue
dans la modélisation de réactions catalytiques:
cyclo-addition de CO₂ avec l'oxyde de
propylène**

1 Introduction

Les préoccupations croissantes concernant le changement climatique et la nécessité de trouver des alternatives convenables pour l'appauvrissement en énergie fossile ont abouti à des recherches approfondies pour trouver de nouvelles sources de carbone renouvelables. Le dioxyde de carbone (CO₂) peut en effet être considéré comme une source de carbone abondante et renouvelable. À la lumière de cela, il devient très important du point de vue développement durable^{1,2} et peut donc être considéré comme un point de départ intéressant pour la synthèse de diverses molécules organiques³⁻⁵. Une réaction utilisant CO₂ comme source de carbone qui suscite actuellement beaucoup d'intérêt et consiste en la cyclo-addition de CO₂ avec les époxydes conduisant à des carbonates cycliques intéressants (**Schéma 1.**)⁶⁻¹³. Les voies de synthèse classiques au sein des industries pour la formation de carbonates organiques utilisent le phosgène qui est un réactif toxique et qui engendre des flux de déchets dangereux.^{14,15} Par conséquent, des méthodes nouvelles et écologiques capables d'effectuer cette transformation sont devenues de plus en plus intéressantes. Les carbonates cycliques sont employés en tant que solvants aprotiques apolaires, électrolytes dans les batteries au lithium rechargeables, et en tant qu'intermédiaires pour la synthèse de polycarbonates organiques et la production de produits pharmaceutiques.¹⁵⁻¹⁷



Schéma 1. Réaction d'addition de CO₂ sur des époxydes générant des carbonates cycliques à cinq chaînons utilisant un catalyseur métallique (Cat) et un Co-catalyseur (Nu ; nucléophile)

La réaction de cyclo-addition de CO₂ avec les époxydes a été largement étudiée et peut être catalysée par divers types de catalyseurs tels que les sels d'ammonium quaternaire^{18,19}, les halogénures alcalins²⁰⁻²², les liquides ioniques²³⁻²⁵, les polymères fonctionnels,^{26,27} les complexes de métaux de transition²⁸⁻³¹. Cependant, il y a encore des inconvénients à surmonter lors de l'utilisation de ces systèmes catalytiques notamment une faible réactivité ou stabilité, l'utilisation de hautes pressions et/ou températures, les problèmes de toxicité, la rentabilité et la disponibilité des catalyseurs, voire la combinaison de ces caractéristiques. Ainsi, il est crucial de savoir comment la performance d'un catalyseur donné peut être améliorée, et par conséquent

comment la compréhension du mécanisme réactionnel fournit un moyen pour résoudre les problèmes associés à l'observation d'une faible réactivité et / ou sélectivité.

Jusqu' à ce jour, peu d'études théoriques ont été menées sur le mécanisme d'addition catalytique de CO₂ sur les époxydes impliquant soit des complexes Ru-Mn hétérobimétalliques³², des liquides ioniques³³⁻³⁶, des carbènes N-hétérocycliques³⁷, des polyoxométallates³⁸, ou encore des composés polyphénoliques³⁹. Zhang *et al.*⁴⁰ ont complètement élucidé le mécanisme de réaction de l'oxyde d'éthylène avec CO₂ catalysé par des sels d'ammonium quaternaire. Dans ces études, ils ont obtenu des informations structurales et énergétiques concernant chaque étape du cycle catalytique et ont également évalué l'effet de la taille de la chaîne N-alkyle ainsi que le type d'anion. En outre, Han *et al.*⁴¹ ont étudié minutieusement la cyclo-addition de CO₂ sur l'oxyde de propylène catalysée par l'iodure de potassium KI, et ont également étudié le rôle (co)-catalytique du glycérol et du propylène glycol.

Dans ce sens, Kleij *et al.* ont récemment rapporté l'utilisation de complexes Zn-sal(ph)en (Figure 1.) en combinaison avec le NBu₄I en tant que catalyseurs binaires efficaces pour la formation de carbonates cycliques dans des conditions réactionnelles douces (pCO₂ = 2-10bar ; T = 25 -45°C)^{42,43}.

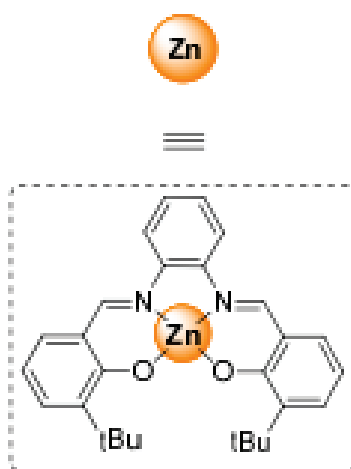


Figure 1. Catalyseur Zn-salphen (Kleij 2010)

De ces études antérieures (Kleij), il est devenu clair qu'en présence de CO₂, les époxydes terminaux sont facilement transformés en leurs carbonates cycliques avec un bon rendement, tandis que le même système catalytique binaire s'est avéré être inefficace pour la transformation d'époxydes non terminaux et plus stériquement encombrés. Dans un second temps, Kleij et ses collaborateurs ont observé qu'une catalyse plus efficace de ces derniers substrats peut être obtenue en travaillant dans des conditions exemptes de solvant (CO₂ supercritique⁴⁴), donnant des niveaux de conversion très améliorés dans des délais beaucoup plus courts. Comme il a été

largement rapporté dans la littérature, il existe une variété de systèmes catalytiques binaires bien définis à base de métallo-salen⁴⁵⁻⁴⁷ et de sels d'halogénures fournissant des catalyseurs efficaces d'addition CO₂/époxyde dans des conditions réactionnelles douces. Ainsi, la famille des catalyseurs à base de métallo-salen pourrait être considérée comme des systèmes privilégiés dans le cadre de la formation de carbonate organique cyclique.

Dans ce sens, certains ligands tétradentates de type N4 ont été synthétisés et sont capables de se coordonner facilement à une grande variété de métaux (tels que Cu, Co et Ni)⁴⁹, mais il n'y avait aucune application de ces complexes comme catalyseurs pour les transformations de CO₂. Ce n'est que récemment que des complexes neutres et cationiques de chrome (III) avec des ligands base de Schiff tétra-azoté N4, ont été rapportés par Lorraine Christ *et al* en tant que catalyseurs très actifs pour le couplage de CO₂ et d'époxydes en phase liquide et supercritique (CO₂)⁴⁸. De plus, des essais catalytiques très encourageants pour le même type de réaction ont été obtenus par la même équipe, en utilisant des complexes (non isolés) de zinc à ligand base de Schiff de type N4 Figure 2 (en cours de publication).

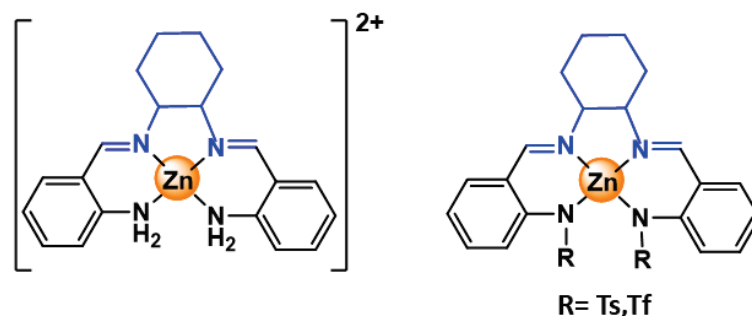


Figure 2. Complexes de zinc à ligand base de Schiff tétra-azotés : Ts; Tosyle, Tf; Triflate (Lorraine Christ *et al.*)

Quoique diverses propositions mécanistiques impliquant l'ajout du CO₂ catalysé par des systèmes catalytiques binaires aient été rapportés, et dans certains cas même vérifiés par des données expérimentales⁵⁰, il y avait remarquablement peu d'information disponible sur les principaux obstacles associés à l'utilisation de l'ion halogénure pour l'obtention de profils énergétiques acceptables à un certain niveau de théorie. Dans ce chapitre, une étude détaillée du mécanisme de formation de carbonates cycliques à partir du CO₂ avec l'oxyde de propylène catalysée par le système binaire Zn-N4 base de Schiff / NBu₄X (X=I) a été réalisée au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Des calculs de profils énergétiques complets relatés aux différents substrats ont été effectués et l'intérêt a été particulièrement axé sur l'effet de l'erreur dite de « self-interaction » malvenue dans les calculs DFT d'anions monoatomiques

généralement répandue dans ce type de réactions. Le fait de considérer l'effet de cette erreur apporte ainsi de nouvelles perspectives potentiellement utiles pour la compréhension des propositions mécanistiques des réactions de cyclo-addition faisant intervenir des systèmes catalytiques binaires.

Comme rencontré dans la littérature⁴⁵⁻⁴⁷, un système catalytique binaire est généralement nécessaire pour obtenir de bonnes conversions/rendements dans des conditions réactionnelles douces. Ce type de système catalytique combine un acide de Lewis et un nucléophile approprié (le plus souvent un halogénure) qui rend la procédure d'ouverture du cycle d'époxyde moins exigeante de point de vue énergétique et l'insertion ultérieure de CO₂ plus facile. Il convient de noter que les nucléophiles eux-mêmes sont capables de catalyser l'addition de CO₂ aux époxydes⁵¹⁻⁵³.

Il est à noter que pour les mécanismes envisagés, nous avons seulement considéré les intermédiaires réactionnels penta-coordonnés plutôt qu'hexa-coordonnés. Des espèces hexacoordonnées ont été fréquemment observées et proposées pour d'autres catalyseurs métallo-salen comprenant des ions métalliques Al⁵⁴, Mn⁵⁵, Co⁵⁶, et Cr⁵⁷, et dans certains de ces cas, l'étude mécanistique (préliminaire) a révélé que les voies bimétalliques conduisent à des processus catalytiques plus efficaces. Cependant, dans le cas des complexes de zinc à base de salen, l'hexacoordination est un phénomène extrêmement rare et n'est observé que dans les phases solides condensées⁵⁸. En outre, Kleij *et al.*^{42,59,60} ont clairement démontré que la pentacoordination dans les complexes Zn salen est hautement favorisée aussi bien à l'état solide qu'en solution^{60,61}. Ainsi, la prise en compte de la pentacoordination dans le cas de Zn-N4 base de Schiff semble donner un point de départ raisonnable dans les mécanismes discutés ci-dessous. Selon l'attaque nucléophile de l'iodure sur l'atome de carbone de l'époxyde, deux voies mécanistiques de la réaction de Zn-4N (Salen)/NBu₄I moyennant la cyclo-addition du CO₂ sur l'oxyde de propylène ont été envisagées. La voie α pour l'atome de carbone le plus substitué, et la voie β pour l'atome de carbone le moins substitué.

Le profil énergétique relatif à la voie α est illustré dans le **Schéma 2** avec des représentations des états de transitions et des intermédiaires réactionnels intervenants dans cette conversion catalytique. D'une façon générale, dans les deux cas (voies α , β), la première étape implique la coordination de l'oxyde de propylène (**IC**) au complexe de Zn-4N base de Schiff, qui polarise la liaison époxyde C-O facilitant ainsi l'étape d'ouverture du cycle. Il convient de noter que l'énergie libre plus élevée du premier intermédiaire **IC** par rapport aux composants séparés est principalement due à un coût entropique de la fixation de l'époxyde sur la catalyseur Zn 4N-

base de Schiff ($8,3 \text{ kcal mol}^{-1}$). La polarisation de la liaison C-O est confirmée par l'analyse de la charge des atomes de carbone de l'époxyde révélant que les deux atomes de C_α et C_β deviennent plus déficients en électrons par rapport à un époxyde non coordonné. Suite à la coordination initiale de l'époxyde avec le complexe de zinc (voir **IC**), l'étape d'ouverture du cycle se produit par une attaque nucléophile de l'iodure. Le premier état de transition (**TS1**) est caractérisé par la rupture de la liaison $C_{\alpha/\beta}$ -O et la formation simultanée d'une liaison $C_{\alpha/\beta}$ -I confirmé par une fréquence imaginaire unique pour l'attaque en C_α et pour C_β (**Figure 3.**). Dans l'étape suivante, une molécule de CO_2 réagit avec l'atome d'oxygène chargé négativement (insertion) de l'intermédiaire **Int-1** conduisant à la formation de carbonate linéaire **Int-2**. Le deuxième état de transition **TS2** implique alors la formation de nouvelles liaisons C-O et Zn-O engageant la molécule de CO_2 comme indiqué par les fréquences imaginaires relatives à 64.3 icm^{-1} pour la voie α et 57.2 icm^{-1} pour la voie β (**Figure 3.**). L'intermédiaire carbonate linéaire **Int-2** subit à son tour une fermeture de cycle intramoléculaire avec la libération concomitante du nucléophile iodure et la formation de l'intermédiaire **FC**.

Dans cette dernière étape, l'atome de carbone lié à l'iodure forme une liaison C-O avec l'atome d'oxygène le plus proche, et ainsi la liaison iodure s'allonge jusqu'à se rompre. De manière similaire à l'étape d'insertion du CO_2 , le groupe méthyle sur C_α rend l'étape de fermeture du cycle plus difficile dans la voie α , alors que dans la voie β le carbonate linéaire intermédiaire est dans une conformation plus appropriée pour l'événement de fermeture du cycle. Une fois formé, le carbonate cyclique est libéré du complexe de Zn-4N, ce qui permet une régénération du catalyseur. L'effet synergique du système catalytique binaire Zn (salphen) / NBu_4I rend donc la synthèse du carbonate cyclique beaucoup plus accessible.

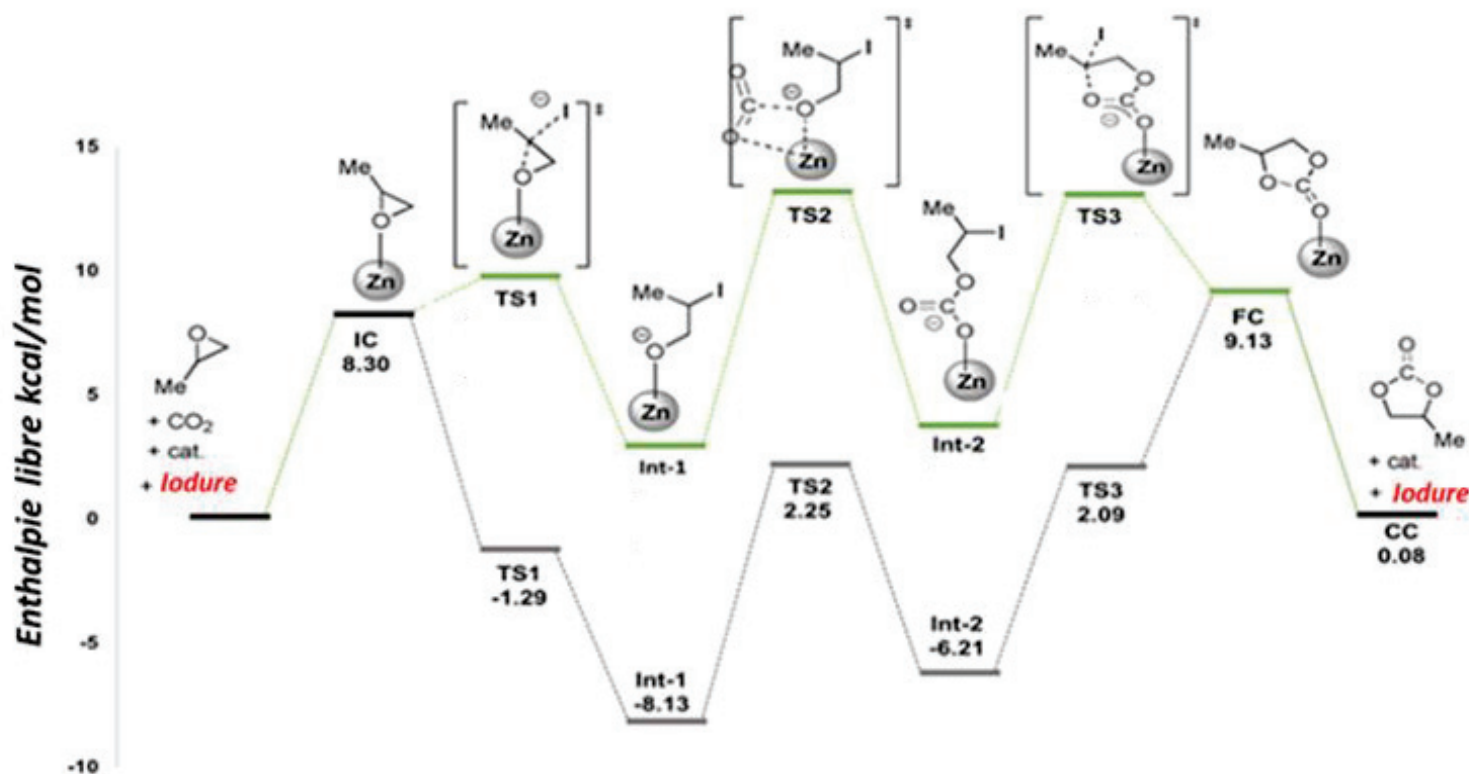


Schéma 2. Zn-N4 base de Schiff/NBu₄X(X=I) (avec/sans SIE) ; voie α (phase gazeuse) ; Fonctionnelle d'échange-corrélation BP86 (GGA) ; base TZP ; Correction relativiste d'ordre zéro (ZORA)

Comme le montre le **Schéma 2**, la thermodynamique de la réaction étudiée n'est pas affectée par une description inappropriée du système catalytique tandis que la cinétique l'est. En effet, seules les énergies des intermédiaires ainsi que celles des états de transition faisant intervenir l'iodure peuvent être sous-estimées comparées à la somme des énergies des réactifs isolés (fixées à zéro kcal/mol) menant ainsi à un profil énergétique irréaliste. L'obtention d'un tel chemin réactionnel est la conséquence de l'énergie trop élevée de l'ion iodure isolé à cause de l'effet dit de « self-interaction » survenue dans les calculs DFT. L'effet de la « self-interaction » qui est à l'origine de cette erreur est renforcé par le fait que la délocalisation électronique (qui est souvent surestimée dans les calculs DFT), ne peut pas se produire dans un seul atome. En d'autres termes, la surestimation de la délocalisation n'est pas la même dans les systèmes moléculaires et dans les fragments isolés. L'identification de cette erreur et la manière de la corriger représentent l'objectif de ce chapitre présenté sous forme d'une publication.

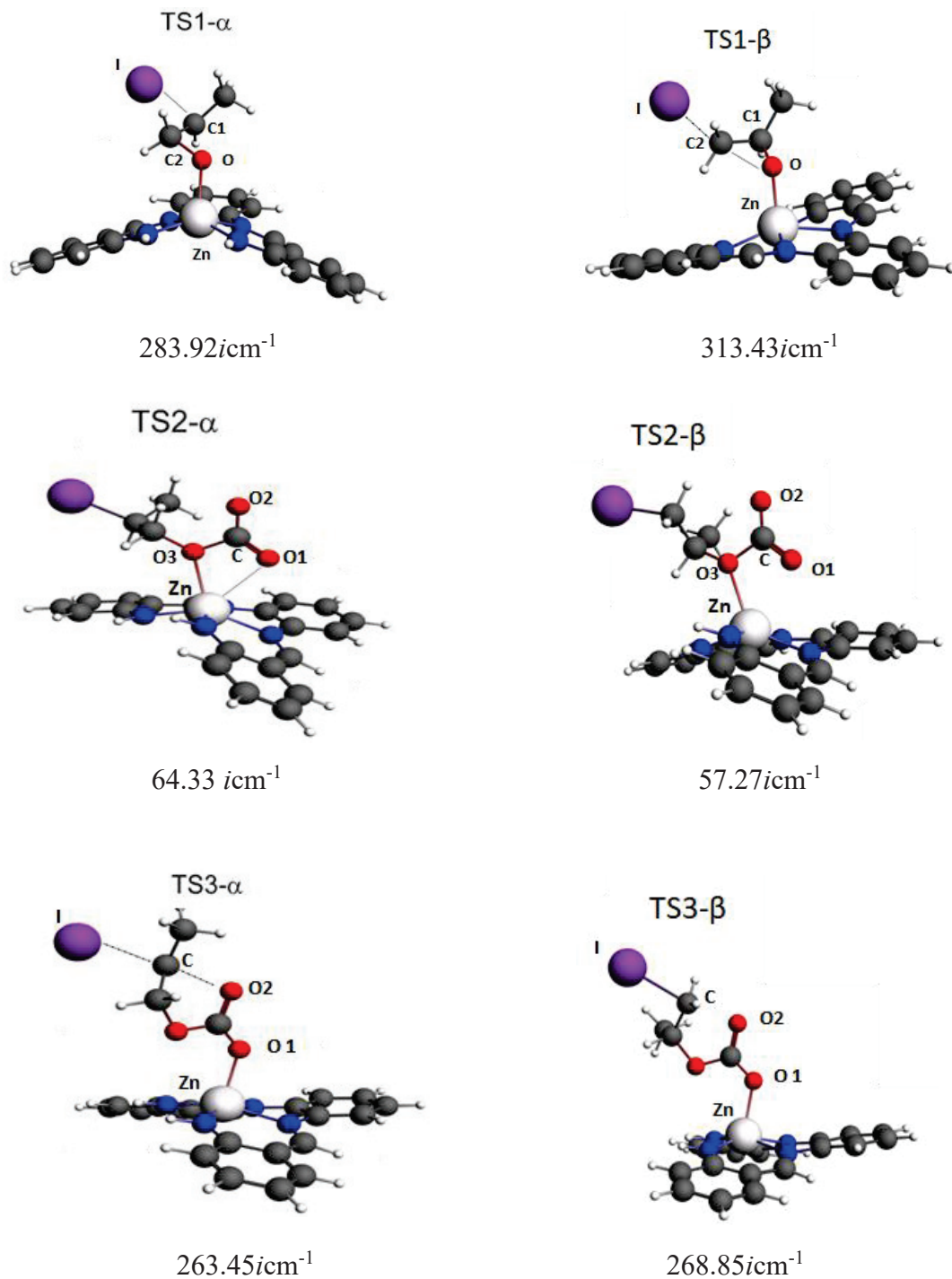


Figure 3. Structures optimisées des états de transition TS1-TS3 pour les deux voies α et β avec les valeurs des fréquences (imaginaires) utilisant l'oxyde de propylène comme substrat

2 Correction de l'erreur « self-interaction » SIC

Perdew et Zunger en 1981⁶², ont été les premiers à avoir développé et appliqué la méthode de la correction de l'erreur SIE (Self-interaction error). Dans le formalisme Kohn-Sham, l'interaction mutuelle des électrons est remplacée par la somme d'un terme de Hartree et d'un terme d'échange et corrélation. Le terme de Hartree est ainsi égal à :

$$E_{Hartree}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (1.1)$$

Etant donné que ρ est la somme des densités de toutes les orbitales, il est clair qu'une orbitale va interagir avec elle-même par le terme de Hartree. Il n'existe pas de signification physique pour cette énergie SIC (Self Interaction Correction), elle est en effet utilisée afin de rendre la résolution de l'équation plus facile en procurant une dépendance en densité ρ facile à traiter. Dans le cadre de la théorie d'Hartree-Fock dans laquelle la corrélation est négligée, l'énergie SIE est strictement compensée dans le terme d'échange exact. En DFT, le terme d'échange et le terme de corrélation sont approximés et la compensation exacte entre les deux termes est perdue.

Comme une orbitale ψ_i de densité $\rho_i = |\psi_i|^2$ ne doit pas interagir avec elle-même, on devrait alors avoir :

$$E_{Hartree}[\rho_i] + E_{xc}[\rho_i] = 0 \quad (1.2)$$

Si l'on fait ici une approximation E_{xc}^{approx} :

$$\delta_i = E_{Hartree}[\rho_i] + E_{xc}^{approx}[\rho_i] \neq 0 \quad (1.3)$$

L'énergie d'auto-interaction d'un électron avec lui-même peut être alors corrigée en fixant une correction :

$$E_{xc}^{SIC} = E_{xc}^{approx} - \sum_i \delta_i \quad (1.4)$$

Ce qui habilite à imposer la relation (1.2). Cette correction prend l'appellation de correction SIC (Self-Interaction Correction). Elle permet ainsi de définir une fonctionnelle de l'énergie corrigée de l'auto-interaction électronique :

$$E^{SIC}[\{\varphi_i\}] = T_S[\{\varphi_i\}] + \int \rho(r)v(r)d^3r + E_{Hartree}[\rho] + E_{xc}^{approx}[\rho] - \sum_i (E_{Hartree}[\rho_i] + E_{xc}^{approx}[\rho_i]) \quad (1.5)$$

Ici, il faut dériver les équations mono-électroniques similairement aux équations de Kohn-Sham (cf. § 1.1.2). Toutefois, la fonctionnelle qu'on vient de définir n'est pas stationnaire par transformation unitaire, ce qui conduit à des équations complexes. Le terme en plus dans la nouvelle fonctionnelle définit un terme supplémentaire dans le potentiel effectif que nous appellerons potentiel SIC :

$$v_i^{SIC} = \frac{\delta \delta_i}{\delta \rho_i} = v_{Hartree}[\rho_i] + v_{xc}[\rho_i] \quad (1.6)$$

D'autres techniques de correction de la « self-interaction » ont été proposées mais à un coût de calcul supérieur aux calculs GGA et avec des succès divers.

Références

- 1 P. Markewitz, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, J. Linssen, P. Zapp, R. Bongartz, A. Schreiber and T. E. Müller, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 7281.
- 2 T. Sakakura, J. C. Choi and H. Yasuda, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2365–2387.
- 3 R. Martín and A. W. Kleij, *ChemSusChem*, 2011, **4**, 1259–1263.
- 4 M. Peters, B. Köhler, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, P. Markewitz and T. E. Müller, *ChemSusChem*, 2011, **4**, 1216–1240.
- 5 M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2011, **50**, 8510–8537.
- 6 M. North and C. Young, *Catal. Sci. Technol.*, 2011, **1**, 93.
- 7 A. Coletti, C. J. Whiteoak, V. Conte and A. W. Kleij, *ChemCatChem*, 2012, **4**, 1190–1196.
- 8 C. J. Whiteoak, E. Martin, M. M. Belmonte, J. Benet-Buchholz and A. W. Kleij, *Adv. Synth. Catal.*, 2012, **354**, 469–476.
- 9 Y. Yang, Y. Hayashi, Y. Fujii, T. Nagano, Y. Kita, T. Ohshima, J. Okuda and K. Mashima, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, **2**, 509–513.
- 10 T. Ema, Y. Miyazaki, S. Koyama, Y. Yano and T. Sakai, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 4489.
- 11 J. Qu, C.-Y. Cao, Z.-F. Dou, H. Liu, Y. Yu, P. Li and W.-G. Song, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 652–655.
- 12 C. J. Whiteoak, A. Nova, F. Maseras and A. W. Kleij, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 2032–2038.
- 13 Q.-W. Song, L.-N. He, J.-Q. Wang, H. Yasuda and T. Sakakura, *Green Chem.*, 2013, **15**, 110–115.
- 14 D. D. Berolzheimer, *J. Ind. Eng. Chem.*, 1919, **11**, 263–266.
- 15 A.-A. G. Shaikh and S. Sivaram, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 951–976.
- 16 D. J. Darensbourg and S. J. Wilson, *Green Chem.*, 2012, **14**, 2665.
- 17 B. Schäffner, F. Schäffner, S. P. Verevkin and A. Börner, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 4554–4581.
- 18 V. Caló, A. Nacci, A. Monopoli and A. Fanizzi, *Org. Lett.*, 2002, **4**, 2561–2563.
- 19 B. R. Buckley, A. P. Patel and K. G. U. Wijayantha, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 11888.
- 20 N. Kihara, N. Hara and T. Endo, *J. Org. Chem.*, 1993, **58**, 6198–6202.
- 21 L. Guo, C. Wang, X. Luo, G. Cui and H. Li, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 5960.
- 22 M. Aresta and A. Dibenedetto, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2002, **182–183**, 399–409.

- 23 J. Peng and Y. Deng, *New J. Chem.*, 2001, **25**, 639–641.
- 24 H. Yang, Y. Gu, Y. Deng and F. Shi, *Chem. Commun.*, 2002, 274–275.
- 25 H. Kawanami, A. Sasaki, K. Matsui and Y. Ikushima, *Chem. Commun.*, 2003, 896–897.
- 26 Y. Xie, Z. Zhang, T. Jiang, J. He, B. Han, T. Wu and K. Ding, *Angew. Chemie*, 2007, **119**, 7393–7396.
- 27 Y. Xiong, H. Wang, R. Wang, Y. Yan, B. Zheng and Y. Wang, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 3399.
- 28 W. J. Kruper and D. D. Dellar, *J. Org. Chem.*, 1995, **60**, 725–727.
- 29 F. Li, C. Xia, L. Xu, W. Sun and G. Chen, *Chem. Commun.*, 2003, 2042.
- 30 W. Clegg, R. W. Harrington, M. North and R. Pasquale, *Chem. - A Eur. J.*, 2010, **16**, 6828–6843.
- 31 R. L. Paddock and S. T. Nguyen, *Chem. Commun.*, 2004, **1**, 1622.
- 32 M. L. Man, K. C. Lam, W. N. Sit, S. M. Ng, Z. Zhou, Z. Lin and C. P. Lau, *Chem. - A Eur. J.*, 2006, **12**, 1004–1015.
- 33 H. Sun and D. Zhang, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 8036–8043.
- 34 Z. Yang, Y. Zhao, L. He, J. Gao and Z. Yin, *Green Chem*, 2012, **14**, 519–527.
- 35 Y. Ren, T. Meng, J. Jia and H. Wu, *Comput. Theor. Chem.*, 2011, **978**, 47–56.
- 36 R. A. Watile, D. B. Bagal, K. M. Deshmukh, K. P. Dhake and B. M. Bhanage, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, 2011, **351**, 196–203.
- 37 M. J. Ajitha and C. H. Suresh, *Tetrahedron Lett.*, 2011, **52**, 5403–5406.
- 38 F. Chen, X. Li, B. Wang, T. Xu, S. Chen, P. Liu and C. Hu, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 9870–9876.
- 39 J. Wang, J. Sun, W. Cheng, K. Dong and X. Zhang, *Phys. Chem. Chem. Phys*, 2012, **14**, 11021–11026.
- 40 J. Wang, K. Dong, W. Cheng, J. Sun and S. Zhang, *Catal. Sci. Technol*, 2012, 1480–1484.
- 41 J. Ma, J. Liu, Z. Zhang and B. Han, *Green Chem*, 2012, **14**, 2410.
- 42 A. Decortes, M. Martínez Belmonte, J. Benet-Buchholz and A. W. Kleij, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 4580.
- 43 A. Decortes and A. W. Kleij, *ChemCatChem*, 2011, **3**, 831–834.
- 44 M. Taherimehr, A. Decortes, S. M. Al-Amsyar, W. Lueangchaichaweng, C. J. Whiteoak, E. C. Escudero-Adán, A. W. Kleij and P. P. Pescarmona, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, **2**, 2231.
- 45 A. Decortes, A. M. Castilla and A. W. Kleij, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2010, **49**, 9822–9837.

- 46 M. Drees, M. Cokoja and F. E. Kühn, *ChemCatChem*, 2012, **4**, 1703–1712.
- 47 M. North, R. Pasquale and C. Young, *Green Chem.*, 2010, **12**, 1514.
- 48 L. Cuesta-Aluja, M. Djoufak, A. Aghmiz, R. Rivas, L. Christ and A. M. Masdeu-Bultó, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2014, **381**, 161–170.
- 49 I. Karamé, M. L. Tommasino, R. Faure and M. Lemaire, *European J. Org. Chem.*, 2003, 1271–1276.
- 50 M. North and R. Pasquale, *Angew. Chemie*, 2009, **121**, 2990–2992.
- 51 J.-Q. Wang, J. Sun, W.-G. Cheng, K. Dong, X.-P. Zhang and S.-J. Zhang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 11021.
- 52 J.-Q. Wang, K. Dong, W.-G. Cheng, J. Sun and S.-J. Zhang, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, **2**, 1480.
- 53 J. Ma, J. Liu, Z. Zhang and B. Han, *Green Chem.*, 2012, **14**, 2410.
- 54 D. Tian, B. Liu, Q. Gan, H. Li and D. J. Darensbourg, *ACS Catal.*, 2012, **2**, 2029–2035.
- 55 F. Jutz, J. D. Grunwaldt and A. Baiker, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2008, **279**, 94–103.
- 56 X. B. Lu, B. Liang, Y. J. Zhang, Y. Z. Tian, Y. M. Wang, C. X. Bai, H. Wang and R. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 3732–3733.
- 57 D. J. Darensbourg, A. I. Moncada, W. Choi and J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 6523–6533.
- 58 S. J. Wezenberg, G. A. Metselaar, E. C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz and A. W. Kleij, *Inorganica Chim. Acta*, 2009, **362**, 1053–1057.
- 59 R. M. Haak, A. Decortes, E. C. Escudero-Adán, M. M. Belmonte, E. Martin, J. Benet-Buchholz and A. W. Kleij, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 7934–7936.
- 60 J. A. A. W. Elemans, S. J. Wezenberg, M. J. J. Coenen, E. C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz, D. den Boer, S. Speller, A. W. Kleij and S. De Feyter, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 2548.
- 61 E. C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz and A. W. Kleij, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 4256–4263.
- 62 J. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, 1981, **23**, 5048.

Ill-advised self-interaction contribution in modeling anionic attack along a reaction path

Walid Lamine^{a,b}, Salima Boughdiri^a, Lorraine Christ^c, Christophe Morell^b, Henry Chermette^{b,*}

^a Université de Tunis El Manar, Faculté des Sciences de Tunis, UR11ES19 Unité de recherche Physico-Chimie des Matériaux condensés, El-Manar II, 2092, Tunis, Tunisie

^b Université de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, Institut des Sciences Analytiques, UMR CNRS 5280, 69622 Villeurbanne Cedex, France

^c Université de Lyon, Université Lyon 1(UCBL) et UMR CNRS 5256, IRCELYON, F-69626 Villeurbanne Cedex, France

Abstract

It is shown that modeling a catalytic reaction involving an atomic anion, such as iodide, may lead to unrealistic reaction paths because of the underestimation of the anion energy. The self-interaction error, at the origin of this feature is enhanced by the fact that electronic delocalization, usually overestimated in DFT calculations, cannot occur in a single atom. The quantification of this error is approached by a linear transit calculation, from a transition state towards separate fragments. This is an efficient way to correct this error for GGA functionals. Interestingly the self-interaction error is shown to be less dependent of the Hartree-Fock exchange amount in hybrid functionals than expected. Unexpectedly, no significant improvement with long-range corrected functionals is obtained.

Keywords

DFT, self-interaction, reaction path, anion, free iodide.

1. Introduction

The self-interaction (SI) energy is one of the greatest weaknesses within Kohn-Sham DFT calculations. Whatever the level of sophistication, the SI error always exists since it comes from the exchange-correlation energy which is calculated, for each orbital, with respect to the total density, and not from the $N-1$ electrons, and unfortunately no error compensation happens. Several schemes have been proposed for overcome this drawback, none of them are efficient and inexpensive enough. The first correction proposed was that by Perdew et al. [1]. It has the weakness not to be invariant within the orbitals, so that several derived schemes have been proposed later. Other method such as Average-Density Self Interaction Correction (ADSIC) method [2], [3], although being simple and easy to implement, does vanish for large systems with many electrons. This SI error (SIE) is particularly dramatic in the modeling of three electron-two-center or four-electron-three-center systems, as it has been rationalized by Baerends [4], [5], Zhang and Yang [6], and Becke [7]. It is the main reason of the spurious dissociation curve of the H_2^+ ion [8], [9], and similar ionic diatomic systems [9], [10], [11], [12], or even other systems [13], [14], [15]. Recently several improved exchange-correlation functionals, in particular long range corrected (LC) ones, have been developed in order to provide a better localization and dissociation curves [16], [17], [18], [19]. In this work, it is shown that the description, at the generalized gradient approximation (GGA) level of theory, of reaction paths catalyzed by a single (monoatomic) anion besides a metal complex may be strongly affected by the underestimated energy of the free anion. A way to approximate the SIE in order to correct the reaction path profile is also provided. The present paper is then organized as follows: In a first section, an example of catalytic system is introduced; in Section 2, some computational details are given; in Section 3 the suggested method to estimate the SIE is presented; and in Section 4 the incidence of parameters susceptible to play a significant role in the energy calculation (basis set, BSSE, solvation, exchange-correlation functional, etc.) is discussed; the paper ends with some concluding remarks.

2. Catalytic system

When a catalytic system involves a monoatomic anion, the thermodynamics of the reaction is not affected by an ill-advised description of the catalytic system, but the kinetics is, as can be seen in Fig. 1: the energy of the reactants or/and the products may be underestimated with respect to that of the catalytic intermediates, so that the reaction should not work, being trapped

into an intermediate. As an example, we will describe a system modeling the insertion of CO₂ into a peroxide catalyzed by a Zn complex (Fig. 1) in presence of iodide ion (introduced as Bu₄N⁺I⁻). The ligand in the Zn complex is a nitrogen Schiff base.

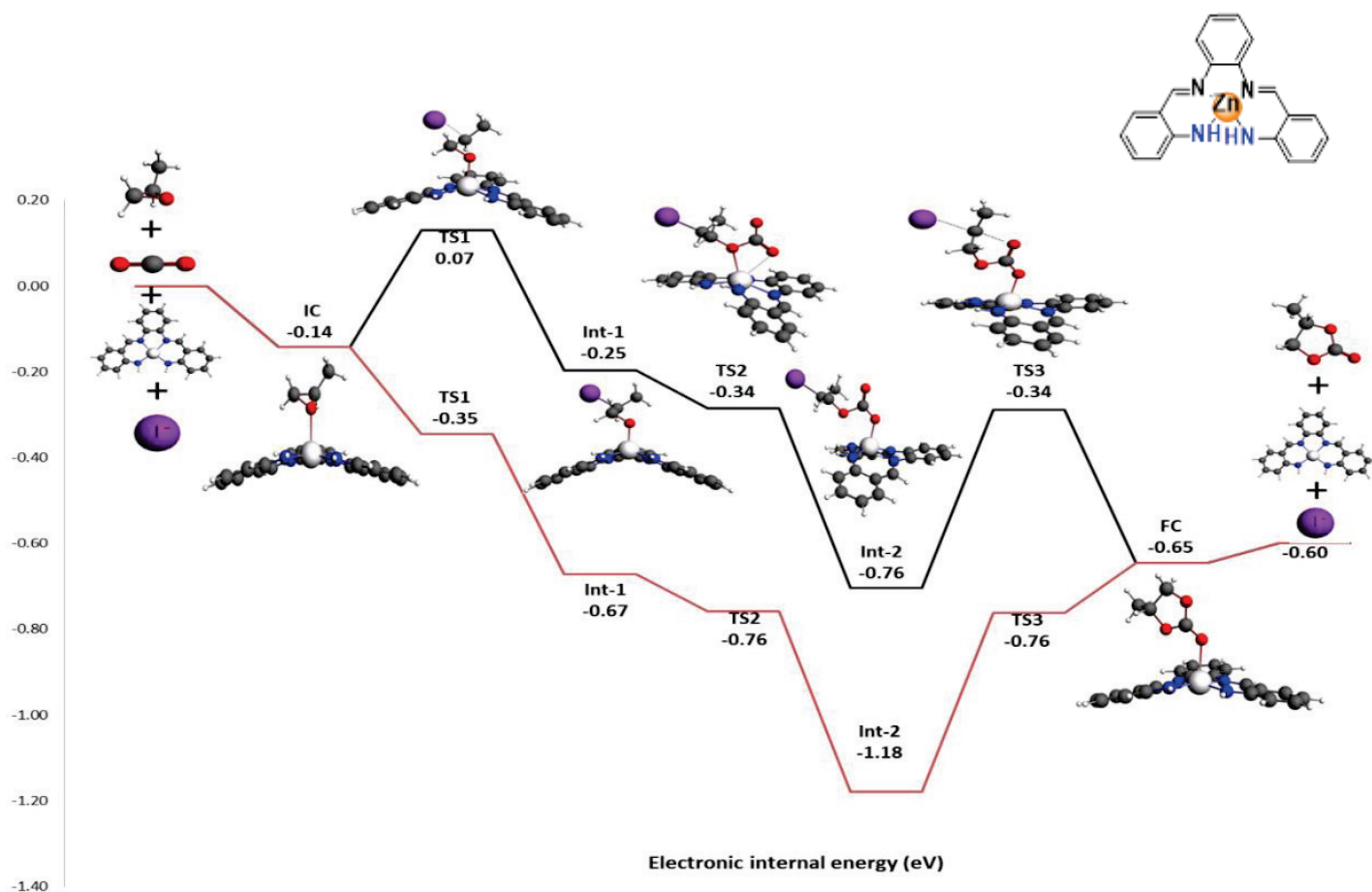
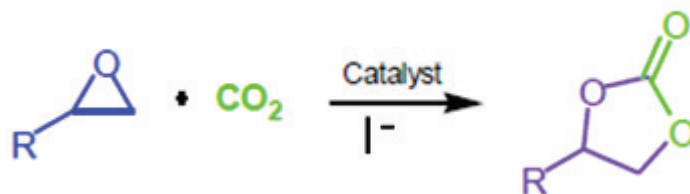


Fig. 1 Energy reaction path (gas phase): a) red (bottom) curve uncorrected data; b) black (top) curve SICorrected data. (IC stands for initial complex formation, Int- for intermediate states, FC for the intermediate complex having the carbonate product coordinated, CC for cyclic carbonate) BP86 exchange–correlation functional, TZP basis set with small frozen cores, ZORA quasi-relativistic corrections.

The reaction equation is given in scheme 1.



Scheme 1. Formation of cyclic carbonate by CO₂ insertion into epoxide.

A general equation would of course be: Reactants [+ catalyst] → products [+ catalyst]

The purpose of the present work is to obtain a correct modeling of the reaction path at a GGA level. This level of theory allows keeping a moderate computation time even with a quite large catalytic system and a reaction path that involves several intermediates and transition states. In the present paper, the catalytic system depicted in Fig. 1 follows a reaction path which is the object of a further study.

3. Computational method

Density functional theory calculations were carried out using the Amsterdam Density Functional (ADF) program developed by Baerends and coworkers [20], [21]. The BP86 gradient corrected exchange–correlation functional [22], [23], one functional of the GGA family among the most used in the past has been herein used for all the calculations, with a Triple Zeta plus Polarization (TZP) basis set, and with small frozen cores. Relativistic corrections were handled with the ZORA formalism. [24]

The integration parameter, the energy convergence and the gradient convergence criteria were set to be 6, $1e^{-4}$ au and $2e^{-4}$ au, respectively. All the structures were characterized by vibrational analysis in the harmonic approximation, with no imaginary frequency for stable states and a single one for transition states.

Energy calculations with several exchange–correlation (XC) functionals were calculated with the "HartreeFock" and "metaGGA" keywords, and TZP all electron basis sets (an all electron basis is necessary to handle correctly the kinetic energy density in metaGGA functionals). Calculations with B3LYP, HSE06, PBE0 hybrids (for consistency) and CAM-B3LYP [25], ω B97XD [26], and LC- ω PBE [17], [27] long-range corrected (LC) functionals were performed with the Gaussian 09 code [28], and a LANLDZ basis set [29], [30], [31].

4. Estimation of the SIE from a linear transit (LT)

As already discussed, one of the drawbacks of (standard) DFT is to over-favor delocalization [32], [33] of the electronic density, and for large systems not presenting charge localization features, this tendency is a way for the system to minimize the SIE. When molecular fragments are large (say 10 atoms or more) the SI is more or less similar within the fragments and in clustered fragments (molecular systems), so that error compensations provide quite reasonable energies of molecular components of a chemical reaction. This is not the case for a monoatomic single anion, and this may lead to a stable anion with the highest occupied molecular orbital (HOMO) exhibiting a positive energy, a feature which has annoyed scientists for a while in the past [34], [35], [36]. The point has been recently discussed by Burke et al. [37], [38], [39] who underlined the fact that despite positive HOMO energies, atomic electron affinities can reasonably be obtained with standard (i.e. approximate) XC functionals. However, their suggestion to perform DFT calculations on Hartree-Fock densities remains efficient only for systems which do not present strong correlation, which is not the case of catalytic systems.

A good way to describe the attack of an anion such as iodide would be to compute the initial system as a molecular system containing all the reactants, but separated by large distances. In reality, one knows that it is not feasible, for convergence problems which indeed are related to the delocalization of the charge (of the anion) over the system [8]. So we suggest to start from the first transition state (TS) in the reaction path (Fig.2), and to separate the fragments up to a distance for which the convergence problems appear. For the purpose, the C₁-I distance is the reaction coordinate used for the linear transit. Two schemes have been used, namely the separation of relaxed fragments (i.e. all the structures reorganize when the C₁-I distance increases), and a separation of frozen fragments (all the structures are kept frozen when the C₁-I distance increases, i.e. only the Zn-O distance is kept variable). The extrapolation of the energy curve should lead to the energy equal to the sum of the reactant energies.

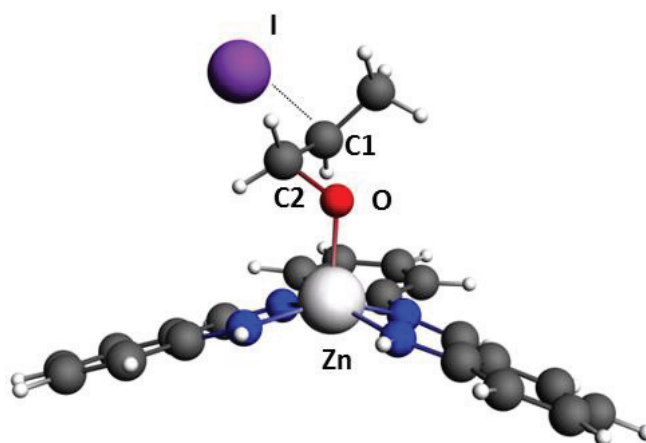


Fig. 2: First transition state in the reaction path.

Indeed, one observes that the energy reaches an asymptotic value, so that it is not necessary to perform an extrapolation through a fit of the last points of the energy curve. In the meantime, the charge of the iodide anion within the system should reach -1.0, since the overlap population vanishes. However, because the energy curve is stopped before reaching an infinite distance, the charges reach a constant value a little bit smaller value than the -1.0 value expected for a full localization at infinite distances.

One can see in Fig.3a the energy curve which, starting from the transition state energy, goes to a minimum corresponding to the relaxation energy of the fragments from their geometry in the TS, and then increasing. In Fig. 3b, c the corresponding curves of the Mulliken charge and the Hirshfeld charge are reported.

The difference between the energy of the system minus the iodide in the geometry of the last point of the Linear Transit (LT) differs from the energy of the system with iodide at this point by the iodide energy corrected (in a great part) from the SIE. Then, the difference with the free iodide energy is E_{SIE} , the SIE. (see Table 1)

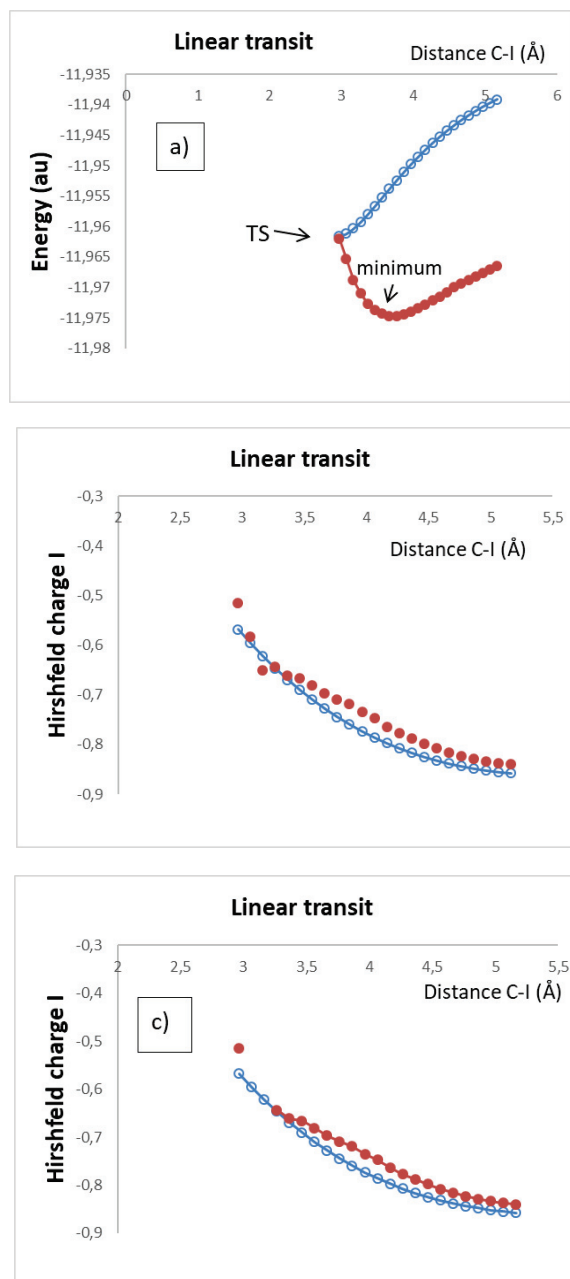


Fig.3. Linear transit: a) evolution of the energy with respect to the distance of I to the closest C in the TS; red (●): allowed relaxation of fragments; blue (○): frozen geometry of fragments
 b) evolution of the Mulliken charge on the iodide with respect to the distance of I to the closest C in the TS; red (●): allowed relaxation of fragments; blue (○): frozen geometry of fragments
 c) evolution of the Hirshfeld charge on the iodide with respect to the distance of I to the closest C in the TS; red (●): allowed relaxation of fragments; blue (○): frozen geometry of fragments

Table 1. Energies (eV) of iodide and the complex (with respect to spherical atom energies, as usual in ADF code, frozen cores)

	LT end point	LT end point less iodide	Calculated energy of I ⁻	Energy of free iodide (TZP)	Energy of free iodide (QZ4P)	iodide SIE (TZP)
(relaxed) gas phase	-325.625	-321.686	-3.939	-3.5196	-3.5454	-0.4198
(frozen fragments) gas phase	-324.88	-320.929	-3.951	-3.5196	-3.5454	-0.4318
(relaxed) solvated phase	-327.28	-322.343	-5.940	-5.7980	-5.7869	-0.1425
(frozen fragments) solvated phase	-327.152	-321.381	-5.871	-5.7980	-5.7869	-0.0729

Since the self-interaction energy correction (SIC) corresponding to reactants separated by infinite distances should correspond to the moment the iodide charge reaches -1.0, one can

admit that an amplifying factor $f = \frac{q_{anion}}{q_{lastpoint}} = -\frac{1.0}{q_{lastpoint}}$ may be applied to the just determined

SIE E_{SIE} to correct the anion energy. In those equations, E_{SIE} is just defined, and $q_{lastpoint}$ stands for the corresponding charge assigned to Iodine. If this holds, then the SIC can be expressed as:

$$SIC = f \times E_{SIE}$$

Interestingly one observes that the charges obtained from various population analysis schemes do not significantly differ at the last points of the LT curves, so that the enhancement factor with Hirshfeld charges is not so different from that with Mulliken charges: 1.19 instead of 1.14, although these charges were significantly different at the TS.

From the data obtained from the profile reported in Fig.3a and Fig.3b one obtains a SIC amounting -0.479 eV (-11 kcal.mol⁻¹) to add to the iodide energy. The ratio obtained with Mulliken charges (1.14) does not significantly differ from that obtained with Hirshfeld charges, 1.19. The uncorrected energy reaction path Fig. 1a becomes that in Fig. 1b, whereas the corresponding ones for the free energy are given in Fig. 4. (In Figures 1, 4 and 6 we have used the estimated SIC before its enhancement by the 1.14/1.19 ratio derived from the population

analysis). In Figures 1, 4 and 6 the energies of the different species have been normalized to zero for the reactant energies.

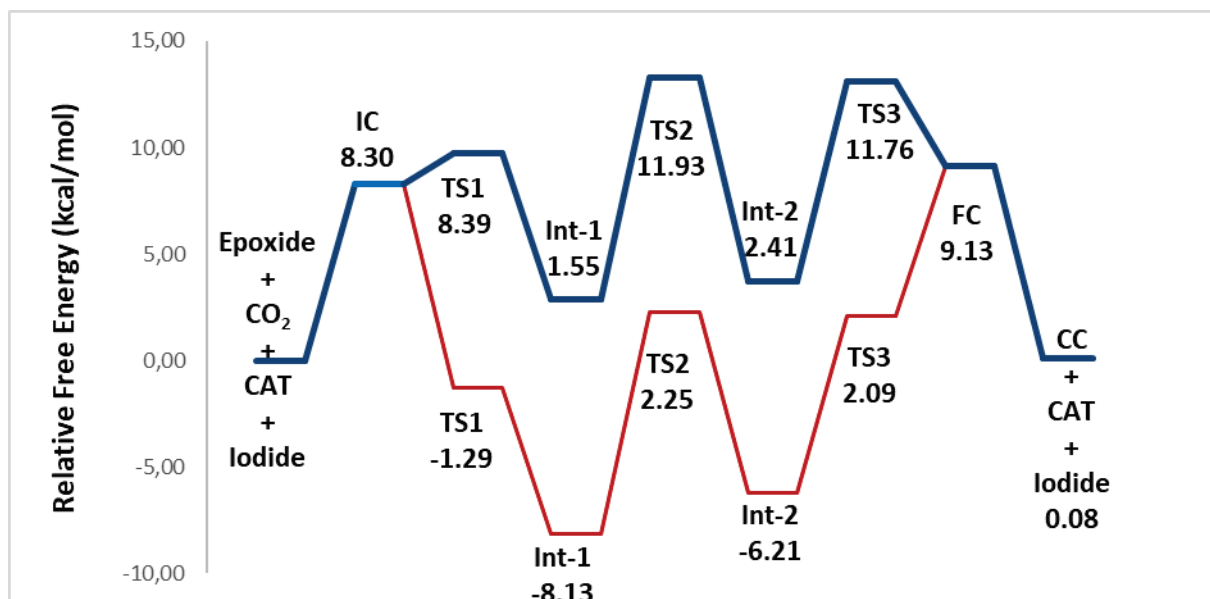


Fig. 4: Free energy corrected reaction path (gas phase, **with/without** SIC) BP86 exchange–correlation functional, TZP basis set with small frozen cores, ZORA quasi-relativistic corrections.

5. Incidence of calculation parameters

5.1. BSSE

The basis set superposition error has been estimated through a calculation of iodide alone in TS geometry, with TZP basis set: evaluated to be -0.35 kcal/mol, its contribution can be neglected with respect to the SIC.

5.2. Amplitude of the basis set

The effect of using a larger basis set for iodide has been tested with a ZORA/QZT4P basis. The energy difference with respect to the TZP basis amounts to -0.6 kcal/mol. Again this value is small enough to be neglected, indicating that the TZP basis set is suitable for the study of the catalytic reaction. All electron TZP basis sets were used for the (single point) calculations within the COSMO modeling of solvents and for the "metaGGA" (*vide infra*) calculations.

5.3 Calculation of the LT of fragments frozen in their TS geometry

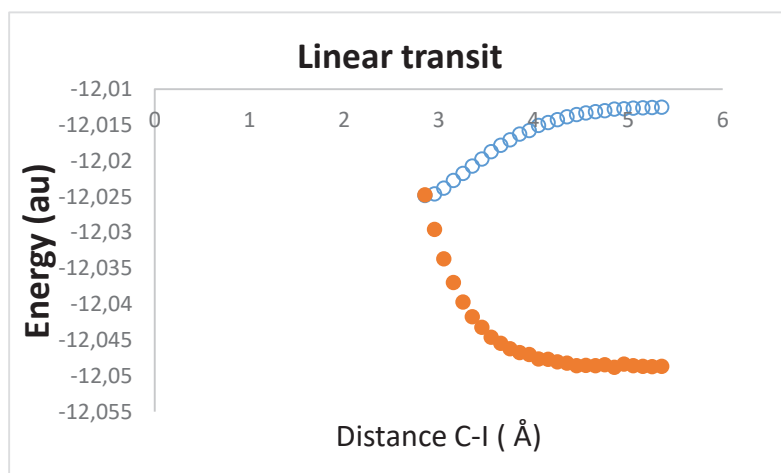
Such a calculation, which does not allow the system to relax when iodide is moved away from the rest of the system, leads to an energy curve which goes up all along the LT. The curves are plotted in Figs. 3. The corresponding SIC is estimated to be -9 kcal/mol, a value not significantly different from the value obtained when the system is allowed to relax.

5.4 Solvation

Similar curves are obtained when the computation are performed with solvation modeling. The reaction path has been calculated in CH_2Cl_2 , (20atm, 373K), and a TZP basis set with small frozen cores. One can notice (Fig. 5) that the energy curves reach their asymptotic behavior more rapidly than in gas phase. Interestingly, the energy of the free iodide is significantly (over)stabilized, so that the corresponding SIC is now much smaller (-3.7 kcal/mol). The ZORA/QZT4P basis set leads to an even smaller difference with respect to TZP (-0.3 kcal/mol). Anyhow, this small SIC, which only slightly increases the barrier heights, leads again to a profile in a rather good agreement with experiment (Fig. 6). When an all electron TZP basis set is used, (as for the *metaGGA* calculation), the SIC remains similar and small, underlining the point that the calculations with solvation leads to a reaction path already realistic before SIC, whereas this is not the case in gas phase calculation. We may assume that this is directly related to the modeling of the solvation on the core orbitals, since the effect does not vary much with the dielectric constant of the solvent (see Table 2). It has already been underlined that the SIE may be large for core electrons, and smaller (than expected) for valence electrons [40].

Table 2. Variation of the SIE with the solvent dielectric constant. Small core or all electron (i.e. no frozen core) TZP basis sets (relaxed fragments).

	ϵ Dielectric constant	LT end point	LT end point less Iodide	Calculated energy of I ⁻	Energy of free iodide (TZP)	Iodide SIE (TZP)
Dichloromethane	8.9					
Small core, eV		-328.28	-322.34	-5.94	-5.80	-0.14
Core none, eV		-328.41	-322.52	-5.89	-5.79	-0.09
Acetonitrile	37.5					
Small core, eV		-328.51	-322.41	-6.10	-6.03	-0.07
Core none, eV		-328.70	-322.60	-6.09	-6.02	-0.07
Water (relaxed)	78.39					
Small core, eV		-328.60	-322.47	-6.13	-6.06	-0.07
Core none, eV		-328.79	-322.66	-6.13	-6.06	-0.07



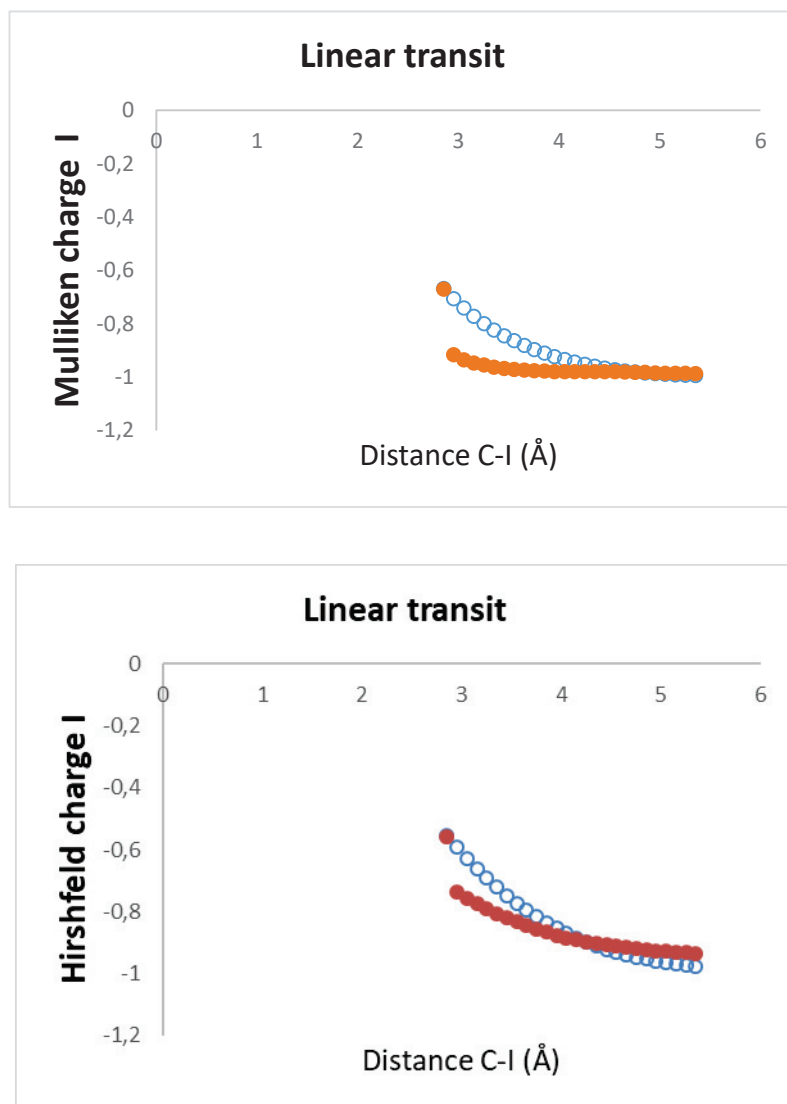


Fig. 5: LT/solvated model (CH_2Cl_2): evolution of the energy (a), Mulliken charge (b), and Hirshfeld charge (c) on the iodide with respect to the distance of I to the closest C in the TS; red (●): allowed relaxation of fragments; blue (○): frozen geometry of fragments

5.5. Exchange-correlation functional

The nature of the exchange-correlation functional (XC) is a factor that is expected to significantly modify the SIE. As shown by Jensen [36], most XC potentials in Kohn-Sham density functional theory describe anions as having only a fraction of the extra electron bound, whereas the remaining fraction tries to escape if sufficiently flexible basis sets are used. The inclusion of Hartree-Fock-like exchange, so-called exact exchange, should reduce the SIE more or less proportionally to the amount of exact exchange present in a hybrid functional. In order to estimate the effect, we have performed (single point) calculations with 75 different XC

combinations, using the "*metaGGA*" keyword in the ADF code. The full Table for the calculation with solvent modeling is given in Supplementary Information (Table S1), with the corresponding references of the functionals. The result for the gas phase calculation is given in Table 3 from which the general conclusions may be drawn:

- All (good) functionals deliver a SIE lying within the same range, namely 0.46eV with a standard deviation amounting 0.05eV (excluding the outliers listed below),
- A few functionals deliver values differing significantly, namely FT97 [41], VS98 [42], and the Minnesota functionals M05 [43], M06 [44], M06-L [45], M05-2X [46], M06-2X [44], SOGGA11 [47]. Most of these functionals contain a large number of parameters which have been fitted against databases not representative of anionic systems.
- Unexpectedly, hybrid functionals are not better to reduce SIE, and increasing the amount of HF exchange does not significantly affect on SIE.

Long-range corrected functionals, developed by Tsuneda and coworkers [48], and others, following a suggestion by Savin [49], [50] should also reduce more efficiently the SIE, because the source of the error is the incorrect long-range behavior of the exchange potential. (Let us recall that the XC potential of GGA functionals decays exponentially along with the density, whereas the asymptotic form of the exact potential is $-1/r$). In this scheme, the electron repulsion operator $1/r$ is partitioned into two (or more) ranges (long and short) based on an $erf(\mu r)$ error function (in general for Gaussian basis sets) or a $\exp(-\mu r)$ Yukawa potential [50], or other functions [51], [52], [53], where the (empiric) μ parameter controls the definition of the two ranges [17], [54], [55], [56].

We can see in Table 3 that this is not really the case, since no significant decrease of the SIE, with respect to GGA calculations, is obtained when these functionals are used. This indicates that the SIE originates mainly for the core electrons of the negatively charged species, and this correlates with the fact that SIE mainly affects core excitation energies [57] whereas long-range corrections hardly affect the core excitation energies [40].

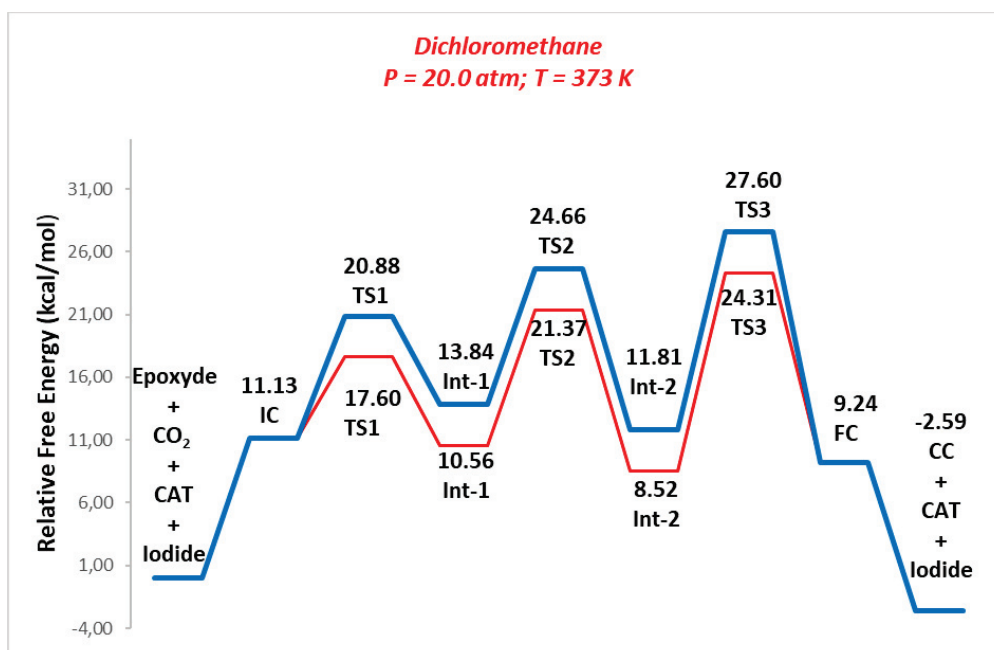


Fig. 6: Solvation free energy corrected reaction path, CH_2Cl_2 , 20atm, 373K (**with/without** SIC) BP86 exchange–correlation functional, TZP basis set with small frozen cores, ZORA quasi-relativistic corrections.

Table 3. SIE calculated with several XC functionals (gas phase, eV and kcal/mol, relaxed and frozen fragments). References for XC acronyms are given in the Supplementary Information file.

Gas phase XC	SIE(TZP)			
	Relaxed fragments		Frozen fragments	
	eV	kcal/mol	eV	kcal/mol
LDA(VWN)	-0.561	-12.9	-0.530	-12.2
GGAs:				
PW91	-0.503	-11.6	-0.546	-12.6
BLYP	-0.414	-9.5	-0.512	-11.8
BP86	-0.420	-9.7	-0.495	-11.4
PBE	-0.485	-11.2	-0.529	-12.2
RPBE	-0.453	-10.5	-0.532	-12.3
revPBE	-0.430	-9.9	-0.519	-12.0
OLYP	-0.389	-9.0	-0.524	-12.1
FT97	0.062	1.4	0.288	6.6
HCTH/93	-0.377	-8.7	-0.516	-11.9
HCTH/120	-0.475	-10.9	-0.549	-12.7
HCTH/147	-0.449	-10.3	-0.544	-12.5
HCTH/407	-0.466	-10.8	-0.553	-12.7
BOP	-0.376	-8.7	-0.501	-11.6

5. Traitement de l'erreur « self-interaction » malvenue dans la modélisation de réactions catalytiques par DFT

mPBE	-0.478	-11.0	-0.530	-12.2
OPBE	-0.372	-8.6	-0.506	-11.7
OPerdew	-0.395	-9.1	-0.506	-11.7
mPW	-0.449	-10.4	-0.528	-12.2
XLYP	-0.437	-10.1	-0.528	-12.2
KT1	-0.543	-12.5	-0.512	-11.8
KT2	-0.544	-12.5	-0.517	-11.9
M06-L	-0.638	-14.7	-1.000	-23.1
BLYP-D	-0.502	-11.6	-0.535	-12.3
BP86-D	-0.497	-11.5	-0.515	-11.9
PBE-D	-0.540	-12.4	-0.543	-12.5
PBEsol	-0.500	-11.5	-0.518	-11.9
RGE2	-0.464	-10.7	-0.517	-11.9
SSB-D	-0.554	-12.8	-0.545	-12.6
SOGGA	-0.507	-11.7	-0.522	-12.0
SOGGA11	-0.980	-22.6	-0.347	-8.0
metaGGAs:				
BLAP3	-0.487	-11.2	-0.614	-14.2
BmTau1	-0.497	-11.5	-0.627	-14.5
PKZBx-KCIScor	-0.452	-10.4	-0.522	-12.0
VS98-x(xc)	0.077	1.8	-0.394	-9.1
VS98-x-only	-0.765	-17.6	-0.663	-15.3
Becke00	-0.454	-10.5	-0.529	-12.2
Becke00x(xc)	-0.396	-9.1	-0.515	-11.9
Becke00-x-only	-0.533	-12.3	-0.574	-13.2
Becke88x+BR89c	-0.429	-9.9	-0.519	-12.0
OLAP3	-0.462	-10.7	-0.626	-14.4
TPSS	-0.460	-10.6	-0.531	-12.2
mPBEKCIS	-0.484	-11.2	-0.543	-12.5
tau-HCTH	-0.470	-10.8	-0.532	-12.3
KCIS-modified	-0.450	-10.8	-0.532	-12.3
KCIS-original	-0.450	-10.4	-0.517	-11.9
PKZB	-0.441	-10.2	-0.509	-11.7
VS98	-0.641	-14.8	-0.543	-12.5
TPSS-D	-0.533	-12.3	-0.550	-12.7
revTPSS	-0.450	-10.4	-0.504	-11.6
hybrids:				
B97-D	-0.523	-12.1	-0.532	-12.3
TPSSh	-0.449	-10.4	-0.494	-11.4
B3LYP(VWN5)	-0.411	-9.5	-0.446	-10.3
O3LYP(VWN5)	-0.401	-9.2	-0.489	-11.3
KMLYP(VWN5)	-0.448	-10.3	-0.332	-7.6
PBE0	-0.451	-10.4	-0.436	-10.0
B3LYP*(VWN5)	-0.423	-9.8	-0.464	-10.7
BHandH	-0.487	-11.2	-0.355	-8.2
BHandHLYP	-0.390	-9.0	-0.343	-7.9

5. Traitement de l'erreur « self-interaction » malvenue dans la modélisation de réactions catalytiques par DFT

B97	-0.449	-10.3	-0.463	-10.7
B97-1	-0.468	-10.8	-0.461	-10.6
B97-2	-0.422	-9.7	-0.442	-10.2
mPBE0KCIS	-0.452	-10.4	-0.450	-10.4
mPBE1KCIS	-0.461	-10.6	-0.477	-11.0
B1LYP(VWN5)	-0.402	-9.3	-0.428	-9.9
B1PW91(VWN5)	-0.385	-8.9	-0.412	-9.5
mPW1PW	-0.424	-9.8	-0.436	-10.1
mPW1K	-0.407	-9.4	-0.370	-8.5
tau-HCTH-hybrid	-0.441	-10.2	-0.498	-11.5
X3LYP(VWN5)	-0.429	-9.9	-0.448	-10.3
OPBE0	-0.366	-8.4	-0.419	-9.7
M05	-0.796	-18.4	-0.456	-10.5
M05-2X	-0.190	-4.4	0.045	1.0
M06	-0.770	-17.8	-0.735	-16.9
M06-2X	-0.219	-5.0	-0.415	-9.6
B3LYP-D	-0.488	-11.2	-0.466	-10.7
G09/B3LYP	-0.492	-11.3	-0.503	-11.6
HSE06	-0.520	-12.1	-0.498	-11.5
PBE0	-0.514	-11.9	-0.488	-11.2
range-separated fn				
CAM-B3LYP	-0.492	-11.4	-0.468	-10.8
wB97XD	-0.542	-12.6	-0.480	-11.1
LC- ω PBE	-0.462	-10.7	-0.453	-10.4
average (all ADF functionals)	-0.460		-0.491	
average (all ADF +G09 functionals)	-0.463		-0.490	
average (selected functionals)	-0.455	-10.5	-0.499	
standard deviation (selected functionals)	0.046	1.07	0.059	
(unselected functionals are in blue)				

6. Concluding remarks

Modeling reaction paths of large catalytic systems requires a substantial amount of computing time. For that reason, DFT calculations, which usually deliver quite efficient descriptions of organometallic systems at a reasonable computation cost, at a medium sophistication level, are widely used. However, the method exhibits significant weaknesses when a monoatomic anion, such as a halide, is involved in the process. This is due to the self-interaction error (SIE) which is inherent in standard DFT-Kohn-Sham descriptions with LDA, GGA and global hybrid exchange-correlation functionals. In this work, it is shown that SIE can be larger than 12 kcal/mol, leading to an unrealistic reaction path. To improve the description of the kinetics of the reaction, we have presented a rather simple way to cure the problem, with an accuracy amounting to 2-3 kcal/mol. The accordingly shifted energies provide realistic reaction paths in which the SIE, inherent to standard DFT calculations, lie now within the same range for a localized anion and its complexes in every step in the reaction path. We have checked that range-separated functionals, however at a significantly larger computation cost, do not deliver significantly improved descriptions.

Acknowledgments

It is a pleasure for HC to dedicate this article to Andreas Savin, who has sown bright ideas in the contemporary development of DFT.

The authors gratefully acknowledge the GENCI/CINES for HPC resources/computer time (Project cpt2130).

References

- [1] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [2] I. Ciofini, H. Chermette, and C. Adamo, *Chem. Phys. Lett.* **380**, 12 (2003).
- [3] I. Ciofini, C. Adamo, and H. Chermette, *Chem. Phys.* **309**, 67 (2005).
- [4] O. V Gritsenko, B. Ensing, P. R. T. Schipper, and E. J. Baerends, *J. Phys. Chem. A* **104**, 8558 (2000).
- [5] M. Gruning, O. V Gritsenko, S. J. A. van Gisbergen, and E. J. Baerends, *J. Phys. Chem. A* **105**, 9211 (2001).
- [6] Y. Zhang and W. Yang, *J. Chem. Phys.* **109**, 2604 (1998).
- [7] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **112**, 4020 (2000).
- [8] H. Chermette, I. Ciofini, F. Mariotti, and C. A. Daul, *J. Chem. Phys.* **114**, 1447 (2001).
- [9] H. Chermette, I. Ciofini, F. Mariotti, and C. A. Daul, *J. Chem. Phys.* **115**, 11068 (2001).
- [10] M. Lundberg and P. E. M. Siegbahn, *J. Chem. Phys.* **122**, 224103 (2005).
- [11] A. Ruzsinszky, J. P. Perdew, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **125**, 194112 (2006).
- [12] A. Ruzsinszky, J. P. Perdew, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **126**, 104102 (2007).
- [13] A. D. Dutoi and M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **422**, 230 (2006).
- [14] J. Gräfenstein, E. Kraka, and D. Cremer, *J. Chem. Phys.* **120**, 524 (2004).
- [15] A. J. Johansson, M. R. a Blomberg, and P. E. M. Siegbahn, *J. Chem. Phys.* **129**, 154301 (2008).
- [16] V. Tognetti, P. Cortona, and C. Adamo, *Int. J. Quantum Chem.* **110**, 2320 (2010).

- [17] O. A. Vydrov and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **125**, 234109 (2006).
- [18] O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, and J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **126**, 154109 (2007).
- [19] A. V Arbuznikov and M. Kaupp, *J. Chem. Phys.* **136**, 014111 (2012).
- [20] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, and T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **22**, 931 (2001).
- [21] E. J. Baerends, T. Ziegler, J. Autschbach, D. Bashford, A. Bérces, F. M. Bickelhaupt, C. Bo, P. M. Boerrigter, L. Cavallo, D. P. Chong, L. Deng, R. M. Dickson, D. E. Ellis, M. van Faassen, L. Fan, T. H. Fischer, C. Fonseca Guerra, M. Franchini, A. Ghysels, A. Giammona, S. J. A. van Gisbergen, A. W. Götz, J. A. Groeneveld, O. V. Gritsenko, M. Grüning, S. Gusarov, F. E. Harris, P. van den Hoek, C. R. Jacob, H. Jacobsen, L. Jensen, J. W. Kaminski, G. van Kessel, F. Kootstra, A. Kovalenko, M. V. Krykunov, E. van Lenthe, D. A. McCormack, A. Michalak, M. Mitoraj, S. M. Morton, J. Neugebauer, V. P. Nicu, L. Noodleman, V. P. Osinga, S. Patchkovskii, M. Pavanello, P. H. T. Philipsen, D. Post, C. C. Pye, W. Ravenek, J. I. Rodríguez, P. Ros, P. R. T. Schipper, H. van Schoot, G. Schreckenbach, J. S. Seldenthuis, M. Seth, J. G. Snijders, M. Solà, M. Swart, D. Swerhone, G. te Velde, P. Vernooijs, L. Versluis, L. Visscher, O. Visser, F. Wang, T. A. Wesolowski, E. M. van Wezenbeek, G. Wiesenekker, S. K. Wolff, T. K. Woo, A. L. Yakovlev, and “ADF2014” SCM, Theoretical Chemistry; Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, [Http://www.scm.com](http://www.scm.com), (2014).
- [22] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [23] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- [24] S. Faas, J. G. Snijders, J. H. van Lenthe, E. van Lenthe, and E. J. Baerends, *Chem. Phys. Lett.* **246**, 632 (1995).
- [25] T. Yanai, D. P. Tew, and N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **393**, 51 (2004).
- [26] J.-D. Chai and M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 6615 (2008).
- [27] O. A. Vydrov, J. Heyd, A. V Krukau, and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **125**, 074106/1 (2006).
- [28] “Gaussian 09” Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T.

Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. Montgomery, J. A., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, "Gaussian 09," Revision D.01 (Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2009).

- [29] P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82**, 270 (1985).
- [30] W. R. Wadt and P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **82**, 284 (1985).
- [31] P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82**, 299 (1985).
- [32] E. R. Johnson, P. Mori-Sánchez, A. J. Cohen, and W. Yang, *J. Chem. Phys.* **129**, 204112 (2008).
- [33] P. Mori-Sánchez, A. J. Cohen, and W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 146401 (2008).
- [34] J. M. Galbraith and H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **105**, 862 (1996).
- [35] N. Rösch and S. B. Trickey, *J. Chem. Phys.* **106**, 8940 (1997).
- [36] F. Jensen, *J. Chem. Theory Comput.* **6**, 2726 (2010).
- [37] D. Lee and K. Burke, *Mol. Phys.* **108**, 2687 (2010).
- [38] D. Lee, F. Furche, and K. Burke, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 2124 (2010).
- [39] M.-C. Kim, E. Sim, and K. Burke, *J. Chem. Phys.* **134**, 171103 (2011).
- [40] T. Tsuneda and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **140**, 18A513 (2014).
- [41] M. Filatov and W. Thiel, *Mol. Phys.* **91**, 847 (1997).
- [42] T. Van Voorhis and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **109**, 400 (1998).
- [43] Y. Zhao, N. E. Schultz, and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **123**, 161103 (2005).
- [44] Y. Zhao and D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **120**, 215 (2008).

- [45] Y. Zhao and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **125**, 194101 (2006).
- [46] Y. Zhao, N. E. Schultz, and D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2**, 364 (2006).
- [47] R. Peverati, Y. Zhao, and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 1991 (2011).
- [48] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **115**, 3540 (2001).
- [49] T. Leininger, H. Stoll, H.-J. Werner, and A. Savin, *Chem. Phys. Lett.* **275**, 151 (1997).
- [50] A. Savin and H.-J. Flad, *Int. J. Quantum Chem.* **56**, 327 (1995).
- [51] J. Toulouse, F. Colonna, and A. Savin, *Phys. Rev. A* **70**, 1 (2004).
- [52] P. M. W. Gill and R. D. Adamson, *Chem. Phys. Lett.* **261**, 105 (1996).
- [53] R. Armiento and A. E. Mattsson, *Phys. Rev. B* **68**, 1 (2003).
- [54] T. M. Henderson, A. F. Izmaylov, G. E. Scuseria, and A. Savin, *J. Chem. Phys.* **127**, 221103 (2007).
- [55] J.-W. Song, T. Hirose, T. Tsuneda, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **126**, 154105 (2007).
- [56] J.-W. Song, M. A. Watson, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **131**, 144108 (2009).
- [57] G. Tu, V. Carravetta, O. Vahtras, and H. Ågren, *J. Chem. Phys.* **127**, 174110 (2007).

Supporting Information

Ill-advised self-interaction contribution in modeling anionic attack along a reaction path.

Walid Lamine ^{a,b}, Salima Boughdiri ^a, Lorraine Christ ^c, Christophe Morell ^b, Henry Chermette^{b,*}

^a Université de Tunis El Manar, Faculté des Sciences de Tunis, UR11ES19 Unité de recherche Physico-Chimie des Matériaux condensés, El-Manar II, 2092, Tunis, Tunisie

^b Université de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, Institut des Sciences Analytiques, UMR CNRS 5280, 69622 Villeurbanne Cedex, France

^c Université de Lyon, Université Lyon 1(UCBL) et UMR CNRS 5256, IRCELYON, F-69626 Villeurbanne Cedex, France

Table S1. SIE calculated with several XC functionals (dichloromethane solvent, eV, relaxed and frozen fragments).

Ref	Solvent XC	SIE (ADF/TZP and G09/LANLDZ)			
		relaxed fragments		frozen fragments	
		eV	kcal/mol	eV	kcal/mol
1	KCIS-modified	-0.105	-2.414	-0.112	-2.587
2	KCIS-original	-0.092	-2.133	-0.106	-2.444
3	PKZB	-0.091	-2.090	-0.105	-2.411
4	VS98	-0.172	-3.976	-0.111	-2.556
5	LDA(VWN)	-0.157	-3.626	-0.114	-2.623
6	PW91	-0.132	-3.034	-0.128	-2.944
7	BLYP	-0.089	-2.057	-0.099	-2.280
8	BP	-0.087	-2.013	-0.093	-2.137
9	PBE	-0.121	-2.799	-0.115	-2.643
10	RPBE	-0.105	-2.428	-0.116	-2.667
11	revPBE	-0.092	-2.132	-0.109	-2.519
12	OLYP	-0.068	-1.572	-0.101	-2.319
13	FT97	0.391	9.021	0.697	16.075
14	BLAP3	-0.204	-4.697	-0.239	-5.507
15	HCTH/93	-0.062	-1.429	-0.102	-2.359
16	HCTH/120	-0.115	-2.654	-0.123	-2.842
17	HCTH/147	-0.100	-2.309	-0.122	-2.804
18	HCTH/407	-0.109	-2.503	-0.115	-2.642
19	BmTau1	-0.215	-4.952	-0.251	-5.784
20	BOP	-0.066	-1.530	-0.092	-2.130
21	PKZBx-KCIScor	-0.095	-2.199	-0.108	-2.493

22	VS98-x(xc)	0.133	3.067	-0.042	-0.976
23	VS98-x-only	-0.272	-6.276	-0.187	-4.309
24	Becke00	-0.129	-2.971	-0.128	-2.952
25	Becke00x(xc)	-0.114	-2.622	-0.140	-3.235
26	Becke00-x-only	-0.278	-6.406	-0.204	-4.709
27	Becke88x+BR89c	-0.101	-2.339	-0.119	-2.740
28	OLAP3	-0.183	-4.211	-0.240	-5.546
29	TPSS	-0.121	-2.795	-0.133	-3.066
30	mPBE	-0.118	-2.720	-0.115	-2.653
31	OPBE	-0.051	-1.186	-0.094	-2.166
32	OPerdew	-0.066	-1.528	-0.094	-2.176
33	mPBEKCIS	-0.121	-2.790	-0.119	-2.742
34	mPW	-0.103	-2.386	-0.116	-2.679
35	tau-HCTH	-0.109	-2.524	-0.111	-2.561
36	XLYP	-0.103	-2.374	-0.109	-2.516
37	KT1	-0.153	-3.530	-0.116	-2.664
38	KT2	-0.149	-3.437	-0.110	-2.532
39	M06-L	-0.406	-9.364	-0.611	-14.086
40	BLYP-D	-0.135	-3.106	-0.122	-2.808
41	BP86-D	-0.127	-2.931	-0.113	-2.599
42	PBE-D	-0.150	-3.454	-0.129	-2.973
43	TPSS-D	-0.159	-3.669	-0.152	-3.506
44	B97-D	-0.138	-3.185	-0.119	-2.750
45	revTPSS	-0.111	-2.559	-0.112	-2.594
46	PBEsol	-0.126	-2.916	-0.110	-2.541
47	RGE2	-0.107	-2.469	-0.110	-2.537
48	SSB-D	-0.162	-3.738	-0.126	-2.916
49	SOGGA	-0.129	-2.972	-0.114	-2.623
50	SOGGA11	-0.494	-11.388	0.180	4.152
51	TPSSh	-0.118	-2.710	-0.124	-2.864
52	B3LYP(VWN5)	-0.094	-2.172	-0.090	-2.069
53	O3LYP(VWN5)	-0.074	-1.703	-0.088	-2.036
54	KMLYP(VWN5)	-0.124	-2.848	-0.078	-1.804
55	PBE0	-0.112	-2.591	-0.097	-2.242
56	B3LYP*(VWN5)	-0.098	-2.268	-0.093	-2.150
57	BHandH	-0.143	-3.306	-0.087	-2.000
58	BHandHLYP	-0.096	-2.205	-0.075	-1.734
59	B97	-0.113	-2.609	-0.104	-2.390
60	B97-1	-0.125	-2.888	-0.106	-2.447
61	B97-2	-0.094	-2.161	-0.090	-2.087
62	mPBE0KCIS	-0.113	-2.602	-0.101	-2.338
63	mPBE1KCIS	-0.115	-2.656	-0.107	-2.456
64	B1LYP(VWN5)	-0.092	-2.131	-0.087	-2.007
65	B1PW91(VWN5)	-0.076	-1.758	-0.082	-1.884
66	mPW1PW	-0.099	-2.284	-0.099	-2.276
67	mPW1K	-0.096	-2.212	-0.086	-1.989

5. Traitement de l'erreur « self-interaction » malvenue dans la modélisation de réactions catalytiques par DFT

68	tau-HCTH-hybrid	-0.107	-2.457	-0.130	-2.999
69	X3LYP(VWN5)	-0.105	-2.426	-0.095	-2.188
70	OPBE0	-0.060	-1.381	-0.082	-1.883
71	M05	-0.449	-10.360	-0.076	-1.761
72	M05-2X	0.249	5.743	0.277	6.396
73	M06	-0.466	-10.754	-0.371	-8.552
74	M06-2X	0.143	3.293	-0.169	-3.897
75	B3LYP-D	-0.134	-3.090	-0.110	-2.531
	G09/B3LYP	-0.030	-0.686	-0.052	-1.212
	HSE06	-0.046	-1.064	-0.058	-1.336
	PBE0	-0.044	-1.009	-0.057	-1.328
	CAM-B3LYP	-0.038	-0.883	-0.058	-1.335
	wB97XD	-0.064	-1.480	-0.08	-1.836
	LC-wPBE	-0.029	-0.665	-0.059	-1.367
	Standard deviation(selected functionals)	0.0235		0.015	
	Average (all ADF functionals)	-0.118		-0.105	
	Average (selected functionals)	-0.109		-0.108	
	Average (all ADF +G09 functionals)	-0.112		-0.102	

(selected functionals are those not in blue)

References

- [1] J.B. Krieger, J. Chen, G.J. Iafrate, and S. Kurth, modified Krieger-Chen-Iafrate-Savin functional, unpublished
- [2] original Krieger-Chen-Iafrate-Savin functional, J.B. Krieger, J. Chen, G.J. Iafrate, and A. Savin In: *Electron Correlations and Materials Properties*, Editors: A. Gonis and N. Kioussis (Plenum, New York, 1999)
- [3] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 2544, *Ibid.* E 82 (1999) 5179
- [4] T. van Voorhis and G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 400
- [5] S.H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200
- [6] J.P. Perdew in: *Electronic Structure of Solids 1991*, Ed. P. Ziesche and H. Eschrig (Akademie, Berlin, 1991) p. 11 and J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson D.J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev.* B46 (1992) 6671, *Ibid.* E 48 (1993) 4978
- [7] A.D. Becke, *Phys. Rev.* A38 (1988) 3098 and C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr, *Phys. Rev.* B37 (1988) 785
- [8] A.D. Becke, *Phys. Rev.* A38 (1988) 3098 and J.P. Perdew, *Phys. Rev.* B33 (1986) 8822
Erratum: J.P. Perdew, *Phys. Rev.* B34 (1986) 7406
- [9] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865, *Ibid.* E 78 (1997) 1396
- [10] B. Hammer, L.B. Hansen, J.K. Norskov, *Phys. Rev.* B59 (1999) 7413
- [11] Y. Zhang and W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 890
- [12] N.C. Handy, and A.J. Cohen *Mol.Phys.*99 (2001) 403 and C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr, *Phys. Rev.* B37 (1988) 785
- [13] M. Filatov and W. Thiel, *Mol. Phys.* 91 (1997) 847
- [14] E.I. Proynov, S. Sirois, and D.R. Salahub, *Int. J. Quant. Chem.* 64 (1997) 427
- [15] F.A. Hamprecht, A.J. Cohen, D.J. Tozer, and N.C. Handy, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 6264
- [16-17] A.D. Boese, N.L. Doltsinis, N.C. Handy, and M. Sprik, *J. Chem. Phys.* 112 (2000), 1670
- [18] A.D. Boese and N.C. Handy, *J. Chem. Phys.* 114, (2001) 5497
- [19] E.I. Proynov, H. Chermette, and D.R. Salahub, *J. Chem. Phys.* 113, (2000) 10013
- [20] A.D. Becke, *Phys. Rev.* A38 (1988) 3098 and T. Tsuneda, T. Suzumura, and K. Hirao, *J.Chem. Phys.* 110 (1999) 10664
- [21] PKZB exchange, KCIS correlation as in S. Kurth, J.P. Perdew, and P. Blaha, *Int. J. Quant. Chem.* 75 (1999) 88

- [24] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 4020
- [25-26] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 4020
- [27] A.D. Becke and M.R. Roussel, *Phys. Rev. A* 39 (1989) 3761, A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 1053, A.D. Becke, *Int. J. Quant. Chem. (Symp.)* 28 (1994) 625
- [28] N.C. Handy, and A.J. Cohen *Mol.Phys.*99 (2001) 403 and E.I. Proynov, S. Sirois, and D.R. Salahub, *Int. J. Quant. Chem.* 64 (1997) 427
- [29] J. Tao, J.P. Perdew, V.N. Staroverov and G.E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 146401
V.N. Staroverov, G.E. Scuseria, J. Tao and J.P. Perdew, *J. Chem. Phys.* 119(23) (2003) 12129-12137
- [30] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 5933
- [31] M. Swart, A.W. Ehlers, K. Lammertsma, *Mol. Phys.* 102 (2004) 2467 see also: N.C. Handy, and A.J. Cohen *Mol.Phys.*99 (2001) 403, J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865, 78 (1997) 1396
- [32] N.C. Handy, and A.J. Cohen *Mol.Phys.*99 (2001) 403 and J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8822, Erratum: J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 7406
- [33] J. Toulouse and C. Adamo, *Chem. Phys. Lett.* 362 (2002) 72
- [34] C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 664
- [35] A.D. Boese and N.C. Handy, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 9559
- [36] X. Xu and W.A. Goddard III, *PNAS* 101 (2004) 2673
- [37-38] T.W. Keal and D.J. Tozer, *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 3015
- [39] Y. Zhao and D.G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 194101
- [40-44] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* 27 (2006) 1787
- [45] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, L.A. Constantin, and J. Sun, *Phys. Rev. Lett.* 103, 026403 (2009)
- [46] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, *Phys.Rev.Lett.* 100, 136406 (2008)
- [47] A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, and G.E. Scuseria, *J. Chem. Theory Comput.* 5, 763 (2009)
- [48] M. Swart, M. Sola and F.M. Bickelhaupt, *J. Chem. Phys.* 2009, 131, 094103, See also: *J. Comp. Meth. Sci. Engin.* 2009, 9, 69, Contains portions of : Disp.CORRECTION: S. Grimme, *J. Comput. Chem.* 27 (2006) 1787, KT1: T.W. Keal and D.J. Tozer, *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 3015
- [49] Zhao, Y.; Truhlar, D. G., *J. Chem. Phys.* 128, 184109 (2008)
- [50] R. Peverati, Zhao, Y.; Truhlar, D. G., *J. Phys. Chem. Lett.* 2, 1991 (2011)
- [51] J. Tao, J.P. Perdew, V.N. Staroverov and G.E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 146401; V.N. Staroverov, G.E. Scuseria, J. Tao and J.P. Perdew, *J. Chem. Phys.* 119(23) (2003) 12129-

12137, Exact exchange based on: M.A. Watson et al., J. Chem. Phys. 119(13) (2003) 6475-6481

[52] P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski and M.J. Frisch, J. Phys. Chem. 98 (1994) 11623-11627, Exact exchange based on: M.A. Watson et al., J. Chem. Phys. 119(13) (2003) 6475-6481, VWN1/VWN5 see: R.H. Hertwig, W. Koch, Chem. Phys. Lett. 268 (1997) 345-351

[53] A.J. Cohen and N.C. Handy, Mol. Phys., 99(7) (2001) 607-615, Exact exchange based on: M.A. Watson et al., J. Chem. Phys. 119(13) (2003) 6475-6481

[54] J.K. Kang and C.B. Musgrave, J. Chem. Phys. 115(24) (2001) 11040-11051, Exact exchange based on: M.A. Watson et al., J. Chem. Phys. 119(13) (2003) 6475-6481

[55] J.P. Perdew, M. Ernzerhof and K. Burke, J.Chem.Phys. 105 (1996) 9982, M. Ernzerhof and G. Scuseria, J. Chem. Phys. 110 (1999) 5029, C. Adamo and V. Barone, J. Chem. Phys. 110 (1999) 6158. Exact exchange based on: M.A. Watson et al., J. Chem. Phys. 119(13) (2003) 6475-6481

[56] M. Reiher, O. Salomon and B.A. Hess, Theor. Chem. Acc., 107 (2001) 48., Exact exchange based on: M.A. Watson et al., J. Chem. Phys. 119(13) (2003) 6475-6481

[57-58] 50% exact exchange and 50% LDA exchange, plus LYP correlation, Exact exchange based on: M.A. Watson et al., J. Chem. Phys. 119(13) (2003) 6475-6481., C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr, Phys. Rev. B37 (1988) 785

[59] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 107(20) (1997) 8554, Exact exchange based on: M.A. Watson et al., J. Chem. Phys. 119(13) (2003) 6475-6481

[60] F.A. Hamprecht, A.J. Cohen, D.J. Tozer and N.C. Handy, J. Chem. Phys. 109(15) (1998) 6264, Exact exchange based on: M.A. Watson et al., J. Chem. Phys. 119(13) (2003) 6475-6481

[61] P.J. Wilson, T.J. Bradley and D.J. Tozer, J. Chem. Phys. 115(20) (2001) 9233 Exact exchange based on: M.A. Watson et al., J. Chem. Phys. 119(13) (2003) 6475-6481

[62-63] J. Toulouse and C. Adamo, Chem. Phys. Lett. 362 (2002) 72., Exact exchange based on: M.A. Watson et al., J. Chem. Phys. 119(13) (2003) 6475-6481

[64-65] C. Adamo and V. Barone, Chem. Phys. Lett. 274 (1997) 242, Exact exchange based on: M.A. Watson et al., J. Chem. Phys. 119(13) (2003) 6475-6481, VWN1/VWN5 see: R.H. Hertwig, W. Koch, Chem. Phys. Lett. 268 (1997) 345-351

[66] C. Adamo and V. Barone, J. Chem. Phys. 108 (1998) 664, Exact exchange based on: M.A. Watson et al, J. Chem. Phys. 119(13) (2003) 6475-6481

[67] B.J. Lynch, P.L. Fast, M. Harris and D.G. Truhlar, J. Phys. Chem. A, 104 (2000) 4811, Exact exchange based on: M.A. Watson et al., J. Chem. Phys. 119(13) (2003) 6475-6481

[68] A.D. Boese and N.C. Handy, J. Chem. Phys. 116 (2002) 9559, Exact exchange based on: M.A. Watson et al., J. Chem. Phys. 119(13) (2003) 6475-6481

[69] X. Xu and W.A. Goddard III PNAS 101 (2004) 2673

[70] OPBE mixed with 25% exact exchange, M. Swart, A.W. Ehlers, K. Lammertsma, Mol. Phys. 102 (2004) 2467, see also: N.C. Handy, and A.J. Cohen Mol.Phys.99 (2001) 403, J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865, 78 (1997) 139

- [71] Y. Zhao, N. E. Schultz and D.G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 161103
- [72] Y. Zhao, N. E. Schultz and D.G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* 2 (2006) 364
- [73-74] Y. Zhao and D.G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* 120 (2008) 215.;
<http://dx.doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>
- [75] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* 27 (2006) 1787

Conclusion générale

Au début de ce travail, le caractère acide de Lewis dans une série de complexes Zn-sal(ph)en est reconsidéré. Pour ce faire, les outils de la théorie de la fonctionnelle de la densité ont été employés afin d'étudier les caractéristiques stériques et électroniques responsables de ce caractère acide de Lewis (dans ces complexes) en relation avec la nature de l'espaceur diamine. Par ailleurs est abordée la manière dont ces caractéristiques sont impliquées dans leurs préférences de coordination, la compréhension de leur réactivité telles que le processus d'auto-assemblage (agrégation / désagrégation), et leurs propriétés de détection et catalytiques. Dans une première approche, un modèle théorique très simple à savoir $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ a été utilisé afin de mettre en évidence le comportement du caractère acide de Lewis du centre métallique Zn dans les géométries tétraédrique et plan carré, considérées comme étant les deux environnements de coordination possibles dans les complexes Zn-Sal (ph)en et dépendant de la nature du pont diamine. Les propriétés de ce cluster $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ ont été étudiées et quelques règles générales ont été extraites.

En résumé, l'application du descripteur dual sur ce prototype modèle dans ces deux géométries différentes permet une bonne description des régions d'électrophilie centrées sur le Zn(II) et rappelant l'orbitale 4s (LUMO) de ce métal étant donné que le système choisi, fait partie des systèmes à champ de ligand inversé. De plus, conformément aux données expérimentales et dans le but d'avoir une réponse préliminaire à la question de l'influence de l'espaceur diamine sur la réactivité du cation métallique Zn lorsqu'il est contraint dans une géométrie plan carré dans les complexes Zn sal(ph)en, ce même descripteur a été appliqué au prototype modèle dans sa géométrie D_{4h} . Nous avons pu noter une observation intéressante, à savoir une déviation de la planéité tout en restant dans une géométrie plan carrée, augmenterait sensiblement la réactivité du prototype modèle $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$. En particulier, une diminution de la dureté chimique a été observée tout au long de l'élévation de l'atome de zinc au-dessus du plan des quatre azotes. En effet, cette déviation est aussi associée à une contribution progressive de l'orbitale p_z dans l'orbitale moléculaire LUMO, pouvant expliquer ainsi la demande d'une coordination axiale de l'atome de zinc dans le cas des complexes Zn-sal(ph)en. De manière plus attrayante, nous avons donc pu quantifier cette modulation d'électrophilie par le biais d'une partition du descripteur dual par domaines, montrant que l'électrophilie dans un tel cas augmente considérablement.

Le succès de cette première étude nous a ensuite amené à étendre notre étude sur d'autres complexes de Zn(II) à base de ligand sal(ph)en contenant différents espaceurs diamines allant de flexible à semi-rigide puis complètement rigides et, repérés par leur mode d'auto-assemblage, dans lesquels le zinc peut aussi bien adopter une coordination tétraédrique ou une

penta-coordination. Toutefois, le descripteur dual habituel présente des lacunes significatives pour récupérer la partie électrophile sur le cation métallique des complexes sal(ph)en. L'inclusion des densités des états électroniques excités par le descripteur dual dit « state specific dual descriptor » qui a pour effet principal d'impliquer l'orbitale atomique 4s du centre métallique de Zn permettant ainsi de récupérer avec succès la réactivité appropriée des complexes choisis.

Ceci nous a permis d'établir une échelle d'électrophilicité fiable pour cette famille de complexes de Zn (II), montrant que ceux avec des diamines conjuguées ont un caractère acide de Lewis plus fort que leur analogue contenant des espaceurs non conjugués. De ce fait, la géométrie rigide autour du centre métallique de zinc, dicte alors la réactivité de ces complexes en terme de capacité de coordination axiale, alors qu'une géométrie plus ou moins flexible donne généralement une coordination tétraédrique remplissant la sphère de coordination des centres métalliques.

Dans un second temps, afin d'explorer davantage l'effet de l'espaceur diamine sur la géométrie de coordination et les propriétés d'agrégation des complexes zinc (II) à base de Schiff, nous nous sommes intéressés en premier lieu à la synthèse et la caractérisation d'un nouveau complexe de base de Schiff tétra-azoté N4 dérivant du *trans*-1,2-diaminocyclohexane. En effet, ces ligands de base de Schiff de type N4, ont été développés depuis quelques temps dans notre laboratoire (IRCELYON, par Lorraine Christ *et al.* 2003), et certains de leurs complexes d'éléments de transition ont été évalués en tant que catalyseurs, à savoir le complexe de Cr(III) qui s'est révélé être un bon catalyseur pour l'obtention sélective des carbonates cycliques à partir de cyclo-addition de CO₂ sur les époxydes. Le choix d'un tel ligand de type N4, se base essentiellement sur leur similitude à la fois aux ligands salen (structure semi-ouverte) et l'obtention d'une sphère de coordination similaire à celle rencontrée dans les porphyrines (2 fonction imines N2 et deux fonctions amines NH₂). Bien qu'il se soit révélé très simple d'isoler les ligands de type N4 ainsi que la synthèse du complexe de zinc correspondant avec un bon rendement, grâce à la haute réactivité du Zn(Et)₂ avec les bases de Schiff, l'obtention des cristaux du complexe a été par contre une tâche particulièrement laborieuse. Le complexe à base de Schiff Zn-N₂(NH)₂ est quasiment insoluble dans les solvants organiques à température ambiante et certaines difficultés ont été rencontrées pour sa recristallisation. Suite à un chauffage dans du dichlorométhane, le complexe peut être dissout et des produits d'hydrolyse à savoir le ligand de départ et du monoxyde de zinc ont été observés. Ces résultats prouvent que la démétallation du complexe de zinc se produit en solution en présence de traces

d'eau, ce qui est en accord avec le comportement d'autres espèces Zn-sal(ph)en dans les mêmes conditions. Suite à plusieurs essais en appliquant des conditions anhydres (flux de N₂), nous avons pu obtenir des monocristaux permettant une étude par diffraction des rayons X du complexe Zn-N₂(NH)₂. L'analyse a montré qu'il s'agit d'une espèce dimérique avec un auto-assemblage inopiné d'une structure hélicate-double brin révélant une hélicité gauche M- (*R, R*) dans l'unité asymétrique.

La structure dimérique est quasi inattendue du fait que les deux centres de Zn ne présentent pas un environnement d'une pentacoordination habituel, mais plutôt une géométrie pseudo-tétraédrique permise par la grande amplitude de torsion du cyclohexyle dans sa conformation chaise de la diamine dans le ligand base de Schiff N4. Comme mentionné ci-dessus, ce dimère est thermodynamiquement instable en présence de traces d'eau et subit rapidement une démétallation. Ceci nous a alors poussé à étudier la réactivité de ce complexe vis-à-vis de l'eau moyennant des méthodes expérimentales et théoriques. Le processus de démétallation qui a été en premier lieu suivi par une combinaison de techniques RMN 1H et 2D-DOSY, a révélé d'une part le maintien de la structure hélicoïdale en solution, et d'autre part, une démétallation rapide via des espèces monomériques donnant le ligand de départ et des nanoparticules du monoxyde de zinc. Nous avons décidé de modéliser la réaction d'hydrolyse à partir de la forme monomère du complexe de zinc (en solution, le monomère est plus stable que le dimère correspondant par une quantité de 13 kcal/mol de dimère) au niveau DFT afin de mettre en évidence une voie mécanistique possible. De plus, le mécanisme proposé fournit des preuves convaincantes de la démétallation facile du complexe monomérique de Zn conduisant à la formation des réactifs initiaux puisque l'énergie d'activation E_a estimée pour l'étape déterminante s'est révélée être seulement d'environ 13,2 kcal/mol, confirmant le fait que ce processus peut bien être envisageable dans la pratique. Un tel mécanisme, proposé dans ce travail pour la première fois, permet de corroborer et de mieux comprendre le processus de démétallation antérieur des complexes de Zn (II) à base de ligand salen de type N₂O₂.

Enfin, l'avantage de l'hélicité de ces complexes Zn₂L₂ (L : Ligand) peuvent être d'une importance capitale pour la conception de structures enchevêtrées telles que les knotanes, et aussi dans le domaine de l'optique non linéaire. En outre, malgré la faible stabilité du complexe de zinc étudié, ce dernier pourrait avoir des propriétés de fluorescence très importantes à l'état solide en raison de sa similitude structurale avec des complexes salen de zinc adoptant la forme d'hélice dinucléaire, et qui représentent des matériaux électro/photoluminescents¹.

Dans un troisième temps, le mécanisme de formation catalytique des carbonates cycliques à partir du CO₂ et d'époxydes, basé sur un système catalytique binaire Zn-N4 base de Schiff / NBu₄X (X=I), a été étudié et élucidé au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord, nous avons centré nos efforts pour comprendre chaque étape du mécanisme de cette réaction en caractérisant et calculant les enthalpies libres relatives pour tous les intermédiaires et les états de transition intervenants dans ce processus catalytique. Toutefois, ce niveau de théorie (fonctionnelle BP86) présente des lacunes significatives conduisant à un chemin réactionnel irréaliste particulièrement en phase gazeuse. Ceci a été attribué par la sous-estimation de l'énergie d'anion I⁻ dans les calculs DFT. L'effet de la self-interaction (SIE) qui est à l'origine de cette erreur est renforcé par le fait que la délocalisation électronique qui est souvent surestimée dans les calculs DFT, ne peut pas se produire au sein d'un seul atome. Dans ce travail, il a été démontré que la SIE peut être supérieure à 12 kcal mol⁻¹, ce qui mène à un chemin de réaction irréaliste. Cette erreur a été quantifiée en effectuant un calcul de « Linear transit », d'un état de transition vers des fragments séparés. Ceci a permis d'obtenir un moyen efficace pour corriger cette erreur avec les fonctionnelles GGA avec une précision de l'ordre de 2-3 kcal/mol. En conséquence, les énergies décalées fournissent des chemins réactionnels réalistes dans lesquels la SIE, inhérente aux calculs DFT, se situent dans ce cas dans la même gamme pour un anion localisé et ses complexes correspondants à chaque étape du chemin réactionnel. De manière inattendue, aucune amélioration significative n'est obtenue avec les « Long-range-corrected density functionals ».

Références

- 1 S. Mizukami, H. Houjou, K. Sugaya, E. Koyama, H. Tokuhisa, T. Sasaki and M. Kanesato, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 50–56.

Résumé

Ce travail a essentiellement porté sur la description et la rationalisation de certaines propriétés des complexes de zinc contenant des ligands base de Schiff par le biais d'approches mixtes théorique et expérimentale. Dans la première partie, le caractère acide de Lewis, principal facteur de la réactivité/coordination des complexes Zn-sal(ph)en a été étudié au moyen des descripteurs de la DFT-conceptuelle. Une analyse préliminaire a été réalisée sur un prototype modèle à savoir $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, et les résultats ont été généralisés aux complexes de Zn-sal(ph)en comportant différents types d'espacesurs diamine (flexible, semi-rigide, et rigide) afin de rationaliser l'acidité de Lewis de ces complexes avec la nature du pont diamine. L'inclusion des densités des états excités par le biais du descripteur dual dit « state specific dual descriptor » a permis de décrire avec succès la réactivité appropriée des complexes choisis. La deuxième partie de ce travail, concerne la synthèse et la caractérisation d'un nouveau complexe dinucléaire de Zn(II) à ligand base de Schiff tétra-azoté N4. Ce complexe s'auto-assemble en hélice à double brin avec un environnement tétraédrique rarement observé pour l'ion Zn^{2+} avec ce type de ligand. Ce dernier, s'est avéré être thermodynamiquement instable en présence de traces d'eau, subissant ainsi une démétallation rapide. De ce fait, sa réactivité vis-à-vis de l'eau a été étudiée par des mesures spectroscopiques et des calculs DFT. Puis, le mécanisme réactionnel de démétallation a été élucidé pour la première fois et pourrait facilement être généralisé à l'hydrolyse des complexes Zn-sal(ph)en apparentés. Enfin, la troisième partie de ce travail, est consacré à l'effet dit de « self-interaction » survenue dans la modélisation de la réaction de cyclo-addition du CO_2 sur les époxydes, catalysée par un complexe Zn-N4 base de Schiff en présence de NBu_4X ($\text{X}=\text{I}$). Cette erreur menant à des profils énergétiques irréalistes au niveau DFT, a été identifiée et une nouvelle approche théorique a été proposée et développée afin d'éliminer cette erreur.

Mots-clés

DFT, DFT-conceptuelle, Chimie de coordination, sal(ph)en, acide de Lewis, erreur « self-interaction »

Abstract

In this work, we focus our interest on the description and rationalization of some properties of zinc complexes of Schiff bases schemes through theoretical and experimental approaches. In the first part of this work, the Lewis acidic behavior, the main factor of the reactivity/coordination of Zn-sal(ph)en complexes, is studied using conceptual density functional theory descriptors. This Lewis acidic character is addressed in a first stage to a prototype complex, namely $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ and the results have been generalized to Zn-sal(ph)en complexes with different diamine bridges through flexible to semi-rigid then to rigid ranges, in order to characterize and rationalize this Lewis acid effect in relation with the nature of the diamine bridge. The inclusion of the electronic excited state densities by the so-called state specific dual descriptor allows us to recover successfully the appropriate reactivity of these chosen complexes. The second part deals with the syntheses and characterization of a novel Zn-N4-Schiff base $\text{L} = ((\pm) \text{-trans-N, N'-Bis(2-aminobenzylidene)-1,2-diaminocyclohexane})$ showing an unexpected self-assembled double-stranded helicate structure, in which zinc atoms are in distorted tetrahedral environments, revealing an M- (*R, R*) left-handed helicity in its asymmetric unit. This dimer is thermodynamically unstable in presence of water traces and undergoes a rapid demetallation process that is studied by both experimental and theoretical approaches. The reaction is monitored through DOSY NMR analysis, and the theoretical mechanism of the demetallation process is elucidated for the first time using DFT method and which should be easily generalized to the demetallation of N_2O_2 sal(ph)en Zn complexes. In the last part of this work, we consider the effect of the « self-interaction » occurring when modeling the cycloaddition of CO_2 to epoxide reactions catalyzed via the binary system Zn-N4 Schiff base / NBu_4X ($\text{X}=\text{I}$). This error leading to unrealistic energy profiles at the DFT level has been identified and a new theoretical approach is proposed and developed to correct this error.

Keywords

DFT, conceptual DFT, Coordination chemistry, self-interaction error, sal(ph)en, Lewis acidic character