



Etude théorique de l'aspect microscopique de la capture et du stockage de CO₂ par les zéolites : étude des clusters de Zn-Imidazole et triazole avec CO₂

Rida Boulmene

► To cite this version:

Rida Boulmene. Etude théorique de l'aspect microscopique de la capture et du stockage de CO₂ par les zéolites : étude des clusters de Zn-Imidazole et triazole avec CO₂. Chimie théorique et/ou physique. Université Paris-Est, 2016. Français. NNT : 2016PESC1093 . tel-01563240

HAL Id: tel-01563240

<https://theses.hal.science/tel-01563240>

Submitted on 17 Jul 2017

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.

Université Paris-Est Marne la vallée

(Ecole doctorale: Sciences, Ingénierie et Environnement)

&

Université Mohammed V Rabat

(Centre d'études doctorales: Sciences et Technologies)

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

BOULMENE Rida

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie Théorique

***Etude théorique de l'aspect microscopique de la capture et du stockage de CO₂
par les zéolites: étude des sous-entités Zn-Imidazole et triazole avec CO₂***

Soutenue le 14 Décembre 2016, devant le jury composé de :

Président (e):

Mme DANIEL Chantal Directeur de recherche, Institut de Chimie université de Strasbourg 1

Examineurs :

M. HALET Jeans-Francois	Directeur de recherche, Institut de Chimie université de Renne 1
M. EZ-ZAHRAOUY Hamid	PES Université Mohammed V, Faculté de Science de Rabat
M. TALEB Mustapha	PES Université Mohammed Ben Abdellah, Faculté de Science de Fès
M. HOCHLAF Majdi	PES Université Paris-Est Marne La Vallée
Mme. KOMIHA Najia	PES Université Mohammed V, Faculté de Science de Rabat
M. FILALI- BABA Mohammed	PES Université Mohammed Ben Abdellah, Faculté de Science de Fès

Invité(e)

Mme. CHAMBAUD Gilberte PES émérite Université Paris-Est Marne La Vallée

Dédicace

A mes chers parents,

*J'aimerais bien exprimer mon immense amour et ma profonde gratitude que
je vous témoigne pour tous les efforts et les sacrifices que vous n'avez jamais cessé de
consentir pour moi ;*

*A ma femme, mes frères et sœur, c'est à travers vos encouragements
que j'ai opté pour cette thèse.*

J'espère avoir répondu aux espoirs que vous avez fondés en moi.

*A mes ami(e)s et à mes collègues qui n'ont pas manqué de m'encourager,
qu'ils trouvent ici le témoignage de ma profonde gratitude.*

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein des deux laboratoires de recherche, Laboratoire de Chimie théorique et Modélisation de l'Université Mohammed V de Rabat (LS3ME) sous la direction de Madame KOMIHA Najia avec le co-encadrement de Monsieur TALEB Mustapha de la Faculté de Science de Fès et le Laboratoire Modélisation et Simulation Multi Echelle, (MSME) de l'Université Paris-Est, Marne La Vallée, sous la direction de Monsieur Majdi Hochlaf.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Madame KOMIHA Najia, Professeur à l'Université Mohammed V, Faculté de Science de Rabat, qui a dirigé cette thèse avec dynamisme et compétence.

Ce travail n'aurait pas pu être réalisé sans la collaboration enthousiaste de mon encadrant Monsieur HOCHLAF Majdi, Professeur à l'Université Paris-Est Marne La Vallée. Qu'il soit remercié pour la formation qu'il m'a donnée.

Je tiens aussi à remercier mon co-encadrant Monsieur TALEB Mustapha, Professeur à l'Université Mohammed Ben Abdellah, Faculté de Science de Fès, pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail.

J'exprime tous mes remerciements à Madame CHANTAL Daniel, Directeur de recherche, Institut de Chimie Université de Strasbourg 1, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Madame CHAMBAUD Gilberte, Professeur émérite à l'Université Paris-Est Marne La Vallée à bien voulu juger ce travail et effectuer le déplacement pour participer à ce jury. Je lui adresse mes sincères et respectueux remerciements.

Que Monsieur HALET Jeans-Francois, Directeur de recherche, Institut de Chimie Université de Renne 1, soit ici remercié d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie également Monsieur EZ-ZAHRAOUY Hamid, Professeur à l'Université Mohammed V, Faculté de Science de Rabat, pour sa participation au jury.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur FILALI- BABA Mohammed, Professeur à l'Université Mohammed Ben Abdellah, Faculté de Science de Fès, pour sa participation au jury.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude au Post-doc M. Prakash Muthuramalingam, pour m'avoir aidé dans ce travail. Je lui adresse ma plus vive reconnaissance pour ses conseils très avisés, ses critiques pertinentes, pour la qualité et la rigueur de son co-encadrement scientifique. Sa disponibilité, son soutien et ses encouragements m'ont permis de mener ce travail au mieux.

Je tiens à remercier chaleureusement M. M. Lferde, M. D. Duhamel, Mme C. Blanchemanche, M. B. Pincanon, M. G. Sauvenay et mes collègues de chimie théorique (A. Belli, S. Dalbouha, O. Sghaier, P. Kutudila, T. Trabelsi, S. Mohammed, T. Khairat, S. Izzaouihda, D. Khiri, Y. Ajili, R. Berraud, T. Ayari, A. M. Gannouni, S. Sabor, T. Ayari, E. Bernard, K. Boussouf) pour leur bonne humeur et tous les bons moments passés en leur compagnie.

Enfin, mes remerciements à mon ami I. Benhaddou et à tous les membres de l'équipe LS3ME (Mme O. K. Kabbaj, Mme K. Marakchi, Mme A. M. Hassna) et l'équipe de MSME (M. R. Linguerri, Mme I. Navizet, M. M. Lewerenz, Mme C. Leonard) de m'avoir accueilli pendant ces trois années et pour toutes les discussions et les remarques pertinentes.

Résumé

Plusieurs études expérimentales et théoriques ont montré la capacité des structures de type zéolites (zeolitic "imidazolate, triazole" frameworks ou ZIFs) à capturer le CO₂. Dans cette étude, nous nous intéresserons à l'interaction de CO₂ avec une sous entité des ZIFs i.g. les complexes entre l'imidazole et le zinc (Im-Zn^{+q}; q = 0, 1, 2) ou le triazole sans Zinc. Divers sites d'adsorption ont été examinés.

Les calculs électroniques ont été effectués par les programmes GAUSSIAN et MOLPRO. Les optimisations de géométrie sur les petites structures (avec ou sans CO₂) ont été réalisées avec les méthodes ab initio MP2, CCSD(T)-F12 et les bases atomiques aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ. Pour comparer les résultats, et assurer la continuité de notre travail, ces structures ont été aussi étudiées à l'aide de la DFT, en utilisant les fonctionnelles PBE, PBE0, M11 et M05-2X avec la base 6-311++G(d, p). La correction de dispersion empirique de Grimme (DFT-D3) est également incluse.

Nos résultats montrent que leurs structures stables sont formées à la fois par des liaisons covalentes fortes (liaisons chimiques des ligands organiques) et des liaisons de nature plus faibles (liaisons van der Waals, liaison hydrogène). Les deux types sont en compétition. Ceci nous a permis de mieux comprendre les observations expérimentales.

Mots-clés : Zéolite, Imidazole, Triazole, CO₂, MOFs, Van der Waals, Adsorption.

abstract

Several experimental and theoretical studies have shown the ability of zeolitic-imidazole frameworks (ZIFs) materials to capture the CO₂ gas. In this study, we have focused on the interaction of CO₂ with one of the sub-unit of ZIFs ie the complex between the imidazole and zinc (Im-Zn^{+q}, q = 0 ,1, 2) or triazole without zinc. Various adsorption sites are examined for these complexes.

The calculations were performed using ab initio methods MP2; CCSD(T)-F12 and density functional theory with PBE PBE0, M1 and M05-2X functionals with different basis set (aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ and 6-311++G(d, p), tightly integrated in GAUSSIAN and MOLPRO packages. The Grimme corrections for dispersion forces description (DFT-D3) are also included.

Our results shows that the stability of our complex structures is achieved by the presence of strong covalent bonds (chemical bonds of organic ligands) and also by Van der Waals and hydrogen weak bonds. Both types of bonding are in competition. This allowed us to better understand the experimental observations.

Keywords : Zéolite, Imidazole, Triazole, CO₂, MOFs, Van der Waals, Adsorption.

Liste des figures :

Chapitre I:

Figure 1: Géométries optimisées de la molécule d'imidazole en interaction avec le CO₂ au niveau de la méthode M05-2X+D3/6-311++G(d,p),

Figure 2 et 3: Structures d'équilibre optimisées de complexes neutres entre CO₂ et Zn⁰Im (CO₂@(Zn⁰Im)) et définition des paramètres présentés dans le Tableau 1, Les chiffres rouges correspondent aux charges atomiques, MI et MII représentent les types de clusters Zn⁰Im modèle I et modèle II,

Figure 4: Structures d'équilibre optimisées complexes CO₂@(Zn⁺Im) et leurs énergies calculées au niveau M05-2X+D3/6-311++G(d,p). Les chiffres rouges correspondent aux charges atomiques,

Figure 5: Structures d'équilibre optimisées des complexes CO₂@(Zn⁺⁺Im) et leurs énergies calculées au niveau M05-2X+D3/6-311++G(d,p). Les chiffres rouges correspondent aux charges atomiques,

Figure 6: Voies des transferts de charges favorables et défavorables (TC) de CO₂ interagissant par π -stacking ou interactions de type σ (N-H...O), Nous donnons également la numérotation des atomes utilisés dans le Tableau 3 (Annexe I),

Figure 7: Les deux types de sites protéiques à Zinc,

Figure 8: Charge NBO de Zn avant et après l'adsorption du CO₂ dans les complexes (a) CO₂@(Zn⁰Im)_c MI, CO₂@(Zn⁺Im)_a et CO₂@(Zn⁺⁺Im)_a et (b) en CO₂@(Zn⁰Im)_b MI, CO₂@(Zn⁺Im)_c et de CO₂@(Zn⁺⁺Im)_b pour les modèles de liaison hydrogène NH...O,

Figure 9: Evolution des énergies de liaison au niveau M05-2X+D3/6-311++G(d,p) selon les angles θ pour différentes distances R (en Å) allant de Re-0,30 jusqu'à Re+2, Re est la distance de la structure d'équilibre la plus stable, La partie cachée est la région de la réactivité chimique entre Zn et de CO₂, qui n'est pas pertinentes pour la capture

du CO₂, Nous décrivons également les structures stables données dans les figures 1 à 3.

Chapitre II:

Figure 1: Critères définissant une réaction de *Chimie Clic*.

Figure 2: Structure chimique de 1, 2, 3- et 1, 2, 4-triazoles

Figure 3: Similitudes topologiques et électroniques entre les unités amides et 1, 2, 3-triazole.

Figure 4: Structure et dénomination des tautomères et des isomères triazole et de CO₂. Nous donnons également leurs charges atomiques en rouge et bleu pour H.

Figure 5: Géométrie à l'équilibre des complexes triazole-CO₂ de type (1A-CO₂) et leurs énergies calculées au niveau M05-2X+D3/6-311++G(d,p). Le Tableau 2 (Annexe II) répertorie leurs énergies totales calculées (E, en Hartree) et des paramètres géométriques optimisées en coordonnées cartésiennes au niveau M05-2X+D3/6-311++G(d,p),

Figure 6: Optimisation de géométrie à l'équilibre des complexes triazole-CO₂ de type (2A-CO₂) leurs énergies calculées au niveau M05-2X+D3/6-311++G(d,p),

Figure 7: Géométries à l'équilibre des complexes triazole-CO₂ de type (1B-CO₂) et leurs énergies calculées au niveau M05-2X+D3/6-311++G(d,p),

Figure 8: Géométries à l'équilibre des complexes triazole-CO₂ de type (2B-CO₂) et leurs énergies calculées au niveau M05-2X+D3/6-311++G(d,p) paramètres sont présentés dans le Tableau 2,

Figure 9: Evolution des BEs au niveau M05-2X+D3/6-311++G(d,p) et CCSD(T)F12/aVDZ le long de l'angle de (en Å) = Re-0.30 (—), Re-0,15 (—), Re (—), Re+0,15 (—), Re+0.30 (—), Re+0.50 (—), Re+1 (—) et Re+=2 (—). Re correspond à la distance de la structure la plus stable d'équilibre. Nous décrivons également les structures stables présentées sur les Figure 5, 6, 7, 8. L'énergie de référence correspond aux monomères séparés.

Liste des tableaux :

Chapitre I:

Tableau 1: Géométries optimisées en utilisant les méthodes PBE0, M05-2X, M11 et MP2 avec l'ensemble de bases atomiques 6-311++G(d,p). Les résultats obtenus avec la base aug-cc-pVDZ sont donnés entre parenthèses. Après optimisation, quelques structures se convertissent en ^{a)} CO₂@(Zn⁰Im)_a MII, ^{b)} CO₂@(Zn⁰Im)_b MI, ^{c)} CO₂@(Zn⁰Im)_d MI ^{d)} problèmes de Convergence,

Tableau 2: Energies de liaison calculées (BE, en kcal.mol⁻¹) de CO₂@(Zn^{q+}Im) (q = 0, 1, 2) au niveau DFT/6-311++G(d,p), MP2/6-311++G(d,p), SCS-MP2/aug-cc-pVTZ, MP2/aug-cc-pVTZ et (R)CCSD(T) avec la base aug-cc-pVTZ. Nous avons considéré aussi les effets de la dispersion (+D3). Après optimisation, certaines structures se transforment en ^{a)} CO₂@(Zn⁰Im)_a MII, ^{b)} CO₂@(Zn⁰Im)_b MI, ^{c)} CO₂@(Zn⁰Im)_d MI, ^{d)} Problèmes de convergence,

Tableau 3: Fréquences d'élongation anharmoniques vibrationnelles (ν_{calc} , cm⁻¹), les intensités IR (I, km.mol⁻¹) et les changements induits par complexation (Shift, cm⁻¹) des complexes CO₂@(Zn^{q+}Im) (q = 0, 1, 2). Ces calculs ont été effectués au niveau M05-2X+D3/6-311++G(d,p): $\nu_{\text{ZnN}}/\nu_{\text{ZnN}}$, ν_{NH} , ν_{C2H} , ν_{COss} , ν_{COas} et ν_{COb} correspondent à l'élongation Zn-Im/N-H, l'élongation C-H, l'élongation symétrique de CO₂, l'élongation antisymétrique et de pliage de CO₂.

Chapitre II:

Tableau 1: Résumé de quelques propriétés physico-chimiques des triazoles [140,141].

Tableau 2: Principales distances inter-monomères des complexes triazole-CO₂ calculées en utilisant les méthodes PBE, PBE0, M05-2X, M11, MP2 et CCSD(T)-F12. Les distances sont en Å,

Tableau 3: Calculs des énergies de liaisons (BEs, en kcal/mol) des complexes triazole-CO₂ à DFTs/6-311++G(d,p), MP2/aVTZ, CCSD(T)/aVTZ (un seul point) et aux niveaux CCSD(T)-F12/aVDZ. Pour la DFT, nous présentons les données avec et sans inclusion de dispersion (correction D3),

Tableau 4: Fréquences de vibration anharmonique (ν , cm⁻¹), intensités IR (I, km.mol⁻¹) et changements induits par complexation (Shift, cm⁻¹) de CO₂, TZ et complexes TZ-CO₂. ν_{NH} , ν_{CH} , ν_{COss} , ν_{COas} et ν_{COb} correspondent à l'élongation N-H, l'élongation C-H, l'élongation symétrique de CO₂, l'élongation antisymétrique et de pliage de CO₂, au niveau M05-2X+D3 mis à l'échelle. Nous donnons, Figure 1 et Annexe II, les spectres IR simulés de TZ et des complexes TZ-CO₂, TZ et CO₂, les deuxièmes lignes correspondent aux valeurs expérimentales.

Liste des abréviations

CP :	Counterpoise Correction
LCAO :	Linear combination of Atomic Orbitals
DFT :	Density Fonctional Theory
MBPT:	Many Body Perturbation Theory
LDA :	Local Density theory
GGA :	Generalized Gradient Approximation
PCM :	Polarisation Continuum Method
ACMi :	Adiabatic Connexion Model
SCS-MP2 :	Spin-Component scaling approaches
MOFs :	Metal–Organic Frameworks
ZIFs :	Zeolitic Imidazolate Frameworks
IM :	Imidazole
VdWs :	Van der Waals
TC :	Transfert of Charge
EDA :	Electron Donor- acceptor
SCF :	Self-Consistent Field
NBO :	Natural Bond Orbital
CCS :	Carbon Sapture and Storage
COF:	Covalent organic framework
ILs :	Ionic Liquids
CBS :	Complete Basis Set
TZ :	Triazole
PESs :	Potential Energy Surfaces
BEs :	Bend Energies
BSSE :	Basis set Superposition Error
CuAAC :	Copper-Catalyzed Azide-Alcyne
MAF-66 :	Metal azolate Framework
PESs :	Potential Energy Surfaces
GCMC :	Grand Canonical Monte Carlo
NOTT-122 :	$\text{Bi}_2(\text{C}_{16}\text{H}_6\text{O}_6)_{1.5}$

SOMMAIRE

Introduction générale.....	12
Chapitre I	
<i>Méthodologie.....</i>	<i>15</i>
I. Equation de Schrödinger électronique.....	16
I-1 Hamiltonien moléculaire.....	16
II-2 Approximation de Born-Oppenheimer.....	18
II. Bases d'orbitales atomiques.....	22
II-1 Fonctions atomiques STO et GTO.....	22
II-2 Erreur de superposition de base.....	28
III. Méthode Hartree-Fock.....	29
III-1 Principe de la méthode.....	29
III-2 Energie électronique totale Hartree-Fock et orbitalaire.....	31
III-3 Méthode Hartree-Fock Roothaan.....	33

a. Principe de la méthode.....	33
b. Energie totale Hartree-Fock-Roothaan.....	34
c. Limite Hartree-Fock et énergie de corrélation.....	36
IV. Les méthodes post Hartree-Fock.....	37
V-1 Méthode perturbative : Møller-Plesset d'ordre 2 (MP2).....	39
IV-2 Méthode Clusters-couplés (CC).....	40
IV-3 La méthode des clusters couplés explicitement corrélée (R)CCSD(T)-F12.....	40
V. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	43
V-1 Equation de Kohn-Sham.....	43
A. Approximation locale LDA.....	47
B. Approximation des gradients généralisés GGA.....	48
C. Fonctionnelles meta-GGA.....	51
D. Fonctionnelles hybrides.....	51
E. Meta-fonctionnelles du Minnesota.....	52
F. Force de Dispersion.....	54
V-3 Inclusion des Effets de Solvant PCM.....	56
Bibliographie Chapitre I.....	58
Chapitre II :	
<i>Etude systématique de CO₂ interagissant avec les complexes (Zn^{q+} Imidazole) (q=0, 1, 2.....60</i>	
I. Introduction.....	60
II. Détail de calcul.....	61
III. Résultats et discussion.....	63
a. Géométries d'équilibre et nature de la liaison au sein des complexes CO ₂ @(Zn ^{q+} Im) (q= 0, 1, 2).....	64
b. Energies de liaison.....	67
c. Analyse des transferts de charge.....	80

d. Spectroscopie de vibration.....	82
e. Stabilité en phase aqueuse.....	85
IV- Capture de CO₂ et implications biologiques.....	86
a. Sélectivité de site.....	86
b. Effets d'orientation.....	89
V-Conclusion.....	92
Bibliographie Chapitre II.....	94
Chapitre III:	
<i>Etude de la sélectivité des sites du triazole pour la capture de CO₂ et leurs applications catalytiques.....</i>	<i>97</i>
I. Introduction.....	97
II. Détails de calcul.....	100
III. Résultats.....	101
III.1 Les dérivés triazoliques.....	101
III.2 Etudes théoriques des complexes triazoles-CO ₂	103
a. Structures d'équilibre et énergies de liaison.....	109
b. Spectroscopie de vibration.....	114
c. Surfaces d'énergie Potentielle.....	118
IV. Discussion.....	125
V. Conclusion.....	128
Bibliographie Chapitre III.....	129
Conclusion générale.....	132
Annexes.....	134

Introduction générale

Au cours de ces vingt dernières années, plus de 3000 structures MOFs (*Métallo-Organiques Frameworks*) ont été élaborées. Ces solides ultra-poreux sont constitués de métaux tels que le zinc ou le cobalt reliés entre eux par des molécules organiques pour former des structures 3D comprenant de nombreux pores. Jusqu'à 90% d'une MOF est constitué de vide qui pourrait être rempli de gaz tels que l'hydrogène, le dioxyde de carbone ou être utilisé comme systèmes de vectorisation de médicaments.

L'approche moléculaire autorise une quasi-infinité de combinaisons entre des entités organiques et/ou inorganiques dont les caractéristiques et les propriétés physiques sont ajustables. Ces zéolithes sont actuellement très utilisées à l'échelle industrielle dans des procédés de séparation en phase gaz et pour la catalyse hétérogène. Elles présentent une large variété structurale et chimique, avec plus de 170 topologies connues. En effet, leur nature hybride permet de synthétiser un nombre très important de matériaux de structure et de chimie différentes, en jouant à la fois sur la coordination métal–ligand (modes de coordination, nature du métal, etc.) et sur la fonctionnalisation des ligands. Cette flexibilité permet d'élaborer des matériaux « sur mesure », aux propriétés physico-chimiques ciblées (affinité pour une molécule, activité catalytique,...), et

de proposer l'utilisation de ZIFs (*Zeolitic Imidazolate Frameworks*) dans de nombreux procédés industriels où sont aujourd'hui utilisées les MOFs.

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet Européen: CAPZEO. Ce consortium est composé de 34 collaborateurs universitaires de 5 pays différents (Maroc, France, Espagne, Tunisie, Grande-Bretagne) et a pour objectif de développer des méthodes et des outils permettant l'élaboration de nouveaux matériaux. Le projet est constitué d'une dizaine d'applications différentes allant du stockage et de la séparation de CO_2/CH_4 jusqu'à l'étude de l'interaction entre la structure imidazole – zinc et la surface d'or. L'objet de ce travail, dans le cadre de ce projet, a été de comprendre la nature des interactions à l'intérieur des différents constituant des ZIFs afin d'améliorer le stockage, la séparation sélective et la séquestration des gaz (CO_2). Le point crucial dans ce type de problématique est la description correcte de l'interaction entre les deux entités: molécule/atome – molécule-molécule.... Ces systèmes sont faiblement liés, leurs interactions mutuelles sont de nature Van der Waals, particulièrement lors de l'adsorption de gaz. Nous nous sommes donc intéressés à l'étude de nouveaux complexes composés d'adsorbants (CO_2) et de molécules d'imidazoles-Zn et/ou triazoles sans Zn. Du point de vue méthodologique, nous nous sommes attachés à valider des méthodes de calculs de structures électroniques innovantes permettant une description adéquates des phénomènes.

La première partie de ce travail aura pour objectif de rappeler les méthodes de chimie quantique implémentées dans les programmes GAUSSIAN et MOLPRO. Grâce à un travail de référence, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec une correction de la dispersion ainsi que les méthodes ab-initio explicitement corrélées. En effet, les optimisations de géométrie sur les petites structures ont été réalisées avec les méthodes M05-2X, PBE0, PBE, MP2, CCSD(T)-F12 et M11. Les bases utilisées sont en majorité les bases de type 6-311++G(d,p) et aug-cc-pVXZ (avec X = D ou T) qui sont suffisamment étendues et diffuses pour décrire correctement les interactions de type Van der Waals.

Dans le second chapitre, nous avons étudié l'interaction de CO_2 avec l'imidazole, sous entité des ZIFs (e.g. les complexes imidazole-zinc (Im@Zn^{q+} , $q = 0, 1, 2$)). Nous avons commencé par effectuer une analyse systématique des complexes $\text{CO}_2@(\text{Zn}^{q+}\text{Im})$ afin de déterminer la méthode

la plus efficace pour traiter ce type de système. Divers sites d'adsorption sont examinés. Nos résultats montrent que les structures stables sont formées à la fois par des liaisons covalentes fortes (liaisons chimiques des ligands organiques) et des liaisons de nature plus faibles (liaisons van der Waals, liaison hydrogène). Les deux types d'interactions (π/σ) sont en compétition. Ceci nous a permis de mieux comprendre les observations expérimentales.

Notre travail est conclu par un troisième chapitre où nous avons traité un autre complexe à base de triazole avec les mêmes méthodologies pour déterminer les sites d'interactions entre triazole et CO₂. Nous avons également analysé les surfaces d'énergie potentielle multidimensionnelles d'interactions avec précision. Cette partie a mis en évidence les possibilités offertes par les différents isomères et tautomères dans la capture de CO₂. La variété des propriétés physico-chimiques de ces isomères (fonctionnalité du nombre d'atomes d'azote et d'hydrogène...) offre de nombreuses possibilités d'applications très prometteuses.

Chapitre I:

Méthodologie

Les méthodes modernes de modélisation basées sur la chimie quantique ont montré toute leur efficacité dans la résolution de problèmes de chimie dans divers domaines. C'est dans ce cadre que des grandes entreprises industrielles développant des activités tant pharmacologiques qu'agroalimentaires et environnementales sont aujourd'hui désireuses de les utiliser dans leurs programmes de (*Recherche et Développement*). Un autre intérêt non négligeable de ces méthodes modernes est la possibilité d'effectuer une étude préparatoire, en générale peu coûteuse, d'un phénomène d'intérêt afin de planifier au mieux une analyse expérimentale qui elle sera coûteuse, cela dans le but d'éviter les gaspillages ou les pertes de temps.

La chimie quantique est une branche de la chimie théorique qui applique la mécanique quantique aux systèmes moléculaires pour étudier les propriétés et les processus chimiques qui s'y attachent. Diverses méthodes de chimie quantique ont été développées et implémentées dans les codes informatiques permettant à l'heure actuelle de traiter des systèmes de plus de 1000 atomes avec une bonne précision.

I. Equation de Schrödinger électronique

Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système atomique ou moléculaire est contenue dans la fonction d'onde Ψ , solution de l'équation de Schrödinger [1] :

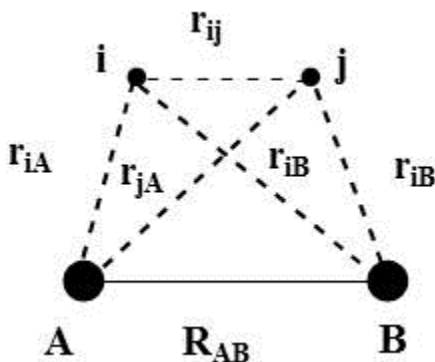
$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

où $\hat{H}$ est l'opérateur Hamiltonien du système et E la valeur propre (énergie du système) associée à la fonction propre Ψ (état du système).

Les propriétés moléculaires qui peuvent être déduites de la connaissance des énergies propres et des fonctions d'onde sont nombreuses. On peut citer par exemple la géométrie moléculaire, les spectres électroniques, vibrationnels et rotationnels, les moments dipolaires et aussi les descripteurs de réactivité, tels que les indices de charges, les charges atomiques, les duretés et molleses...

I-1 Hamiltonien moléculaire

Pour un système moléculaire à N noyaux et n électrons, où les distances qui séparent les différentes particules (*électrons et noyaux*) sont schématisées ci-dessous:



où i et j est l'indice se rapportant aux électrons et A et B celui des noyaux. Une molécule est un système mécanique en mouvement où les différentes particules sont soumises à des interactions de type élastique. Chaque mouvement est décrit par un terme cinétique ($\hat{T}$) et chaque interaction par un terme potentiel ($\hat{V}$). Dans ces conditions, l'Hamiltonien de ce système est la somme des cinq termes énergétiques suivants:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}$$

où $\hat{T}_N$ et $\hat{T}_e$ sont les opérateurs associés aux énergies cinétiques des noyaux et des électrons, $\hat{V}_{Ne}$ le potentiel d'attraction électron-noyaux, $\hat{V}_{ee}$ le potentiel de répulsion électrons-électrons et $\hat{V}_{NN}$ le potentiel de répulsion noyaux-noyaux. Les expressions explicites de ces opérateurs, écrites dans le système des unités atomiques ($e = \hbar = m_e = 4\pi\epsilon_0 = 1$ u a), sont:

$$\hat{H} = - \sum_A^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_i^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i < j}^n \sum_j^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A < B}^N \sum_B^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

L'équation de Schrödinger associée est :

$$(\hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN})\Psi(r, R) = E\Psi(r, R)$$

où (r) et (R) indique les coordonnées des $3n$ électrons et des $3N$ noyaux respectivement :

$$(r) \equiv (x_1 y_1 z_1, \dots, x_n y_n z_n)$$

$$(R) \equiv (X_1 Y_1 Z_1, \dots, X_N Y_N Z_N)$$

Ainsi la fonction d'onde moléculaire $\Psi(r, R)$ est une fonction de $3n+3N$ coordonnées d'espace. Les $3N$ coordonnées qui servent à repérer les mouvements instantanés des noyaux ($R_1, R_2, \dots, R_N$) servent aussi à gérer les trois types de mouvements nucléaires:

- mouvement de translation de la molécule en bloc
- mouvement de rotation de la molécule en bloc
- mouvement de vibration des atomes autour de leur position d'équilibre

Les mouvements de translation et de rotation sont qualifiés de mouvements externes, alors que le mouvement de vibration est qualifié d'interne. Le nombre de modes de vibration correspond au nombre de degrés de liberté internes en ôtant les translations et les rotations :

- $3N-6$: cas de molécules non linéaires où l'on a ôté 3 translations et 3 rotations;
- $3N-5$: cas de molécules linéaires où l'on a ôté 3 translations et 2 rotations

L'intégration de l'équation de Schrödinger moléculaire de façon rigoureuse est impossible à cause non seulement de l'inséparabilité des variables inter-électroniques (r_{ij}) ou internucléaires (R_{AB}) mais également entre les deux types de variables. Dans ce cas, la résolution de telles équations doit faire appel à des approximations comme l'approximation de Born-Oppenheimer. Elle est l'approximation de base pour toute étude des systèmes moléculaires.

II-2 Approximation de Born-Oppenheimer

Pour permettre à l'équation de Schrödinger d'être intégrable, Born et Oppenheimer [2] ont proposé une approximation qui consiste en une séparation du mouvement des noyaux de celui des électrons. Elle est fondée sur deux hypothèses:

- La masse des noyaux M_A est beaucoup plus grande que celle des électrons m_e ($M_p = 1836 m_e$ pour le plus léger des noyaux l'hydrogène),
- Les amplitudes des mouvements nucléaires sont beaucoup plus faibles que celles des mouvements électroniques.

Ainsi, l'idée essentielle de l'approximation de Born-Oppenheimer revient à considérer comme fixes les noyaux pour l'étude des mouvements des électrons, c'est-à-dire que $\hat{T}_N$ est négligeable devant $\hat{T}_e$:

$$M_A \gg m_e \quad \hat{T}_N \ll \hat{T}_e$$

Autrement dit :

$$\hat{H}_N = \hat{T}_N + \hat{V}_{ee}$$

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}$$

Cette séparation des mouvements nucléaires et électroniques revient à écrire l'Hamiltonien moléculaire comme somme des deux Hamiltoniens et la fonction d'ondes moléculaire comme produit de deux fonctions d'onde :

$$\hat{H} = \hat{H}_N + \hat{H}_e$$

$$\Psi = \Psi_N \Psi_e$$

Par la suite, l'équation de Schrödinger moléculaire $\hat{H} \Psi = E \Psi$ peut donc se séparer en deux équations indépendantes, l'une relative aux noyaux et l'autre relative aux électrons :

$$\hat{H}_N \Psi_N(R) = E_N \Psi_N(R) \quad R \text{ variable}$$

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

Ainsi, dans l'approximation de Born-Oppenheimer, la fonction d'onde électronique $\Psi_e(r, R)$ est calculée en supposant que les noyaux sont immobiles, c'est-à-dire que la géométrie de la molécule est figée (R constitue un ensemble de paramètres et non de variable). Il en résulte que le terme de répulsion nucléaire impliqué dans l'équation électronique est constant :

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{A < B}^N \sum_{B}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} = Cte$$

L'énergie totale moléculaire E est une somme des énergies nucléaires et électroniques.

$$E = E_N + U_e$$

Etant donné que le terme de répulsion nucléaire V_{NN} est constant (géométrie moléculaire figée), on peut écrire cette équation sans ce terme :

$$\left[\sum_i^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^n \sum_{j < i}^n \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e$$

Dans ce cas l'énergie propre E_e est dénommée énergie électronique pure reliée à l'énergie électronique totale E_e par $U_e = E_e + V_{NN}$, c'est-à-dire :

$$U_e(R) = E_e(R) + \sum_A^N \sum_B^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

L'étude de $U_e(R)$ en fonction des paramètres géométriques de la molécule (R) définit ce que l'on appelle courbe d'énergie potentielle (cas de molécules diatomiques) ou surface d'énergie potentielle (cas de molécules polyatomiques). Le minimum de cette courbe ou surface définit la géométrie d'équilibre de la molécule.

L'Hamiltonien électronique impliqué dans une telle équation peut se mettre sous la forme suivante :

$$\hat{H}_e = \sum_i^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) + \sum_i^n \sum_{j < i}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

L'opérateur entre parenthèse correspond à l'Hamiltonien de cœur :

$$\hat{h}^c(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{iA}}$$

ce qui permet d'écrire:

$$\hat{H}_e = \sum_i^n \hat{h}^c(i) + \sum_i^n \sum_{j < i}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

Ainsi, l'équation de Schrödinger du problème à n électrons s'écrit :

$$\sum_i^n \left(\hat{h}^c(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{r_{ij}} \right) \Psi_e = E_e \Psi_e$$

où la fonction d'onde à rechercher est une fonction à 3n variables relatives à n électrons :

$$\Psi_e(x_1 y_1 z_1, x_2 y_2 z_2, \dots, x_n y_n z_n) \equiv \Psi_e(r_1, r_2, \dots, r_n)$$

où $(r) \equiv (x_n y_n z_n)$ désigne le vecteur position de l'électron i dans le référentiel Oxyz considéré.

En pratique la résolution de l'équation électronique doit passer par le stade de la séparation des 3N variables pour pouvoir l'intégrer. Or, les termes biélectroniques en $1/r_{ij}$ qui empêchent toute séparation des variables rend l'équation impossible à résoudre analytiquement sauf dans le cas de l'atome d'hydrogène ou de l'oscillateur harmonique. La chimie quantique a pour but de proposer les meilleures approximations possibles non seulement au niveau de la fonction d'onde Ψ_e mais également au niveau de l'hamiltonien $\hat{H}$. Ainsi,

$$\hat{h}(i) = \hat{h}^c(i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

Ainsi, l'équation de Schrödinger multiélectronique se ramène à celle d'un système de n équations monoélectroniques de type:

$$[\hat{h}^c(i) + V^{\text{eff}}(r_i)]\phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad \text{avec } i = 1, 2, \dots, n$$

où ϕ_i est une spin orbitale et ε_i son énergie

Pour pouvoir résoudre l'équation ci-dessus, il s'impose au préalable la connaissance de la forme du potentiel effectif $V^{\text{eff}}(r_i)$. En chimie quantique, ce potentiel peut être approché selon plusieurs méthodes; on peut citer :

- La méthode Hartree-Fock
- Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II. Bases d'orbitales atomiques

II-1 Fonctions atomiques STO et GTO

Les orbitales atomiques d'un atome peuvent être représentées par des fonctions analytiques, appelées fonctions atomiques. Deux types de fonctions atomiques sont couramment utilisés :

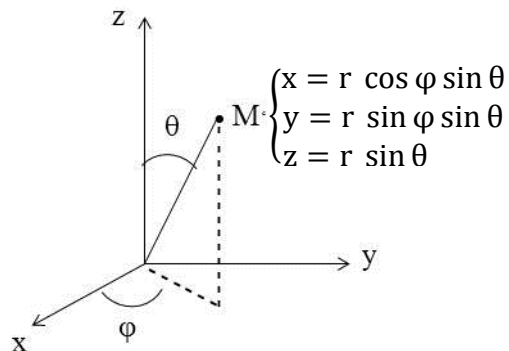
- Les fonctions de type Slater (STO) $\chi_{n,\ell,m}(r, \theta, \varphi) = N r^{n-1} e^{-\xi r} Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$
- Les fonctions de type gaussien (GTO) $g_{n,\ell,m}(r, \theta, \varphi) = N r^{n-1} e^{-\alpha r^2} Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$

avec :

(n, ℓ, m) : nombres quantiques de l'OA;

(r, θ, φ) : coordonnées sphériques d'un point M;

(x, y, z) : coordonnées cartésiennes d'un point M



N est le coefficient de normalisation de la partie radiale de la fonction sachant que la partie angulaire (*harmonique sphérique*) $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ est normée. Les harmoniques sphériques $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ sont parfaitement connues; les expressions associées aux orbitales atomiques s , p_x , p_y et p_z sont :

$$Y_S = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad Y_{P_x} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi$$

$$Y_{P_y} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi \quad Y_{P_z} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

L'exposant d'une STO ou d'une GTO reflète la taille de l'orbitale atomique puisque le rayon de maximum de densité est inversement proportionnel à l'exposant :

$$r_{max}^{STO} = \frac{n}{\xi} \quad r_{max}^{GTO} = \sqrt{\frac{n}{2\alpha}}$$

Comme on le verra ci-dessous une fonction STO a un comportement plus correct qu'une fonction GTO pour décrire une orbitale atomique. Les fonctions STO et GTO ne diffèrent que par la partie radiale :

$$R^{STO}(r) = N r^{n-1} e^{-\xi r} \quad R^{GTO}(r) = N r^{n-1} e^{-\alpha r^2}$$

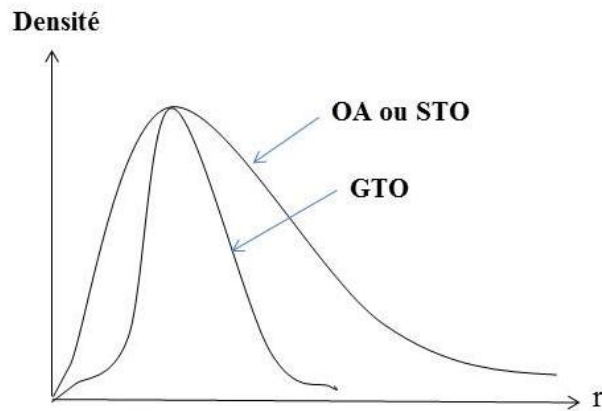
On constate que :

- à un exposant grand, rayon petit, correspond une orbitale concentrée (assez proche du noyau),
- à un exposant petit, rayon grand, correspond une orbitale diffuse (assez loin du noyau).

Ainsi, les orbitales internes (*cœur*) d'un atome ont des grands exposants et les orbitales externes (*valence et virtuelles*) ont des exposants plus petits.

L'avantage d'utiliser des fonctions STO est que leur forme est très proche de celles des orbitales atomiques, mais leur inconvénient est que le calcul des intégrales bioélectroniques $(pq|rs)$ multicentriques est très complexe. Quant aux fonctions GTO, elles ont l'avantage de rendre les intégrales $((pq|rs))$ plus simples à calculer analytiquement grâce à la dépendance de

leur exponentiel en $-r^2$. Elles ont, par contre, le désavantage d'être moins bien adaptées à la description de la forme d'une orbitale atomique :



Une seule fonction GTO n'a pas le bon comportement ni à l'origine ni aux grandes distances (décroissance trop rapide). Pour compenser cette déficience, on prend une combinaison linéaire de plusieurs gaussiennes pour simuler une orbitale atomique :

$$\chi = \sum_t^N a_t g_t$$

A l'issue de l'optimisation d'une base avec des nombres de gaussiennes préalablement choisis (N_1 , N_2 , N_3) pour les différentes orbitales atomiques occupées (1s, 2s, 2p) on obtient les fonctions atomiques sous les formes générales suivantes :

$$1s = \sum_t^{N_1} a_t g_t \quad 2s = \sum_t^{N_2} a'_t g'_t \quad 2p = \sum_t^{N_3} a''_t g''_t$$

Les coefficients optimaux a_t , a'_t , et a''_t issus du calcul SCF Hartree-Fock peuvent être adoptés tels quels ou sont choisis différemment

- s'ils sont tous fixes à leurs valeurs optimales, la base est partiellement contractée où chaque orbitale atomique est représentée par une seule fonction,

- si certaines sont fixes et d'autres sont libres, la base est partiellement contractée. La façon dont les gaussiennes sont contractées est dite "*schéma de contraction*".

Pour simplification, on doit d'abord distinguer les orbitales de cœur de celles de valence. Les orbitales de cœur qui sont très concentrées sur le noyau (*grands exposants*) peuvent être décrites par une seule fonction contractée, alors que les orbitales de valence (*petits et moyens exposants*) très engagées dans des processus chimiques doivent être décrites plus précisément; On représente chaque orbitale atomique de valence non pas par une seule fonction contractée mais par plusieurs fonctions afin d'apporter plus de flexibilité à la base.

De ce fait, il ressort deux types de bases, base minimale (*dites simple-zeta*) et bases étendues (*dites double-zeta, triple-zeta, ...*) :

- (a) **Base simple-zeta:** Chaque orbitale atomique est représentée par une seule fonction contractée, c'est-à-dire un seul groupe de gaussiennes par orbitale atomique :

(1s) (2s) (2p)

Dans cette catégorie de base on cite la base STO-NG de Pople [3] dans laquelle la lettre N désigne le nombre de fonctions primitives pour représenter les orbitales de cœur et de valence. Exemples:

STO-3G

- (b) **Base double-zeta :** Chaque orbitale atomique de valence est décrite par deux groupes de fonctions gaussiennes, tandis que les orbitales de cœur sont représentées par un seul groupe,

(1s, 1s') (2s, 2s') (2p, 2p')

Dans cette classe de base, nous citons les "bases split-valence" ou "bases mixtes" notées communément comme suit :

- n-ijG: Bases double-zeta dans laquelle chaque orbitale de cœur est représentée par n gaussiennes contractées, est chaque orbitale de valence par i et j groupe de gaussiennes
Exemple :

4-31G; 6-31G

- (c) **Base triple-zeta**: Chaque orbitale atomique de valence est d'écrite par trois groupes de fonctions gaussiennes et celle du cœur par un seul groupe

1s
2s, 2s', 2s"
2p, 2p', 2p"

Dans la catégorie des bases split-valence, une base de qualité triple-zeta se note par :

- n-ijkG: Base triple-zeta dans laquelle chaque orbitale de cœur est représentée par n gaussiennes contractées, et chaque orbitale de valence par i, j et k groupes gaussiennes.
Exemples

6-311G

Pour une plus grande flexibilité on peut encore rajouter des fonctions de polarisation indiquées par des astérisques (*) qui sont nécessaires pour bien décrire les propriétés moléculaires :

- 6-31G*: base 6-31G augmentée d'une fonction de polarisation d sur les atomes lourds ($Z > 2$)
- 6-31G**: base 6-31G augmentée de deux fonctions de polarisations: l'une de type d (ou f) sur les atomes lourds (premiers *), l'autre de type p sur les atomes H ou He (second *)

Le rajout des fonctions diffuses ayant un nombre quantique principal (n+1) plus élevé que celui de la couche de valence permet d'étudier les parties d'espace éloignées des noyaux (liaison van der waals, liaison hydrogène, des espèces anioniques, densités de charges étendues...). Ces fonctions sont indiquées par les signes plus (+).

- 6-31+G*: Base 6-31G* augmentée des fonctions diffuses de type s et p sur les atomes lourds ($Z > 2$).
- 6-31++G**: Base 6-31G** augmentée des fonctions diffuses de types s et p sur les atomes lourds (premiers +) et sur les H (deuxièmes +).

Pour traiter la corrélation électronique de façon correcte, Dunning [4] en (1989) a élaboré des bases adaptées à leurs effets, appelées bases polarisées à corrélation consistante (*corrélation-consistent polarized basis sets*). Elles ont pour atout d'avoir été optimisées au niveau des méthodes post-Hartree-Fock (*méthodes d'interaction de configurations IC*) contrairement aux bases de Pople (n-ijG et n-ijkG) qui ont été optimisées au niveau Hartree-Fock. Ces bases également split-valence désignées par les acronymes :

cc-pVnZ aug-cc-pVnZ

avec :

cc-p : base à corrélation-consistante (cc) polarisée (p),
VnZ : base de qualité n-zeta (nZ) dans la région de valence (V),
aug : base augmentée de fonctions diffuses.

Lorsque $n = 2, 3, \dots$ ces bases se notent communément par :

cc-pVDZ : base de qualité double-zeta dans la région de valence,
cc-pVTZ : base de qualité triple-zeta dans la région de valence.

Ces bases peuvent être utilisées quand on souhaite traiter correctement les effets de corrélation électroniques au moyen des méthodes d'interaction de configuration (IC) ou DFT pour obtenir des résultats de qualité.

II-2 Erreur de superposition de base (BSSE)

Les bases utilisées dans les calculs de chimie quantique ne comportent qu'un nombre fini de fonctions. Ces bases sont donc finies. L'évaluation de l'énergie exacte nécessiterait, outre un calcul d'IC complète, une base infinie, comprenant un nombre infini de fonctions. Dans la pratique, il faut se contenter d'un certain nombre toujours fini de fonctions.

L'erreur de superposition de base (BSSE) provient du caractère fini des bases. Prenons l'exemple de deux systèmes A (assorti d'une base a) et B (avec une base b). Lorsque ces deux systèmes se combinent pour former un système plus gros (avec la base associée ab), l'énergie de liaison est donnée par l'expression :

$$\Delta E_{liaison} = E(AB)_{ab} - E(A)_a - E(B)_b$$

avec $E(AB)$, $E(A)_a$ et $E(B)_b$ correspondent aux énergies des complexes optimisés. Un moyen d'évaluer la correction à apporter à cette erreur est l'utilisation de la méthode approximée de la correction de contre poids (*Counterpoise Correction CP*) [5].

Pour estimer cette correction, il faut calculer quatre contributions énergétiques. En utilisant la base (a) pour le système A, et la base (b) pour le système B, on calcule l'énergie électronique de ces deux systèmes avec la géométrie qu'ils ont dans le système total, c'est-à-dire on calcule $E(A)_a$ et $E(A)_b$. Ensuite, on évalue l'énergie électronique du complexe A avec la base (ab), sans la présence du complexe B : $E(A)_{ab}^*$. On réalise la même opération pour le système B. La CP est donc définie par :

$$\Delta E_{CP} = E(A)_{ab}^* + E(B)_{ab}^* - E(A)_a^* - E(B)_b^*$$

L'énergie de liaison corrigée par la correction de contrepoids est donnée par :

$$\Delta E_{liaison}^{CP} = \Delta E_{liaison} - \Delta E_{CP}$$

III. Méthode Hartree-Fock

III-1 Principe de la méthode

La méthode Hartree-Fock [6,7] part d'une fonction d'onde Ψ_e monodéterminante (construite sur toutes les spinorbitales ϕ_i du système) et de l'énergie électronique E_e associée:

$$\Psi = |\phi_1 \phi_2 \dots \phi_n|$$

$$E_e = \sum_i^n I_i + \sum_i^n \sum_j^n (J_{ij} - K_{ij})$$

on y identifie trois types d'intégrales. Intégrale de cœur I_i , intégrale de coulomb J_{ij} et intégrale d'échange K_{ij} , Telles que :

$$I_i = \langle \phi_i(\mu) | h^c | \phi_i(\mu) \rangle = \int \phi_i^*(\mu) h^c \phi_i(\mu) d\mu$$

$$J_{ij} = \left\langle \phi_i(u) \phi_j(v) \left| \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right| \phi_i(u) \phi_j(v) \right\rangle = \int \phi_i^*(u) \left\langle \phi_j(v) \left| \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right| \phi_j(v) \right\rangle \phi_i(u) du dv$$

$$K_{ij} = \left\langle \phi_i(u) \phi_j(v) \left| \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right| \phi_i(v) \phi_j(u) \right\rangle = \int \phi_i^*(u) \left\langle \phi_j(v) \left| \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right| \phi_i(v) \right\rangle \phi_i(u) du dv$$

on peut ainsi définir sous forme d'intégrales les opérateurs de coulomb $\hat{J}_j$ et d'échange $\hat{K}_j$ dont l'action sur une spin orbitale ϕ_i peut se traduire en termes des opérateurs correspondants :

$$I_i = \langle \phi_i(u) | h^c(u) | \phi_i(u) \rangle$$

$$J_{ij} = \langle \phi_i(\mu) | \hat{J}_j(u) | \phi_i(\mu) \rangle$$

$$K_{ij} = \langle \phi_i(\mu) | \hat{K}_j(u) | \phi_i(\mu) \rangle$$

L'énergie électronique se met donc sous la forme suivante en ôtant l'indice μ :

$$E_e = \sum_i^n \left\langle \phi_i \left| h^c + \sum_j^n (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right| \phi_i \right\rangle \quad i < j$$

On voit que l'énergie est une fonctionnelle du jeu des spinorbitales ϕ_i . Sa minimisation par rapport aux spin-orbitales, peut s'effectuer par la méthode des variations :

$$\partial E_e = 0$$

Cette différentiation conduit au système d'équations monoélectroniques, suivant :

$$\left[h^c + \sum_j^n (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad \Leftrightarrow \quad \hat{F} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i$$

où $\hat{F}$ est un opérateur monoélectronique, appelé opérateur de Fock :

$$\hat{F} = h^c + \sum_j^n (\hat{J}_j - \hat{K}_j)$$

L'opérateur de Fock peut être considéré comme l'Hamiltonien effectif décrivant le mouvement d'un électron dans le champ des noyaux (terme h^c) et dans le champ électrostatique moyen des autres électrons (terme suivant).

$$V^{\text{eff}} = \sum_j^n (\hat{J}_j - \hat{K}_j)$$

Comme une spin-orbitale ϕ_i est un produit simple d'une orbitale d'espace φ_i et d'une fonction de spin χ_i , on déduit également une équation d'Hartree-Fock définie dans la base des orbitales d'espace :

$$\hat{F} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$$

L'équation de Hartree-Fock $\hat{F} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$ est une équation intégral-différentielle couplées, car les opérateurs $\hat{J}_j$ et $\hat{K}_j$, sont eux-même dépendants des orbitales φ_i recherchées. La résolution de

telles équations ne peut donc se faire que d'une manière itérative au sens de la méthode du champ auto-cohérent (SCF) (*self-consistent field*) [8] qui procède par construction de $\hat{F}$ suivie de la résolution de $\hat{F}\varphi = \varepsilon\varphi$. Les itérations SCF se résument comme suit :

$$\begin{array}{llll} \text{itération (1)} & \varphi^{(0)} & \rightarrow \hat{F}^{(0)} & \rightarrow \hat{F}^{(0)}\varphi^1 = \varepsilon^1\varphi^1 \\ " & (2) & \varphi^{(1)} & \rightarrow \hat{F}^{(1)} \rightarrow \hat{F}^{(1)}\varphi^2 = \varepsilon^2\varphi^2 \\ & \vdots & \vdots & \vdots \\ " & (n) & \varphi^{(1)} & \rightarrow \hat{F}^{(n)} \rightarrow \hat{F}^{(n-1)}\varphi^n = \varepsilon^n\varphi^n \end{array}$$

Le cycle itératif est répété autant de fois jusqu'à une stabilisation numérique des solutions φ entre deux itérations successives:

$$\varphi^{(n)} = \varphi^{(n-1)} + \delta_\varphi$$

Cette stabilisation numérique est conditionnée par le seuil de précision δ_φ (*dit seuil de convergence*) choisi suffisamment petit (de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-10} u a). Lorsque cette condition est satisfaite on dit que le calcul SCF a convergé.

III-2 Energie électronique totale Hartree-Fock et orbitaire

Dans la base des orbitales d'espace φ_i , l'énergie prend une expression analogue à celle donnée ci-dessus mais avec des facteurs différents selon que le système est à couches fermées ou à couches ouvertes:

$$E_e = \sum_i^{\text{occ}} n_i I_i + \sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{occ}} (a_{ij} J_{ij} - b_{ij} K_{ij})$$

La sommation ici est étendue aux orbitales occupées, avec $n_i = 2, 1, \dots$ étant le taux d'occupation de l'orbitale d'espace φ , et $(a_{ij}$ et $b_{ij})$ sont des coefficients qui dépendent de la nature de l'état électronique en question, leurs valeurs sont calculées explicitement à partir de la connaissance de l'expression de la fonction d'onde Ψ représentant l'état en question.

L'énergie électronique totale Hartree-Fock (E_{HF}) et les énergies orbitales (ε_i) d'un système électronique peuvent être définies soit dans la base des spinorbitales ϕ_i soit dans la base des orbitales d'espace φ_i .

base des spinorbitales à couches fermées ou ouvertes	base des orbitales d'espace à couches fermées
$\varepsilon = I_i + \sum_j^n (J_{ij} - K_{ij})$ $E_{\text{HF}} = \sum_i^n I_i + \sum_{i < j}^n \sum_j^n (J_{ij} - K_{ij})$ $E_{\text{HF}} = \frac{1}{2} \sum_i^n (I_i + \varepsilon_i)$ $E_{\text{HF}} = \sum_i^n \varepsilon_i - \sum_{i < j}^n \sum_j^n (J_{ij} - K_{ij})$	$\varepsilon = I_i + \sum_j^n (J_{ij} - K_{ij})$ $E_{\text{HF}} = \sum_i^n 2I_i + \sum_{i < j}^n \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij})$ $E_{\text{HF}} = \sum_i^n (I_i + \varepsilon_i)$ $E_{\text{HF}} = \sum_i^n 2\varepsilon_i - \sum_{i < j}^n \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij})$

Les expressions obtenues dans la base des spinorbitales ϕ_i sont valables aussi bien pour les systèmes à couches fermées ($n=2N$) que pour les systèmes à couches ouvertes à un seul déterminant de Slater [9].

L'énergie totale permet donc de définir la surface d'énergie potentielle moléculaire ne dépendant que des coordonnées des noyaux (R). Cette surface possède un minimum E_{min} qui correspond au point d'équilibre R_{eq} . Ce point peut être obtenu en appliquant le principe variationnel.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial R} \right)_{\text{eq}} = 0$$

III-3 Méthode Hartree-Fock Roothaan

a. Principe de la méthode

Les équations Hartree-Fock sont des équations intégral-différentielles qui permettent en principe la détermination des orbitales moléculaires φ_i et leurs énergies ε_i

$$(\hat{F} - \varepsilon_i)\varphi_i = 0 \quad i=1,2,\dots,n,$$

Il existe deux types d'approche pour ces équations : approche numérique et approche analytique. Or cette résolution numérique n'est faisable, en pratique, que pour des systèmes à symétrie élevée (*atome, molécule diatomique et triatomique linéaire*). Pour des systèmes de taille plus importante, la résolution requiert une méthode analytique.

Pour définir les orbitales moléculaires de façon analytique, on fait appel à la méthode de Roothaan (1951) [10] basée sur l'approximation LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) de Mulliken (1927) [11] qui développe les orbitales moléculaires φ_i en termes de combinaisons linéaires des orbitales atomiques des atomes constituant la molécule χ_q .

$$\varphi_i = \sum_q^m c_{iq} \chi_q$$

où m est la dimension de la base et les c_{iq} sont les coefficients de développement qui constituent l'approximation LCAO. La substitution d'un tel développement LCAO donne :

$$(\hat{F} - \varepsilon_i) \sum_q^m c_{iq} \chi_q = 0 \Rightarrow \sum_q^m c_{iq} (\hat{F} \chi_q - \varepsilon_i \chi_q) = 0$$

En intégrant on obtient finalement de nouvelles équations algébriques,

$$\sum_q^m c_{iq} (\hat{F} - \varepsilon_i S_{pq}) = 0 \quad p = 1, 2, \dots, m$$

appelées équations Hartree-Fock-Roothaan. Ce système de m équations peut se mettre sous la forme matricielle suivante :

$$(F)(C) = \varepsilon_i(S) (C)$$

La résolution de l'équation Hartree-Fock-Roothaan $(F)(C) = \varepsilon_i(S) (C)$ est compliquée, vue la présence de la matrice de recouvrement (S) qui s'introduit du fait de la non-orthogonalité de la base des orbitales atomiques. En pratique pour rechercher les solutions de cette équation, on peut orthogonaliser la base atomique par l'un des procédés suivants :

- orthogonalisation de Schmit: transformation linéaire
- orthogonalisation de Lowdin: symétrique par multiplication de la matrice de recouvrement $(S)^{-1/2}$

Malgré la simplification de l'équation Hartree-Fock-Roothaan en une équation aux valeurs propres grâce à l'orthogonalisation,

$$(F')(C') = (\varepsilon)(C')$$

sa résolution ne peut se faire que d'une manière itérative par le processus SCF puisque la matrice de Fock (F') dépend elle-même des coefficients (C') recherchés.

b. Energie totale Hartree-Fock-Roothaan

Pour un système à couches fermées ($n=2N$), l'énergie électronique totale (E_e) exprimée dans la base des orbitales moléculaires s'écrit :

$$E_{HF} = \sum_i^n (I_i + \varepsilon_i)$$

$$I_i = \langle \varphi_i | \hat{h}^c | \varphi_i \rangle$$

$$\varepsilon_i = \langle \varphi_i | \hat{F} | \varphi_i \rangle$$

En substituant φ_i par son développement $\sum c_{iq}\chi_q$, on obtient :

$$I_i = \sum_p^m \sum_q^m c_{ip}^* c_{iq} I_{pq} I_{pq} = \langle \chi_p | \hat{h}^c | \chi_q \rangle$$

$$\varepsilon_i = \sum_p^m \sum_q^m c_{ip}^* c_{iq} F_{pq} F_{pq} = \langle \chi_p | \hat{h}^c | \chi_q \rangle$$

Ainsi l'énergie Hartree-Fock-Roothaan exprimée dans la base des orbitales atomiques s'écrit :

$$E_e = \frac{1}{2} \sum_p^m \sum_q^m D_{pq} (I_{pq} + F_{pq})$$

avec
$$D_{pq} = \sum_p^N 2c_{ip}^* c_{iq} \quad \text{pour couhes fermées}$$

où
$$D_{pq} = \sum_p^N c_{ip}^* c_{iq} \quad \text{pour couhes ouvertes}$$

Les éléments de la matrice de Fock exprimés dans la base des orbitales atomiques sont:

$$F_{pq} = I_{pq} + \sum_r^m \sum_s^m D_{rs} \left[(pq|rs) - \frac{1}{2} (ps|rq) \right]$$

Les intégrales mono-électroniques et recouvrements I_{pq} et S_{pq} sont faciles à calculer, tandis que les intégrales biélectroniques $(pq|rs)$ sont difficiles à évaluer. Pour le traitement de ces intégrales on fait appel aux méthodes telles que :

- *méthodes non-empiriques (ou ab-initio)* : ce sont des méthodes élaborées où toutes les intégrales sont évaluées rigoureusement sans aucune approximation,
- *méthodes semi-empiriques*: ce sont des méthodes approchées où une grande partie des intégrales est négligée, simplifiée ou bien paramétrée sur des données expérimentales ou sur des résultats de calculs ab-initio.

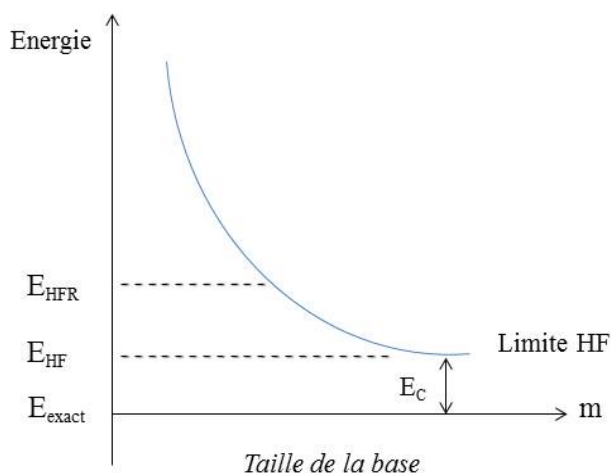
c. Limite Hartree-Fock et énergie de corrélation

Dans le cadre de la théorie Hartree-Fock-Roothaan, l'utilisation du développement LCAO pour représenter les orbitales moléculaires,

$$\varphi_i = \sum_q^m c_{iq} \chi_q$$

ne constitue qu'une approximation des "vraies" solutions Hartree-Fock. Théoriquement, si la base est choisie complète ($m \rightarrow \infty$), les orbitales moléculaires φ_i seraient "exactes". Or en pratique on utilise une base tronquée (m fini) et la qualité des résultats Hartree-Fock-Roothaan dépend de la taille de la base (m).

Comme montré sur la figure suivante, l'énergie est d'autant plus basse que la taille de la base augmente.



On voit que l'énergie obtenue par la méthode Hartree Fock-Roothaan est toujours supérieure à celle qui serait obtenue si les équations Hartree-Fock étaient résolues rigoureusement ($E_{\text{HFR}} > E_{\text{HF}}$). On voit aussi que même à la limite Hartree-Fock, l'énergie E_{HF} est toujours plus haute que l'énergie du système ($E_{\text{HF}} > E_{\text{exacte}}$). La différence est due à la négligence des effets de corrélation électronique [12]. En fait les mouvements des électrons sont dépendants,

si l'un bouge l'autre doit répondre instantanément, on dit que les électrons sont corrélés. Ainsi, les mouvements des électrons sont corrélés à double titre :

- en tant que corpuscules chargés négativement, ils se repoussent instantanément,
- en tant que fermions, ils se repoussent quand ils sont de même spin.

Par définition, l'énergie de corrélation (E_c) est la différence entre l'énergie exacte et l'énergie Hartree-Fock :

$$E_c = E_{\text{exacte}} - E_{\text{HF}}$$

où encore :

$$E_c = \langle \Psi_{\text{exacte}} | \hat{H} | \Psi_{\text{exacte}} \rangle - \langle \Psi_{\text{HF}} | \hat{H} | \Psi_{\text{HF}} \rangle$$

L'énergie de corrélation peut être approchée au moyen d'autres méthodes plus sophistiquées telles que :

- Méthodes post-Hartree-Fock ;
- Méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (*density functional theory*)

IV- Les méthodes post Hartree-Fock

Dans notre travail, nous avons utilisé les méthodes post-Hartree-Fock monoconfigurationnelles (R)MP2, (R)CCSD(T), (R)CCSD(T)-F12 pour traiter la corrélation électronique.

IV-1 Méthode perturbative : Møller-Plesset d'ordre 2 (MP2) :

La méthode de Møller-Plesset [13] est basée sur la théorie des perturbations, elle est généralement notée MP_n , n étant un entier représentant l'ordre de la théorie de la perturbation considérée. Il varie généralement de 2 à 6. Cette méthode est une adaptation aux systèmes polyélectroniques de la théorie, plus générale, développée par Rayleigh et Schrödinger [14,15] et

connue sous le nom de la théorie des perturbations à plusieurs corps (MBPT Many Body Perturbation Theory). Cette méthode consiste à écrire l'Hamiltonien, la fonction d'onde et l'énergie du système étudié sous la forme d'une somme d'un terme d'ordre zéro et de termes de perturbation de différents ordres. L'opérateur Hamiltonien d'ordre zéro considéré est la somme des opérateurs monoélectroniques de Fock, soit :

$$H = \sum_{i=1}^N F(i)$$

H étant l'Hamiltonien du système à N électrons. L'opérateur de perturbation V s'écrit :

$$V = H - H^0$$

Dans ce cas, les déterminants mono-excités n'interagissent pas avec la fonction d'onde d'ordre zéro (propriété connue sous le nom de théorème de Brillouin). La somme des énergies à l'ordre 0 et à l'ordre 1 est égale à l'énergie Hartree-Fock :

$$E^{(0)} + E^{(1)} = \langle \Psi_i^{(0)} | H^0 | \Psi_i^{(0)} \rangle + \langle \Psi_i^{(0)} | V | \Psi_i^{(0)} \rangle = E_{\text{HF}}$$

Les corrections dues à l'énergie de corrélation sont données par les termes d'ordre supérieur, si bien que l'énergie Moller-Plesset à l'ordre n s'écrit :

$$E_{\text{MP}_n} = E_{\text{HF}} + \sum_{p=2}^n E_0^p$$

La première correction à l'énergie HF apparaît uniquement dans le deuxième ordre de la théorie de perturbation. L'énergie corrigée au deuxième ordre s'écrit :

$$E_0^{(2)} = \sum_{i \neq 0} \frac{|\langle \Psi_n^{(0)} | V | \Psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_0^0 - E_i^0}$$

La perturbation la plus couramment utilisée est la perturbation au deuxième ordre. Elle est connue sous le nom de « MP2 ». Cette méthode est la plus simple, elle tient compte de la corrélation électronique. L'avantage des méthodes perturbatives est qu'elles sont consistantes en taille ce qui est nécessaire pour un calcul correct des énergies d'interaction. Cependant, les calculs MP_n peuvent être de mauvaise qualité, une mauvaise symétrie des orbitales (solution de la fonction d'onde HF) peut engendrer une mauvaise qualité du calcul perturbatif.

IV-2 Méthode Clusters-couplés (CC)

La méthode des clusters couplés a été introduite il y a une quarantaine d'années par Coster et Kummel [16] puis par Čížek et al [17]. Elle est actuellement une des méthodes les plus performantes pour le calcul des états électroniques fondamentaux mono-configurationnels. L'idée est d'inclure dans la fonction d'onde les configurations excitées non pas par simple combinaison linéaire, comme pour l'interaction de configurations, mais par le biais d'une forme exponentielle de la fonction d'essai définie ainsi :

$$\Psi_{cc} = e^{\hat{T}} \Psi_0$$

où T est défini comme la somme des opérateurs d'excitation $T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_N$ tel que :

$$T_1 = \sum_{i,\mu} t_{ij}^{\mu} a_{\mu}^{\dagger} a_i$$

$$T_2 = \sum_{i,\mu} t_{ij}^{\mu\nu} a_{\mu}^{\dagger} a_j a_{\mu}^{\dagger} a_i \dots$$

Ψ_0 est un déterminant de référence qui est choisi suivant le contexte physique. Dans les calculs de chimie quantique on prend souvent le déterminant de référence Hartree-Fock. T_1 , T_2 , $T_3, \dots$, T_N , sont appliqués à la fonction Ψ_0 et génèrent respectivement des déterminants mono-excités, bi-excités, tri-excités et N-excités. Dans la pratique, on limite généralement le nombre d'opérateurs dans le développement. On s'arrête à un niveau donné d'excitation. Par exemple la troncature à l'ordre deux tient compte des doubles excitations. Par un développement de Taylor de l'exponentielle e^T , on retrouve l'expression de la fonction d'onde comme une combinaison linéaire de déterminants de Slater. Dans le cas le plus fréquent où l'on se limite à T_1+T_2 , la méthode porte le nom de « Coupled Cluster with Single excitations and Double excitations » (CCSD). Un raffinement supplémentaire, très employé, est apporté par la théorie de perturbations, qui permet d'inclure aussi l'effet des triples excitations. On parle dans ce cas de la méthode «*Coupled Cluster with Single excitations and Double with perturbative treatment of Triple excitations*» (CCSD(T)) [18].

Pour ce cas,

$$T = T_1 + T_2 + T_3$$

$$\Psi = \left[1 + T_1 + T_2 + T_3 + \frac{1}{2}(T_1 + T_2 + T_3)^2 + \frac{1}{6}(T_1 + T_2 + T_3)^3 \right] \Psi_0$$

Cette technique post-HF est très efficace pour recouvrir 99% de l'énergie de corrélation. Cependant elles sont, pour la majeure partie d'entre-elles, trop lourdes pour être applicables à des systèmes dont le nombre d'atomes est grand (> 10). Le problème du coût de calcul peut être évité en utilisant des approximations locales.

IV-3 La méthode des clusters couplés explicitement corrélée (R)CCSD(T)-F12

La convergence de l'énergie de corrélation des électrons est fortement ralentie par l'augmentation de la taille de la base utilisée ($\approx n^{-4}$ avec n la taille de la base: Double zêta, Triple zêta), tandis que le coût de calcul augmente suivant la taille du système étudié. La raison de cette convergence lente vers la limite de la base provient de la difficulté de décrire le point singulier

(*singular point of a curve*). La zone autour du point singulier (*un seul point*) n'est jamais représentée avec suffisamment de précision par un développement de la fonction d'onde en terme de produit des orbitales même si un ensemble de jeu de bases de grande taille est utilisé. Cette convergence peut être accélérée en incluant des termes dépendants explicitement des distances inter-électroniques dans la fonction d'onde. Les premières études se sont concentrées sur la méthode MP2, mais ce principe a aussi été adapté pour la méthode (R)CCSD(T).

La méthode qui nous intéresse ici est la méthode CCSD(T)-F12 basée sur les travaux de Kutzelnigg et Klopper [19]. L'équation générale pour les fonctions d'onde du calcul CCSD-F12 avec excitations simples et doubles est donnée par :

$$\Psi_{CCSD-F12} = e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} \Psi_{HF}$$

pour laquelle les opérateurs d'excitation employés sont :

$$\hat{T}_1 = t_i^a \hat{E}_i^a$$

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{2} T_{ij}^{ab} \hat{E}_{ij}^{ab} + \frac{1}{2} T_{ij}^{\alpha\beta} \hat{E}_{ij}^{\alpha\beta}$$

Les indices i et j correspondent aux orbitales occupées. a et b correspondent aux orbitales virtuelles α et β à l'orbitale de la base complète. Comme pour la méthode de cluster couplé classique, t_i^a et T_{ij}^{ab} sont, respectivement, les amplitudes simples et doubles.

La différence dans la théorie F12 est que les amplitudes additionnelles $T_{ij}^{\alpha\beta}$ sont approximées par:

$$T_{ij}^{\alpha\beta} = \langle \alpha\beta | \hat{Q}_{12} \hat{F}_{12} | kl \rangle T_{ij}^{kl}$$

où le projecteur est :

$$\hat{Q}_{12} = 1 - |rs\rangle\langle rs| - |mx\rangle\langle mx| - |xm\rangle\langle xm|$$

Le facteur de corrélation $\hat{F}_{12}$, est pris comme une simple fonction de Slater :

$$F(r_{12}) = \exp(-\beta r_{12})$$

Q_{12} garantit une forte orthogonalité des termes de corrélation explicite de la fonction de référence Hartree-Fock avec les traditionnelles doubles excitations. Les indices r et s désignent la base complète des orbitales moléculaires, et x la base auxiliaire complémentaire. Il est à noter que $T_{ij}^{\alpha\beta} = 0$ si α et β appartiennent tous les deux à la base, ou si au moins l'un d'entre eux correspond à une orbitale occupée.

L'approximation de la méthode CCSD(T)-F12a est basée sur la contribution des termes explicitement corrélés aux équations CC pour les amplitudes simples et doubles. Le plus simple est de les négliger entièrement et de calculer l'énergie de corrélation comme la somme de l'énergie de corrélation CCSD(T) et de la correction MP2-F12 (*c'est-à-dire la différence des énergies MP2-F12 pures et MP2*).

Une meilleure approximation peut être effectuée en incluant la plus importante des contributions explicitement corrélées dans les résidus CCSD. En ajoutant ce terme résiduel, l'énergie de contribution est modifiée par une énergie de correction additionnelle ΔE . L'approximation incluant cette énergie de correction est nommée CCSD(T)-F12b. Cette contribution double à peu près l'effet du couplage des parties conventionnelles et explicites. Il n'est a priori pas évident que cela permet d'améliorer la précision, puisque de nombreux autres termes résiduels sont négligés. L'énergie fonctionnelle résultante est une approximation par elle-même.

En fait, la CCSD(T)-F12b conduit à une dégradation de la convergence des énergies de corrélation avec la taille de la base. C'est pourquoi nous allons utiliser les deux approximations a et b dans notre étude.

V- La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : *Density Functional Theory*) est une méthode de chimie quantique alternative à la méthode Hartree-Fock qui trouve ses origines dans le modèle développé par Ethan Thomas [20] et Enrico Fermi [21] présentant l'avantage de prendre en considération la corrélation électronique de façon simple. L'idée fondamentale de la DFT est de chercher à formuler l'énergie d'un système moléculaire comme une fonctionnelle de la densité ρ . Pierre Hohenberg et Walter Kohn, en 1964 [22], ont développé cette théorie en introduisant le principe variationnel $E[\rho(R)]$, ce qui a permis d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. Pour réaliser des analyses plus fines, Kohn et Sham (KS) [23] ont proposé en 1965, un ensemble d'équations monoélectroniques à partir desquelles il est possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

V-1 Equation de Kohn-Sham

Rappelons que la fonction d'onde Ψ n'est pas une observable, mais son module au carré $|\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2$ représente la densité de probabilité de trouver simultanément l'électron 1 en position r_1 , l'électron 2 en position $r_2, \dots$, et l'électron n en position r_n pour un système à n électrons. La densité ρ relative à un électron (appelée densité électronique) est donnée par intégration sur toutes les variables des autres électrons:

$$\rho(r_1) = n \int |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)|^2 dr_2 dr_3 \dots dr_n$$

Ainsi $\rho(r_1)$ est la densité de probabilité de trouver l'électron 1 en position r_1 indépendamment des positions $r_2, r_3, \dots, r_n$ des autres électrons. Si la fonction d'onde Ψ est un déterminant de Slater construit sur les orbitales occupées φ_i orthonormées, on peut montrer que la densité relative à un

électron en position r quelconque est une somme des densités individuelles relatives à toutes les orbitales occupées :

$$\Psi = |\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_2 \dots| \Leftrightarrow \rho(r) = \sum_i^{occ} n_i |\varphi_i(r)|^2 dr$$

avec n_i étant le taux d'occupation de l'orbitale moléculaire φ_i . L'intégration de ρ sur tout l'espace permet de retrouver le nombre d'électrons (principe de conservation du nombre d'électrons) :

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

En effet :

$$\int \rho(r) dr = \sum_i n \int |\varphi_i(r)|^2 dr = \sum_i n_i = n$$

Si la théorie Hartree-Fock utilise la fonction d'onde Ψ (ou orbitales moléculaire φ_i) comme quantité de base pour exprimer l'énergie. En revanche la DFT utilise à la place la densité électronique ρ :

$$E[\rho] = E_T[\rho] + E_{Ne}[\rho] + E_{ee}[\rho]$$

E_T est l'énergie cinétique des électrons, E_{Ne} l'énergie d'attraction électrons-noyaux et E_{ee} l'énergie de répulsion électrons-électrons. On voit que l'énergie électronique totale E en DFT est une fonctionnelle de densité $\rho(r)$ que l'on représente par $E[\rho(R)]$ ou plus simplement $E[\rho]$.

L'échange et la corrélation électronique sont introduits au niveau de la partie bioélectronique de l'énergie. En effet :

$$E_{ee} = \langle \Psi | V_{ee} | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\#j} \left\langle \Psi \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \Psi \right\rangle = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_2(r_1, r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$$

où $\rho(r_1, r_2)$ est la densité de pair. Elle correspond à la densité de probabilité de trouver simultanément deux électrons 1 et 2 en position r_1 et r_2 :

$$\rho_2(r_1, r_2) = n(n-1) \int |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)|^2 dr_3 dr_4 \dots dr_n$$

Dans ce cas, la probabilité de trouver l'électron 1 en position r_1 dépend de la position r_2 de l'électron 2, on dit alors que le mouvement des deux électrons est corrélé. Dans le cadre de l'approximation des électrons indépendants (absence de corrélation), la densité de pair est donnée par le produit simple des densités monoélectroniques :

$$\rho_2(r_1, r_2) \approx \rho(r_1)\rho(r_2)$$

L'énergie de répulsion électronique E_{ee} est alors approchée par l'énergie de coulomb E_J :

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 = E_J[\rho]$$

Cependant, les électrons ne sont pas indépendants. Leurs mouvements doivent tenir compte de l'échange (permutation des positions des électrons 1 et 2) et de la corrélation (si l'électron 1 bouge l'autre doit aussi bouger). Dans ce cas, la densité de pair doit contenir des termes A_x et A_c qui correspondent respectivement à l'échange et à la corrélation :

$$\rho_2(r_1, r_2) = \rho(r_1)\rho(r_2) + A_x(r_1, r_2) + A_c(r_1, r_2)$$

Avec ces corrections, l'énergie de répulsion électronique s'écrit plus exactement sous la forme :

$$E_{ee} = E_J[\rho] + E_x[\rho] + E_c[\rho]$$

Avec la contrainte de conservation du nombre totale d'électrons, l'énergie électronique totale en DFT s'écrit :

$$\begin{cases} E[\rho] = E_T[\rho] + E_{Ne}[\rho] + E_J[\rho] + E_x[\rho] + E_c[\rho] \\ \int \rho(r)dr = \sum_i n_i \int |\varphi_i|^2 dr = n \end{cases}$$

Pour trouver la densité électronique de l'état fondamental, il faut donc minimiser $E[\rho]$ avec la contrainte de conservation du nombre totale d'électrons. La résolution des deux équations couplées doit faire appel à la méthode des multiplicateurs de Lagrange. Dans ce cas, on définit la fonctionnelle de Lagrange comme suit :

$$L = E[\rho] - \mu \left\{ \int \rho(dr) - n \right\}$$

où μ est le multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte. L'application du principe variationnel à la fonctionnelle $\delta L / \delta \rho = 0$ donne évidemment la relation fondamentale de la DFT :

$$\mu = \frac{\delta E}{\delta \rho}$$

qui définit μ comme étant le potentiel chimique. Avec la définition de ρ en termes des densités orbitales,

$$\rho = \sum_i n_i |\varphi_i|^2$$

Moyennant quelques transformations dans $\delta L / \delta \rho$, on obtient des équations monoélectroniques, similaires aux équations Hartree-Fock, appelées équations de Kohn-Sham.

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i + V_{KS}\right)\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i$$

Le potentiel de Kohn-Sham V_{KS} est un potentiel effectif de type monoélectronique s'exprimant en termes des potentiels d'attraction électroniques-noyaux V_{Ne} , de coulomb V_J , d'échange V_x et de corrélation V_c :

$$V_{KS}(r_i) = V_{Ne}(r_i) + V_J(r_i) + V_x(r_i) + V_c(r_i)$$

$$V_{Ne}(r_i) = \sum_A -\frac{Z_A}{r_{iA}} V_J(r_i) = \int \frac{\rho(r_j)}{r_{ij}} dr_j$$

Le point crucial en DFT est que les potentiels d'échange $V_x(r_i)$ et de corrélation $V_c(r_i)$ ne sont pas connus de façon exacte. Néanmoins, plusieurs formules approchées pour ces potentiels ont été proposées dans la littérature et qui donnent généralement des meilleurs résultats que ceux fournis par la méthode Hartree-Fock.

Le problème majeur dans le théorème de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une énergie d'échange et corrélation. A ce stade, il est nécessaire d'en faire une approximation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système. Parmi les fonctionnelles d'échange et de corrélation je vais décrire celles utilisées dans cette thèse :

A. Approximation locale LDA

L'approximation locale dite « LDA » (*Local Density theory*) est la plus simple. Elle considère la densité comme localement constante. On peut dès lors définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

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

avec $\varepsilon_{xc}(\rho)$ est la densité d'énergie d'échange-corrélation. L'approximation de la densité locale consiste à choisir pour l'énergie d'échange-corrélation celle d'un gaz homogène d'électrons en séparant l'énergie d'échange-corrélation en deux (énergie d'échange ε_x et énergie de corrélation ε_c) telle que :

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c$$

La contribution d'échange, communément appelée "échange de Dirac" [24] (symbolisée par S du fait que cette expression fut reprise par Slater) est connue exactement :

$$\varepsilon_x^S = -\frac{3}{4} \cdot \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$$

La partie corrélation ne possède pas de forme analytique simple, même dans le cadre de l'approximation du gaz homogène d'électrons. Elle est en fait difficile de l'obtenir séparément de l'énergie d'échange. Les formes de corrélation les plus communément utilisées ont été déterminées par ajustement de paramètres à partir de résultats de type Monte-Carlo quantique par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [25] Une autre fonctionnelle de corrélation connue est la fonctionnelle de corrélation locale de Perdew (PL) [26].

Les fonctionnelles LDA permettent de décrire certaines propriétés moléculaires (*géométries d'équilibre, fréquences*) mais sont inadaptées pour les systèmes où les corrélations non locales sont importantes, tels que les systèmes en interactions de Van der Waals.

B. Approximation des gradients généralisés GGA

Certains systèmes moléculaires sont généralement très différents d'un gaz homogène d'électrons. Leur densité électronique est en fait inhomogène (*densité variable dans l'espace*). Cet effet consiste à introduire le gradient de la densité dans la description des effets d'échange et de corrélation en permettant de prendre la variation de la densité au voisinage de chaque point. On peut l'écrire sous forme similaire à LDA :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla \rho) dr$$

où ε_{xc}^{GGA} est la densité d'énergie d'échange-corrélation. Tout en cherchant à garder les propriétés exactes déjà vérifiées par la LDA (en particulier les règles de somme). On introduit le facteur d'amélioration f vérifiant :

$$E_{xc}^{GGA} = \int f(\rho, \nabla \rho) dr$$

De nombreuses expressions ont été proposées pour ce facteur f conduisant à autant de fonctionnelles. De façon générale, la GGA améliore par rapport à la LDA un certain nombre de propriétés comme l'énergie totale. L'une des fonctionnelles utilisées dans ce manuscrit est celle proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [27].

PBE(PBEPBE):

$$E_{xc}^{PBE} = E_x^{PBE} + E_c^{PBE}$$

La fonctionnelle d'échange s'écrit :

$$E_X^{PBE}(n, |\nabla n|) = \int n \varepsilon_X^{LDA}(n) F_X^{PBE}(s) dr,$$

$$F_X^{PBE}(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu s^2}{k}},$$

$$\mu = \beta \left(\frac{\pi^2}{3} \right)$$

La fonctionnelle de corrélation s'écrit :

$$E_c^{\text{PBE}}(n, |\nabla n|) = \int dr n [\varepsilon_X^{\text{LDA}}(n) + H_c^{\text{PBE}}(r_s, \eta, t)],$$

$$H_c^{\text{PBE}}(r_s, \eta, t) = \gamma \phi^3 \ln \left[1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right],$$

$$A(r_s, \eta) = \frac{\beta}{\gamma} \frac{1}{e^{-\varepsilon_c^{\text{LDA}}} / \gamma \phi^2 - 1},$$

$$\phi(n) = \frac{1}{2} \left[(1 + \eta)^{\frac{2}{3}} + (1 - \eta)^{\frac{2}{3}} \right],$$

avec $\gamma = \frac{1 - \ln 2}{\pi^2}$; $r_s = \left[\frac{3}{4\pi n} \right]^{\frac{1}{3}}$ Rayon locale de Wigner – Seitz,

où $s = \frac{|\nabla n|}{2k_F n}$ et $t = \frac{|\nabla n|}{2\phi k_s n}$, $k_s = \sqrt{\frac{4k_F}{\pi}}$ sont des dimensions de gradient de la densité et β provient du développement du gradient généralisé en corrélation (Perdew et al, 1992) [28] et ≈ 0.066725 (Wang & Perdew, 1991) [29]. k établi par Leib-Oxford en (1981) [30] pour l'énergie d'échange.

$$E_X[n] \geq E_{XC}[n] \geq -1.679 \int n^{4/3}(r) dr$$

Les différents paramètres apparaissant dans les équations précédentes ne sont pas ajustés à partir des valeurs expérimentales, mais sont déterminés à partir de diverses conditions. Par exemple, lorsque la densité devient constante, le gaz d'électron homogène doit être retrouvé. Aussi, les comportements asymptotiques des énergies et des potentiels doivent être respectés. Toutes les conditions auxquelles doivent satisfaire les paramètres ont été données par Perdew et al [29].

De façon générale, les méthodes GGA sont bien meilleures que les méthodes locales. Cependant la précision n'est pas encore suffisante pour une description correcte de différents

aspects de systèmes moléculaires. Par exemple, les interactions de van der Walls sont mal décrites. De plus, les différences obtenues en utilisant différentes GGA sont parfois aussi grandes que celles entre des fonctionnelles GGA et LDA.

C. Fonctionnelles meta-GGA

Le changement de la LDA vers la GGA a permis une grande amélioration des fonctionnelles. Plus récemment, une nouvelle classe de fonctionnelles basée sur la méthode GGA est apparue. Appelées meta-GGA (M-GGA), la fonctionnelle d'échange-corrélation peut être également exprimée en fonction de la densité d'énergie cinétique, en plus du gradient généralisé et de la densité locale :

$$\tau(r) = \sum_i \frac{1}{2} |\nabla \psi_i(r)|^2$$

$$E_{xc} \simeq \int n(r) e_{xc}[n(r), |\nabla n(r)|^2, \tau(r)] dr$$

Leur précision est le plus souvent du même ordre de grandeur que celles des fonctionnelles GGA. Une fonctionnelle performante de cette famille est celle de Tao, Perdew, Staroverov et Scuseria (TPSS) [31]. Néanmoins, on n'a pas utilisé cette fonctionnelle dans ce travail.

D. Fonctionnelles hybrides

Une nouvelle génération des fonctionnelles est apparue, celle des fonctionnelles "hybrides"[32]. Becke a proposé de combiner une partie de l'énergie d'échange de type Hartree-Fock et des fonctionnelles de la densité. L'utilisation de la partie d'échange HF associée aux fonctionnelles GGA fournit des résultats comparables à ceux de l'approximation des gradients généralisés. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et contient 50 % d'échange HF; c'est la fonctionnelle « half and half » [33], qui a grandement amélioré ce type de fonctionnelle.

L'intégration entre les deux systèmes limites se passe à densité constante et à configuration électronique fixe, ce qui est à l'origine des fonctionnelles dites hybrides de type ACMi (Adiabatic Connexion Model) avec i le nombre de paramètres empiriques introduits. Les hybrides ACM1 utilisent un seul paramètre pour corriger la GGA.

$$E_{XC}^{ACM1} = \alpha E_{HF} + (1 - \alpha) E_X^{GGA} + E_X^{GGA} + E_C^{GGA}$$

Le paramètre α est souvent semi-empirique : il est ajusté par les auteurs de différents hybrides pour que ces dernières s'accordent au mieux avec l'expérience. On citera par exemple B1PW91, B1LYP, PBE0, Dans la dernière, proposée par Adamo et Barone, le pourcentage d'échange exact (HF) est de 25 %. Ce paramètre de mélange entre les parties DFT et HF est fixé uniquement par des considérations théoriques : on parle d'ACM0. Testée sur un jeu de molécules de référence ainsi que pour des molécules faisant intervenir des métaux. Elle est décrite par :

PBE0(PBE1PBE) [34]:

$$E_{xc}^{PBE0} = \frac{3}{4} E_x^{PBE} + \frac{1}{4} (E_x^{HF} + E_c^{PBE})$$

Il s'agit de fonctionnelles hybrides obtenues par combinaison linéaire entre des fonctionnelles d'échange corrélation PBE et d'échange Hartree-Fock.

E. Meta-fonctionnelles du Minnesota

Dans cette optique de paramétrisation, plusieurs méta-fonctionnelle ont été développées dans le Minnesota en 2005 sous la forme Myz-suffix, où yz désigne la 20yz année, et M dénote le Minnesota ou méta. De telles fonctionnelles sont appelées fonctionnelles de Minnesota à cause de leur grande précision et de leur application à de nombreux systèmes contenant des métaux de transition [35]. Ces méthodes combinent les différents paramètres vus précédemment : elles dépendent de l'échange Hartree-Fock, la densité électronique et son gradient, et de la densité

d'énergie cinétique. Ces méthodes représentent une nouvelle amélioration et sont également très utilisées aujourd'hui. Des fonctionnelles de la famille Minnesota ont été utilisées dans ce manuscrit, une méta-hybride-GGA(M05-2X,...) [35] et une méta-GGA hybride à gamme séparés (M11) [36].

M05-2X :

$$E_{XC}^{M052X} = E_X^{HF} + \left(1 - \frac{X}{100}\right) (E_X^{DFT} - E_X^{HF}) + E_C^{DFT}$$

où E_X^{HF} , E_X^{LR-HF} est l'énergie d'échange Hartree-Fock, X est le pourcentage d'échange de Hartree Fock dans la fonctionnelle hybride, E_X^{DFT} est l'énergie d'échange local DFT, et E_C^{DFT} est l'énergie de corrélation local DFT,

M11 :

$$E_{XC}^{M11} = \frac{X}{100} E_X^{HF} + \left(1 - \frac{X}{100}\right) (E_X^{LR-HF} - E_X^{SR-M11}) + E_C^{M11},$$

où E_X^{HF} , E_X^{LR-HF} est l'énergie d'échange Hartree-Fock nonlocal, X est le pourcentage d'échange de Hartree Fock dans la fonctionnelle hybride, E_X^{HF} l'énergie d'échange local HF, E_C^{M11} l'énergie de corrélation, l'échange local est limité à la courte portée (SR-M11) et celui combiné avec longue portée (LR-HF) non local Hartree-Fock .

A l'avenir, nous pensons que la prochaine génération de fonctionnelles de type Minnesota auront des particularités intéressantes à intégrer. Avec des nouvelles améliorations, elles devraient ressembler plus largement aux modèles réalistes contrairement aux fonctionnelles décrites auparavant. La dispersion joue un rôle très important dans les systèmes chimiques et biologiques, et de façon plus générale dans tout système pouvant donné lieu à des interactions non-covalentes comme les forces de van der Waals ou le π -stacking.

F. Force de Dispersion

La Force de dispersion est présente lorsque la distribution de charge dans une molécule n'est pas statique mais elle fluctue même pour des positions fixes des noyaux. La distribution du nuage électronique à un instant t peut être différente de la distribution moyenne. La molécule présente alors un moment dipolaire instantané qui influence la distribution du nuage électronique des molécules proches induisant des nouveaux moments dipolaires. L'énergie de dispersion est d'autant plus importante que les molécules sont volumineuses (e.g. la polarisabilité des deux molécules est grande).

Grimme a proposé une forme de correction pour le traitement des effets de dispersion manquante dans la DFT et elle est actuellement la plus utilisée. Cette correction se fait par l'ajout de termes correctifs empiriques dépendant du nombre d'atomes N , du coefficient de dispersion pour la paire d'atome i et j C_{ij} , de la distance inter-atomique R_{ij} , d'un facteur D' échelle S_6 et d'une fonction d'amortissement $f_{dmp}(R_{ij})$ telle que:

$$E_{\text{DFT-D}} = E_{\text{KS-DFT}} - E_{\text{D}},$$

où E_{D} l'énergie de dispersion et :

$$E_{\text{D}} = -S_6 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij})$$

avec

$$f_{dmp}(R) = \frac{1}{1 + e^{-\alpha(\frac{R}{R_0} - 1)}}$$

α est un paramètre qui est ajusté, et R_0 est la somme des rayons atomiques de Van der Waals [37]. Cette correction de dispersion a été développée par Grimme en incluant un terme de

non-additivité à trois corps noté E^{ijk} [38], la correction de dispersion résultante est qualifiée de correction de troisième génération « D3 »:

$$E_{disp} = E^{(2)} - E^{(3)},$$

avec

$$E^{(2)} = \sum_{ij} \sum_{n=6,8,10,\dots} S_n \frac{c_n^{ij}}{r_{ij}^n} f_{d,n}(R_{ij}),$$

tel que :

$$f_{d,n}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + 6 \left(\frac{R_{ij}}{s_{r,n} R_0^{ij}} \right)^{-a_n}}$$

où a_n est un paramètre qui est ajusté. Le dernier terme de E_{disp} a pour expression :

$$E^{(3)} = \sum_{ijk} f_{d,(3)}(\bar{R}_{ijk}) E^{ijk}$$

Plus récemment, Tkatchenko et Scheffler ont calculé d' une manière non-empirique les coefficients de dispersion C_6 [39].

La nouvelle méthode D3 peut être couplée avec toute sorte de DFT standard, elle est applicable à tous les éléments (*molécule et solide*), et réalise une précision d'environ 10 % en dessous de CCSD(T). Ceci est valable pour les complexes en interaction de van der Waals, ainsi que pour les interactions intramoléculaire non-covalentes qui produisent très souvent des problèmes conformationnels.

V-3 Inclusion des Effets de Solvant PCM

La possibilité d'introduire les effets du solvant pour le calcul des différentes propriétés des systèmes chimiques reste un défi en chimie quantique, car cela implique l'intervention de la mécanique statistique et donc l'ajout de difficultés supplémentaires. La majorité des réactions chimiques et biologiques ont cependant lieu en solution, et le désir du chimiste théoricien est donc de pouvoir posséder et utiliser des modèles permettant de tenir compte des effets dus au solvant. A partir de l'équation de Poisson, et sous certaines conditions aux limites, plusieurs modèles ont été par la suite proposés.

Dans cette approche, le soluté, traité de manière quantique, est placé dans une cavité entourée du solvant considéré comme un continuum. La PCM (*Polarisation Continuum Method*) tient compte d'une polarisation auto-cohérente entre le soluté et le solvant ainsi que d'une cavité de forme plus réaliste : la cavité du soluté est définie à partir de la sphère de van der Waals centrées sur chaque atome (Miertus 1981, Barone 1996 et 2004, Cossi 2002) [40]. La surface de la cavité est alors découpée en un grand nombre de petits éléments de surface appelés «tesserae».

L'énergie ΔG_{elec} est alors calculée en plaçant une charge ponctuelle polarisable au centre de chaque tesserae. L'ensemble de ces charges est proportionnelle au gradient du champ électrique en ce point. Le potentiel électrostatique totale de chaque élément de surface est égal à la somme du potentiel dû au soluté ϕ_{solute} et dû au potentiel dû aux autres charges surfaciques $\phi_{charges}$, soit $\phi(r) = \phi_{solute}(r) + \phi_{charges}(r)$. L'algorithme PCM débute par le calcul d'une valeur initiale de chaque charge ponctuelle pour tesserae à partir du gradient du champ électrique causé par le soluté seul :

$$q_j = - \left[\frac{\epsilon - 1}{4\pi\epsilon} \right] E_j \Delta S$$

où E_j est le gradient du champ électrique et ΔS la surface de la tesserae considérée

La contribution des autres charges surfaciques peut alors être calculée à partir de la loi de coulomb. Ces charges sont modifiées de façon itérative pour atteindre leurs auto-cohérences. Le potentiel $\phi_{charges}(r)$ est alors ajouté à l'Hamiltonien du soluté ($H = H_0 + \phi_{charges}(r)$) et le calcul SCF débute. Après chaque cycle SCF, de nouvelles valeurs des charges surfaciques de la nouvelle fonction d'onde pour donner une nouvelle valeur de charge $\phi_{charges}(r)$, qui est utilisée dans l'itération suivante jusqu'à ce que la fonction d'onde du soluté et les charges surfaciques convergent.

Pour calculer l'énergie ΔG_{elec} , il faut ensuite tenir compte du travail effectué par la création de la distribution des charges au sein de la cavité dans le milieu diélectriques qui correspond à la moitié de l'énergie de l'interaction électrostatique entre la distribution de charges du soluté et le milieu diélectrique polarisé, soit :

$$\Delta G_{elec} = \int \psi H \psi d\tau - \int \psi_0 H_0 \psi_0 d\tau - \frac{1}{2} \int \phi(r) \rho(r) dr$$

Ces modèles ont cependant de nombreuses limitations; l'une des plus importantes étant qu'ils ne permettent pas de tenir compte de l'aspect dynamique des effets entre le soluté et le solvant (liaisons hydrogène, par exemple). Malgré cela, ces méthodes de solvation peuvent être utilisées (approche du continuum, méthodes SCRF et PCM) afin d'améliorer les énergies et les géométries des espèces chimiques intervenant dans les mécanismes réactionnels.

Bibliographie Chapitre I :

- [1] E. Schrödinger, Ann. Phys. **79**, 361 (1926)
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Phys. **84**, 489 (1927)
- [3] J. A. Pople, J. Chem. Phys. **51**, 2657 (1969)
- [4] T. H. Dunning, J. Chem. Phys. **90**, 1007 (1989)
- [5] D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. **24**, 328 (1928)
- [6] M. C. Daza, J. Chem, Phys. **24**, 110 (1999)
- [7] V. A. Fock, Z. Phys. **15**, 126 (1930)
- [8] F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry, Wiley, England (1999)
- [9] J. C. Slater, Phys. Rev. **48**, 35 (1930)
- [10] C. C. Roothaan, J. Rev. Mod. Phys. **23**, 69 (1951)
- [11] R. S. Mulliken, Phys. Rev. **29**, 649 (1927)
- [12] K. Raghavachari, J, Phys, Chem, Rev. **94**, 5569 (1990)
- [13] C. Moller, M. S. Plesset, Phys. Rev. **46**, 618 (1934)
- [14] J. W. S. Rayleigh, Theory of Sound, 2nd édition Vol. I, Macmillan, Londres (1894)
- [15] E. Schrödinger, Annalen der Physik, Vierte Folge, Band **80**, 437 (1926)
- [16] F. Coester, H. Kummel, Nucl. Phys. **17**, 477, (1960).
- [17] J. Cizek, J. Chem. Phys. **45**, 4256, (1966). J. Cizek, J. Paldus, Phys. Scripta, **21**, 251, (1980)
- [18] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, Chem. Phys. Lett, **157**, 479, (1989)
- [19] W. Kutzelnigg, W. Klopper, J. Chem. Phys. **94**, 1985 (1991)
- [20] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc., **23**, 713, (1927)
- [21] E. Fermi; Attidella Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche Naturali, Rendiconti; **6**, 602, (1927)
- [22] P. Hohenberg, Kohn, W, Phys. Rev, **136**, 864, (1964)
- [23] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev, **140**, 1133, (1965)
- [24] P. Dirac, A.M. Proc. Cambridge Philos. Soc. **26**, 376 (1930)
- [25] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nussair, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980)
- [26] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980)
- [27] J. P. Perdrew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996)

- [28] J. P. Perdrew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, Phys. Rev. **48**, 4978 (1992)
- [29] J. P. Perdew, In Electronic Structure of Solids 9, P. Ziesche, H. Eschrig (1991)
- [30] E. H. Leib, S. Oxford, Int. J. Quantum Chem. **19**, 427 (1981)
- [31] J. P. Perdrew, J. Tao, V. N. Staroverov, J. Chem. Phys. **120**, 6898 (2004)
- [32] J. Harris, R. O. Jones; Phys. F: Met. Phys, **4**, 1170, (1974)
- [33] A. D. Becke, J. Chem. Phys., **98**, 1372, (1993)
- [34] C. Adamo, V. Barone, J. Chem. Phys. **108**, 664 (1998)
- [35] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G Truhlar, J. Chem. Theory Comput. **2**, 364 (2005)
- [36] R. Peverati, D. G Truhlar, J. Phys. Chem. **2**, 2810 (2011)
- [37] S. Grimme, J. Comput. Chem. **25**, 1463-1473 (2004)
- [38] S. Grimme, J. Antony. S. Ehrlich, H. Krieg, J. Chem. Phys. **132**, 154104-1-19 (2010)
- [39] A. Tkatchenko, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **102**, 073005-1-4 (2009)
- [40] (a) S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, Chem. Phys. **55**: 117 (1981)

Chapitre II

Etude systématique de CO₂ interagissant avec les complexes (Zn^{q+} Imidazole) (q=0, 1, 2).

I. Introduction :

Le zinc, après le fer, est l'oligo-élément le plus abondant en biologie, Un corps humain contient en moyenne 2,6 g de zinc, ce métal est en effet indispensable à la croissance et au développement des organismes vivants. L'influence du zinc provient du rôle catalytique et/ou structural qu'il joue dans les protéines, A. S. Prasad et W. N. Lipscomb [41,42].

Le zinc est naturellement présent dans les roches, le sol, l'eau et l'air. Il est indispensable à la santé de l'homme, de l'animal, de récoltes et au bien-être de tous être vivant. Toute carence en zinc se traduit fréquemment par un mauvais rendement et une mauvaise qualité des récoltes, tandis qu'un manque de zinc dans l'alimentation est un problème grave qui touche de nombreuses personnes dans le monde.

Matériau très versatile, le zinc joue également un rôle primordial dans maintes applications industrielles et de production, notamment la protection de l'acier contre la corrosion – d'où un acier plus durable, des coûts réduits, et un impact moindre sur l'environnement du fait des besoins réduits en maintenance. De plus, les produits contenant le zinc sont recyclables et leur contenu en zinc est récupérable sans aucune perte de ses propriétés ou de sa qualité. On peut

donc dire que les caractéristiques du zinc (naturel, essentiel, durable, recyclable) en font un élément particulièrement indiqué pour toute une gamme d'applications, notamment les transports, les infrastructures, les produits de consommation et la production alimentaire. Grâce à ses atouts durables et recyclables, le zinc permet également de sauvegarder les ressources naturelles A. Messerschmidt et M. Maiti [43,44].

Les sites actifs de la plupart des métallo-enzymes sont composés du Zn et d'imidazole (IM) ou d'imidazolate coordonné de façon tétraédrique et lié au squelette protéique, par exemple l'histidine et le cystéine D.W. Appleton, B. L. Vallee, G. Parkin et A. Dolega [45,46,47,48]. L'ion Zn (II) est présent dans des sites catalytiques possédant une molécule d'eau dans la sphère de coordination du métal, et il se trouve aussi dans des familles d'enzymes très connues telles que l'anhydrase carbonique, les hydrolases, les isomérases, les lyases et les ligases K. A. McCall et R. J. Sundberg [49,50] qui sont impliquées dans différents processus physiologiques fondamentaux comme la respiration, la photosynthèse ou l'équilibre acido-basiques.

Par ailleurs, le terme de ZIFs, ou Zeolitic Imidazolate Frameworks, désigne une sous-famille de MOFs (Metal–Organic Frameworks) découverte indépendamment par les équipes de O.Yaghi et X.-M. Chen en 2006 [51,52]. Ces matériaux topologiquement isomorphes aux zéolithes sont composés de métaux de transition divalents de coordinence tétraédrique (M^{2+}), typiquement le zinc ou le cobalt, liés entre eux par des ligands imidazolates (Im^-). La valeur d'équilibre de l'angle M-Im-M (M = Zn ou Co) de 145° est très proche de celle prise par l'angle Si-O-Si des zéolithes, expliquant ainsi la grande similarité structurale de ces deux classes de matériaux. Comme la plupart des MOFs, les ZIFs présentent une grande variété structurale: on dénombre quelques exemples de matériaux de topologies différentes: la ZIF-4, la ZIF-8, et la ZIF-10 [52]. La fonctionnalisation des ligands imidazolates permet également la modulation de leurs propriétés physico-chimiques et de leur porosité R. B. Rankin et B. Liu [53,54]. De plus, par leur nature chimique et la force de la liaison de coordination Zn-Im, les ZIFs possèdent une exceptionnelle stabilité thermique et chimique A. Sirjoosingh et J. Liu [55,56]. Les applications industrielles des ZIFs sont très prometteuses en raison de leurs remarquables propriétés notamment pour la capture du CO_2 W. Morris, B. Zheng, M. Prakash, Y. Houndonougbo, L. Zhang [57,58,59,60,61].

Pour les clusters $\text{Zn}^{q+}\text{Im}_n$ ($q = 0, 1, 2$; $n = 1-4$), K. Boussouf et al [62,63] ont montré récemment que la nature de la liaison entre Zn et les fragments d'Im dépend fortement de la charge et du nombre d'Im connectés aux ions Zn^{q+} . Actuellement, nous considérons les clusters $[\text{CO}_2@(\text{Zn}^{q+}\text{Im})]$ ($q = 0, 1, 2$) comme un modèle pour la capture de CO_2 interagissant par les ZIFs ou pour les sites actifs des Zn-enzymes. À priori, nous allons étudier quelques exemples où Zn et CO_2 interagissent directement, conduisant à la formation d'une liaison ZnO. En 1998, C.W. Bauschlicher [64] ont montré que la liaison diatomique dans l'état $\text{ZnO}(X^1\Sigma^1)$ découle d'un mélange des deux états $\text{Zn}^{+2}\text{S}(4s^1) + \text{O}^{-2}\text{P}(2p\sigma^1 2p\pi^4)$ et $\text{Zn}^1\text{S} + \text{O}^1\text{D}(2p\sigma^0 2p\pi^4)$. Nous étudierons donc les Interactions à longue portée de CO_2 avec les complexes de Zn^{q+}Im neutres et simplement chargés et pas seulement le système dicationique Zn^{++}Im . La compréhension de la réactivité pour ces modèles chimiques, nous permettra ensuite de les explorer à l'échelle macroscopique.

Les méthodes quantiques seront utilisées pour l'étude des différents composés. Nous avons choisi un ensemble de méthodes GGA, la fonctionnelle d'échange corrélation PBE [65], l'hybride PBE0 [66] et l'hybride de Truhlar meta-GGA (M05-2X [67] et M11 [68]). Pour ces calculs les atomes Zn, C, O, N, H sont décrits par des fonctions de base d'orbitales atomiques, incluant des fonctions diffuses et de polarisation. Nous avons déduit les géométries d'équilibre, les énergies de liaisons, la spectroscopie et les types d'interaction chimiques (covalentes, transfert de charge (CT), Van der Waals (VdWs) au sein des complexes $\text{CO}_2@(\text{Zn}^{q+}\text{Im})$ ($q = 0, 1, 2$). Les effets de dispersion ont été considérés également par l'inclusion de la correction de Grimme (DFT-D3). De plus, nous avons effectué des calculs de (MP2), (SCS-MP2) et clusters couplés (CCSD(T)). Nous avons aussi considéré les effets de la solvation via le modèle PCM afin de nous rapprocher des observations expérimentales. Cette étude nous fournit des éléments de réponses sur la stéréo-dynamique de CO_2 au voisinage des complexes Zn^{q+}Im . Ces résultats peuvent être utilisés pour comprendre le comportement de CO_2 à l'intérieur des pores des ZIFs et au sein des cavités catalytiques Zn-enzyme.

II. Détail de calcul :

En se basant sur plusieurs travaux de J. E. Yazal en (1999, 2000), M. Smiesko, K. D. Vogiatzis, j. G. Vitilli, W. Y. Jiang, M. N. Weaver et M. Prakash [69,70,71,72,73,74,75,76]. portant sur les espèces métal-ligand, les géométries des complexes $\text{CO}_2@(\text{Zn}^{q+}\text{Im})$ ($q = 0, 1, 2$) ont été optimisées en utilisant les méthodes PBE, PBE0, M05-2X, M11 et la méthode MP2 en connexion avec les bases atomiques 6-311++G(d,p) [77,78]. Ces calculs ont été effectués avec les codes MOLPRO (Version 2012,1) [79] et GAUSSIAN 09 (G09-D.01) [80]. En effet, ces méthodes s'avèrent adaptées pour reproduire les paramètres structuraux des complexes $\text{Zn}^+\text{Im K}$. Boussouf et R. Boulmene [62] et feront l'objet de validation à chaque étape de notre étude.

Pour l'optimisation de géométrie, les complexes (e.g. neutres et dicationiques) à couches fermés ont été calculés dans leurs états singulets et simplement chargés (couche ouverte) pour une multiplicité doublet. Dans les calculs DFT toutes les structures ont été relaxées et traitées. La correction de la dispersion a été incluse via le terme D3 de Grimme [81,82,83]. Le code SCF = XQC a été utilisé lors de l'optimisation pour les complexes faiblement liés qui présentaient un problème de convergence. Dans notre travail la méthode M05-2X+D3 a été déterminée comme étant la méthode de choix. Les résultats obtenus avec les autres données sont à titre comparatif. Les effets de solvant (e.g. eau) ont été simulés en utilisant la méthode PCM-M05-2X+D3. Le second aspect porte sur la précision de la nature des points stationnaires (états stables ou de transitions) a été certifié après calcul des fréquences de vibration des complexes correspondants.

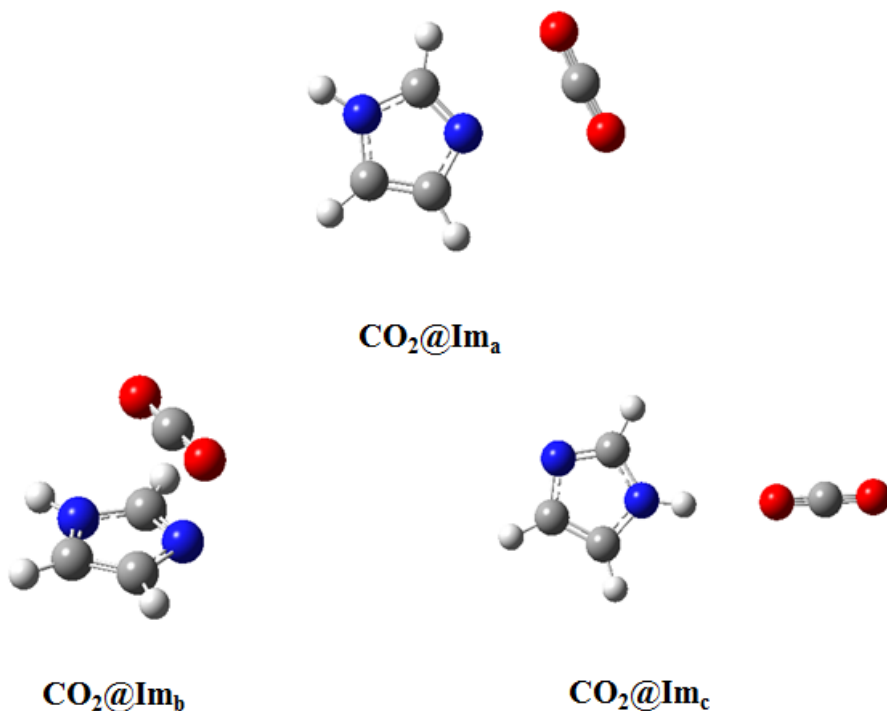
Nous avons effectué une analyse des orbitales moléculaires afin d'examiner la nature des interactions intermoléculaires et de visualiser le transfert de charge. Pour cette étude nous avons fait appel à l'approche NBO6.0 E. D. Glendening [84] au niveau M05-2X. Dans l'analyse des orbitales moléculaires NBO, les sites d'interactions donneurs-accepteurs entre l'orbitale occupée (donneur (ϕ_i)) et l'orbitale inoccupée (accepteur (ϕ_j)) est obtenue par perturbation du second ordre.

$$E_2 = \Delta E_{ij}^{(2)} = 2 \frac{\langle \phi_i | \hat{F} | \phi_j \rangle^2}{\epsilon_j - \epsilon_i}$$

où ε_i et ε_j sont l'énergie NBO. $F_{ij} = \langle \phi_i | \hat{F} | \phi_j \rangle$ est l'élément de matrice de Fock entre ϕ_i et ϕ_j . Les interactions donneurs-accepteurs sont déterminées à partir des énergies de perturbation du second ordre ($E_2 = \Delta E_{ij}^{(2)}$).

IV. Résultats et discussion

Figure 1: Géométries optimisées de la molécule d'imidazole en interaction avec CO₂ au niveau de la méthode M05-2X+D3/ 6-311++G(d,p).



L'étude des clusters CO₂@Im de S. Dalbouha et al [85] nous a permis d'identifier trois structures stables (cf. Figure 1): Un minimum global correspond à CO₂@Im_a. La liaison est assurée par une interaction entre les sites d'électrons donneurs-accepteurs (EDA) de CO₂ et Im. Le second est une structure de type π -stacking (CO₂@Im_b). Le troisième (CO₂@Im_c) est de type σ sous forme d'une liaison hydrogène entre CO₂ et Im [85]. Dans le cas de Zn⁰Im neutre [62], deux modes d'interactions ont été trouvés. Le Model I (MI) lorsque le Zn se lie avec l'atome

d'azote libre. Le système est dominé par un caractère partiel covalent entre Zn et l'azote N. Alors que le Model II (MII) correspond à l'interaction de type π entre le cycle aromatique d'imidazole et le Zn^0 , pour les structures Zn^+-Im et $\text{Zn}^{++}-\text{Im}$, les liaisons sont seulement de type σ K Boussouf et al [62,63].

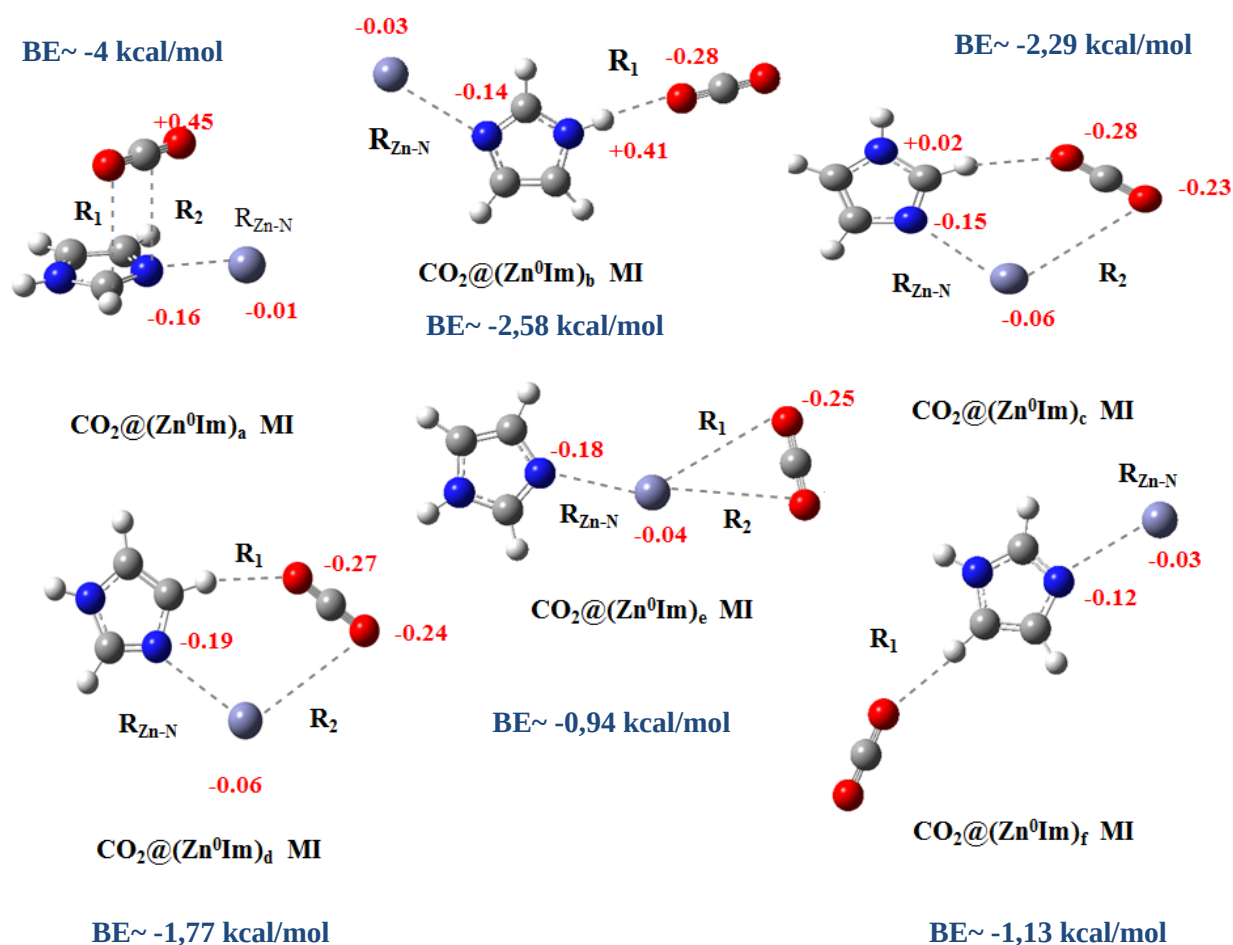
Les géométries optimisées des complexes $\text{CO}_2@(\text{Zn}^{q+}\text{Im})$ ($q = 0, 1, 2$) sont présentées dans les Figures 2 - 4, Pour les espèces neutres, nous avons trouvé deux clusters $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})$ MI et $\text{CO}_2 @(\text{Zn}^0\text{Im})$ MII. Concernant $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})$ MI, Zn est lié à Im via π -stacking de même que dans (Zn^0Im) MI. L'ensemble des résultats ont été réalisés par M05-2X+D3 en phases gazeuse. Les coordonnées cartésiennes, à l'équilibre, sont regroupées dans le Tableau 1(Annexe I). Ils correspondent à des formes stables au niveau de la théorie utilisée. En effet, leurs fréquences harmoniques sont toutes positives Tableau 2 (Annexe I). Les distances inter-monomères M05-2X+D3 ainsi que celles obtenues en utilisant PBE, PBE0, M11 et la méthode MP2 sont présentées dans le tableau 1. Les valeurs calculées correspondent aux distances ($R_{\text{ZnN}}/R_{\text{Zn}-\pi}$) entre Zn et Im et aux distances (R_1/R_2) entre CO_2 et Zn ou Im. Nos calculs montrent que les monomères (CO_2 et Im) présentent quelques modifications structurales lors de la complexation.

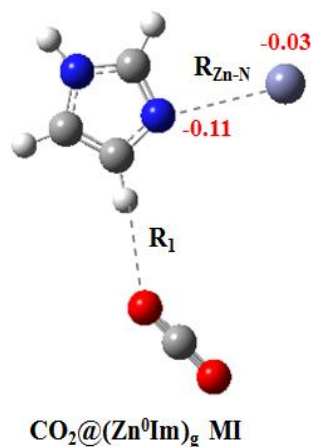
Ainsi les géométries M05-2X+D3 affichées dans le Tableau 1 sont proches de celles obtenues avec la méthode MP2. Ces calculs montrent donc la fiabilité de cette méthode DFT pour prédire les structures des systèmes faiblement liés où les interactions non-covalentes Prakash [86] jouent un rôle important. Par contre, la nouvelle méthode M11 présente quelques déviations (e.g. distances entre Zn et N différent par $\sim 0,4-0,5$ par rapport aux autres), déviation dû à la description erronée de la dispersion de LONDON par M11. Récemment montrée par Mardirossian et Head-Gordon [87], DiLabio et al [88], Wang et al [89], et établie par Goerigk [90]. Les légers écarts entre les autres DFT avec MP2 et les données M05-2X D3 peuvent être expliqués par la non-considération de la correction D3 (cf. Réf [62]) pour plus de détails.

f. Géométries d'équilibre et nature de la liaison au sein des complexes $\text{CO}_2@(\text{Zn}^q\text{Im})$ ($q=0, 1, 2$)

- $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})$ MI :

Figure 2: Structures d'équilibre optimisées des complexes neutres entre CO_2 et Zn^0Im ($\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})$) et leurs énergies calculées au niveau M05-2X+D3/6-311++G(d,p). Les chiffres en rouge correspondent aux charges atomiques, MI représente les clusters Zn^0Im modèle I.





BE~ -0,90 kcal/mol

L'étude de $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})$ MI au niveau M05-2X+D3/6-311++G(d,p) montre que les interactions entre CO_2 et (Zn^0Im) MI, donnent naissance à sept structures stables désignées comme suit : $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{a-g}}$ MI (cf. Figure 1, Tableau1). Nous pouvons cependant noter que certaines structures moins stables redeviennent plus stables lors de l'utilisation de MP2 ou d'autres méthodes DFT. Dans le cas de $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{a}}$ nous avons observé une interaction de type π -stacking qui se fait entre Im et CO_2 . La distance entre l'azote et l'atome de Zn est d'environ 3,25 Å (voir Tableau 1). Elle est donc plus longue que celle sans Zn dans $(\text{CO}_2@\text{Im})_{\text{b}}$ à cause de l'affaiblissement de l'interaction entre CO_2 et Im par le Zn. En effet, le zinc perturbe le nuage électronique π via le partage de la paire libre d'azote avec le métal.

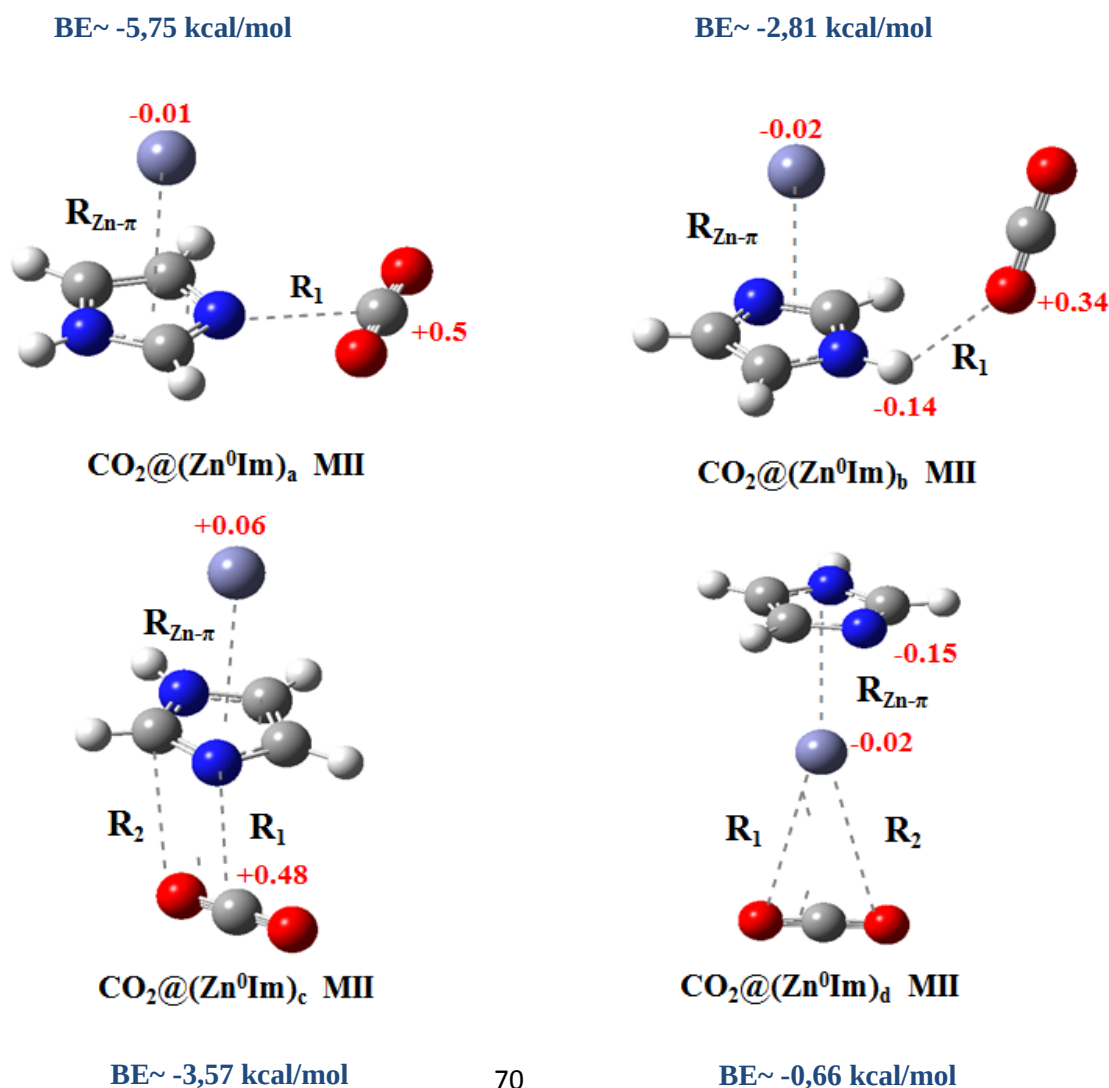
Pour $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{b, c, d, e, f, g}}$ MI, on note l'existence de liaison hydrogène qui lie le CO_2 avec Im, alors que pour $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{e}}$ MI le CO_2 interagit avec le Zn uniquement. $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{c}}$ et $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{d}}$ présentent des structures proches qui diffèrent par la position relative du CO_2 par rapport à Im. Par exemple, le CO_2 forme une liaison hydrogène avec le groupe C-H d'Im en position C2 dans $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{c}}$, alors que l'atome d'oxygène interagit avec l'hydrogène lié à C4 d'Im dans le $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{d}}$. Pour ces complexes, les distances R_{ZnN} varient de ~3,0 Å à 3,25 Å (Tableau 1). Les plus courtes sont pour les complexes où Zn et CO_2 interagissent mutuellement (par exemple R_{ZnN} vaut ~3,0 Å dans $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{e}}$). Le

raccourcissement de la distance ZnN est associé au renforcement de ce type de liaison σ dû au transfert de charge (TC) (voir ci-dessous).

Quant à la distance inter-monomère dans $\text{CO}_2\text{-Zn}^0\text{Im}$, trois ensembles de valeurs ont été calculés: Le premier est de $\sim 3,1 - 3,2$ Å pour les complexes liés par π -stacking. Le deuxième est de $\sim 2,2 - 2,6$ Å où la complexation est due à une liaison hydrogène de type σ . Le troisième est d'environ $\sim 4,1 - 4,2$ Å pour la liaison σ entre Zn et CO_2 .

$\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})$ MII :

Figure 3: Structures d'équilibre optimisées des complexes neutres entre CO_2 et Zn^0Im ($\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})$) et leurs énergies calculées au niveau M05-2X+D3/6-311++G(d,p). Les chiffres en rouge correspondent aux charges atomiques, MII représente les clusters Zn^0Im modèle II.

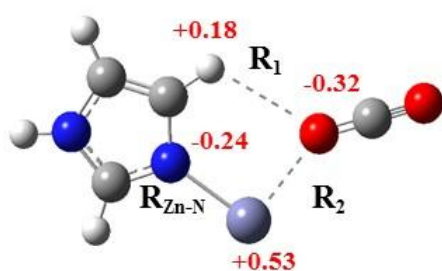


Quatre isomères ont été identifiés pour $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})$ MII affichés dans la Figure 3, où ils sont désignés par $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{a-d}}$ MII. Au sein du complexe $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{a}}$ MII, CO_2 se trouve dans le plan d'Im, où la liaison est assurée par un échange d'électrons donneur-accepteur (EDA). Ceci est favorable en raison du recouvrement entre la paire libre de l'azote et l'atome de carbone du CO_2 . Ce qui aboutit à une structure de CO_2 légèrement pliée (de $\sim 150^\circ$). Dans $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{b}}$ MII, CO_2 interagit simultanément avec Im et le Zn par l'intermédiaire des interactions à longues portées $\text{Zn}\cdots\text{CO}_2$ ($\text{C}^{\delta+}$) et $\text{NH}\cdots\text{O}$ (H-liaison). Pour $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{c}}$, nous avons une molécule de CO_2 liée au complexe Zn^0Im MII par une liaison de type π . La stabilité de la quatrième structure $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{d}}$ est assurée par le transfert de charge entre CO_2 et $(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{d}}$.

Au niveau de la théorie M05-2X+D3/6-311++G(d,p) la distance entre Zn et le centre du cycle d'Im ($R_{\text{Zn}-\pi}$) est calculée $\sim 3,3$ à $3,4$ Å. Cette distance est supérieure à celle du complexe Zn^0Im MII isolé $\sim 2,82$ Å [62] à cause de l'affaiblissement des interactions entre les groupements mis en jeu. En général, l'analyse des distances moléculaires révèle des tendances similaires à celles décrites ci-dessus pour $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})$ MI.

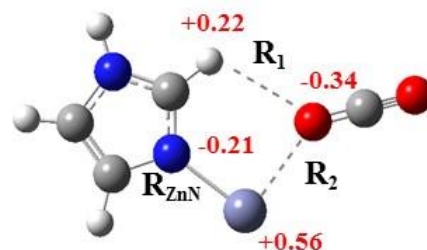
CO₂@(Zn⁺Im) :

Figure 4: Structures d'équilibre optimisées complexes CO₂@(Zn⁺Im) et leurs énergies calculées au niveau M05-2X+D3/6-311++G(d,p). Les chiffres en rouge correspondent aux charges atomiques,



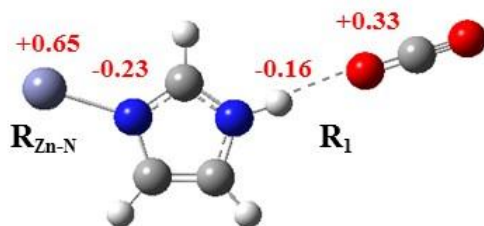
CO₂@(Zn⁺Im)_a

BE~ -8,96 kcal/mol



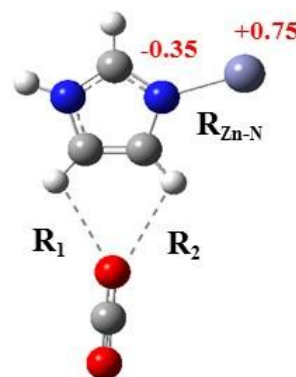
CO₂@(Zn⁺Im)_b

BE~ -8,77 kcal/mol



CO₂@(Zn⁺Im)_c

BE~ -6,04 kcal/mol



CO₂@(Zn⁺Im)_d

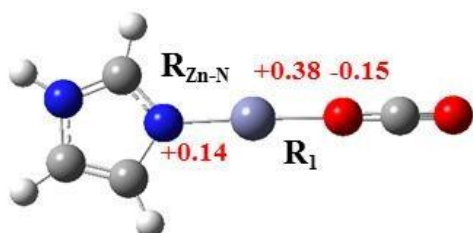
BE~ -3,46 kcal/mol

Quatre minima ont été localisés. Ils sont présentés sur la figure 4 sous le nom CO₂@(Zn⁺Im)_{a-d}. Ces structures ont une conformation plane et suggèrent une interaction σ entre CO₂ et Zn⁺Im. De nombreuses tentatives ont été faites pour caractériser des complexes de type π -stacking mais les résultats des optimisations conduisent toujours à une des 4 structures planes présentées sur la figure 2. Nos calculs montrent que la fixation du CO₂ et Zn⁺Im affecte légèrement la distance Zn-N (~ 2,0 Å). En examinant CO₂@(Zn⁺Im)_{a,b}, on observe que l'atome

d'oxygène de CO_2 interagit avec Zn^+Im pour former un cycle à cinq chaînons via la liaison hydrogène $\text{C-H}\cdots\text{O}$ et Zn-O . De même, $\text{CO}_2@(\text{Zn Im})_d$, contient un cycle à cinq chaînons liant le $\text{C-H}\cdots\text{O}$ avec le CO_2 et Im. Dans le cas de $\text{CO}_2@(\text{Zn Im})_c$, la liaison moléculaire est assurée par une liaison hydrogène $\text{N-H}\cdots\text{O}$. Un autre dimère supplémentaire a été détecté au niveau PBE où CO_2 est directement attaché au Zn. Néanmoins, cette structure se révèle être un état de transition qui se transforme en $\text{CO}_2@(\text{Zn}^+\text{Im})_a$ ou en $\text{CO}_2@(\text{Zn}^+\text{Im})_b$ avec d'autres fonctionnelles.

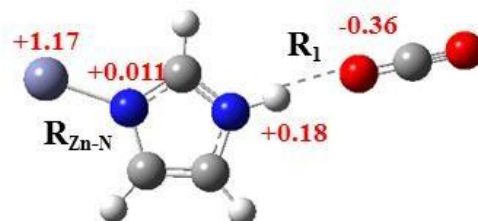
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^{++}\text{Im})$:

Figure 5: Structures d'équilibre optimisées des complexes $\text{CO}_2@(\text{Zn}^{++}\text{Im})$ et leurs énergies calculées au niveau M05-2X+D3/6-311++G(d,p). Les chiffres en rouge correspondent aux charges atomiques,



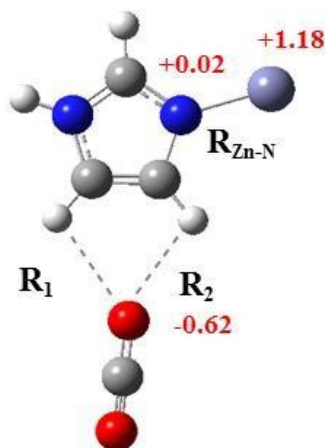
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^{++}\text{Im})_a$

BE~ -54,85 kcal/mol



$\text{CO}_2@(\text{Zn}^{++}\text{Im})_b$

BE~ -10,87 kcal/mol



$\text{CO}_2@(\text{Zn}^{++}\text{Im})_c$

BE~ -6,75 kcal/mol

Pour les espèces dicationiques, nous avons caractérisé trois isomères: $\text{CO}_2@(\text{Zn}^{++}\text{Im})_{\text{a-c}}$, (Figure 5). Comme prévu, les distances Zn-N sont plus courtes que dans les cas précédents en raison du fort caractère de transfert de charge entre Zn^{++} et Im. Toutes les structures sont planes, correspondant aux groupes de liaison σ . Comme nous l'avons cité précédemment sur l'espèce cationique, les structures de type π se convertissent en celles représentées sur la Figure 5. Une forte liaison entre CO_2 et Zn est à noter. Alors que les deux autres structures sont stabilisées par une interaction de type σ entre le CO_2 et Im ($\text{NH}\cdots\text{O}$) dans le $\text{CO}_2@(\text{Zn}^{++}\text{Im})_{\text{b}}$ et deux interactions $\text{CH}\cdots\text{O}$ dans le $\text{CO}_2@(\text{Zn}^{++}\text{Im})_{\text{c}}$.

Deux ensembles de distances ont été calculés: la longueur de liaison entre CO_2 et Zn^{++}Im est d'environ $\sim 1,8$ dans $\text{CO}_2@(\text{Zn}^{++}\text{Im})_{\text{a,b}}$ et de $\sim 2,5$ Å pour $\text{CO}_2@(\text{Zn}^{++}\text{Im})_{\text{c}}$. Cependant ces distances sont proches de celle calculée pour la liaison diatomique ZnO ($X^1\Sigma^+$) (1,719 Å) [24]. Ce qui suggère des caractéristiques similaires à ZnO. En effet, l'analyse des charges atomiques (Figure 5) dans $\text{CO}_2@(\text{Zn}^{++}\text{Im})_{\text{a}}$ et $\text{CO}_2@(\text{Zn}^{++}\text{Im})_{\text{b}}$ évoque que les deux composés sont en réalité un mélange de $\text{ImZn}^+ + ^-\text{OCO}$ et de $\text{ImZn}^0 + \text{OCO}$.

Tableau 1: Géométries optimisées en utilisant les méthodes PBE0, M05-2X, M11 et MP2 avec l'ensemble de bases atomiques 6-311++G(d,p). Les résultats obtenus avec la base aug-cc-pVDZ sont donnés entre parenthèses. Après optimisation, quelques structures se convertissent en ^{a)} CO₂@(Zn⁰Im)_a MII, ^{b)} CO₂@(Zn⁰Im)_b MI, ^{c)} CO₂@(Zn⁰Im)_d MI ^{d)} problèmes de convergence. Voir le texte pour plus de détails.

Complexes	Distance	PBE	PBE0	M05-2X+D3	M11	MP2
CO₂@(Zn⁰Im) MI						
CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _a MI	R _{ZnN}	3,117		3,250	2,770 (2,643)	3,140
	R ₁	3,546	-- ^{a)}	3,186	3,110	3,326
	R ₂	3,410		3,080	3,051	3,271
CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _b MI	R _{ZnN}	3,005	3,015	3,127	2,638 (2,546)	3,046
	R ₁	2,217	2,198	2,205	2,163	2,246
CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _c MI	R _{ZnN}	2,904	2,914	3,001	2,569 (2,499)	2,979
	R ₁	2,558	2,528	2,502	2,485	2,576
	R ₂	4,012	4,127	4,143	3,961	4,171
CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _d MI	R _{ZnN}	2,924	2,946	3,077	2,581 (2,581)	
	R ₁	2,653	2,633	2,586	2,607	-- ^{a)}
	R ₂	4,037	4,168	4,173	3,961	
CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _e MI	R _{ZnN}	2,918	2,932	3,040	2,557 (2,491)	2,938
	R ₁	3,954	3,99	4,047	3,845	3,909
	R ₂	3,905	4,052	4,136	3,792	3,915
CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _f MI	R _{ZnN}	-- ^{b)}	-- ^{b)}	3,169	2,657 (2,565)	-- ^{b)}
	R ₁			2,512	2,496	
CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _g MI	R _{ZnN}	-- ^{c)}	-- ^{c)}	3,165	-- ^{c)}	-- ^{a)}
	R ₁			2,551		

CO₂@(Zn⁰Im) MII						
CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _a MII	R _{Znπ}	3,562	3,511	3,328	3,229	3,244
	R ₁	2,851	2,813	2,753	2,79	2,942
CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _b MII	R _{Znπ}	3,461	3,450	3,276	3,098	3,188
	R ₁	2,216	2,237	2,361	2,435	2,332
CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _c MII	R _{Znπ}	3,521	3,907	3,380	3,240	3,334
	R ₁	3,305	3,433	3,005	3,146	3,335
	R ₂	3,491	3,049	3,265	3,065	3,254
CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _d MII	R _{Znπ}	3,423	2,932	3,291	3,127	3,258
	R ₁	4,030	4,139	4,167	3,844	3,912
	R ₂	4,008	4,114	4,162	3,886	3,915
CO₂@(Zn⁺Im)						
CO ₂ @(Zn ⁺ Im) _a	R _{ZnN}	2,031	2,018	2,029	2,040	2,003
	R ₁	2,745	2,681	2,647	2,560	2,624
	R ₂	2,464	2,435	2,373	2,387	2,561
CO ₂ @(Zn ⁺ Im) _b	R _{ZnN}	2,029	2,015	2,026	2,036	2,000
	R ₁	2,740	2,675	2,624	2,546	2,615
	R ₂	2,505	2,482	2,418	2,429	2,618
CO ₂ @(Zn ⁺ Im) _c	R _{ZnN}	2,026	2,002	2,014	2,024	1,988
	R ₁	1,963	1,963	1,995	1,962	2,014
CO ₂ @(Zn ⁺ Im) _d	R _{ZnN}	2,018	2,004	2,016	2,027	1,989
	R ₁	2,738	2,707	2,608	2,579	2,645
	R ₂	2,767	2,740	2,685	2,629	2,645
CO₂@(Zn⁺⁺Im)						
CO ₂ @(Zn ⁺⁺ Im) _a	R _{ZnN}	1,863	1,859	1,859	1,880	1,855
	R ₁	1,883	1,876	1,892	1,892	1,891
CO ₂ @(Zn ⁺⁺ Im) _b	R _{ZnN}	1,893	1,863	1,877	1,877	1,857
	R ₁	1,806	1,764	1,825	1,825	1,821
CO ₂ @(Zn ⁺⁺ Im) _c	R _{ZnN}		1,864	1,877	1,873	1,859
	R ₁	-- ^{d)}	2,663	2,556	2,577	2,460
	R ₂		2,443	2,714	2,419	2,577

b- Energies de liaison

Afin de comprendre la stabilité relative des clusters $\text{CO}_2@(\text{Zn}^{q+}\text{Im})$ ($q = 0, 1, 2$), nous avons calculé leur énergie de liaison. Cette stabilité est due à la compétition entre les différents types d'interactions qui se produisent et permettant de contribuer aux transferts de charges induits par le métal. Ce transfert est plus efficace à travers les liaisons σ qu'à travers les liaisons π . Nos calculs d'énergie de liaison ont été effectués en employant l'approche super-moléculaire, en introduisant l'erreur de superposition de base (BSSE) qui utilise la procédure de contreponds (CP) de Boys et Bernardi [91].

$$\text{BE} = (\text{E}_{\text{AB}} - (\text{E}_{\text{A}} + \text{E}_{\text{B}}))$$

D'où E_{AB} est l'énergie totale du complexe $\text{CO}_2@(\text{Zn}^{q+}\text{Im})$ à l'équilibre. E_{A} et E_{B} sont les énergies de Zn^{q+}Im et de CO_2 , respectivement. Les énergies du complexe et les monomères ont été calculées dans une base plus étendue.

Les énergies de liaisons corrigées par la correction BSSE sont données dans le Tableau 2. Ces énergies ont été calculées avec les méthodes SCS-MP2 [92], (R)CCSD/(R)CCSD(T) [93], MP2 ou PBE, PBE0, M05-2X et M11 avec et sans considération de la correction D3,

Le Tableau 2 montre l'importance de la dispersion D3. Elle joue donc un rôle principal dans la stabilité des complexes, en particulier les neutres. Ce tableau montre également que les valeurs BE de M05-2X+D3/6-311++G(d, p) sont proches de celles obtenues au niveau MP2/aug-cc-pVTZ et à celles issues des calculs plus précis utilisant (R)CCSD (T)/aug-cc-pVTZ. Les calculs DFTs présentent quelques écarts (comme par exemple M11). Les origines de ces légères différences ont été largement discutées récemment dans le cadre des études comparatives des clusters $\text{Zn}^{q+}\text{Im}_n$ ($q = 0, 1, 2$; $n = 1 - 4$) [62,63]. Dans la suite, nous avons analysé des énergies de liaisons calculées par la méthode M05-2X+D3/6-311++G(d,p).

Pour les complexes $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})$, la forme la plus stable est $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{a}}$ MII avec une énergie de liaison de $-5,57 \text{ kcal.mol}^{-1}$, suivie de $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{a}}$ MI à $-4,00 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et le $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{c}}$ MII à $-3,57 \text{ kcal.mol}^{-1}$. La liaison dans ces espèces moléculaires est de nature π -stacking: entre Zn et Im ou CO_2 et Im ou les deux ensembles. Pour les structures $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{b}}$

MI, $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_c$ MI, $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_b$ MII, la liaison est de type σ . L'énergie de liaison s'étend en moyenne de -2,3 et -2,8 kcal.mol⁻¹. Les structures calculées de type σ/π ont respectivement des BEs allant de -3,5 à -2,2 kcal.mol⁻¹. Cette stabilisation supplémentaire peut être expliquée par le transfert de charge à travers le cycle aromatique d'Im. Le complexe $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_d$ MI présente des énergies moins importantes ($\sim -1,8$ kcal.mol⁻¹ ou inférieures à -1 kcal.mol⁻¹). Par conséquent, l'adsorption du CO_2 semble être plus favorable à travers l'interaction avec le nuage π d'Im plutôt qu'avec Zn.

Pour les complexes cationiques, les énergies de liaison de $\text{CO}_2@(\text{Zn}^+\text{Im})_a$ et $\text{CO}_2@(\text{Zn}^+\text{Im})_b$ est dans la gamme de $\sim -8,8$ - $-8,9$ kcal.mol⁻¹, suivie d'une troisième structure ($\text{CO}_2@(\text{Zn}^+\text{Im})_c$) avec une énergie de $\sim -6,0$ kcal.mol⁻¹. Cette dernière est la forme ionique de $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_b$ MI pour laquelle nous avons calculé une BE de $\sim -2,6$ kcal.mol⁻¹. Il s'agit d'un exemple de renforcement de la liaison hydrogène entre CO_2 et Im par le biais du transfert de charge. Pour le $\text{CO}_2@(\text{Zn}^+\text{Im})_d$, son énergie de liaison est évaluée à $\sim -3,5$ kcal.mol⁻¹. Ainsi, l'effet stérique est négligeable ou contrebalancé par l'effet électronique donneur du cycle aromatique où l'interaction de type σ du site $\text{NH}\cdots\text{O}$ (dans $\text{CO}_2@(\text{Zn}^+\text{Im})_c$) est plus forte que celle du site $\text{C-H}\cdots\text{O}$ (au $\text{CO}_2@(\text{Zn}^+\text{Im})_d$). Pour cette raison, on peut conclure que la capture de CO_2 avec les interactions de type σ ($\text{N-H}\cdots\text{O}$) sont plus favorables que celles de $\text{C-H}\cdots\text{O}$.

Concernant les espèces dicationiques, nos calculs mènent à des énergies de liaisons largement supérieures à celles obtenues pour les espèces neutres et cationiques correspondantes en raison des fortes contributions de transfert de charge (TC) présentant un moment dipolaire induit. A savoir, la forme la plus stable est $\text{CO}_2@(\text{Zn}^{++}\text{Im})_a$. Elle possède une BE de $\sim -55,0$ kcal.mol⁻¹. Cette énergie de liaison est compatible avec une liaison covalente entre CO_2 et Zn^{++}Im . Les complexes $\text{CO}_2@(\text{Zn}^{++}\text{Im})_b$ et $\text{CO}_2@(\text{Zn}^{++}\text{Im})_c$, présentent une liaison de type σ à travers le groupement $\text{N-H}\cdots\text{O}$ et $\text{C-H}\cdots\text{O}$. Leurs BEs sont augmentées de $\sim -10,8$ kcal.mol⁻¹ et $\sim -7,0$ kcal.mol⁻¹. De la même manière, on peut conclure que les types d'interactions σ du groupement $\text{N-H}\cdots\text{O}$ sont plus forts que ceux impliquant $\text{H-C}\cdots\text{O}$.

Tableau 2: Energies de liaison calculées (BE, en kcal.mol⁻¹) de CO₂@(Zn^{q+}Im) (q = 0,1,2) au niveau DFT/6-311++G(d,p), MP2/6-311++G(d,p), SCS- MP2/aug-cc-pVTZ, MP2/aug-cc-pVTZ et (R)CCSD (T) avec la base aug-cc-pVTZ. Nous avons considéré aussi les effets de la dispersion (+D3). Après optimisation, certaines structures se transforment en ^{a)} CO₂@(Zn⁰Im)_a MII, ^{b)} CO₂@(Zn⁰Im)_b MI, ^{c)} CO₂@(Zn⁰Im)_d MI. ^{d)} Problèmes de convergence. Voir le texte pour plus de détails.

CO ₂ @(Zn ^{q+} Im)	6-311++G(d,p)								aug-cc-pVTZ		
	PBE	PBE+D3	PBE0	PBE0+D3	M05-2X	M05-2X +D3 (PCM)*	M11	MP2	MP2	SCS-MP2	(R)CCSD(T)
CO₂@(Zn⁰Im) MI											
CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _a MI	-1,40	-3,62	-- a)	-- a)	-3,61	-4,00 (-2,99)	-- a)	-2,40	-4,04	-2,87	-3,94
CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _b MI	-1,98	-2,58	-2,07	-2,71	-2,35	-2,58 (-2,46)	-2,29	-2,16	-2,36	-2,02	-3,06
CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _c MI	-1,65	-3,08	-1,53	-2,98	-3,57	-2,29 (-2,49)	-3,00	-1,66	-2,36	-1,81	-2,54
CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _d MI	-1,25	-2,65	-1,09	-2,29	-1,51	-1,77 (-1,20)	-1,77	-- a)	-2,07	-1,35	-2,15
CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _e MI	-0,96	-1,90	-0,78	-1,72	-0,83	-0,94 (-0,15)	-1,98	-0,85	-1,44	-0,88	-1,19
CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _f MI	-- b)	-- b)	-- b)	-- b)	-0,94	-1,13 (-0,88)	-0,88	-- b)	-1,04	-0,84	-1,53
CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _g MI	-- c)	-- c)	-- c)	-- c)	-0,69	-0,90 (-4,50) **	-- c)	-- a)	-- c)	-- c)	-- c)
CO₂@(Zn⁰Im) MII											
CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _a MII	-3,24	-4,63	-3,52	-4,98	-5,17	-5,57 (-4,47)	-5,62	-3,35	-4,60	-3,75	-4,85
CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _b MII	-1,91	-2,56	-1,94	-2,61	-3,21	-2,81 (-2,43)	-3,17	-2,40	-3,11	-2,46	-3,31
CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _c MII	-1,49	-2,91	-1,53	-3,39	-3,22	-3,57 (-3,17)	-3,43	-2,20	-3,50	-2,57	-3,63
CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _d MII	-0,50	-1,25	-1,08	-1,08	-0,54	-0,66 (-0,24)	-0,78	-0,49	-1,05	-0,68	-0,91
CO₂@(Zn⁺Im)											
CO ₂ @(Zn ⁺ Im) _a	-5,93	-6,99	-6,17	-7,31	-8,75	-8,96 (-4,22)	-7,86	-5,95	-6,98	-	-7,27****
CO ₂ @(Zn ⁺ Im) _b	-5,87	-6,92	-6,07	-7,24	-8,56	-8,77 (-4,66)	-7,78	-5,91	-6,87	-	-6,48****
CO ₂ @(Zn ⁺ Im) _c	-5,33	-6,00	-5,42	-6,12	-5,80	-6,04 (-5,24)	-5,45	-5,43	-5,70	-	-6,29****
CO ₂ @(Zn ⁺ Im) _d	-2,44	-3,28	-2,48	-3,37	-3,23	-3,46 (-3,09)	-2,95	-2,87	-3,26	-	-3,41****
CO₂@(Zn⁺⁺Im)											
CO ₂ @(Zn ⁺⁺ Im) _a	-50,35	-50,84	-51,94	-52,50	-54,70	-54,85 (-46,22)	-51,86	-49,83	-52,99	-51,76	-53,93

CO ₂ @(Zn ⁺⁺ Im) _b	-11,85	-11,91	-10,66	-11,45	-10,62	-10,87 (-7,93)	-10,58	-10,15	-10,75	-10,06	-11,68
CO ₂ @(Zn ⁺⁺ Im) _c	-- d)	-- d)	-5,90	-6,93	-6,72	-6,95(-5,47)	-6,69	-6,19	-6,67	-6,16	-7,19

* BE calculée en phase aqueuse PCM-M05-2X + D3,

** Complexe se transforme en CO₂@(Zn⁰Im)_a MII,

*** Calculs au niveau (R)CCSD.

c- Analyses des transferts de charge

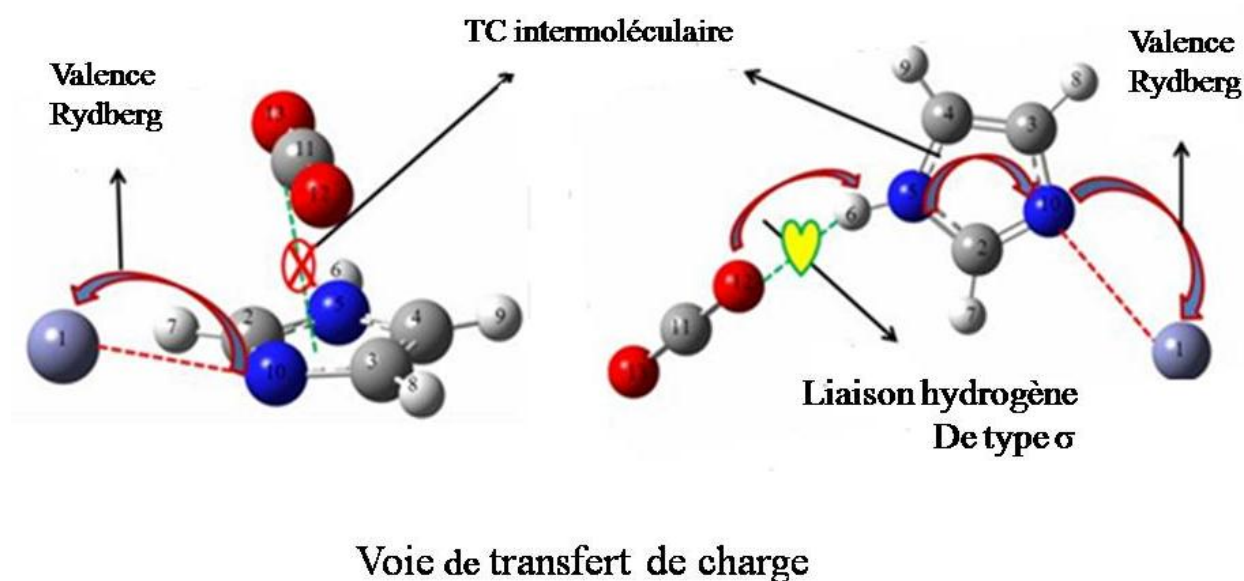
Les résultats de l'analyse NBO sont fournis dans le tableau 3 (Annexe I). Dans ce tableau, les valeurs calculées correspondent à la première paire libre centrale de valence LP, BD pour le deuxième centre liant, BD * pour le deuxième centre anti-liant et RY * pour le premier centre de Rydberg. La figure 1(Annexe I) affiche les iso-surfaces densité des orbitales moléculaires frontières (OM) de $\text{CO}_2@(\text{Zn}^{q+}\text{Im})$ ($q = 0, 1, 2$). Il montre les orbitales HOMOs des complexes neutres et cationiques qui sont localisées sur l'atome Zn, tandis que les orbitales LUMOs correspondantes sont délocalisées sur plusieurs monomères. Pour $\text{CO}_2@(\text{Zn}^{++}\text{Im})$, il a été remarqué que leurs HOMOs sont principalement situées sur Im et que leurs LUMOs sont réparties entre Im et Zn et même pour certaines structures (e.g. $\text{CO}_2@(\text{Zn}^{++}\text{Im})_a$). Il est à noter que, les orbitales illustrées dans la figure 1(Annexe I) sont des orbitales Kohn-Sham (KS). Des travaux récents de R. G. Parr et M.W. Schmidt [94,95] ont montré la limitation de ces orbitales KS, dans la description correcte des OM moléculaires, en particulier les OM inoccupées. Par conséquent, ces orbitales inoccupées sont probablement conceptuellement défectueuses et doivent être interprétées avec un soin très particulier.

L'analyse des orbitales moléculaires NBO révèle une interaction de type donneur-accepteur au sein de ces complexes, impliquant principalement l'interaction des doublets libres de l'azote déprotoné de Im (N10) et Zn (e.g. LP (1) N10) (Figure 6). Ceci est associé au transfert de charge intra-moléculaire à travers le cycle aromatique Im. Après l'adsorption du CO_2 à Zn^0Im MI, le transfert de charge effectué par l'intermédiaire d'interaction type σ (N-H...O) se trouve dans le complexe $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_b$ MI, alors que dans $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_a$ MI, on ne remarque aucun transfert de charge significatif à cause de l'interaction π -stacking. Ces résultats sont en accord avec les études récentes sur l'interaction de CO_2 avec l'Im isolé ou attaché sur des surfaces d'or où nous avons montré que le transfert de charge est favorisé à travers les liaisons de type σ (H-liaison) plutôt que de type π -stacking lorsque CO_2 est lié à ces entités [76].

Un autre point important est de distinguer entre les liaisons hydrogène. Celles-ci sont dénotées comme LP (1) O BD * (1) N-H dans $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_b$, et LP (1) O BD * (1) C-H dans $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_d$, respectivement. Les valeurs de E_2 correspondantes sont $\sim 2,0$ et $0,7$ kcal.mol⁻¹. On peut voir que la liaison N-H...O conventionnelle a des valeurs E_2 trois fois plus grande que les interactions C-H...O non-conventionnelles. Ceci est similaire aux effets

de transfert de charge dans le cas des interactions N-H...O dans $\text{CO}_2@(\text{Zn}^+\text{Im})$ et $\text{CO}_2@(\text{Zn}^{++}\text{Im})$. Les valeurs de E_2 correspondantes sont plus grandes, 3,1 et 13,4 kcal.mol⁻¹, respectivement. Le sens du transfert de charge (N-H...O) est $\text{CO}_2@(\text{Zn}^{++}\text{Im}) > \text{CO}_2@(\text{Zn}^+\text{Im}) > \text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})$. Par conséquent, la charge de Zn métallique devrait améliorer la capture du CO_2 par des interactions de type σ . Enfin, un autre transfert de charge important a été observé dans le complexe $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_a$ MII: Il a lieu du LP (1) N10 à BD * (1) C-O, où E_2 est égale à $\sim 4,0$ kcal.mol⁻¹. Pour illustration, la Figure 6 contient une représentation schématique des voies de transfert de charge au complexes $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})$ par le biais de π -stacking ou σ (N-H...O).

Figure 6: Voies des transferts de charges favorables et défavorables (TC) de CO_2 interagissant par π -stacking ou par interactions de type σ (N-H...O). Nous donnons également la numérotation des atomes utilisés dans le tableau 3 (Annexe I).



d- Spectroscopie de vibration

L'ensemble des fréquences de vibrations harmoniques des espèces étudiées ici est donné dans le tableau 2 (Annexe I). Nous présentons dans le tableau 3 celles pouvant être affectées par le clustering de CO₂ avec Zn^{q+}Im: à savoir $\nu_{\text{ZnN}}/\nu_{\text{ZnN}}$ (Zn-Im-élongation), ν_{NH} (NH-élongation), ν_{C2H} (CH-élongation), ν_{COss} (CO₂-élongation symétrique) ν_{COas} (CO₂-élongation asymétrique) et ν_{COb} (CO₂-pliage). Nous donnons également leurs intensités IR et les décalages de bandes induits par complexation.

Lors de la formation des complexes CO₂@(Zn^{q+}Im), on observe de petits déplacements atomiques vers le rouge ou vers le bleu pour l'élongation C-H (moins de 20 cm⁻¹ en valeur absolue). Pour le mode de vibration N-H dans les clusters neutres, un changement de moins de 5 cm⁻¹ est observé. Pour les complexes ioniques, de grands déplacements vers le rouge (> 50 cm⁻¹) sont calculés. Le plus grand est celui pour CO₂@(Zn⁺⁺Im)_b (> 200 cm⁻¹). Ceci est dû à l'implication de la liaison N-H dans la plupart des liaisons formant ces espèces comme détaillé ci-dessous. En ce qui concerne les modes d'élongation inter-monomère VdW($\nu_{\text{N-Zn}}$), ils sont calculés à environ ~30-60 cm⁻¹, ~ 230-240 cm⁻¹ et 240-330 cm⁻¹, pour les neutres, les espèces simplement et doublement chargées respectivement. L'analyse des fréquences de CO₂ au sein de ces complexes montre un écart de quelques cm⁻¹ par rapport à la molécule de CO₂ isolée. Toutes ces modifications sont suffisamment importantes pour être appréciables par spectroscopie IR.

Tableau 3: Fréquences d'élongation anharmoniques vibrationnelles (ν_{calc} , cm^{-1}), les intensités IR (I , km.mol^{-1}) et les changements induits par complexation (shift, cm^{-1}) des complexes $\text{CO}_2@(\text{Zn}^q\text{Im})$ ($q = 0, 1, 2$). Ces calculs ont été effectués au niveau M05-2X+D3/6-311++G(d,p): $\nu_{\text{ZnN}}/\nu_{\text{ZnN}}$, ν_{NH} , ν_{C2H} , ν_{COss} , ν_{COas} et ν_{COb} correspondent à l'élongation Zn-Im/N-H, l'élongation C-H, l'élongation symétrique de CO_2 , l'élongation antisymétrique et de pliage de CO_2 .

	attribution	ν_{calc}	I	Shift		attribution	ν	I	Shift
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})$ MI complexes					$\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})$ MII complexes				
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{a}}$ MI	ν_{ZnN}	37	5	-2	$\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{a}}$ MII	$\nu_{\text{Zn}-\pi}$	51	1	-8
	ν_{NH}	3511	102	-5		ν_{NH}	3524	96	5
	ν_{C2H}	3090	0	-3		ν_{C2H}	3100	2	2
	ν_{COss}	1332	0	6		ν_{COss}	1329	2	-2
	ν_{COas}	2315	563	9		ν_{COas}	2313	645	-4
	ν_{COb}	641	76	-18		ν_{COb}	661	48	20
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{b}}$ MI	ν_{ZnN}	40	8	-2	$\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{b}}$ MII	$\nu_{\text{Zn}-\pi}$	58	6	-1
	ν_{NH}	3507	276	-4		ν_{NH}	3517	133	-1
	ν_{C2H}	3084	1	-4		ν_{C2H}	3103	1	5
	ν_{COss}	1338	2	12		ν_{COss}	1335	1	3
	ν_{COas}	2328	1044	22		ν_{COas}	2322	775	5
	ν_{COb}	655	42	-4		ν_{COb}	654	28	13
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{c}}$ MI	ν_{ZnN}	31	4	-7	$\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{c}}$ MII	$\nu_{\text{Zn}-\pi}$	57	2	-2
	ν_{NH}	3517	97	1		ν_{NH}	3512	99	-5
	ν_{C2H}	3100	12	6		ν_{C2H}	3096	1	-2
	ν_{COss}	1334	0	8		ν_{COss}	1331	0	-1
	ν_{COas}	2320	763	14		ν_{COas}	2316	650	-1
	ν_{COb}	642	79	-17		ν_{COb}	640	94	-1
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{d}}$ MI	ν_{ZnN}	30	3	-8	$\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{d}}$ MII	$\nu_{\text{Zn}-\pi}$	62	0	3
	ν_{NH}	3516	101	0		ν_{NH}	3520	91	2
	ν_{C2H}	3105	0	12		ν_{C2H}	3105	0	6
	ν_{COss}	1335	0	9		ν_{COss}	1330	0	-2
	ν_{COas}	2321	762	15		ν_{COas}	2314	685	-3
	ν_{COb}	654	43	-5		ν_{COb}	647	76	5
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{e}}$ MI	ν_{ZnN}	39	5	1	$\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{e}}$ MII	$\nu_{\text{Zn}-\pi}$	62	0	3
	ν_{NH}	3521	100	5		ν_{NH}	3520	91	2
	ν_{C2H}	3094	2	1		ν_{C2H}	3105	0	6
	ν_{COss}	1334	0	8		ν_{COss}	1330	0	-2
	ν_{COas}	2322	668	16		ν_{COas}	2314	685	-3
	ν_{COb}	646	80	8		ν_{COb}	647	76	5
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{f}}$ MI	ν_{ZnN}	56	1	18	$\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{f}}$ MII	$\nu_{\text{Zn}-\pi}$	62	0	3
	ν_{NH}	3520	94	4		ν_{NH}	3520	91	2
	ν_{C2H}	3098	1	5		ν_{C2H}	3105	0	6
	ν_{COss}	1334	0	8		ν_{COss}	1330	0	-2
	ν_{COas}	2321	1036	15		ν_{COas}	2314	685	-3

	V _{COb}	656	40	-3					
CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _g MI	V _{ZnN}	46	5	7					
	V _{NH}	3516	99	0					
	V _{C2H}	3090	1	-4					
	V _{COss}	1335	0	9					
	V _{COas}	2323	935	16					
	V _{COb}	659	44	-1					
CO ₂ @(Zn ⁺ Im) complexes					CO ₂ @(Zn ⁺⁺ Im) complexes				
CO ₂ @(Zn ⁺ Im) _a	V _{N-Zn}	236	21	0	CO ₂ @(Zn ⁺⁺ Im) _a	V _{N-Zn⁺⁺}	241	52	-85
	V _{NH}	3470	211	5		V _{NH}	3414	309	23
	V _{C2H}	3110	20	-2		V _{C2H}	3107	33	3
	V _{COss}	1325	47	-1		V _{COss}	1345	197	20
	V _{COas}	2330	1328	23		V _{COas}	2396	1135	90
	V _{COb}	646	36	-14		V _{COb}	604	48	-55
CO ₂ @(Zn ⁺ Im) _b	V _{N-Zn}	238	20	2	CO ₂ @(Zn ⁺⁺ Im) _b	V _{N-Zn⁺⁺}	332	5	5
	V _{NH}	3465	199	0		V _{NH}	3187	1458	-204
	V _{C2H}	3135	30	22		V _{C2H}	3101	47	-3
	V _{COss}	1324	45	-2		V _{COss}	1331	47	5
	V _{COas}	2328	1312	21		V _{COas}	2334	1229	28
	V _{COb}	648	36	-12		V _{COb}	644	45	-16
CO ₂ @(Zn ⁺ Im) _c	V _{N-Zn}	247	19	10	CO ₂ @(Zn ⁺⁺ Im) _c	V _{N-Zn⁺⁺}	330	10	4
	V _{NH}	3394	765	-71		V _{NH}	3378	325	-13
	V _{C2H}	3118	20	5		V _{C2H}	3085	57	-19
	V _{COss}	1334	17	8		V _{COss}	1330	21	5
	V _{COas}	2326	1150	20		V _{COas}	2330	1085	24
	V _{COb}	648	46	-12		V _{COb}	657	41	-3
CO ₂ @(Zn ⁺ Im) _d	V _{N-Zn}	241	24	5					
	V _{NH}	3466	206	1					
	V _{C2H}	3098	22	-14					
	V _{COss}	1334	6	8					
	V _{COas}	2324	1077	18					
	V _{COb}	658	39	-2					

e- Stabilité en phase aqueuse :

Afin d'étudier l'effet du solvant (milieu aqueux), nous avons calculés les géométries et les énergies de liaison des complexes $\text{CO}_2@(\text{Zn}^{\text{q}+}\text{Im})$ en utilisant la méthode PCM-M05-2X+D3. Les énergies de liaison des structures en phase liquide sont données dans le Tableau 2. Pour obtenir plus d'informations sur le réarrangement structural et la sélectivité de site, la comparaison entre les structures en phase gazeuse et liquide est fournie dans la Figure 2 (Annexe I), ainsi que leur coordonnées cartésiennes correspondantes indiquées dans l'annexe I. Les calculs effectués sur les complexes neutres ont montré que leur sélectivité vis-à-vis de CO_2 était légèrement affaiblie en solution aqueuse par rapport à la phase gazeuse. Néanmoins, nous avons constaté que $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{g}}$ MI stable en phase gazeuse est moins stable en solution que la structure $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})$ MII. Vu qu'en milieu aqueux les charges sont solvatées, l'effet électronique dû à l'interaction de type EDA entre l'atome d'azote d'Im et CO_2 est plus nuancé, surtout que la stabilité du Zinc est assurée par l'interaction de type π -stacking à travers le nuage électronique du cycle aromatique d'Im dans les complexes de type MII.

Pour la plupart des complexes, les énergies de liaison sont légèrement inférieures en phase aqueuse. Tandis que Les valeurs des énergies des complexes neutre sont largement différentes en phase gazeuse est égal à $(-0,9 \text{ kcal.mol}^{-1})$ et en phase liquide $(-4,5 \text{ kcal.mol}^{-1})$.

IV- Capture de CO₂ et implications biologiques

c. Sélectivité de site

L'atome de Zn dans les ZIFs (*zeolitic imidazolate frameworks*) et Zn-enzymes est principalement tétraédrique Y. Lin [96]. Dans les Zn-enzymes, l'histidine est le ligand le plus courant, suivie par la cystéine, puis les résidus glutamates et aspartates G. Parkin [47]. L'histidine se coordonne via son noyau imidazole et constitue donc un donneur neutre, alors que les résidus glutamate et aspartate se lient par l'intermédiaire de leurs groupes anioniques carboxylates déprotonés. Du fait de son pK_a déjà proche de la neutralité en milieu physiologique et de son interaction avec le zinc, qui joue le rôle d'acide de Lewis, la cystéine est considérée le plus souvent comme un ligand anionique du zinc. Il faut noter cependant que l'état de protonation des résidus cystéines est encore sujet à controverse. Ainsi, il est généralement admis que les sites $Zn(Cys)_2(His)_2$, qu'on trouve par exemple dans les doigts de zinc Figure 7, sont neutres et que leurs cystéines sont toutes déprotonées. Par contre l'état de protonation des cystéines des sites $Zn(Cys)_3(His)$ et $Zn(Cys)_4$ est encore indéterminé. Une expérience de spectrométrie de masse indique qu'une des cystéines est protonée dans les sites $Zn(Cys)_3(His)$ et que les deux le sont dans les sites $Zn(Cys)_4$ de telle sorte que les sites aient une charge totale nulle. Cependant, de récents calculs suggèrent que les résidus cystéines sont toujours déprotonés I. Bertini [97]. Ceci explique la formation de liaisons hydrogène intermoléculaires avec l'acide aminée lysine et arginine pour stabiliser l'interaction Zn-Cys. Ceci est en accord avec les observations expérimentales effectuées par diffraction des rayons X par D.N Silverman et R. McKenna [98]. Le plus grand nombre de liaisons hydrogène et le plus fort écrantage par des charges résiduelles observé pour les sites $Zn(Cys)_4$ (sous-unités $Zn^{q+}Im$), comparativement aux sites $Zn(Cys)_3(His)$ et $Zn(Cys)_2(His)_2$, suggèrent également que les résidus liés au zinc sont sous forme cystéinate.

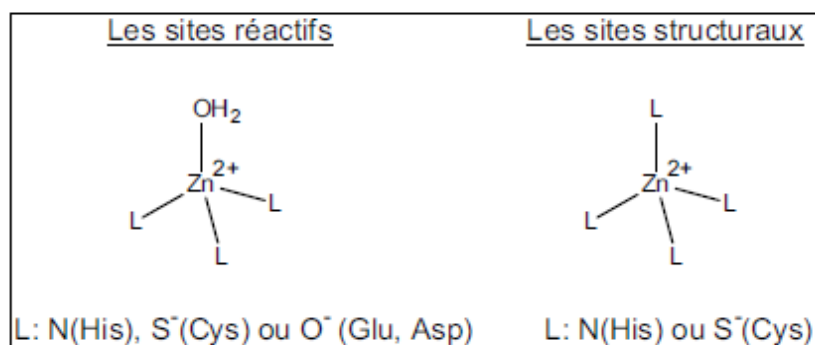


Figure 7 : Les deux types de sites protéiques à zinc

La figure 8 (a) montre les charges NBO de Zn avant et après l'adsorption du CO₂ où le Zn et CO₂ interagissent directement. Il s'agit donc des complexes CO₂@(Zn⁰Im)_c MI, CO₂@(Zn⁺Im)_a et CO₂@(Zn⁺⁺Im)_a. Ces derniers peuvent être considérés comme des prototypes de CO₂ interagissant avec les Zn-enzymes. Cette figure montre que la charge de Zn dans les formes ioniques est fortement réduite lors de la complexation en raison de la formation de la liaison Zn-OCO. Les figures 2-5 montrent que ces interactions sont accompagnées par une réduction de la charge sur l'atome d'oxygène du CO₂ impliqué dans la liaison avec les entités Zn-Im. Cependant, l'autre oxygène gagne des électrons. Ces effets conduisent à un caractère anionique ⁻O-CO prononcé pour CO₂ tout en améliorant l'acidobasicité de CO₂, qui est un facteur très pertinent pour les activités des Zn-enzymes citées ci-dessus.

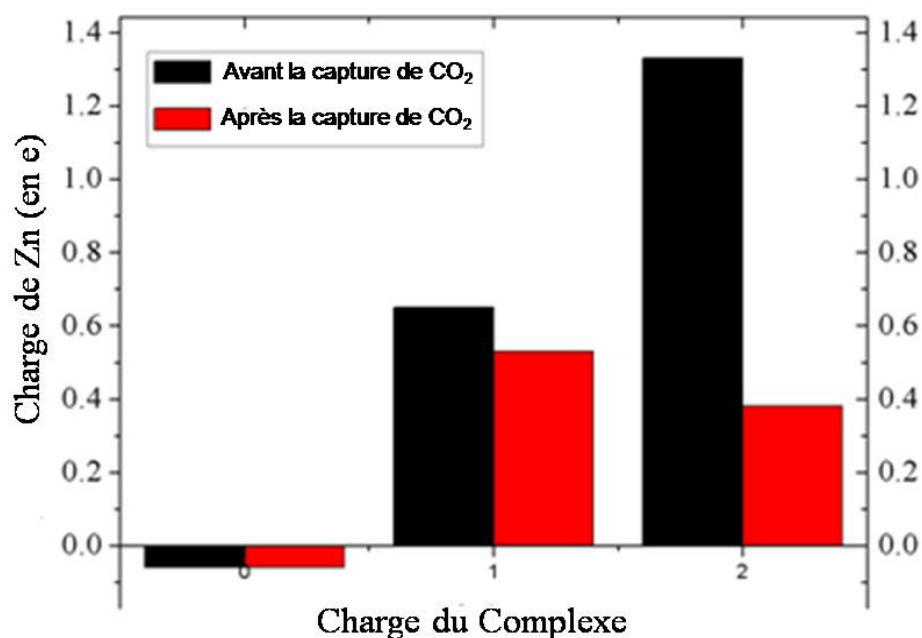
Les ZIFs sont des matériaux poreux tridimensionnels obtenus par réaction d'ions métalliques avec des ligands organiques (*acide téréphtalique, par exemple*). Ces matériaux sont développés pour des applications de type adsorption et séparation de molécules, adsorption de gaz tel que CO₂.

Dans ce contexte, seuls les complexes CO₂@(Zn⁰Im)_a MI, CO₂@(Zn⁰Im)_b MI, CO₂@(Zn⁰Im)_f MI, CO₂@(Zn⁰Im)_g MI, CO₂@(Zn⁺Im)_c, CO₂@(Zn⁺Im)_d, CO₂@(Zn⁺⁺Im)_b et CO₂@(Zn⁺⁺Im)_c sont pertinents. En effet, nous devrions considérer les structures où le CO₂ réagit directement avec Im, et que les atomes de zinc servent à lier et à maintenir la structure 3D pour garder les caractéristiques des zéolithes. Pour ces espèces, la Figure 8 (b) montre que la charge effective sur le centre métallique est réduite par rapport à la charge totale en raison des contributions des électrons donateurs du cycle Im et que la capture du CO₂ les affecte

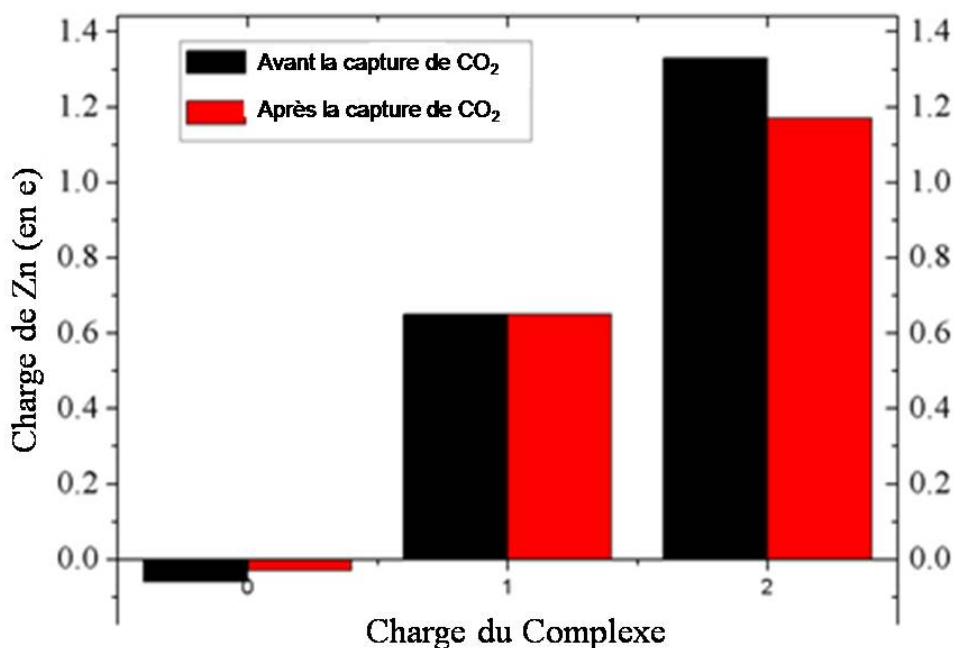
légèrement. Notons que ces structures ne sont pas les plus stables. En effet, ils présentent des énergies de liaison de quelques kcal.mol^{-1} où seules les interactions faibles sont impliquées. Ainsi l'adsorption du CO_2 se produit à travers divers types d'interactions non-covalentes, en particulier le transfert de charge est assuré via les liaisons hydrogène. Ceci est confirmé par l'étude récente RMN^{17}O à l'état solide de CO_2 adsorbé dans des MOFs (*metal organic frameworks*). Cette étude a révélé que l'interaction de Zn-O (CO_2) est plus faible qu'avec d'autres ions métalliques W. D. Wang [99]. Notre étude est importante donc pour comprendre et améliorer la mobilité du CO_2 dans les ZIFs et la contrôler dans les MOFs à base de Zinc. Par ailleurs, ces résultats sont intéressants pour la mise au point de sites d'adsorption artificiels. Les résultats actuels peuvent contribuer au développement de nouveaux catalyseurs et matériaux pour la séquestration de CO_2 .

Figure 8: Charge de Zn avant et après l'adsorption du CO_2 dans les complexes (a) $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_c$ MI, $\text{CO}_2@(\text{Zn}^+\text{Im})_a$ et $\text{CO}_2@(\text{Zn}^{++}\text{Im})_a$ et (b) dans $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_b$ MI, $\text{CO}_2@(\text{Zn}^+\text{Im})_c$ et de $\text{CO}_2@(\text{Zn}^{++}\text{Im})_b$. Voir texte pour plus de détails.

a)



b)



b- Effets d'orientation :

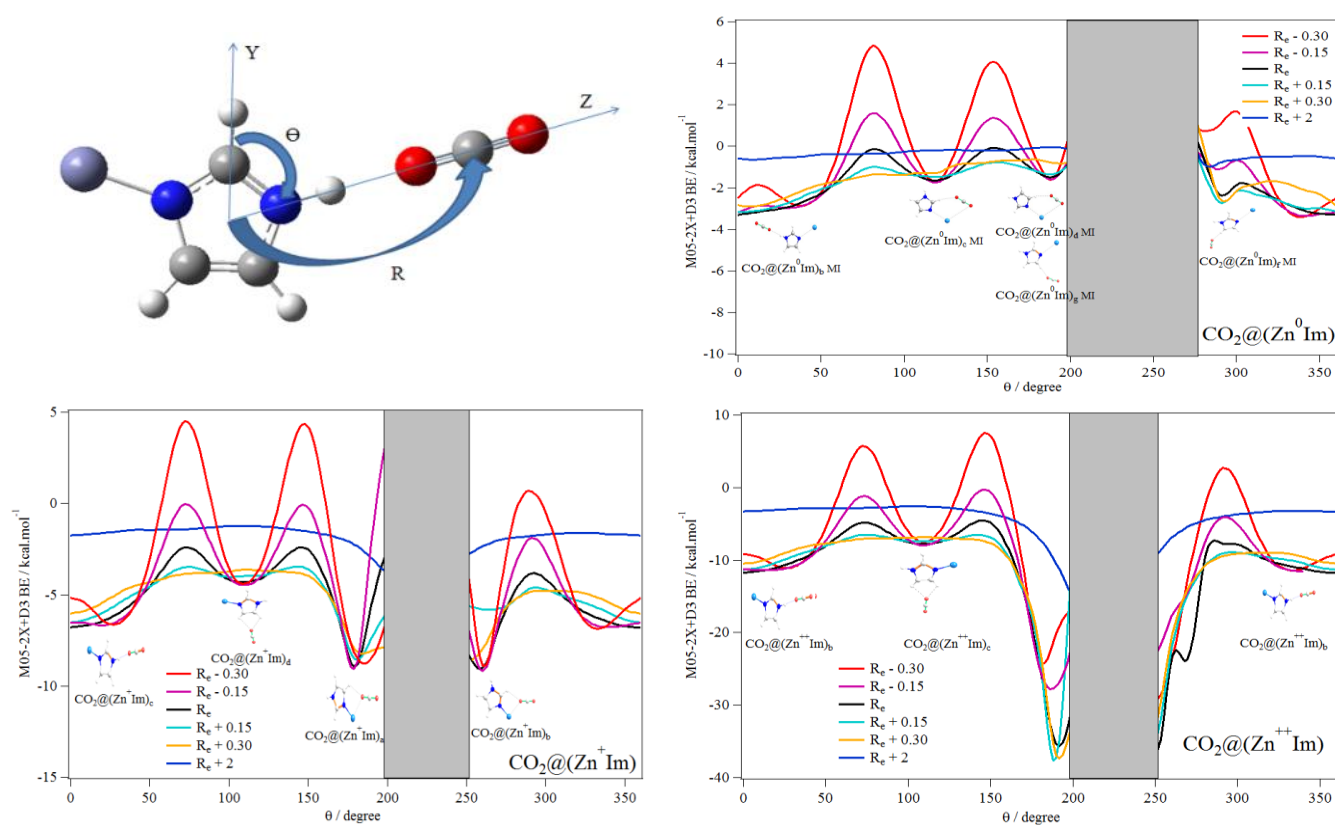
La figure 9 montre les surfaces d'énergie potentielles de CO₂ interagissant avec les clusters Zn^{q+}Im (q = 0, 1, 2) le long des coordonnées R et θ où les formes coplanaires stables peuvent être identifiées. Ces potentiels sont fortement anisotropes le long des coordonnées angulaires en particulier lorsque CO₂ est proche de Zn^{q+}Im (q = 0, 1, 2). Par conséquent, cela rend discutable les champs de force isotropes couramment utilisés dans les calculs de dynamique moléculaire traitant la capture de CO₂ dans les composés nanoporeux (MOFs/ZIFs) L. C. Lin [100] et de l'activité des CO₂-Zn-enzymes. En effet, nos calculs montrent que ces potentiels deviennent presque isotropes lorsque CO₂ est assez loin (plus de 2 Å) de l'Im.

En outre, des effets stéréodynamiques et d'orientation se produisent lorsque CO₂ est présent dans les nanopores confinés. Par conséquent, le présent travail peut aider à fournir quelques indications sur le comportement du CO₂ dans les cavités des ZIFs et la sélectivité de site suggérée récemment par notre équipe à travers les études DFT sur les propriétés structurales et d'adsorption de CO₂ dans les ZIFs V. Timon [101]. Par exemple, ils ont montrés que l'interaction entre le CO₂ et ZIF1 ou ZIF6 est due à des liaisons hydrogènes

CH...O de type σ puisque les azotes sont impliqués dans la coordination des ZIFs. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés pour les structures $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{c,d,f}}$ MI, $\text{CO} @(\text{Zn}^+\text{Im})_{\text{a,b,d}}$ et $\text{CO}_2@(\text{Zn}^{++}\text{Im})_{\text{c}}$. Dans $\text{CO}_2\text{-ZIF4}$, CO_2 est lié à la ZIF par l'intermédiaire de π -stacking où le groupe méthyle est à la position H1 de l'imidazole comme dans le cas du complexe $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})$ MI.

En général, les distances inter-monomère calculées pour $\text{CO}_2@(\text{Zn}^{q+}\text{Im})$ sont cohérentes avec celles mesurées pour CO_2 des ZIFs. Par exemple, la distance de type- σ du complexe $\text{CO}_2\text{-Zn}^{q+}\text{Im}$ ($\sim 2,5$ Å) est proche de la plus petite distance $\text{O}_{\text{CO}_2}\text{-H}$ imidazole ($\sim 2,4$ Å) mesurée pour $\text{CO}_2\text{-ZIFs}$ W. Wongsinlatam [102]. Pour l'interaction de type- π , une distance d'environ $\sim 3,2$ Å est trouvée entre l'atome de carbone de la molécule CO_2 et le cycle aromatique le plus proche dans $\text{CO}_2\text{-ZIF4}$, qui est proche de celle calculée ici pour $\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{a}}$ MI (Tableau 1). En revanche, ce travail montre que CO_2 s'attache aux complexes ZnIm par des interactions multicentriques, comme dans le cas des ZIF-CO_2 . Les résultats actuels donnent un aperçu sur la nature et la compétition entre les effets qui conduisent à cette stabilisation.

Figure 9: Evolution des énergies de liaison au niveau M05-2X+D3/6-311++G(d,p) selon de l'angle θ pour différentes distances R (en Å) en phase gazeuse allant de $R_e - 0,30$ jusqu'à $R_e + 2$, R_e correspond à la distance de la structure d'équilibre la plus stable. La partie cachée est la région de la réactivité chimique entre Zn et de CO_2 , qui n'est pas pertinente pour la capture du CO_2 . Nous décrivons également les structures stables données dans les figures 2 à 4.



V-Conclusion

Dans cette partie de la thèse, nous avons étudié au niveau microscopique le mécanisme d'adsorption et la sélectivité élevée de CO_2 par rapport aux complexes Zn^{q+}Im , afin de comprendre la nature des interactions lors de l'adsorption de CO_2 dans des composés nanoporeux, ainsi que leur importance dans des applications enzymatiques. Nous avons montré qu'il y a une compétition entre les interactions de type σ/π qui conditionnent la stabilité des complexes $\text{CO}_2@ \text{Zn}^{q+}\text{Im}$ ($q = 0, 1, 2$) en phase gazeuse.

En effet, nos calculs montrent que l'adsorption de CO_2 peut être assurée d'une manière favorable par la présence simultanée de deux types d'interactions σ et π avec des complexes Im et Zn^{q+}Im . Les analyses vibrationnelle et NBO révèlent clairement la présence d'un transfert de charge à travers les liaisons covalentes (N10-Zn) et les interactions non covalentes qui jouent un rôle important dans la stabilité des complexes $\text{CO}_2@(\text{Zn}^{q+}\text{Im})$ ($q = 0, 1, 2$). En général, la comparaison entre les différents états de charge de $\text{CO}_2@(\text{Zn}^{q+}\text{Im})$ montre que la force de la liaison hydrogène $\text{N-H}\cdots\text{O}$ est dans cet ordre: $\text{CO}_2@(\text{Zn}^{++}\text{Im}) > \text{CO}_2@(\text{Zn}^{+}\text{Im}) > \text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})$. Les spectres IR de ces complexes ont été prédits, représentant des tests critiques afin de confirmer nos résultats et de valider les méthodologies utilisées. En effet, nous avons aussi analysé les complexes en solution aqueuse pour comprendre le rôle du solvant.

Nous avons généré également les potentiels d'interaction inter-monomères (CO_2 et Zn^{q+}Im), ces potentiels présentent une anisotropie significative susceptible d'induire une orientation de CO_2 ainsi que des effets de sélectivité du site dans les pores des matériaux et dans les sites actifs des Zn-enzymes, ces potentiels peuvent être utilisés pour générer des champs de force plus réalistes qui serviraient à modéliser la séquestration de CO_2 et sa réactivité dans les cavités enzymatiques et dans les pores des composés nanoporeux.

D'une manière générale, ce travail peut aider à comprendre l'adsorption de CO_2 sur les sites métalliques ouverts au sein des matériaux microporeux et des entités biologiques afin d'établir les mécanismes réactionnels, les sites et la dynamique moléculaire de ces gaz dans ces composés K. Sumida et W. H. James [103,104]. De plus, ce travail montre que la coordination de Zn est légèrement affectée lors de l'interaction avec CO_2 et le degré d'oxydation de Zn modifié. Cela devrait permettre de développer de nouveaux matériaux, en particulier pour des applications environnementales et biologiques.

Bibliographie Chapitre II

- [41] A. S. Prasad, *Biochemistry of Zinc*, Plenum: New York, **1993**.
- [42] W. N. Lipscomb, N. Strater, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2375–2433.
- [43] A. Messerschmidt, R. Huber, *Metalloproteins*, John Wiley, Sons, New York, **2001**.
- [44] M. Maiti, D. Sadhukhan, S. Thakurta, S. Roy, G. Pilet, R. J. Butcher, A. Nonat, L. J. Charbonnière, S. Mitra, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 12176–12187.
- [45] D. W. Appleton, B. Sarkar, *Bioinorg Chem.* **1977**, 7, 211–224.
- [46] B. L. Vallee, D. Auld, *Proc. Matrix Metalloproteinase Conf.* **1992**, 5-19.
- [47] G. Parkin, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 699–767.
- [48] A. Dołęga, A. Farmas, K. Baranowska, *Inorg. Chem. Comm.* **2009**, 12, 823-827.
- [49] K. A. McCall, C. Huang, C. A. Fierke, *J. Nutr.* **2000**, 130, 1437S.
- [50] R. J. Sundberg, B. Martin. B. *Chem. Rev.* **1974**, 74, 471-517.
- [51] B. Wang, A. P. Cote, H. Furukawa, M. O'Keeffe, *Nature* **2008**, 453, 207–211.
- [52] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, 103, 10186–10191.
- [53] R. B. Rankin, J. Liu, A. D. Kulkarni, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 16906 – 16914.
- [54] B. Liu, B. Smit, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 8515 – 8522.
- [55] A. Sirjoosingh, S. Alavi, T. K. Woo, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 2171–2178.
- [56] J. Liu, S. Keskin, D. S. Sholl, K. K. Jhonson, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 12560–12566.
- [57] W. Morris, N. He, K.G. Ray, P. Klonowski, H. Furukawa, I. N. Daniels, Y. A. Houndonougbo, M. Asta, O. M. Yaghi, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 24084–24090.
- [58] B. Zheng, M. Sant, P. Demontis, G. B. Suffritti, *J. Phys. Chem. C.* **2012**, 116, 933-938.
- [59] M. Prakash, N. Sakhavand, R. Shahsavari, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 24407–24416.
- [60] Y. Houndonougbo, C. Signer, N. He, M. Morris, H. Furukawa, K. G. Ray, D. L. Olmsted, M. Asta, B. B. Laird, O. M. Yaghi, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 10326–10335.
- [61] L. Zhang, G. Wu, J. Jiang, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 8788 – 8794.
- [62] K. Boussouf, R. Boulmene, M. Prakash, N. Komaha, M. Taleb, M. M. Al-Mogren, M. Hochlaf, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 14417-14426.
- [63] K. Boussouf, T. Khairat, M. Prakash, N. Komaha, G. Chambaud, M. Hochlaf, *J. Phys. Chem. A* **2015**, 119, 11928–11940.
- [64] C. W. Bauschlicher, H. J. Partridge, *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 8430-8434.
- [65] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke. *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 9982.
- [66] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158.
- [67] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 2701–2705.
- [68] R. Peverati, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 2, 2810–2817.
- [69] J. E. Yazal, Y. P. Pang, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 8773-8779.
- [70] J. E. Yazal, R. R. Roe, Y. Pang, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 6662–6667.
- [71] M. Smiesko, M. Remko, *Chem. Pap.* **2005**, 59, 310–315.
- [72] K. D. Vogiatzis, W. Kloppe, G. E. Froudakis, *ChemPhysChem*, **2009**, 10, 374–383.
- [73] J. G. Vitilli, M. Savonnet, S. Bordiga. *ChemPhysChem*, **2011**, 12, 1281–1290.
- [74] W. Y. Jiang, N. J. De Yonker, J. J. Determan, *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 870–885.
- [75] M. N. Weaver, K. M. Merz, D. Ma, Jr., H. J. Kim, L. Gagliardi, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, 9, 5277–5285.
- [76] M. Prakash, K. Mathivon, D. M. Benoit, G. Chambaud, M. Hochlaf, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 12503–12509.
- [77] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, **1934**, 46, 618-622.
- [78] L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, V. Rassolov, J. A. Pople. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 4703–4709.

- [79] H. J. Werner, et al (2012) Molpro 2012.1 A Package of Ab Initio Programs (<http://www.molpro.net>.)
- [80] M. J. Frisch, *et al.*, *Gaussian 09 (Revision D.01)*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2013.
- [81] S. Grimme. *J. Comput. Chem.*, **2006**, 27, 1787–1799.
- [82] S. Grimme, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 124, 034108.
- [83] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg. *J. Chem. Phys.*, **2010**, 132, 154104.
- [84] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C.R. Landis, F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2013), NBO Version 6.0 (<http://nbo6.chem.wisc.edu/>)
- [85] S. Dalbouha, M. Prakash, V. Timón, N. Komiha, M. Hochlaf, M. L. Senent, M. L. *Theor. Chem. Acc.* 2015, 134, 63.
- [86] a) M. Prakash, K. Gopalsamy , V. Subramanian, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 13845–13852, b) M. Prakash, K. Gopalsamy , V. Subramanian, *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 214308.
- [87] N. Mardirossian, M. H. Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 9904–9924.
- [88] G. A. DiLabio, A. Otero-de-la-Roza, ArXiv E-Prints 2014, arXiv:1405. 1771 (accessed on 14 July 2015).
- [89] W. Wang, T. Sun, Y. Zhang, Y. B. Wang, *J. Comput. Chem.* **2015**, 36, 1763–1771.
- [90] L. Goerigk. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 6, 3891–3896.
- [91] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.*, **1970**, 19, 553–566.
- [92] S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 9095.
- [93] a) C. Hampel, K. Peterson, H. J. Werner, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **190**, 1-12. , references therein, b) M. J. O. Deegan, P. J. Knowles, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **227**, 321-326, c) P. J. Knowles, C. Hampel, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**, 5219, d) Erratum: *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 3106, e) J. D. Watts, J. Gauss, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 8718.
- [94] M. W. Schmidt , E. A. Hull , Th. L. Windus, *J. Phys. Chem. A* **2015**, 119, 10408-10427.
- [95] a) R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms , Molecules*, Oxford University Press, **1989**, b) I. Bâldea, *Faraday Discuss.*, **2014**, 174, 37-56.
- [96] Y. Lin, C. Lim, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 2602–2612.
- [97] I. Bertini, H. B. Gray, S. J. Lippard, J. S. Valentine, *Bioinorganic Chemistry*, University ScienceBooks: Sausalito, CA, **2007**.
- [98] D. N. Silverman, R. Mckenna, *R. Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 669–675.
- [99] W. D. Wang, B. E. G. Lucier, V. V. Tersikh, W. Wang, Y. Huang, Y. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5, 3360–3365.
- [100] a) L. -C. Lin, J. Kim, X., Kong, E. Scott, T. M. McDonald, J. R. Long, J. A. Reimer, B. Smit. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 4410 –4413, b) V. A. M. Gomes, J. A Coelho, H. R. Peixoto, S. M. P. Lucena, *Adsorption* **2015**, 21, 25–35, c) M. Prakash, H. Jobic, N. Ramsahye, F. Nour, D. B. Daiane, C. Serre, G. Maurin. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 23978–23989.
- [101] V. Timon, M. L. Senent, M. Hochlaf. *M. Mesoporous Mater.* **2015**, 218, 33–41.
- [102] W. Wongsinlatam, T. Remsungnen, *J. Chem.* **2013**, 415027.
- [103] K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T. H. Bae, J. Long, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 724–781.
- [104] W. H. James III, E. G. Buchanan, C. W. Müller, J. C. Dean, D. Kosenkov, L. V. Slipchenko, L. Guo, A. G. Reidenbach, *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 13783–13793.

Chapitre III :

Etude de la sélectivité des sites du triazole pour la capture de CO₂ et leurs applications catalytiques

I. Introduction :

Le développement et la conception des matériaux nanoporeux pour les processus d'adsorption/séparation est un domaine en croissance rapide en raison des applications potentielles telles que la capture et la séquestration du carbone (CCS) et la purification du gaz naturel à combustion propre J. D. Figueroa et Y. E. Bae [105,106], Les matériaux de captage et de stockage du CO₂ comme les MOFs W. D. Wang, E. Haldoupis, D. Dorges et M. Prakash [107,108,109,110], les ZIFs R. Banerjee, R. B. Rankin et K. S. Park [111,112], les cadres organiques covalents (COF) [113], les liquides ioniques (ILs) L. Zhang, C. Wu et M. Mercy [114], les matériaux polymères M. Saleh et S. Mondal [115] et les composites d'interface inorganique-organiques M. Prakash [116] ont reçu une attention considérable.

De nombreuses études expérimentales et théoriques ont été entreprises pour des applications de stockage et de séparation de gaz dans des MOFs et des ZIFs A. Sirjoosingh et B. Zheng [117,118]. En particulier, le lien organique à base d'azote N dans les ZIFs joue un rôle important dans l'adsorption du CO₂ en raison de leur stabilité thermique et chimique exceptionnelle et à leur porosité de surface élevée. Par exemple, Sastry et ses collègues ont rapporté que les groupes de liaison fonctionnalisés d'imidazolate ZIFs améliore l'adsorption du CO₂ M. Salah et M. A. Hussain [119,120]. Ces études ont montré que la nature et la position des groupes fonctionnels des liaisons organiques dans les ZIFs jouent un rôle crucial dans la capacité d'adsorption de CO₂ permettant le contrôle de piégeage de CO₂.

Ceci est également en accord avec l'étude CCSD(T)/CBS des complexes hétérocycles- CO_2 isolés à base d'azote par K. D. Vogiatzis et W. Klloper [121]. En effet, ces auteurs ont montré que le nombre élevé d'atomes d'azote N dans le groupe de liaison organique (*sur la base des N-hétérocycles*) augmente la capacité d'adsorption de CO_2 . En outre, ils ont caractérisé trois différents types d'interactions se produisant entre CO_2 et les N-hétérocycles, à savoir, des interactions d'électrons accepteur-donneur d'électrons (EDA), des π -stacking et des liaisons H. Ils ont également remarqué que les complexes EDA sont les plus stables en raison de l'interaction acido-basique entre le CO_2 et l'azote de l'hétérocycle.

Le triazole (TZ) est un riche hétérocycle azoté. Il a été proposé comme un lien organique prometteur pour la capture et la séquestration du CO_2 . Une voie générale vers la synthèse de TZ est à travers une approche de chimie-clic (*click chemistry*) H. C. Kolb et al [122] (Figure1), où les espèces contenant des azides N_3^- réagissent avec les groupes éthylnyles du 2(1*H*)-pyrimidinone pour former un cycle de 1, 2, 3-triazole.

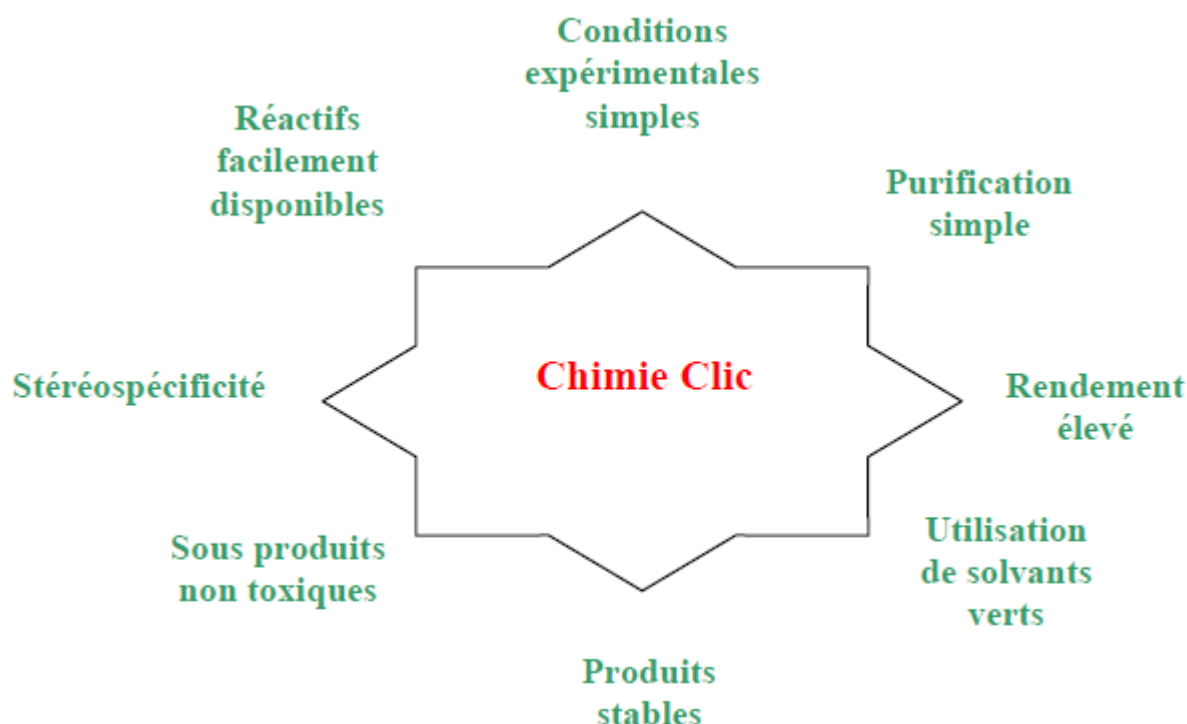


Figure 1. Critères définissant une réaction de *Chimie Clic*.

Parmi ces réactions, la plus populaire est la cycloaddition de Huisgen qui est une cycloaddition 1,3-dipolaire entre la fonction azide et la fonction alcyne conduisant à la formation du cycle triazole. Il s'agit d'une cycloaddition [4+2] qui procède de manière similaire à la réaction de Diels-Alder. Une catalyse au cuivre permet, en outre, d'obtenir exclusivement le régioisomère 1,4. Cette réaction présente de très nombreux avantages. En particulier, elle mène à des produits purs, requiert des conditions de réactions très simples, utilise des solvants peu dangereux, conduit à des rendements très importants, ne génère pas de produits secondaires et peut être appliquée à de nombreux domaines. Combinée avec d'autres techniques, elle permet donc la fonctionnalisation de diverses nanostructures, l'élaboration d'électrodes, de nanoparticules et de nanosphères de polymère fluorescent pour une large gamme d'applications D. A. Fleming et al [123].

On peut citer par exemple les triazoles attachés aux nanoparticules d'or récemment synthétisés, qui sont des sondes colorimétriques très sélectives et sensibles pour les ions de plomb (II)H. Li et al [124]. En outre, des expériences récentes ont utilisé les TZs fonctionnelles comme lien organique pour la synthèse des MOFs, les polymères poreux et les matériaux composites, visent la capture et la conversion catalytique de CO₂ M. Saleh et P. Z. Li [115,125]. On a constaté que l'adsorption de CO₂ augmente de manière significative en raison des multiples sites d'adsorption dans ce TZ riche en N avec quelques sites de sélectivité pour la capture de CO₂. Néanmoins, les mécanismes sous-jacents à l'échelle microscopique, ne sont pas encore connus. Pour cette raison, les méthodes de calcul sont des outils précieux pour prédire la structure électronique, la géométrie d'équilibre, les spectres, les propriétés et la nature de la liaison à l'intérieur du complexes TZ-CO₂.

Dans ce présent travail, nous nous concentrons sur l'étude des complexes TZ-CO₂. Le TZ présente deux isomères, et chaque isomère contient deux tautomères. Les tautomères diffèrent par la position relative du groupe N-H dans le cycle de TZ. Ils sont représentés sur les figures 4, 5, 6, 7 où ils sont appelés 1A, 1B, 2A et 2B. 1A et 1B se réfèrent aux tautomères 1, 2, 3 triazole et 2A et 2B correspondent à celles du 1, 2, 4 triazole. Récemment, Lee et al [126] ont déterminé les structures les plus stables de TZ-CO₂ (1, 2, 3-triazole-CO₂ et le 1, 2, 4-triazole-CO₂) tandis que les autres isomères étaient négligés, malgré leur efficacité potentielle pour la capture du CO₂. Par exemple, nous avons montré pour l'imidazole-CO₂ (IM-CO₂) que l'isomère le plus stable n'a pas d'intérêt pour capturer le CO₂ dans les ZIFs puisque la fixation de CO₂ sur l'imidazolate des ZIFs correspond au groupe d'IM-CO₂ le moins stable, M. L. Senent et M. Hochlaf [127].

Afin de déterminer les formes stables de TZ-CO₂, nous avons utilisé les méthodes post-Hartree-Fock (*ab initio*) et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT avec échange-corrélation GGA). De plus, nous avons tracé leurs surfaces d'énergie potentielle (PESs) le long des coordonnées inter-monomères. Ces PESs se trouvent être fortement anisotropes. Notre étude fournit des informations précieuses sur les sites les plus favorables en interaction de CO₂ avec le cycle TZ et sur les origines de la sélectivité et de la spécificité des sites expérimentalement observées.

II. Détails des calculs

Les calculs théoriques ont consisté en la détermination des structures d'équilibre des clusters TZ-CO₂, leurs fréquences vibrationnelles, leurs énergies de liaison (BEs) et dans la génération de leur PES inter-monomère. Pour les optimisations de géométries, tous les paramètres ont été laissés libres. Ces calculs ont été effectués à l'aide des programmes de Gauss 09 (G09-D.01) [128] et MOLPRO (version 2012.1) [129].

Deux ensembles de calculs ont été effectués en utilisant soit la DFT ou les méthodes *ab-initio* où les versions à couches fermées ont été considérées. Pour la DFT, nous avons utilisé les fonctionnelles PBE [130], PBE0 [131], M05-2X [132] et M11 [133] avec et sans tenir compte de la dernière correction de dispersion D3 de Grimme et al [134]. Les atomes ont été décrits en utilisant une base 6-311++G(d, p) avec le mot-clé SCF = XQC pour résoudre les problèmes de convergence. Pour les calculs *ab initio*, nous avons utilisé Möller-Plesset (MP2) et l'approche cluster couplé en simple et double approximation avec un traitement perturbatif des triples excitations (CCSD(T)) à l'aide des bases moléculaires aug-cc-pVTZ (aVTZ). Nous avons aussi utilisé la méthode récente des clusters couplé explicitement corrélée (CCSD(T)-F12) où les atomes sont décrits par la base aug-cc-pVDZ (aVDZ) [135] en liaison avec les résolutions d'identité correspondantes et des fonctions d'ajustement de densité comme générées par MOLPRO [136,137,138].

On notera que les ensembles de base contiennent des orbitales atomiques diffuses qui sont nécessaires pour la description précise des interactions à longue portée dans les complexes TZ-CO₂. La nature des points stationnaires (minimum ou maximum) obtenus pendant chaque optimisation est validée après les calculs des fréquences vibrationnelles.

Nous avons calculé également les BEs des complexes TZ-CO₂ afin de discuter leur stabilité relative et leur force. Ces BEs ont été calculées dans l'approche super-moléculaire et corrigées pour l'erreur de superposition de base (BSSE). Pour la BSSE, nous avons utilisé la procédure de contreponds de Boys et Bernardi [139].

$$BE = (E_{TZ-CO_2} - (E_{TZ} + E_{CO_2}))$$

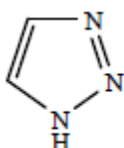
où E_{TZ-CO_2} est l'énergie totale à l'équilibre du complexe TZ-CO₂. E_{TZ} et E_{CO_2} sont les énergies de TZ et de CO₂, respectivement. Ces énergies ont été calculées à l'aide de la base complète du cluster TZ-CO₂.

III Résultats

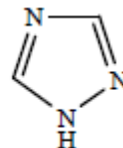
III.1 Les dérivés triazoliques :

La réaction de type *chimie clic* selon la cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen, entraîne la formation d'unités 1, 2, 3-triazole, ou parfois tétrazole, selon le type de monomère choisi. Nous nous intéressons ici aux différentes propriétés de ce composé et aux applications intéressantes qu'elles peuvent engendrer.

Les 1, 2, 3- ou 1, 2, 4-triazoles possèdent une structure pseudo-aromatique, qui se traduit notamment par une interaction entre les liaisons π (π -stacking), ainsi qu'un grand moment dipolaire et une grande capacité à former des liaisons hydrogène Abboud et Schofield [140-141]. Ce sont des composés très stables vis-à-vis d'autres réactifs chimiques, de l'oxydation et de la réduction.



1, 2, 3-triazole



1, 2, 4-triazole

Figure 2. Structure chimique de 1, 2, 3- et 1, 2, 4-triazoles.

Le Tableau 1: Résumé de quelques propriétés physico-chimiques des triazoles [140,141].

Molécule	% N	T _f (°C)	T _{eb} (°C)	ΔH _f (KJ/Kg)	pKa	Moment dipolaire (D)
1, 2, 3-triazole	61	23	203	2690	9.4	3.23
1,2, 4-triazole	61	121	260	2345	10.1	9.61

Du point de vue biologique les composés comprenant un groupement triazolique dans leurs structures ont largement éveillé l'attention des chimistes vu qu'ils présentent un large éventail d'activités biologiques assez puissantes Isloor et Johnson [142-143]. A titre d'exemple on peut citer que Kolb et *al* [144] ont montré que ces composés se comportent comme des unités de liaison rigides, donc ils peuvent imiter les propriétés électroniques des liaisons amides sans la même susceptibilité de clivage hydrolytique.

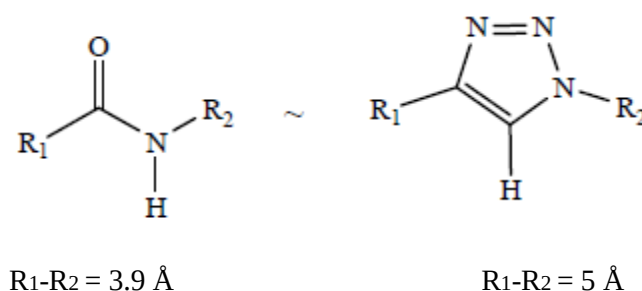


Figure 3: Similitudes topologiques et électroniques entre les unités amides et 1, 2, 3-triazole [144].

Les cycles 1, 2, 3-triazole possèdent un moment dipolaire plus élevé que les liaisons amide, ce qui leur confère des propriétés électrophiles et nucléophile proches de celles des liaisons peptidiques. En effet, les atomes d'azote du triazole sont accepteurs de liaison hydrogène, tandis que le proton du triazole, très polarisé, peut jouer le rôle de donneur de liaison hydrogène, au même titre que le proton d'une fonction amide Bock et *al* [145]. Par conséquent, l'unité 1, 2, 3-triazole est souvent utilisée en remplacement d'une liaison peptidique. Ainsi, Meldal *et al.* synthétisent des molécules peptido-mimétiques par CuAAC (*azoture-alcyne catalysée par le cuivre(I)*) Link et *al* [146]. De la même façon, Horne *et al.* modifient les propriétés physiques de structures peptidiques en y insérant des unités triazole

[147, 148]. Des unités triazole sont également utilisées dans certains cas pour remplacer des liaisons inter-peptidiques tout en conservant l'activité biologique initiale. Ils sont notamment utilisés en tant qu'analogues d'acides aminés Demko [149] ce qui nous a permis de comprendre le rôle de ces dérivés en adsorbant le CO₂.

III.2 Etudes théoriques des complexes triazoles-CO₂:

La figure 4 montre les structures d'équilibre des complexes TZ-CO₂. De nombreuses formes ont été identifiées. Pour le cluster IM-CO₂, seule trois formes stables sont localisées : un minimum global lié par une forte interaction de type EDA, une structure π -stacking et un complexe de type σ (liaison-H) Prakash et al [116]. La diversité des clusters TZ-CO₂ est due à la présence de trois atomes d'azote dans le cycle aboutissant à plusieurs possibilités de CO₂ pour se lier au TZ par rapport à IM. L'ensemble complet des complexes TZ et TZ-CO₂ optimisé en coordonnées cartésiennes est énuméré dans les Tableaux 1 et 2 (Annexe II).

Le Tableau 2 donne les principaux paramètres géométriques des complexes stables TZ-CO₂ calculés en utilisant les méthodes PBE, PBE0, M05-2X D3, M11 en parallèle avec la base 6-311++G(d,p) et les valeurs calculées au niveau MP2/aVTZ et CCSD (T)-F12/aVDZ. Nos calculs montrent que les paramètres géométriques des monomères TZ et CO₂ changent légèrement lors de la complexation. Les géométries correspondantes, sont données dans le tableau 3 (Annexe II).

Tableau 2: Principales distances inter-monomère des complexes triazole-CO₂ calculées en utilisant les méthodes PBE, PBE0, M05-2X, M11, MP2 et CCSD(T)-F12. Les distances sont en Å.

		6-311++G(d,p)				aVTZ	aVDZ
Complexes	distance	PBE	PBE0	M05-2X+D3	M11	MP2	CCSD(T)-F12
1A-CO₂							
(1A-CO ₂) _a	R ₁	2,363	2,341	2,317	2,292	2,223	2,282
	R ₂	3,023	2,970	2,849	2,803	2,861	2,872
(1A-CO ₂) _b	R ₁	2,974	2,920	2,740	2,638	2,687	2,737
	R ₂	2,965	2,906	2,806	2,789	2,826	2,844
(1A-CO ₂) _c	R ₁	a)	a)	2,913	2,891	2,990	3,037
	R ₂			2,814	2,925	2,942	2,950
(1A-CO ₂) _d	R ₁	a)	a)	3,019	3,006	2,993	3,042
(1A-CO ₂) _e	R ₁	a)	a)	3,143	3,099	3,098	3,151
(1A-CO ₂) _f	R ₁	b)	b)	2,295	2,298	b)	b)
(1A-CO ₂) _g	R ₁	b)	b)	2,926	2,765	3,166	c)
(1A-CO ₂) _h	R ₁	b)	2,146	b)	b)	b)	b)
2A-CO₂							
(2A-CO ₂) _a	R ₁	2,378	2,379	2,350	2,332	2,251	2,307
	R ₂	3,00	2,935	2,817	2,786	2,864	2,858
(2A-CO ₂) _b	R ₁	2,972	2,893	2,710	2,622	2,683	2,693
	R ₂	2,939	2,891	2,791	2,782	2,836	2,835
(2A-CO ₂) _c	R ₁	d)	d)	3,170	3,00	2,084	3,138
(2A-CO ₂) _d	R ₁	e)	e)	3,286	3,072	3,092	e)
1B-CO₂							
(1B-CO ₂) _a	R ₁	2,423	2,416	2,381	2,346	2,281	2,324
	R ₂	2,017	2,958	2,386	2,807	2,863	2,872
(1B-CO ₂) _b	R ₁	f)	f)	3,243	3,115	3,118	3,226
(1B-CO ₂) _c	R ₁	3,065	3,041	2,809	2,711	2,734	2,765
2B-CO₂							
(2B-CO ₂) _a	R ₁	2,826	2,811	2,667	2,586	2,454	2,654
	R ₂	2,943	2,884	2,793	2,775	2,820	2,829
(2B-CO ₂) _b	R ₁ =R ₂	3,151	3,087	2,929	2,850	2,921	2,944

	R_2	3,151	3,087	2,929	2,850	2,921	2,944
$(2B-CO_2)_c$	$R_1=R_2$	g)	g)	2,923	3,009	3,024	3,055
	R_2			2,923	3,001	3,023	3,055
$(2B-CO_2)_d$	R_1	2,211	2,194	2,174	2,185	2,094	2,127
$(2B-CO_2)_e$	R_1	h)	h)	2,491	2,454	2,401	2,448

- a) Converti en $(1A-CO_2)_b$.
- b) Converti en $(1A-CO_2)_a$.
- c) Converti en $(1A-CO_2)_e$.
- d) Converti en $(2A-CO_2)_b$.
- e) Converti en $(2A-CO_2)_a$.
- f) Converti en $(1B-CO_2)_a$.
- g) Converti en $(2B-CO_2)_b$.
- h) Converti en $(2B-CO_2)_a$.

Le tableau 3 regroupe les BEs du cluster TZ-CO₂ ainsi que leur énergie de dispersion corrigée pour les calculs DFT. Nous avons fourni aussi les BEs CCSD(T)/aVTZ pour comparaison. Ces tableaux montrent que PBE et PBE0 (DFT) sont incapables de prévoir toutes les structures obtenues à l'aide de M05-2X et M11 (DFT) et les méthodes ab initio MP2 et CCSD(T)-F12. En effet, seules quelques structures ont été obtenues en utilisant PBE ou PBE0 puisque la plupart d'entre elles se transforment en des formes plus stables (voir ci-dessous). Dans ce qui suit, nous allons donner les valeurs CCSD(T)-F12/aVDZ, qui sont utilisées comme référence.

Tableau 3: Calculs des énergies de liaisons (BEs, en kcal/mol) des complexes triazole-CO₂ à DFT/6-311++G(d,p), MP2/aVTZ, CCSD(T)/aVTZ (un seul point) et aux niveaux CCSD(T)-F12/aVDZ. Pour la DFT, nous donnons les données avec et sans inclusion de dispersion (correction D3).

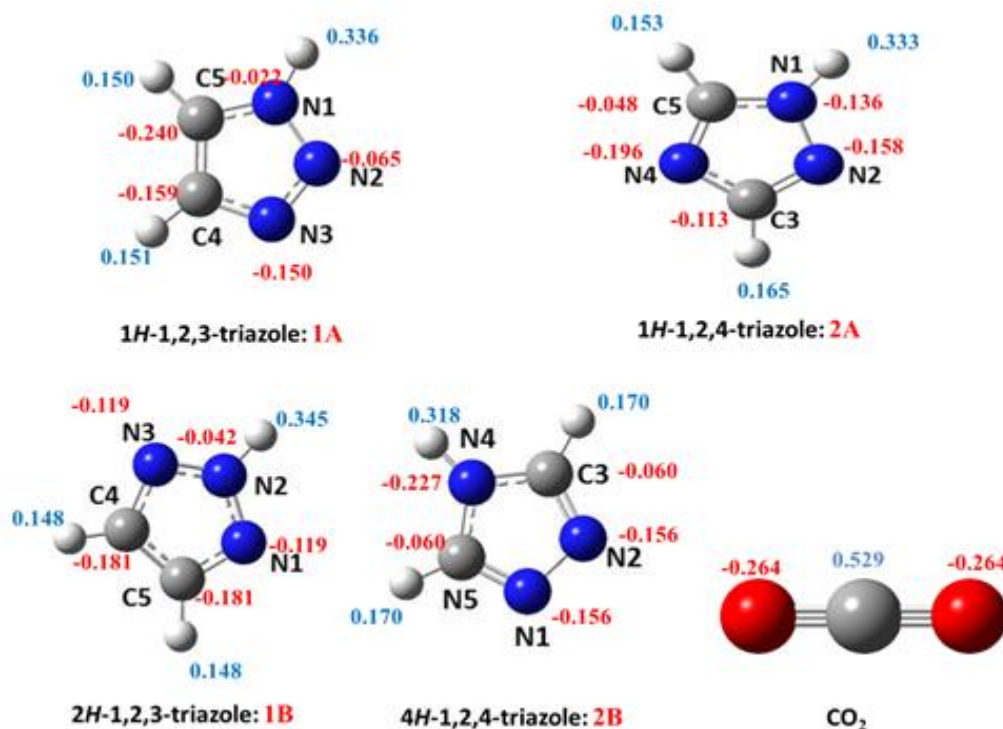
TZ-CO ₂ Complexes	6-311++G(d,p)							aVTZ		aVDZ
	PBE	PBE+D3	PBE0	PBE0+D3	M05- 2X	M05- 2X+D3	M11	MP2	CCSD(T)	CCSD(T)- F12
1A-CO₂										
(1A-CO ₂) _a	-3,33	-4,50	-3,65	-4,90	-5,15	-5,40	-5,11	-4,76	-5,29	-4,70
(1A-CO ₂) _b	-2,60	-3,69	-2,86	-3,99	-4,29	-4,54	-4,18	-3,82	-3,98	-3,80
(1A-CO ₂) _c	a)	a)	a)	a)	-3,37	-3,62	-3,46	-3,29	-3,53	-3,18
(1A-CO ₂) _d	a)	a)	a)	a)	-3,04	-3,30	-3,21	-3,41	-3,54	-2,97
(1A-CO ₂) _e	a)	a)	a)	a)	-2,66	-2,95	-2,94	-3,10	-3,26	-2,69
(1A-CO ₂) _f	b)	b)	b)	b)	-2,51	-2,72	-2,27	b)	b)	b)
(1A-CO ₂) _g	b)	b)	b)	b)	-1,15	-1,54	-0,98	-1,68	-1,93	c)
(1A-CO ₂) _h	b)	b)	-2,58	-2,77	b)	b)	b)	b)	b)	b)
2A-CO₂										
(2A-CO ₂) _a	-3,31	-4,49	-3,64	-4,92	-5,22	-5,48	-5,16	-4,57	-5,29	-4,72
(2A-CO ₂) _b	-2,79	-3,89	-3,10	-4,25	-4,66	-4,92	-4,57	-3,85	-4,56	-4,11
(2A-CO ₂) _c	d)	d)	d)	d)	-2,69	-2,98	-2,89	-3,05	-3,24	-2,75
(2A-CO ₂) _d	e)	e)	e)	e)	-2,51	-2,72	-2,29	-2,55	-3,36	e)
1B-CO₂										
(1B-CO ₂) _a	-2,97	-4,15	-3,24	-4,51	-4,73	-4,99	-4,67	-4,36	-4,94	-4,37
(1B-CO ₂) _b	f)	f)	f)	f)	-2,40	-2,59	-2,48	-2,68	-2,87	-2,34

(1B-CO ₂) _c	-0,58	-1,17	-0,57	-1,14	-1,07	-1,27	-0,93	-1,17	1,60	-1,17
2B-CO₂										
(2B-CO ₂) _a	-2,95	-4,06	-3,28	-4,44	-4,83	-5,08	-4,74	-4,08	-4,73	-4,26
(2B-CO ₂) _b	-2,35	-3,38	-2,61	-3,69	-4,12	-4,36	-4,28	-3,84	-4,22	-3,82
(2B-CO ₂) _c	g)	g)	g)	g)	-3,60	-3,87	-3,85	-3,77	-4,06	-3,48
(2B-CO ₂) _d	-2,22	-2,79	-2,35	-2,94	-2,70	-2,91	-2,41	-2,60	-3,38	-2,64
(2B-CO ₂) _e	h)	h)	h)	h)	-1,31	-1,49	-1,12	-1,30	-1,82	-1,38

- a) Converti en (1A-CO₂)_b.
- b) Converti en (1A-CO₂)_a.
- c) Converti en (1A-CO₂)_e.
- d) Converti en (2A-CO₂)_b.
- e) Converti en (2A-CO₂)_a.
- f) Converti en (1B-CO₂)_a.
- g) Converti en (2B-CO₂)_b.
- h) Converti en (2B-CO₂)_a.

Les tableaux 2 et 3 montrent que PBE et PBE0 fournissent des paramètres et les BEs relativement loin de celles calculées en utilisant CCSD(T)-F12/aVDZ. Néanmoins, M05-2X (+D3) et MP2 se comportent bien puisque ces méthodes mènent à des données relativement proches de celle obtenus par CCSD(T)-F12/aVDZ. M11 conduit à des distances inter-monomères un peu plus courtes, tandis que les BEs de M11 sont en meilleur accord avec celles de CCSD(T)-F12/aVDZ. Ceci rejoint les tendances générales que nous avons récemment discuté pour les complexes $(IM)_n\text{-Zn}$ ($n=1-4$) et $\text{CO}_2\text{-(IM)}_n\text{-Zn}$ faiblement liés Boussouf et Boulmene [150]. après des études comparatives de leurs structures et liaison en utilisant les méthodes DFT et ab initio.

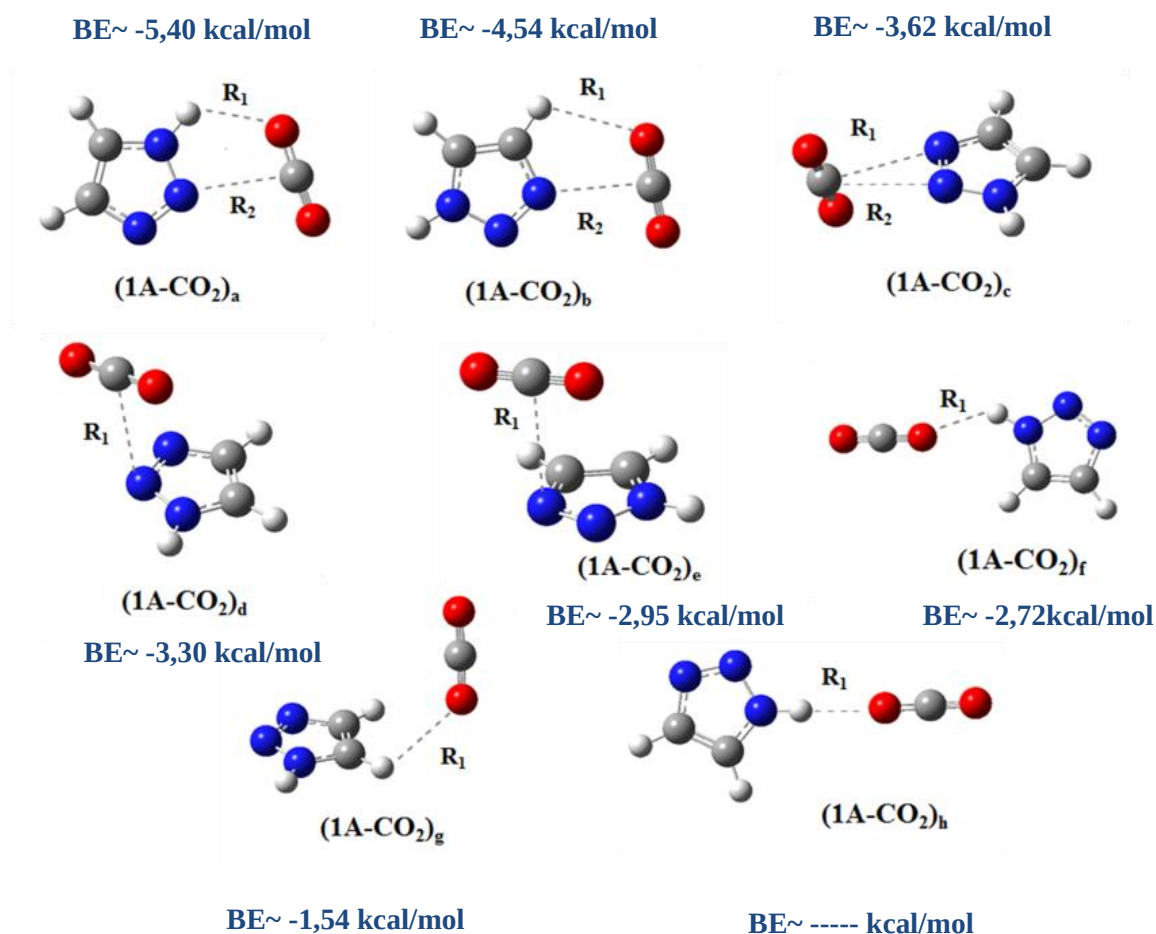
Figure 4: Structure et dénomination des tautomères et des isomères triazole+CO₂. Nous donnons également leurs charges atomiques en rouge et bleu pour H.



a. Structures d'équilibre et énergies de liaison

Structures (1A-CO₂):

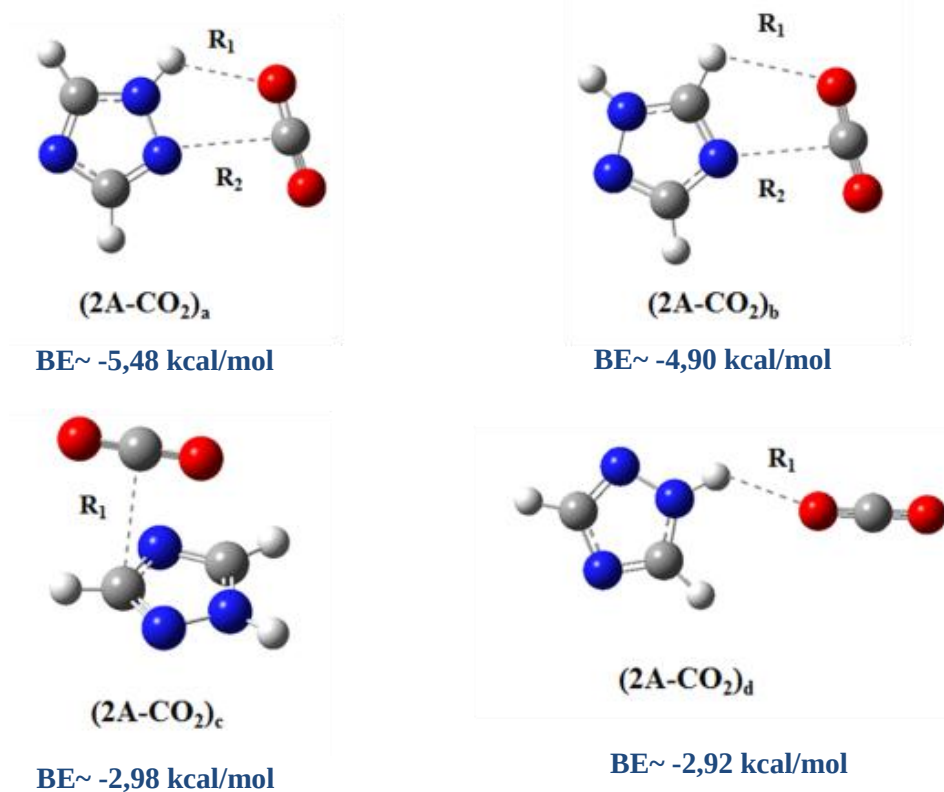
Figure 5: Géométries à l'équilibre des complexes triazole-CO₂ de type (1A-CO₂) et leurs énergies calculées au niveau M05-2X+D3/6-311++G(d,p). Dans le Tableau2 (Annexe II) sont répertoriés les énergies totales calculées (E, en Hartree) et des paramètres géométriques optimisés en coordonnées cartésiennes au niveau M05-2X+D3/6-311++G (d, p).



Au total, nous avons caractérisé huit formes stables pour le cluster 1A-CO₂. Elles sont désignées par (1A-CO₂)_{a-h}. (1A-CO₂)_a et (1A-CO₂)_b ont été calculées dans les présentes études à tous les niveaux de théorie. Tandis que (1A-CO₂)_h est trouvé seulement en utilisant PBE0/6-311++G (d, p), (1A-CO₂)_{b,d,e} sont obtenues avec les méthodes M05-2X(+D3)/6-311++G(d, p), M11/6-311 G (d, p), MP2/aVTZ et CCSD(T)-F12/aVDZ. Les formes (1A-CO₂)_f et (1A-CO₂)_g se convertissent en (1A-CO₂)_a et (1A-CO₂)_e, respectivement lors de l'utilisation de la méthode CCSD(T)-F12/ aVDZ. La structure la plus stable est (1A-CO₂)_a. Elle a déjà été identifiée dans le dernier travail M06-2X/aVDZ de Lee et al [126]. La figure 2 montre que les clusters (1A-CO₂)_a et (1A-CO₂)_b forment un cycle 5 chaînons entre 1A et CO₂ par les atomes N-N-H/N-C-H du TZ et une liaison OC de CO₂. En effet, la liaison est assurée par liaison-H avec des interactions EDA entre la paire libre d'azote et le carbone de CO₂. De telles interactions conduisent à des clusters relativement stables avec des BEs de -4,70 et -3,80 kcal/mol. Pour (1A-CO₂)_a, notre valeur est en accord avec celle calculée par Lee et al. (= -4,78 Kcal/mol) au niveau M06-2X/aVDZ. Notons que la liaison NH...OCO (liaison-H) dans (1A-CO₂)_a est relativement courte (~ 2,28 Å). (1A-CO₂)_a et (1A-CO₂)_b sont suivis du complexe (1A-CO₂)_c, où la liaison est due à une EDA entre le NN du TZ et le C de CO₂. L'énergie de liaisons BE de (1A-CO₂)_c est ~ -3.18 kcal/mol. Par ailleurs, nous avons calculé deux structures de type π -stacking (e.g. (1A-CO₂)_d et (1A-CO₂)_e) qui présentent une stabilité similaire. Les structures les moins stables ((1A-CO₂)_{f-h}) correspondent à un CO₂ lié au TZ par une liaison de type σ (liaison-H).

Structures (2A-CO₂):

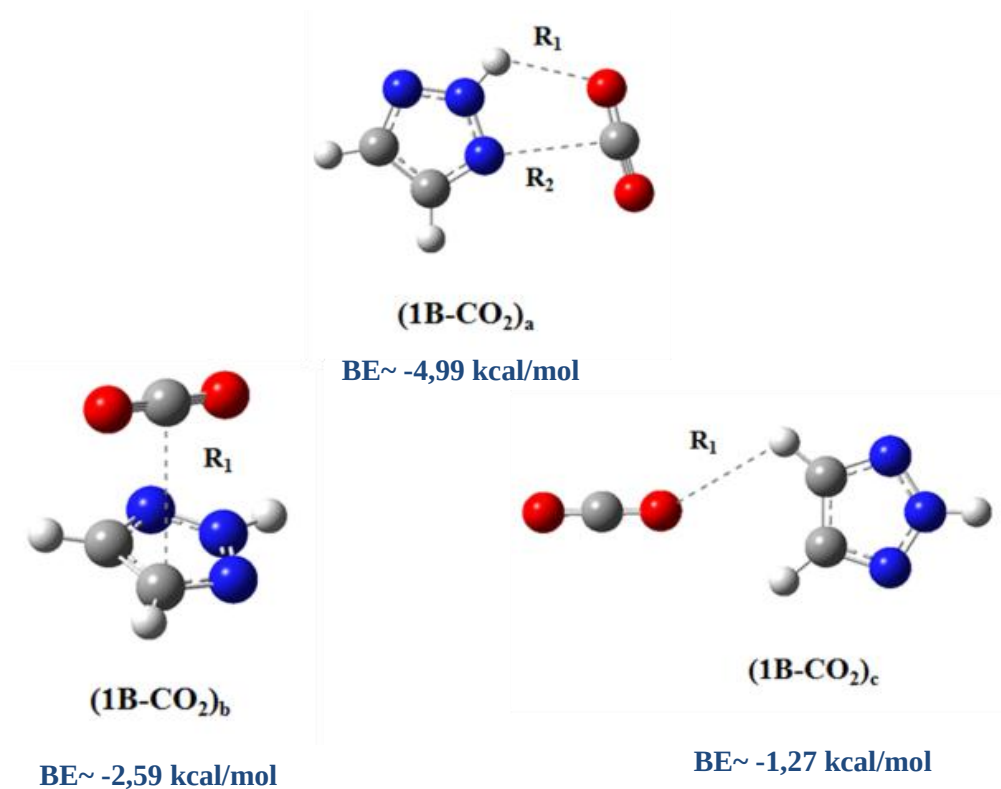
Figure 6: Géométries à l'équilibre du complexes triazole-CO₂ de type (2A-CO₂) et leurs énergies au niveau M05-2X+D3/6-311++G(d,p)



Nous avons caractérisé 4 structures stables pour ce complexe (e.g. (2A-CO₂)_{a-d}) sur la figure 6. Les plus stables sont (2A-CO₂)_a et (2A-CO₂)_b où CO₂ s'attache au TZ par une liaison-H en formant un cycle à 5 chaînons entre TZ et CO₂ à travers l'interaction EDA. La structure (2A-CO₂)_a a été trouvée par Lee et al [126], comme étant la forme la plus stable de (2A-CO₂). Nous confirmons ce résultat. En effet, cette structure possède une BE de ~ -4,72 kcal/mol. Les espèces (2A-CO₂)_a et (2A-CO₂)_b sont les plus stables suivies de (2A-CO₂)_c et (2A-CO₂)_d à ~ -2,4 kcal/mol. (2A-CO₂)_c, est un cluster de type π -stacking. Au niveau CCSD(T)-F12/aVDZ, (2A-CO₂)_d prend la forme la plus stable (2A-CO₂)_a.

Structures (1B-CO₂):

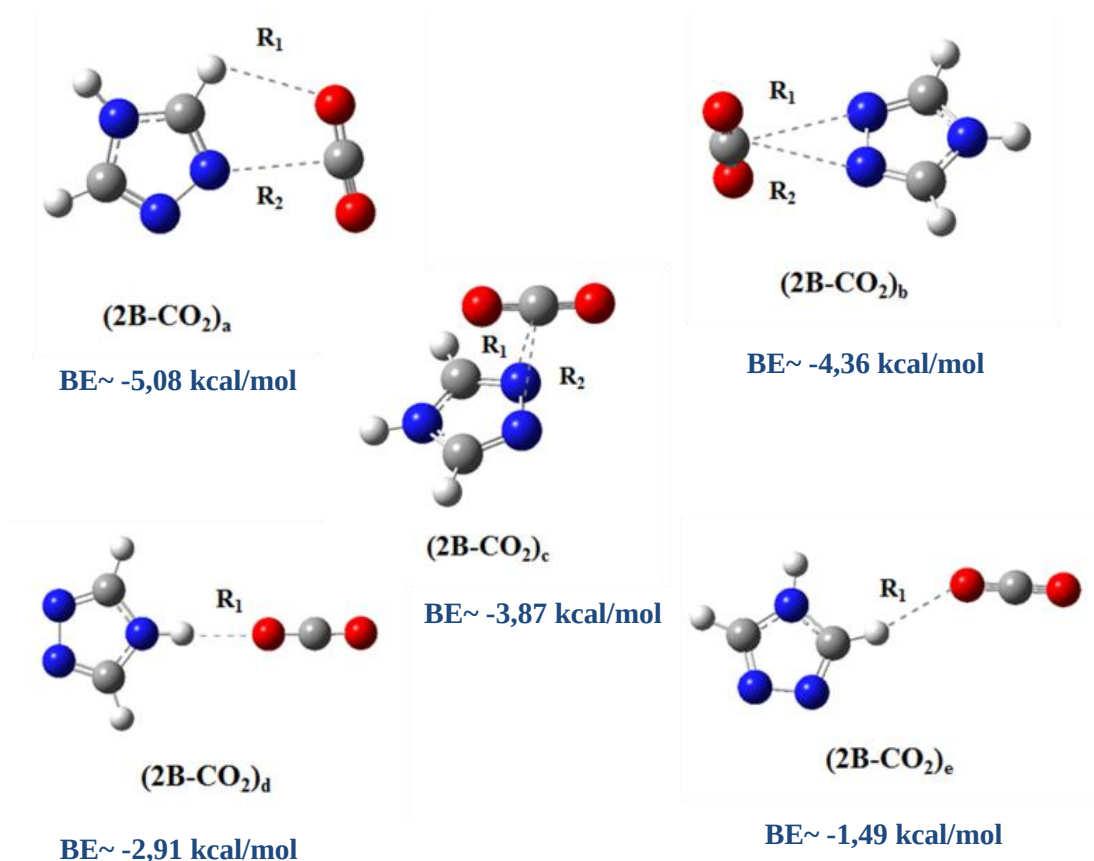
Figure 7: Géométries à l'équilibre des complexes triazole-CO₂ de type (1B-CO₂) et leurs énergies au niveau M05-2X+D3/6-311++G(d,p).



Pour (1B-CO₂), nous avons trouvé trois isomères donnés dans la Figure 7: le plus stable est (1B-CO₂)_a où le CO₂ se lie au TZ par des liaisons H et EDA. Il possède une BE de -4,37 kcal/mol, suivie par (1B-CO₂)_b à -2.34 kcal/mol, puis par (1B-CO₂)_c à -1.17 kcal/mol. L'interaction entre le CO₂ et TZ dans (1B-CO₂)_b est de type π -stacking, elle est due à une liaison hydrogène N-H...O (CO₂) dans (1B-CO₂)_c. Nos calculs montrent que (1B-CO₂)_b se convertit en (1B-CO₂)_a lorsque l'on utilise PBE (+D3) et PBE0 (+D3).

Structures (2B-CO₂):

Figure 8: Géométries à l'équilibre des complexes triazole-CO₂ de type (2B-CO₂) et leurs énergies calculées au niveau M05-2X+D3/6-311++G(d,p),



Pour ce groupe, nous avons déterminé 5 isomères. Ils sont donnés dans la Figure 8 et les Tableaux 2 et 3 par (1B-CO₂)_{a-e}. Encore une fois, la forme la plus stable correspond au cluster ((2B-CO₂)_a) où CO₂ et TZ interagissent via N-H...OH (liaison-H) et EDA. Il dispose d'une BE de -4,26 kcal/mol. Ce cluster est le plus stable suivi par la structure (2B-CO₂)_b à -3,82 kcal/mol. Le troisième isomère est (1A-CO₂)_c avec une BE de ~ -3,48 kcal/mol. Pour (2B-CO₂)_c, la liaison est due à une EDA entre le NN du TZ et le C du CO₂ comme indiqué ci-dessus pour (1A-CO₂)_c. Ensuite, nous avons trouvé deux autres complexes ((2B-CO₂)_d et (2B-CO₂)_e) à -2,64 et -1,38 kcal/mol.

b. Spectroscopie de vibration :

Les fréquences vibrationnelles anharmoniques des complexes TZ-CO₂ sont données dans le tableau 4, ainsi que leurs intensités IR et le décalage des bandes induits par la complexation. Ces quantités sont évaluées au niveau M05-2X+D3/6-31++G(d,p). Nous avons fourni la fréquence d'élongation N-H (ν_{NH}), celle de C-H (ν_{CH}), et les fréquences de vibration de CO₂ (ν_{COss} , ν_{COas} et ν_{Cob}). Les changements induits concernant les fréquences de vibration des monomères sont évaluées de la même manière. Les fréquences correspondant aux espèces isolées sont proches des données expérimentales, aussi indiquées dans le tableau.

Le tableau 4 montre un décalage vers le rouge des fréquences ν_{NH} en raison de l'affaiblissement de cette liaison lors de la complexation. De grands écarts ($> 35 \text{ cm}^{-1}$) sont observés pour les complexes où la liaison N-H interagit directement avec CO₂ (e.g. pour les clusters (1A-CO₂)_a, (2A-CO₂)_a). Par ailleurs, ν_{CH} glisse vers le bleu (e.g. (1A-CO₂)) ou reste inchangée pour la plupart des complexes (e.g. (2B-CO₂)). Pour (2A-CO₂)_b et (2A-CO₂)_d, cette fréquence est abaissée de 20 à 24 cm^{-1} . La figure 6 montre que le CO₂ se lie à C-H dans le cas de ces deux groupes menant à l'affaiblissement de cette liaison. La variation de la fréquence C-H pour les autres clusters est due au transfert d'électrons vers le cycle TZ. En effet, cela est dû à l'atome d'azote supplémentaire de TZ qui attire le CO₂ grâce à de fortes interactions électrostatiques EDA ou au transfert de charge par l'intermédiaire N-H...O à travers le cycle aromatique. Ces phénomènes de transfert de charges ont été également soulignés dans notre précédent chapitre Boussof et al [150].

Pour la molécule CO₂, de légères modifications ont été observées lors de sa fixation au TZ, une élongation symétrique et asymétrique ((ν_{COss}), (ν_{COas})). La valeur absolue des changements correspondant sont à moins de 10 cm^{-1} en bon accord avec celles mesurées par Lin et al [151] pour ν_{COas} lorsque le CO₂ interagit à l'intérieur de la surface des pores de la structure poreuse azolate métallique de type zéolite, [Zn (atz)₂] (MAF-66).

Quand le CO₂ présente un mode (ν_{COb}) pour certains clusters, son déplacement vers le rouge augmente de manière importante, 24 cm⁻¹, à cause du rôle qu'il joue comme accepteur d'électrons. Ces grands changements de CO₂ lors de la complexation sont difficiles à utiliser expérimentalement comme sonde puisque ce mode est inclus dans l'ensemble des structures TZ-CO₂ affiché sur le tableau des fréquences.

Nous avons indiqué sur la Figure 1 (Annexe II) les spectres IR des TZ et leur évolution lors de la fixation du CO₂. Dans la région spectrale <1500 cm⁻¹, nous avons observé une densité élevée de bandes. De plus, cette figure montre des légères modifications sur la forme des spectres lors de la complexation, en particulier lorsque les modes de CO₂ sont concernés. Encore une fois, la spectroscopie IR de CO₂ dans les ZIFs (e.g. le mode intense ν_{COas}) ne pouvait pas fournir des indications sur les effets du CO₂ capturé dans TZ et ne peut être utilisée par conséquent, comme un modèle efficace dans les expériences de sonde-moléculaire. Cela a été déjà cité par Vitillo et al [152]. grâce à leur étude MP2 sur les interactions de CO₂ avec de nombreuses amines aliphatiques et aromatiques.

Tableau 4 : Fréquences de vibration anharmoniques (ν, cm^{-1}), intensités IR ($I, \text{km.mol}^{-1}$) et changements induits par complexation (shift, cm^{-1}) de CO_2 , TZ et complexes TZ- CO_2 . ν_{NH} , ν_{CH} , ν_{COss} , ν_{COas} et ν_{COb} correspondent à l'élongation N-H, l'élongation C-H, l'élongation symétrique de CO_2 , l'élongation antisymétrique et de pliage de CO_2 , au niveau M05-2X+D3 mis à l'échelle. Nous donnons, (Figure 1 et Annexe II), les spectres IR simulés de TZ et des complexes TZ- CO_2 . TZ et CO_2 , les deuxièmes lignes correspondent aux valeurs expérimentales.

	Attribution	ν	I	Shift		Attribution	ν	I	Shift
CO_2	ν_{COss}	1330 1333 ^{b)}	0			ν_{COb}	655 667 ^{b)}	43	
	ν_{COas}	2314 2349 ^{b)}	838						
1A	ν_{NH}	3517	116		1B	ν_{NH}	3518	138	
	ν_{CH}	3144 3146 ^{c)}	1			ν_{CH}	3132 3146 ^{c)}	0	
2A	ν_{NH}	3519 3446 ^{c)}	113		2B	ν_{NH}	3525 3490 ^{c)}	104	
	ν_{CH}	3120 3119 ^{c)}	1			ν_{CH}	3122 3139 ^{c)}	0	
(1A- CO_2) _a	ν_{NH}	3482	154	-35	(2A- CO_2) _a	ν_{NH}	3484	151	-35
	ν_{CH}	3149	1	5		ν_{CH}	3123	1	2
	ν_{COss}	1329	2	-1		ν_{COss}	1331	1	0
	ν_{COas}	2316	753	2		ν_{COas}	2318	747	4
	ν_{COb}	637	94	-17		ν_{COb}	639	98	-16
(1A- CO_2) _b	ν_{NH}	3503	123	-14	(2A- CO_2) _b	ν_{NH}	3509	120	-9
	ν_{CH}	3151	1	7		ν_{CH}	3099	3	-20
	ν_{COss}	1329	1	0		ν_{COss}	1330	1	0
	ν_{COas}	2314	738	0		ν_{COas}	2316	732	2
	ν_{COb}	631	102	-23		ν_{COb}	630	104	-23
(1A- CO_2) _c	ν_{NH}	3510	122	-7	(2A- CO_2) _c	ν_{NH}	3510	119	-7
	ν_{CH}	3147	2	3		ν_{CH}	3106	1	3
	ν_{COss}	1331	1	1		ν_{COss}	1334	0	1
	ν_{COas}	2316	758	2		ν_{COas}	2322	684	2
	ν_{COb}	644	84	-10		ν_{COb}	648	61	-10
(1A- CO_2) _d	ν_{NH}	3505	120	-12	(2A- CO_2) _d	ν_{NH}	3517	209	-2
	ν_{CH}	3144	1	0		ν_{CH}	3095	1	-24
	ν_{COss}	1331	0	0		ν_{COss}	1335	2	5
	ν_{COas}	2316	743	1		ν_{COas}	2323	142	9
	ν_{COb}	644	66	-10		ν_{COb}	656	42	0
(1A- CO_2) _e	ν_{NH}	3503	122	-14	(2B- CO_2) _a	ν_{NH}	3519	109	-5
	ν_{CH}	3146	2	2		ν_{CH}	3121	2	0
	ν_{COss}	1331	0	1		ν_{COss}	1331	1	1
	ν_{COas}	2315	699	1		ν_{COas}	2318	738	4
	ν_{COb}	657	37	1		ν_{COb}	630	103	-24

(1A-CO₂)_f	v_{NH}	3507	212	-10	(2B-CO₂)_b	v_{NH}	3524	113	-1
	v_{CH}	3141	2	-2		v_{CH}	3119	1	-2
	v_{COss}	1337	5	6		v_{COss}	1330	1	0
	v_{COas}	2326	1048	12		v_{COas}	2312	754	-1
	v_{COb}	653	69	-2		v_{COb}	652	87	-2
(1A-CO₂)_g	v_{NH}	3503	120	14	(2B-CO₂)_c	v_{NH}	3517	111	-7
	v_{CH}	3144	2	-0		v_{CH}	3121	2	0
	v_{COss}	1336	0	-6		v_{COss}	1332	0	1
	v_{COas}	2325	699	-11		v_{COas}	2318	739	4
	v_{COb}	658	35	-3		v_{COb}	647	70	-8
(1B-CO₂)_a	v_{NH}	3484	170	-33	(2B-CO₂)_d	v_{NH}	3500	335	-25
	v_{CH}	3132	0	0		v_{CH}	3121	0	0
	v_{COss}	1332	1	1		v_{COss}	1336	3	6
	v_{COas}	2320	738	6		v_{COas}	2325	1045	11
	v_{COb}	640	95	-14		v_{COb}	652	43	0
(1B-CO₂)_b	v_{NH}	3481	171	-36	(2B-CO₂)_e	v_{NH}	3528	101	3
	v_{CH}	3132	0	0		v_{CH}	3129	10	7
	v_{COss}	1331	1	1		v_{COss}	1337	1	6
	v_{COas}	2319	739	5		v_{COas}	2327	995	13
	v_{COb}	640	94	-15		v_{COb}	656	44	1
(1B-CO₂)_c	v_{NH}	3513	143	-4					
	v_{CH}	3141	0	8					
	v_{COss}	1334	0	4					
	v_{COas}	2320	1019	5					
	v_{COb}	655	40	0					

- a) Fréquences harmoniques multiplier par le facteur 0.9417. Réf [157].
- b) <http://webbook.nist.gov>
- c) Réf [158].

c. Surfaces d'énergie potentielle (PESs)

Les potentiels d'interaction inter-monomère entre les TZ et le CO₂ sont tracés le long des coordonnées R et θ comme défini sur la figure 9. Nous avons également identifié les structures stables des complexes TZ-CO₂ représentées sur les figures 4, 5, 6, 7. Ces calculs ont été effectués au niveau de la théorie CCSD(T)-F12/aVDZ. Les résultats obtenus en utilisant l'approche explicitement corrélée de clusters couplés en parallèle avec l'ensemble de base aVDZ devraient être aussi précis que ceux obtenus avec la technique coûteuse CCSD(T) où les atomes sont décrits en utilisant une très grande base aVQZ. Comme largement discuté dans la littérature, la technique CCSD(T)-F12 est en effet très efficace pour tracer les courbes multidimensionnelles des PES des systèmes faiblement liés, à courtes distances et dans les régions asymptotiques Lique et al [153]. Nous avons aussi utilisé la méthode M05-2X+D3/6-311++G(d,p) pour comparaison.

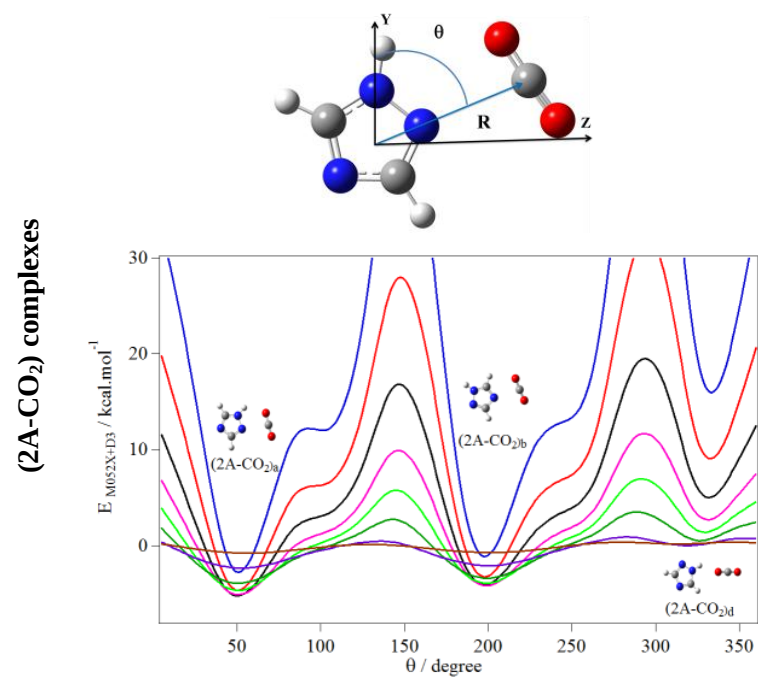
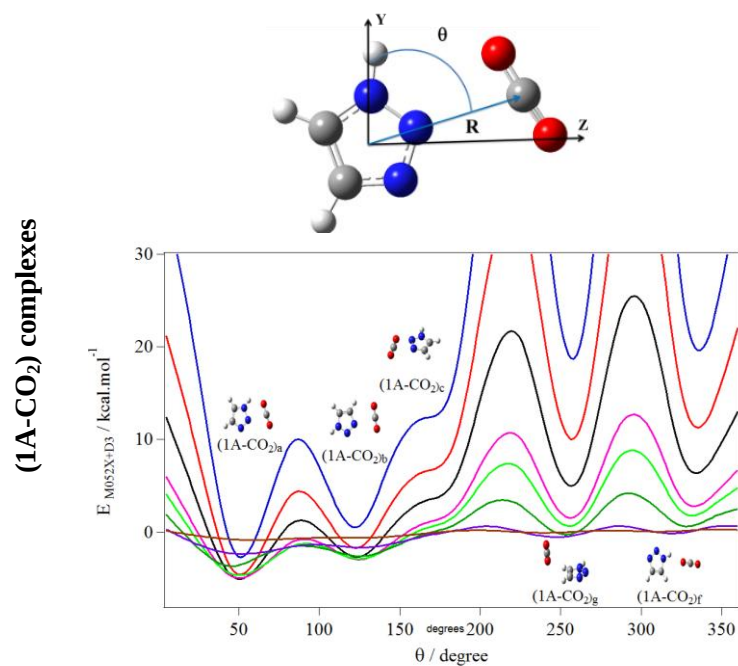
A première vue, les PESs M05-2X+D3/6-311++G(d,p) sont en accord avec celles calculées en utilisant CCSD(T)-F12/aVDZ. En effet, M05-2X+D3/6-311++G(d,p) reproduit correctement l'évolution des interactions proches et lointaines permettant une forte réduction des coûts de calcul. Ceci est en accord avec la performance de M05-2X+D3/6-31++G(d,p) récemment mise en évidence pour la description précise des structures d'équilibre et les énergies de liaison de systèmes faiblement liés [150]. Elle est donc une méthode de choix pour étudier des grands complexes tels que CO₂@ZIFs.

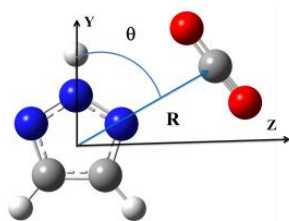
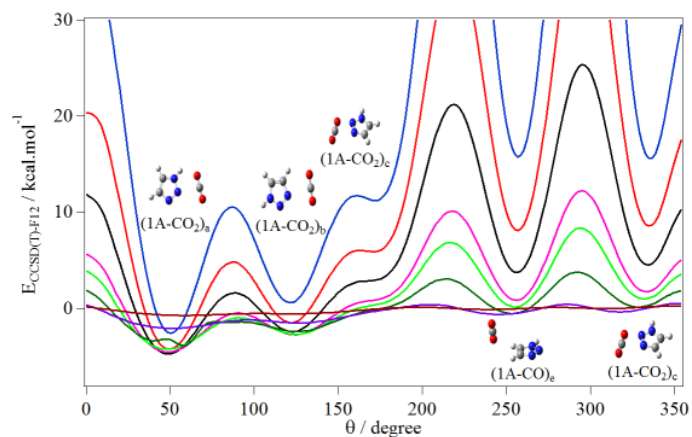
La figure 9 montre que les potentiels TZ-CO₂ sont fortement anisotropes lorsque CO₂ est dans le voisinage de TZ. Ils deviennent presque isotropes pour les grandes distances intermonomères ($R > 2\text{\AA}$). Par conséquent, des effets stéréodynamiques et d'orientation doivent avoir lieu lorsque le CO₂ est au sein des cavités ZIFs. Ceux-ci devraient inciter la sélectivité de certain site pour l'adsorption du CO₂ dans les pores des matériaux.

De tels comportements anisotropiques ont été déjà observés pour CO₂ en interaction avec l'IM et avec les complexes (Zn^{q+}IM) (q=0, 1, 2). Comme mentionné dans les travaux de Zhao et al [35]. pour les calculs dynamiques, des quantités macroscopiques de captage du CO₂ dans les nanoporeux MOF/ZIFs, nos potentiels sont plus fiables et peuvent être utilisés dans d'autres calculs de dynamique moléculaire. L'utilisation de potentiels d'interaction isotropes est discutable.

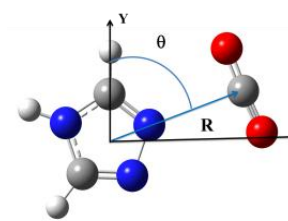
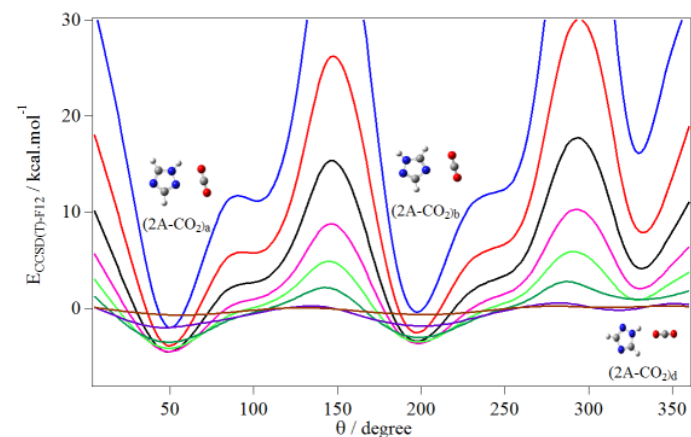
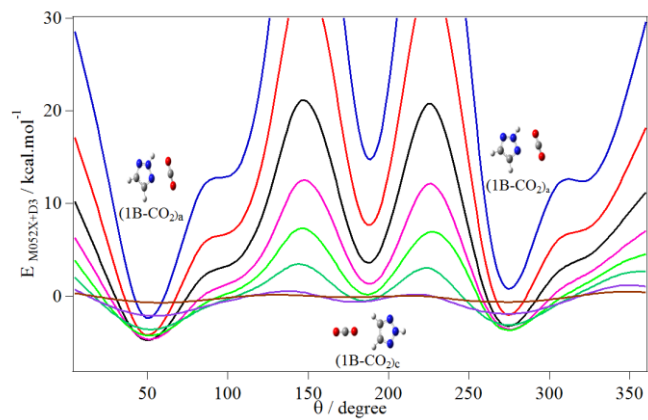
Pour les complexes stables du TZ-CO₂, les Figures 10 et 11 montrent des profils unidimensionnels d'énergie potentielle d'interaction le long des coordonnées R. Ces potentiels relient les structures stables des complexes TZ-CO₂. Les potentiels donnés sur les Figures 9, 10 et 11 peuvent être employés pour des calculs de champs de forces précis qui peuvent être intégrés dans des calculs dynamiques de piégeage de CO₂ dans TZ au sein des matériaux poreux Liu et al [118 b]. Ils peuvent être utilisés à la place de potentiels modèles de Morse ou Lennard-Jones couramment incorporés dans ces calculs de dynamique macromoléculaires de la capture de CO₂.

Figure 9: Evolution des BEs au niveau M05-2X+D3/6-311++G(d,p) et CCSD(T)F12/aVDZ le long de l'angle de (en Å) = $R_e - 0.30$ (—), $R_e - 0.15$ (—), R_e (—), $R_e + 0.15$ (—), $R_e + 0.30$ (—), $R_e + 0.50$ (—), $R_e + 1$ (—) et $R_e + 2$ (—). R_e correspond à la distance de la structure d'équilibre la plus stable. Nous décrivons également les structures stables données dans la Figure 4, 5. L'énergie de références correspond aux monomères séparés.

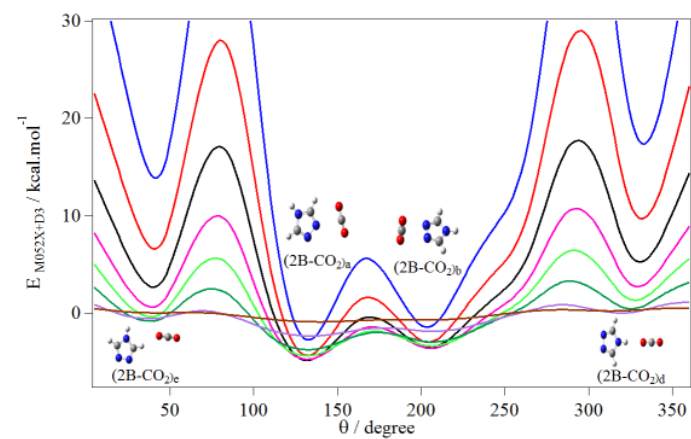




(1B-CO₂) complexes



(2B-CO₂) complexes



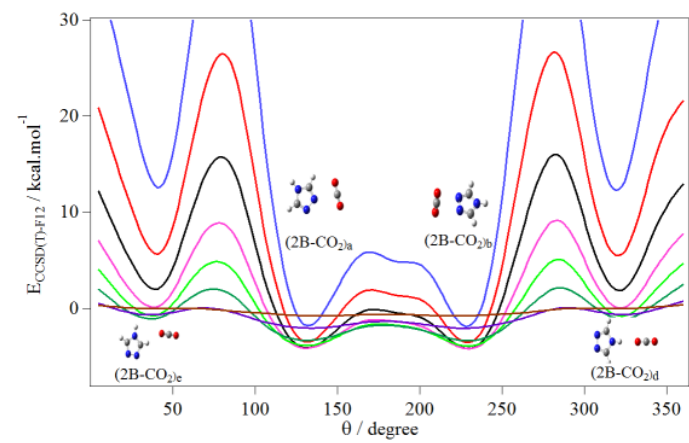
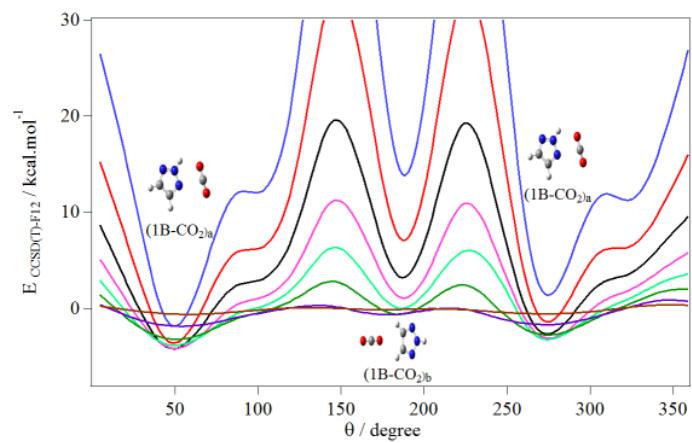


Figure 10: Evolution des PE au niveau CCSD(T)-F12/aug-cc-pVDZ selon les distances intermonomères pour les complexes (1A-CO₂) et (2A-CO₂).

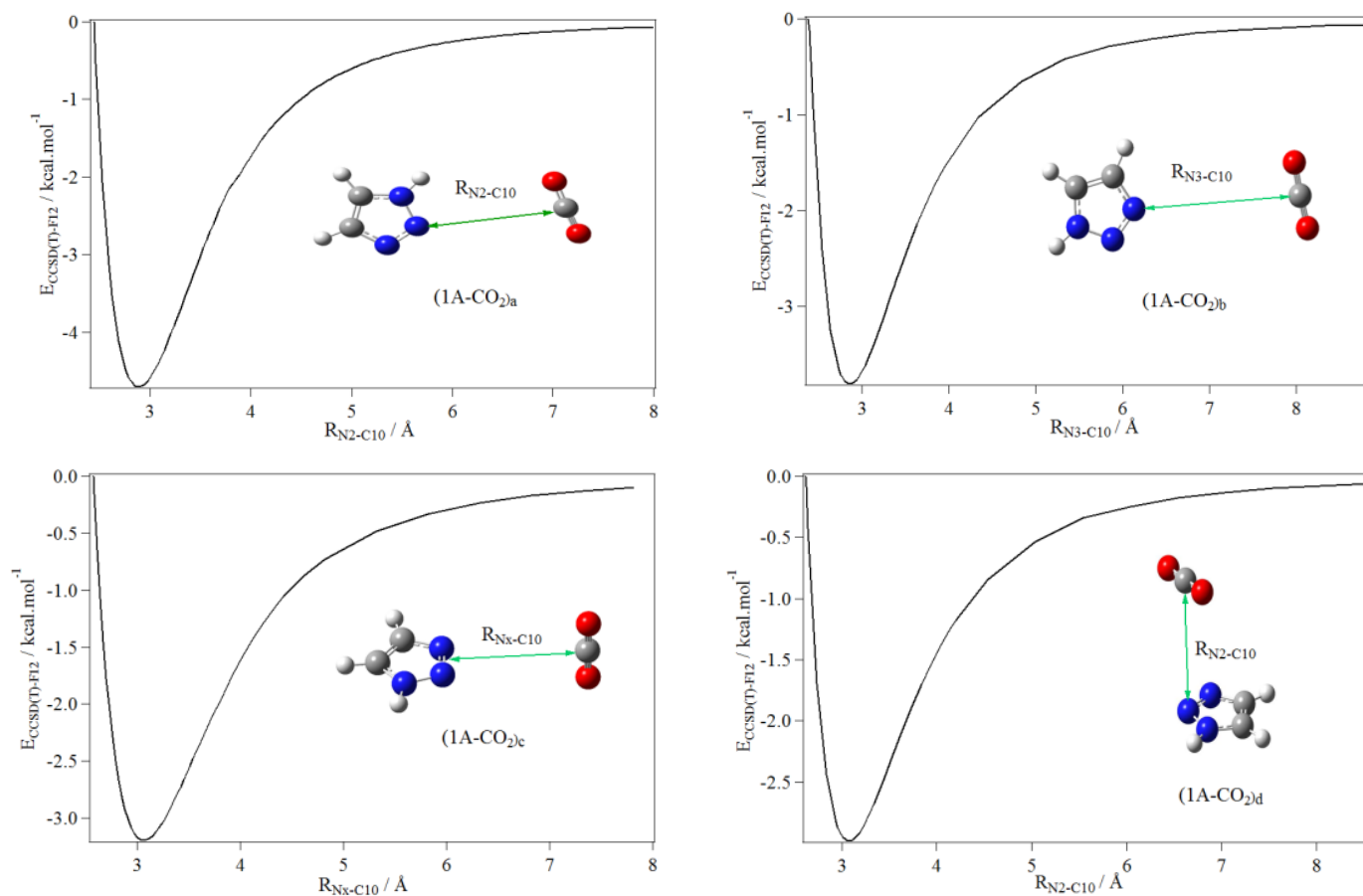
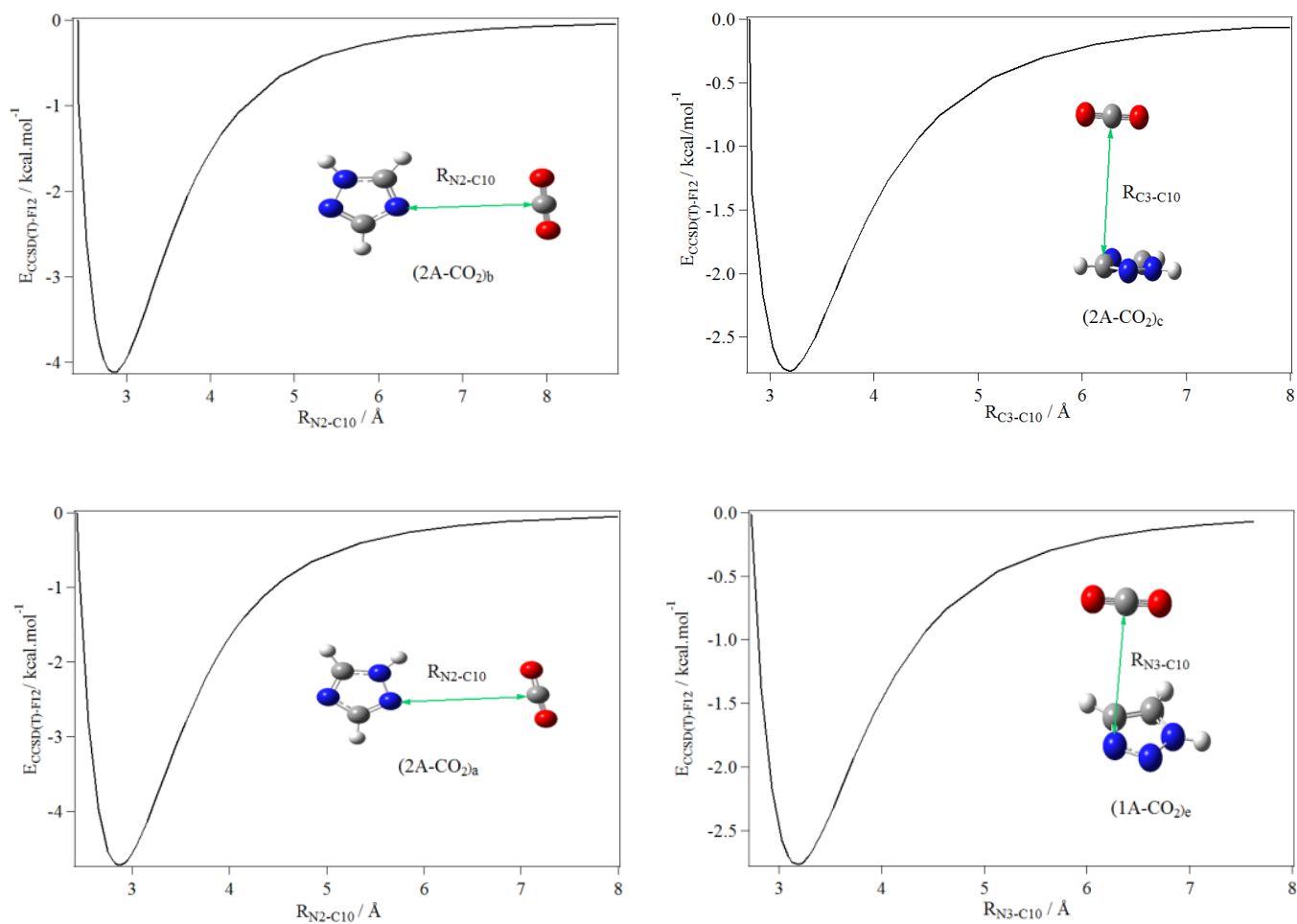


Figure 11: Evolution des BEs au niveau CCSD(T)-F12/aug-cc-pVDZ selon les distances intermonomères pour les complexes (1B-CO₂) et (2B-CO₂).



IV. Discussion

Pour TZ-CO₂, trois types de clusters ont été identifiés:

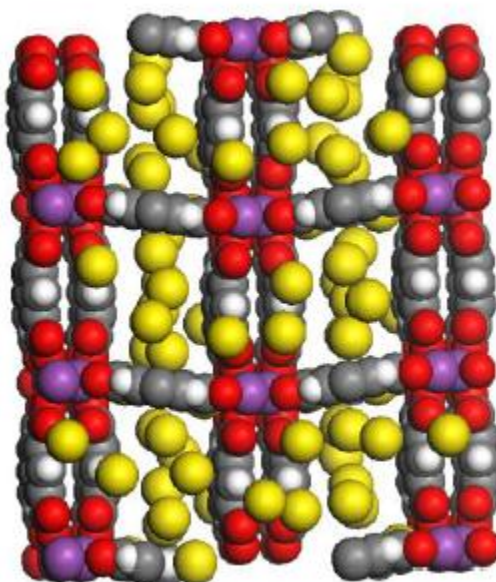
- (i) les clusters de type I avec une BE de $\sim -4,5$ kcal/mol. Ces clusters sont les plus stables, ils impliquent une liaison hydrogène et une interaction EDA où l'interaction acido-basique entre CO₂ et l'azote de TZ stabilise le complexe.
- (ii) Les clusters de type II est des clusters π -stacking avec des BEs de $\sim -3,0$ à $2,5$ kcal/mol.
- (iii) Les complexes de type III où la complexation est due à une liaison hydrogène avec une BEs de $\sim -1,4$ kcal/mol.

La formation de ces trois types de structures est également observée pour d'autres composés organiques-CO₂. Par exemple, Prakash et al [116]. ont identifié trois types de clusters IM-CO₂. Ils correspondent au présent type II (avec un BE de $\sim -3,5$ kcal / mol) et de type III (avec BE de $\sim -2,2$ kcal/mol) et à un cluster IM-CO₂ de type EDA, qui est la forme la plus stable avec un BE de $\sim -4,4$ kcal/mol. Pour CO₂ en interaction avec la pyridine, la pyrimidine, la pyridazine, la pyrazine, la triazine, l'imidazole, le tétrazole, la purine, l'imidazopyridine, l'adénine et l'imidazopyridamine, Vogiatzis et Klopper [121] ont caractérisé aussi ces trois types d'interactions. Ils ont aussi trouvé que les complexes EDA sont les plus stables.

Pour les clusters TZ-CO₂, les effets électrostatiques basés sur les charges atomiques partielles de CO₂ et les espèces TZ sont en accord avec la formation et les stabilités relatives de ces trois types de clusters. En effet, les figures 5, 6, 7, 8 montrent que les interactions les plus favorables entre TZ et CO₂ doivent se produire entre l'hydrogène du groupe NH et l'oxygène de CO₂, qui conduisent à des isomères les plus stables. Les interactions supplémentaires impliquant H de C-H dans TZ et O de CO₂ participent à la stabilisation des clusters correspondants. Par conséquent, la liaison-H du groupe N-H...OCO est plus courte ($R \sim 2,3$ Å) et plus forte que la liaison-H du groupe C-H...OCO ($R \sim 2,7$ Å). Les interactions faibles d'EDA entre le C de CO₂ et la liaison NN de TZ permettent d'obtenir des clusters moins stables. La formation des clusters de type II est moins évidente car elle implique des orbitales π de TZ plutôt que les centres atomiques.

Pour les matériaux poreux contenant des cycles triazole, les potentiels proposés pour le piégeage de CO₂ sont associés à la sélectivité et aux fortes interactions de TZ avec CO₂. Ces matériaux présentent aussi une grande efficacité catalytique de CO₂ en cyclo-addition, par exemple, Yan et al. ont identifié que le cycle triazole représente un "point chaud" particulier pour attacher le CO₂ au sein des pores (3.24)-connecté dans le cadre d'un matériau récemment synthétisé sous le nom de NOTT-122 [Bi₂(C₁₆H₆O₆)_{1.5}] qui contient des groupes 1, 2, 3-triazole (1A) Prakash et al [156]. Après des simulations Grand Canoniques de Monte Carlo (GCMC), ils ont caractérisé les sites de liaison de CO₂ au groupement triazole de NOTT-122. Ils ont constaté que les liaisons de CO₂ au TZ sont dues aux interactions EDA de la liaison NN au C de CO₂ et au π -stacking. Celles-ci correspondent aux complexes (1A-CO₂)_c, (1A-CO₂)_d et (1A-CO₂)_e. Notons que les clusters les plus stables (1A-CO₂)_a et (1A-CO₂)_b ne peuvent pas être trouvés dans la macrostructure puisque les principaux sites d'attraction, les atomes d'azote du cycle TZ, sont engagés avec des liaisons métal-azote dans les MOFs et ne sont donc pas disponibles pour lier CO₂. Ceci est également le cas pour IM contenu dans les ZIFs où les formes les plus stables des clusters IM-CO₂ ne sont pas pertinentes pour la capture de CO₂ [116,127].

Structure du NOTT-122 [Bi₂(C₁₆H₆O₆)_{1.5}]



[Bi₂(L)_{1.5}(H₂O)₂]·(DMF)_{3.5}·(H₂O)₃ (NOTT-220-solv) (L = biphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylate) [156].

Sur la base des résultats actuels pour TZ-CO₂ et ceux rapportés précédemment pour IM-CO₂ Prakash et al [116], nous pouvons effectuer une comparaison sur les sites de sélectivité de CO₂ dans TZ par rapport à celui d'IM. La BE calculée pour la forme la plus stable de TZ-CO₂ (e.g. (1A-CO₂)_a) est plus grande que celle du complexe IM-CO₂ (EDA). De toute évidence, la présence de plusieurs atomes N dans le cycle TZ favorise les interactions EDA (N-H...O), alors que dans IM-CO₂, seules les interactions EDA (C-H...O) sont possibles. Comme indiqué ci-dessus, les interactions N-H...O (CO₂) sont plus favorables que celles qui concernent les sites C-H. En outre, nous avons constaté de fortes interactions électrostatiques entre CO₂ quadripolaire (C^{δ+}) avec deux atomes d'azote périphériques dans les complexes (1A-CO₂)_c et (2B-CO₂)_b. Leurs BEs respectives au niveau MP2/aVTZ sont ~ -3,3 et -3,8 kcal/mol. Ces BEs sont proches de celles impliquant le nuage électronique π (π-stacking de CO₂). Par conséquent, nous pouvons établir l'ordre suivant pour l'ensemble des interactions-TZ de CO₂: EDA (+N-H...O) > EDA (+C-H...O) > C^{δ+}...N=N > π-stacking > type σ N-H...O > C-H...O liaisons-H. Pour IM-CO₂, l'ordre respectif est de types: EDA (+C-H...O) > π-stacking > σ type N-H...O > C-H...O. Dans les deux cas, les ordres de stabilité sont différents, à cause d'une sélectivité supérieure des sites d'adsorption du fragment TZ par rapport à IM.

V. Conclusion

Après les différents calculs DFT et Ab-initio, nous avons constaté que la fonctionnelle M05-2X+D3 prédit systématiquement la structure et la stabilité des clusters TZ-CO₂ faiblement liés. En effet, M05-2X+D3 conduit à des paramètres d'équilibre et des BEs très proches que ceux obtenus en utilisant les techniques de clusters couplés, résultats qui sont tout à fait en accord avec les principales conclusions des études récentes de Boussof et Prakash [150,156].

Nous avons caractérisé ici toutes les formes stables des clusters TZ-CO₂, où les interactions non covalentes sont impliquées. Nous avons montré aussi que parmi les structures les plus stables, il y a des structures qui ne sont pas pertinentes pour la capture de CO₂ dans des matériaux poreux puisque les groupes NH et CH correspondants participent dans les liaisons des structures macromoléculaires et non disponibles pour interagir avec CO₂. Les isomères moins stables devraient assurer la liaison de CO₂ à travers les interactions multipoints.

Par conséquent, le présent travail devrait fournir des indications sur le comportement du CO₂ dans les pores des matériaux nanoporeux et les types d'interactions entre le CO₂ et les surfaces de ces composés. En outre, il pourrait aider à comprendre la sélectivité des sites observée dans plusieurs études expérimentales portant sur l'adsorption du CO₂ dans les cavités ZIFs et dans les polymères poreux contenant des entités de TZ d'après Li et al [125].

Bibliographie Chapitre III

- [105] J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried, R. D. Srivastava, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2008, **2**, 9–20.
- [106] Y. E. Bae, R. Q. Snurr, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 11586–11596.
- [107] B. Wang, A. P. Cote, H. Furukawa, O. M. Yaghi, *Nature* 2008, **453**, 207–211.
- [108] W. D. Wang, B. E. G. Lucier, V. V. Tersikh, W. Wang, Y. Huang, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **5**, 3360–3365.
- [109] E. Haldoupis, J. Borycz, H. Shi, K. D. Vogiatzis, P. Bai, W. L. Queen, L. Gagliardi, J. I. Siepmann, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 16058–16071.
- [110] (a) D. Borges, M. Prakash, N. A. Ramsahye, P. L. Llewellyn, S. Surblé, P. Horcajada, C. Serre, G. Maurin, *Mol. Simulations*, 2015, **41**, 1357–1370, (b) M. Prakash, H. Jobic, N. Ramsahye, F. Nour, D. B. Daiane, G. Maurin, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 23978–23989.
- [111] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, 2008, **319**, 939–943.
- [112] (a) R. B. Rankin, J. Liu, A. D. Kulkarni, J. K. Johnson, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 16906 – 16914, (b) K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2006, **103**, 10186–10191.
- [113] R. Babarao, R. Custelcean, B. P. Hay, *Growth Des.*, 2012, **12**, 5349–5356.
- [114] (a) L. Zhang, H. Li, Y. Wang, X. Hu, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 11016–11020, (b) C. Wu, T. P. Senftle, W. F. Schneider, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 13163–13170, (c) M. Mercy, S. F. R. Taylor, J. Jacquemin, C. Hardacre, R. G. Bell, N. H. De Leeuw, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 28674–28682,
- [115] (a) M. Saleh, H. M. Lee, K. C. Kemp, K. S. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 7325–7333, (b) S. Mondal, N. Das, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 23577–23586.
- [116] M. Prakash, K. Mathivon, D. M. Benoit, G. Chambaud, M. Hochlaf, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 12503–12509.
- [117] (a) A. Sirjoosingh, S. Alavi, T. K. Woo, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 2171–2178, (b) B. Liu, B. Smit, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 8515 – 8522, (c) X.-J. Hou, H. Li, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 13501–13508, (d) J. Liu, S. Keskin, D. S. Sholl, K. K. Johnson, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 12560–12566, (e) W. Morris, N. He, K.G. Ray, P. Klonowski, H. Furukawa, I. N. Daniels, Y. A. Houndonougbo, M. Asta, O. M. Yaghi, B. B. Laird, *J. Phys. Chem. C* 2012, **116**, 24084–24090.
- [118] (a) B. Zheng, M. Sant, P. Demontis, G. B. Suffritti, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 933–938, (b) M. Prakash, N. Sakhav, R. Shahsavari, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 24407–24416, (c) Y. Houndonougbo, C. Signer, N. He, M. Morris, H. Furukawa, K. G. Ray, D. L. Olmsted, M. Asta, B. B. Laird, O. M. Yaghi, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 10326–10335, (d) L. Zhang, G. Wu, J. Jiang, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 8788–8794.
- [119] M. Salaha, K. Marakchia, S. Dalbouhaa, M.L. Senentb, OK. Kabbaja, N. Komihaa, *J. comptc*, 2015, **25**, 09, 010.
- [120] M. A. Hussain, Y. Soujanya, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 23607–23618.
- [121] K. D. Vogiatzis, A. Mavrandonakis, W. Kloppe, G. E. Froudakis, *Chem. Phys. Chem*, 2009, **10**, 374–383.
- [122] H. C. Kolb, M. G. Finn, *Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 2004–2021.
- [123] (a) D. A. Fleming, C. J. Thode, M. E. Williams, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 2327–2334, (b) K. C. Chang, I. H. Su, A. Senthilvelan, W. S. Chung, *Org. Lett.*, 2007, **9**, 3363–3366, (c) B. Colasson, M. Save, P. Milko, J. Roithov, D. Schröder, O. Reinaud, *Org. Lett.*, 2007, **9**, 4987–4990, (d) S. Y. Park, J. H. Yoon, C. S. Hong, R. Souane, J. S. Kim, S. E. Matthews, J.

- Vicens, *J. Org. Chem.*, 2008, **73**, 8212–8218, (e) J. P. Collman, N. K. Devaraj, C. E. D. Chidsey, *Langmuir*, 2004, **20**, 1051–1053, (f) R. A. Decrau, J. P. Collman, Y. Yang, Y. L. Yan, N. K. Devaraj, *J. Org. Chem.*, 2007, **72**, 2794–2802, (g) K. R. O'Reilly, M. J. Joralemon, K. L. Wooley, C. Hawker, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 5976–5988, (h) M. J. Joralemon, K. R. O'Reilly, C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 16892–16899.
- [124] H. Li, Q. Zheng, C. Han, *Analyst*, 2010, **135**, 1360–1364.
- [125] (a) P. Z. Li, X. J. Wang, J. Liu, J. S. Lim, R. Zou, Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 2142–2145, (b) L-H. Xie, M. P. Suh, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 11590–11597, (c) G. Aromí, L. A. Barrios, O. Roubeau, P. Gamez, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 485–546.
- [126] H. M. Lee, I. S. Youn, M. Saleh, J. W. Lee, K. S. Kim, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 10925 – 10933.
- [127] (a) V. Timon, M. L. Senent, M. Hochlaf, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2015, **218**, 33–41, (b) S. Dalbouha, M. Prakash, V. Timûn, N. Komih, M. Hochlaf, M. L. Senent, *Theor. Chem. Acc.*, 2015, **134**, 63.
- [128] M. J. Frisch, *al*, *Gaussian 09 (Revision D.01)*, Inc., Wallingford, CT, 2013.
- [129] H. J. Werner, et al (2012) Molpro 2012.1 A Package of Ab Initio Programs (<http://www.molpro.net>.)
- [130] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**, 9982.
- [131] C. Adamo, V. Barone, V. J. Chem. Phys., 1999, **110**, 6158.
- [132] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem., Phys.*, 2005, **7**, 2701–2705.
- [133] R. Peverati, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2**, 2810–2817.
- [134] (a) S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, 2006, **27**, 1787–1799, (b) S. Grimme, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 034108, (c) S. Grimme, J. Antony, H. Krieg, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 154104.
- [135] (a) T.H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 1007, (b) D.E. Woon, T.H. Dunning, Jr. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 1358–1371, (c) R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., Harrison, R.J. *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 6796–6806.
- [136] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem., Phys.*, 2002, **4**, 4285–4291.
- [137] C. Hättig, *Phys. Chem. Chem., Phys.*, 2005, **7**, 59–66.
- [138] W. Klopper, *Mol. Phys.*, 2001, **99**, 481–507.
- [139] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.*, 1970, **19**, 553–566.
- [140] J. L. M. Abboud, C. Foces-Foces, R. E. R. Natorio, Trifonov, A.P. Volovodenco, V. A.O. Strovskii, I. Alkorta, J. B. Elguero, *Eur. j.org.chem.* 2001, 3013–3024.
- [141] K. Schofield, M. R. Grimmet, B. R. T. Keene, *Hetero-Atomic Nitrogen Compounds: The Azoles*, 1976, 437p.
- [142] M. Isloor, B. Kalluraya, P. Shetty, *Eur. j.med.chem.* 2009, **44**, 3784–3787.
- [143] T. C. Johnson, T. P. Martin, Mann, M. A. *Bioorg.med.chem.* 2009, **17**, 4230–4240.
- [144] H.C. Kolb, K.B. Sharpless, *Drug Discovry Today* 2003, **8**, 1128–1137.
- [145] V. D. Bock, H. Hiemstra, Van Maarseveen, *J. H. Eur.j.org.chem.* 2006, 51–68.
- [146] A. J. Link, D. A. Tirrell, *J.am.chem.soc.* **2003**, **125**, 11164–11165.
- [147] Horne, Stout, C. D., Ghadiri, M. R. *J. am. chem. soc.* 2003, **125**, 9372–9376.
- [148] W. S. Horne, M. K. Yadav, C. D. Stout, *J.am.chem.soc.* 2004, **126**, 15366–15367.
- [149] Z. P. Demko, K. B. Sharpless, *Org.lett.* 2002, **4**, 2525–2527.
- [150] (a) K. Boussouf, T. Khairat, M. Prakash, N. Komih, G. Chambaud, M. Hochlaf, *J. Phys. Chem. A*, 2015, **119**, 11928–11940, (b) K. Boussouf, R. Boulmene, M. Prakash, N. Komih, M. Taleb, M. Mogren Al-Mogren, M. Hochlaf, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 14417–14426, (c) R. Boulmene, K. Boussouf, M. Prakash, N. Komih, M. M. Al-Mogren, M. Hochlaf, *Chem. Phys. Chem.*, 2016, **17**, 994–1005.
- [151] R. B. Lin, D. Chen, Y.-Y. Lin, J.-P. Zhang, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 9950–9955.
- [152] J. G. Vitillo, M. Savonnet, G. Ricchiardi, *Chem. Sus. Chem.*, 2011, **4**, 1281–1291.

- [153] (a) F. Lique, J. Klos, M. Hochlaf, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 15672–15675, (b) P. Halvick, T. Stoecklin, F. Lique, M. Hochlaf, *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 044312, (c) K. Mathivon, R. Linguierri, M. Hochlaf, *J. Chem. Phys.*, 2013, **139**, 164306, (d) Y. Ajili, K. Hammami, N.-E. Jaidane, M. Lanza, Y. N. Kalugina, F. Lique, M. Hochlaf, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 10062–10070, (e) M. Mogren Al Mogren, O. Denis-Alpizar, D. Ben Abdallah, T. Stoecklin, M.-L. Senent, M. Hochlaf, *J. Chem. Phys.*, 2014, **141**, 044308.
- [154] (a) L. C. Lin, J. Kim, X. Kong, E. Scott, T. M. McDonald, J. R. Long, J. A. Reimer, B. Smit, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 4410–4413, (b) V. A. M. Gomes, J. A. Coelho, H. R. Peixoto, S. M. P. Lucena, *Adsorption*, 2015, **21**, 25–35, (c) J. Borycz, L.-C. Lin, E. D. Bloch, J. Kim, A. L. Dzubak, R. Maurice, D. Semrouni, K. Lee, B. Smit, L. Gagliardi, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 12230–12240.
- [155] Y. Yan, M. Suyetin, E. Bichoutskaia, A. J. Blake, D. R. Allan, S. A. Barnett, M. Schröder, *Chem. Sci.*, 2013, **4**, 1731–1736.
- [156] M. Prakash, K. Gopalsamy, V. Subramanian, *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 214308.
- [157] W. H. James III, E. G. Buchanan, C. W. Müller, J. C. Dean, D. Kosenkov, L. V. Slipchenko, L. Guo, A. G. Reidenbach, S. H. Gellman, T. S. Zwier, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 13783–13798.
- [158] F. Billes, H. Endrédi, G. Keresztury, *J. Molec. Struc. (Theochem)*, 2000, **530**, 183–200.

CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans le contexte de l'étude théorique de la capture, le stockage, la séparation sélective et la séquestration du dioxyde de carbone par les ZIFs (Zeolitic Imidazolate Framework): motifs tétraédriques poreux formés par un ion métallique bivalent (par exemple $M^{2+} = Zn^{2+}/Co^{2+}$) et quatre dérivés Im. Ces entités interagissent sélectivement avec des gaz menant à des applications industrielles importantes telles que la capture et le stockage du CO_2 et sa séquestration sélective. Pour ces raisons nous avons étudié au niveau microscopique le mécanisme de piégeage de CO_2 par rapport à une sous entités des ZIFs (e.g. $Zn^{q+}Im$ ($q=1, 2, 3$) et triazole sans Zinc) afin de comprendre la nature des interactions qui contribuent à cette adsorption. L'un des points clef de mes travaux dans ce domaine a été l'utilisation d'une large palette d'outils de chimie théorique afin de proposer une vision la plus globale possible de ces systèmes.

La modélisation des processus d'adsorption a été réalisée. Elle a permis de démontrer que le niveau de calcul M05-2X/6-311++G(d,p) fournit la meilleure représentation des complexes d'adsorption du dioxyde de carbone sur les composés (Zn-Imidazole et triazole). Une large palette de calculs de surface d'énergie potentielle a été réalisée et analysée.

Par contre, certaines structures doivent être étudiées avec des méthodes théoriques plus précises et donc plus coûteuses. D'ailleurs, nous avons montré que les calculs exécutés avec des méthodes explicitement corrélées CCSD(T)-F12/aug-cc-pVDZ récemment implémentées dans le code MOLPRO donnent des résultats satisfaisants. Ces calculs sont rendus possibles grâce à la réduction jusqu'à deux ordres de grandeur du temps de calcul (CPU) et de l'espace disque par rapport aux calculs (R)CCSD(T) « classique ».

En fait, ces calculs montrent que l'adsorption de CO₂ peut être assurée d'une manière favorable par l'action simultanée de deux types d'interactions σ et π avec des complexes Im et Zn^{q+}Im. L'analyse vibrationnelle et NBO révèle clairement la présence de transfert de charge à travers les liaisons covalentes (N10-Zn) et les interactions non-covalentes qui jouent un rôle important dans la stabilité des complexes CO₂@(Zn^{q+}Im) (q = 0, 1, 2). En général, la comparaison entre les différents états de charge de CO₂@(Zn^{q+}Im) montre que la force de la liaison hydrogène N-H...O est dans cet ordre: CO₂@(Zn⁺⁺Im) > CO₂@(Zn⁺Im) > CO₂@(Zn⁰Im).

Dans le cadre de la recherche d'une autre structure efficace on a également constaté qu'avec les différents isomères du triazole, il est possible de capturer de façon sélective le dioxyde de carbone. On a réussi à étudier les sites d'adsorption à différents niveaux de calculs en vérifiant la reproductibilité des résultats théoriques et leurs concordances avec d'autres études. L'efficacité des deux molécules étudiées n'est pas vraiment comparable. On peut noter la réactivité des trois atomes d'azote dans TZ (qui interagissent par le biais de liaisons hydrogène (liaisons-H), d'interactions $\pi\cdots\pi$ et/ou d'interactions de van der Waals). Il est cependant nécessaire d'évaluer le mécanisme exact de la formation de ces matériaux hybrides qui permettent une porosité élevée.

Suite à cette étude qui a permis de mettre en évidence quelques généralités sur les interactions susceptibles de s'établir entre ces différentes entités (CO₂@(Zn^{q+}Im) et/ou triazole-CO₂, la performance des ZIFs devrait être évaluée pour des séparations de gaz plus particulières. Ces composés semblent posséder un réel potentiel. La diversité des sites d'interactions ainsi que de la possibilité de fonctionnaliser la structure en rajoutant des substituants sont autant de possibilités pour adapter les matériaux à des usages spécifiques.

Ces exemples, parmi d'autres, montrent les possibles développements de cette chimie avec des matériaux de plus en plus performants suscitant un grand intérêt de la communauté scientifique. Les défis et les développements futurs qui sont du ressort des chimistes sont nombreux pour répondre aux besoins grandissants de l'industrie, ils nécessitent l'étroite collaboration des physiciens, biologistes, ingénieurs et les mathématiciens.

Bibliographie Générale :

- [1] E. Schrödinger, Ann. Phys. **79**, 361 (1926)
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Phys. **84**, 489 (1927)
- [3] J. A. Pople, J. Chem. Phys. **51**, 2657 (1969)
- [4] T. H. Dunning, J. Chem. Phys. **90**, 1007 (1989)
- [5] D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. **24**, 328 (1928)
- [6] M. C. Daza, J. Chem. Phys. **24**, 110 (1999)
- [7] V. A. Fock, Z. Phys. **15**, 126 (1930)
- [8] F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry, Wiley, England (1999)
- [9] J. C. Slater, Phys. Rev. **48**, 35 (1930)
- [10] C. C. Roothaan, J. Rev. Mod. Phys. **23**, 69 (1951)
- [11] R. S. Mulliken, Phys. Rev. **29**, 649 (1927)
- [12] K. Raghavachari, J. Phys. Chem. Rev. **94**, 5569 (1990)
- [13] C. Moller, M. S. Plesset, Phys. Rev. **46**, 618 (1934)
- [14] J. W. S. Rayleigh, Theory of Sound, 2nd édition Vol. I, Macmillan, Londres (1894)
- [15] E. Schrödinger, Annalen der Physik, Vierte Folge, Band **80**, 437 (1926)
- [16] F. Coester, H. Kummel, Nucl. Phys. **17**, 477, (1960).
- [17] J. Cizek, J. Chem. Phys. **45**, 4256, (1966). J. Cizek, J. Paldus, Phys. Scripta, **21**, 251,
- [18] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, Chem. Phys. Lett, **157**, 479, (1989)
- [19] W. Kutzelnigg, W. Klopper, J. Chem. Phys. **94**, 1985 (1991)
- [20] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc., **23**, 713, (1927)
- [21] E. Fermi; Attidella Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche Naturali, Rendiconti; **6**, 602, (1927)
- [22] P. Hohenberg, Kohn, W, Phys. Rev, **136**, 864, (1964)
- [23] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev, **140**, 1133, (1965)
- [24] P. Dirac, A.M. Proc. Cambridge Philos. Soc. **26**, 376 (1930)
- [25] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nussair, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980)
- [26] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980)
- [27] J. P. Perdrew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996)
- [28] J. P. Perdrew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, Phys. Rev. **48**, 4978 (1992)
- [29] J. P. Perdew, In Electronic Structure of Solids 9, P. Ziesche, H. Eschrig (1991)
- [30] E. H. Leib, S. Oxford, Int. J. Quantum Chem. **19**, 427 (1981)
- [31] J. P. Perdrew, J. Tao, V. N. Staroverov, J. Chem. Phys. **120**, 6898 (2004)
- [32] J. Harris, R. O. Jones; Phys. F: Met. Phys, **4**, 1170, (1974)
- [33] A. D. Becke, J. Chem. Phys., **98**, 1372, (1993)
- [34] C. Adamo, V. Barone, J. Chem. Phys. **108**, 664 (1998)
- [35] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, J. Chem. Theory Comput. **2**, 364 (2005)
- [36] R. Peverati, D. G. Truhlar, J. Phys. Chem. **2**, 2810 (2011)
- [37] S. Grimme, J. Comput. Chem. **25**, 1463-1473 (2004)
- [38] S. Grimme, J. Antony. S. Ehrlich, H. Krieg, J. Chem. Phys. **132**, 154104-1-19 (2010)
- [39] A. Tkatchenko, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **102**, 073005-1-4 (2009)
- [40] (a) S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, Chem. Phys. **55**: 117 (1981)
- [41] A. S. Prasad, Biochemistry of Zinc, Plenum: New York, **1993**.
- [42] W. N. Lipscomb, N. Strater, Chem. Rev. **1996**, 96, 2375–2433.
- [43] A. Messerschmidt, R. Huber, Metalloproteins, John Wiley, Sons, New York, **2001**.
- [44] M. Maiti, D. Sadhukhan, S. Thakurta, S. Roy, G. Pilet, R. J. Butcher, A. Nonat, L. J. Charbonnière, S. Mitra. Inorg. Chem. **2012**, 51, 12176–12187.

- [45] D. W. Appleton, B. Sarkar, *Bioinorg Chem.* **1977**, *7*, 211–224.
- [46] B. L. Vallee, D. Auld, *Proc. Matrix Metalloproteinase Conf.* **1992**, 5-19.
- [47] G. Parkin, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 699–767.
- [48] A. Dołęga, A. Farmas, K. Baranowska, *Inorg. Chem. Comm.* **2009**, *12*, 823-827.
- [49] K. A. McCall, C. Huang, C. A. Fierke, *J. Nutr.* **2000**, *130*, 1437S.
- [50] R. J. Sundberg, B. Martin. B. *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 471-517.
- [51] B. Wang, A. P. Cote, H. Furukawa, M. O'Keeffe, *Nature* **2008**, *453*, 207–211.
- [52] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *103*, 10186–10191.
- [53] R. B. Rankin, J. Liu, A. D. Kulkarni, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 16906 – 16914.
- [54] B. Liu, B. Smit, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 8515 – 8522.
- [55] A. Sirjoosingh, S. Alavi, T. K. Woo, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 2171–2178.
- [56] J. Liu, S. Keskin, D. S. Sholl, K. K. Jhonson, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 12560–12566.
- [57] W. Morris, N. He, K.G. Ray, P. Klonowski, H. Furukawa, I. N. Daniels, Y. A. Houndonougbo, M. Asta, O. M. Yaghi, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 24084–24090.
- [58] B. Zheng, M. Sant, P. Demontis, G. B. Suffritti, *J. Phys. Chem. C.* **2012**, *116*, 933-938.
- [59] M. Prakash, N. Sakhavand, R. Shahsavari, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 24407–24416.
- [60] Y. Houndonougbo, C. Signer, N. He, M. Morris, H. Furukawa, K. G. Ray, D. L. Olmsted, M. Asta, B. B. Laird, O. M. Yaghi, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 10326–10335.
- [61] L. Zhang, G. Wu, J. Jiang, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 8788 – 8794.
- [62] K. Boussouf, R. Boulmene, M. Prakash, N. Komaha, M. Taleb, M. M. Al-Mogren, M. Hochlaf, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 14417-14426.
- [63] K. Boussouf, T. Khairat, M. Prakash, N. Komaha, G. Chambaud, M. Hochlaf, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 11928–11940.
- [64] C. W. Bauschlicher, H. J. Partridge, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 8430-8434.
- [65] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9982.
- [66] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.
- [67] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 2701–2705.
- [68] R. Peverati, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2810–2817.
- [69] J. E. Yazal, Y. P. Pang, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8773-8779.
- [70] J. E. Yazal, R. R. Roe, Y. Pang, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6662–6667.
- [71] M. Smiesko, M. Remko, *Chem. Pap.* **2005**, *59*, 310–315.
- [72] K. D. Vogiatzis, W. Kloppe, G. E. Froudakis, *ChemPhysChem*, **2009**, *10*, 374–383.
- [73] J. G. Vitilli, M. Savonnet, S. Bordiga. *ChemPhysChem*, **2011**, *12*, 1281–1290.
- [74] W. Y. Jiang, N. J. De Yonker, J. J. Determan, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 870–885.
- [75] M. N. Weaver, K. M. Merz, D. Ma, Jr., H. J. Kim, L. Gagliardi, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 5277–5285.
- [76] M. Prakash, K. Mathivon, D. M. Benoit, G. Chambaud, M. Hochlaf, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 12503–12509.
- [77] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, **1934**, *46*, 618-622.
- [78] L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, V. Rassolov, J. A. Pople. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 4703–4709.
- [79] H. J. Werner, et al (2012) Molpro 2012.1 A Package of Ab Initio Programs (<http://www.molpro.net>.)
- [80] M. J. Frisch, et al., *Gaussian 09 (Revision D.01)*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2013.
- [81] S. Grimme. *J. Comput. Chem.*, **2006**, *27*, 1787–1799.
- [82] S. Grimme, *J. Chem. Phys.*, **2006**, *124*, 034108.
- [83] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg. *J. Chem. Phys.*, **2010**, *132*, 154104.

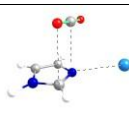
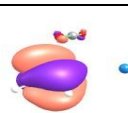
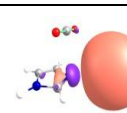
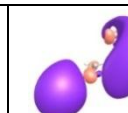
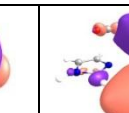
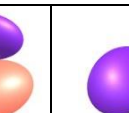
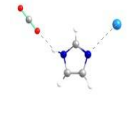
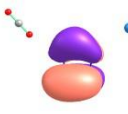
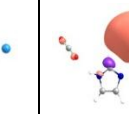
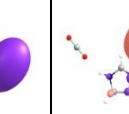
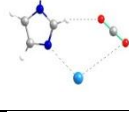
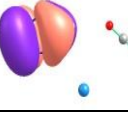
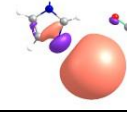
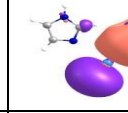
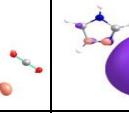
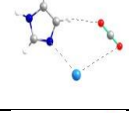
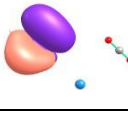
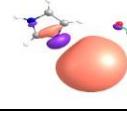
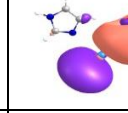
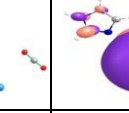
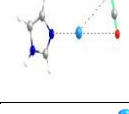
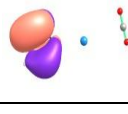
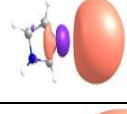
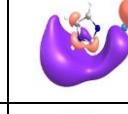
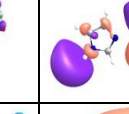
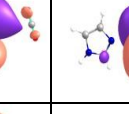
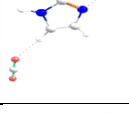
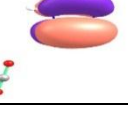
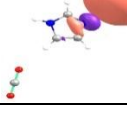
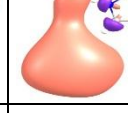
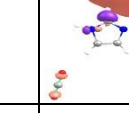
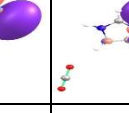
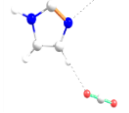
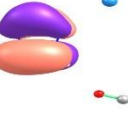
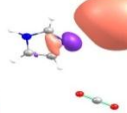
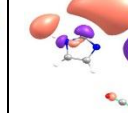
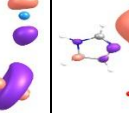
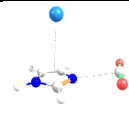
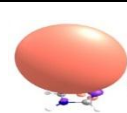
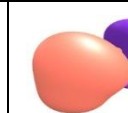
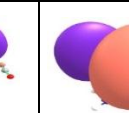
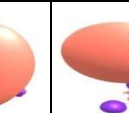
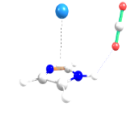
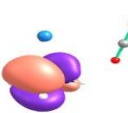
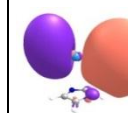
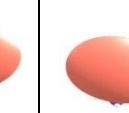
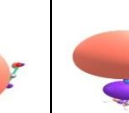
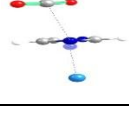
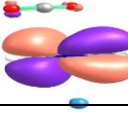
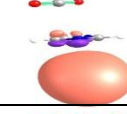
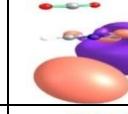
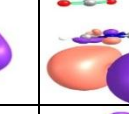
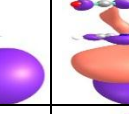
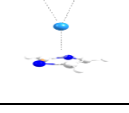
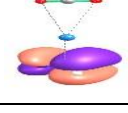
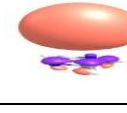
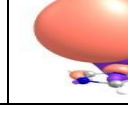
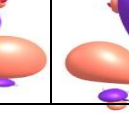
- [84] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C.R. Landis, F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2013), NBO Version 6.0 (<http://nbo6.chem.wisc.edu/>)
- [85] S. Dalbouha, M. Prakash, V. Timón, N. Komiha, M. Hochlaf, M. L. Senent, M. L. *Theor. Chem. Acc.* 2015, **134**, 63.
- [86] a) M. Prakash, K. Gopalsamy , V. Subramanian, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 13845–13852, b) M. Prakash, K. Gopalsamy , V. Subramanian, *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 214308.
- [87] N. Mardirossian, M. H. Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, **16**, 9904–9924.
- [88] G. A. DiLabio, A. Otero-de-la-Roza, ArXiv E-Prints 2014, arXiv:1405. 1771 (accessed on 14 July2015).
- [89] W. Wang, T. Sun, Y. Zhang, Y. B. Wang, *J. Comput. Chem.* **2015**, **36**, 1763–1771.
- [90] L. Goerigk. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, **6**, 3891–3896.
- [91] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.*, **1970**, **19**, 553–566.
- [92] S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2003**, **118**, 9095.
- [93] a) C. Hampel, K. Peterson, H. J. Werner, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **190**, 1-12. , references therein, b) M. J. O. Deegan, P. J. Knowles, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **227**, 321-326, c) P. J. Knowles, C. Hampel, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**, 5219, d) Erratum: *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 3106, e) J. D. Watts, J. Gauss, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 8718.
- [94] M. W. Schmidt , E. A. Hull , Th. L. Windus, *J. Phys. Chem. A* **2015**, **119**, 10408-10427.
- [95] a) R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms , Molecules, Oxford University Press, **1989**, b) I. Bâldea, *Faraday Discuss.*, **2014**, **174**, 37-56.
- [96] Y. Lin, C. Lim, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, **126**, 2602–2612.
- [97] I. Bertini, H. B. Gray, S. J. Lippard, J. S. Valentine, Bioinorganic Chemistry, University ScienceBooks: Sausalito, CA, **2007**.
- [98] D. N. Silverman, R. Mckenna, R. *Acc. Chem. Res.* **2007**, **40**, 669–675.
- [99] W. D. Wang, B. E. G. Lucier, V. V. Tersikh, W. Wang, Y. Huang, Y. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, **5**, 3360–3365.
- [100] a) L. -C. Lin, J. Kim, X., Kong, E. Scott, T. M. McDonald, J. R. Long, J. A. Reimer, B. Smit. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, **52**, 4410 –4413, b) V. A. M. Gomes, J. A Coelho, H. R. Peixoto, S. M. P. Lucena, *Adsorption* **2015**, **21**, 25–35, c) M. Prakash, H. Jobic, N. Ramsahye, F. Nour, D. B. Daiane, C. Serre, G. Maurin. *J. Phys. Chem. C* **2015**, **119**, 23978–23989.
- [101] V. Timon, M. L. Senent, M. Hochlaf. *M. Mesoporous Mater.* **2015**, **218**, 33–41.
- [102] W. Wongsinlatam, T. Remsungnen, *J. Chem.* **2013**, 415027.
- [103] K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T. H. Bae, J. Long, *Chem. Rev.* **2012**, **112**, 724–781.
- [104] W. H. James III, E. G. Buchanan, C. W. Müller, J. C. Dean, D. Kosenkov, L. V. Slipchenko, L. Guo, A. G. Reidenbach, *J. Phys. Chem. A* **2011**, **115**, 13783–13793.
- [105] J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried, R. D. Srivastava, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2008, **2**, 9–20.
- [106] Y. E. Bae, R. Q. Snurr, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 11586–11596.
- [107] B. Wang, A. P. Cote, H. Furukawa, O. M. Yaghi, *Nature* 2008, **453**, 207–211.
- [108] W. D. Wang, B. E. G. Lucier, V. V. Tersikh, W. Wang, Y. Huang, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **5**, 3360–3365.
- [109] E. Haldoupis, J. Borycz, H. Shi, K. D Vogiatzis, P. Bai, W. L. Queen, L. Gagliardi, J. I. Siepmann, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 16058–16071.
- [110] (a) D. Borges, M. Prakash, N. A. Ramsahye, P. L. Llewellyn, S. Surblé, P. Horcajada, C. Serre , G. Maurin. *Mol. Simulations*, 2015, **41**, 1357–1370, (b) M. Prakash, H. Jobic, N. Ramsahye, F. Nour, D. B. Daiane, G. Maurin. *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 23978–23989.
- [111] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, 2008, **319**, 939–943.

- [112] (a) R. B. Rankin, J. Liu, A. D. Kulkarni, J. K. Johnson, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 16906 – 16914, (b) K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2006, **103**, 10186–10191.
- [113] R. Babarao, R. Custelcean, B. P. Hay, *Growth Des.*, 2012, **12**, 5349–5356.
- [114] (a) L. Zhang, H. Li, Y. Wang, X. Hu, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 11016–11020, (b) C. Wu, T. P. Senftle, W. F. Schneider, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 13163–13170, (c) M. Mercy, S. F. R. Taylor, J. Jacquemin, C. Hardacre, R. G. Bell, N. H. De Leeuw, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 28674–28682,
- [115] (a) M. Saleh, H. M. Lee, K. C. Kemp, K. S. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 7325–7333, (b) S. Mondal, N. Das, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 23577–23586.
- [116] M. Prakash, K. Mathivon, D. M. Benoit, G. Chambaud, M. Hochlaf, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 12503–12509.
- [117] (a) A. Sirjoosingh, S. Alavi, T. K. Woo, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 2171–2178, (b) B. Liu, B. Smit, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 8515 – 8522, (c) X.-J. Hou, H. Li, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 13501–13508, (d) J. Liu, S. Keskin, D. S. Sholl, K. K. Johnson, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 12560–12566, (e) W. Morris, N. He, K.G. Ray, P. Klonowski, H. Furukawa, I. N. Daniels, Y. A. Houndonougbo, M. Asta, O. M. Yaghi, B. B. Laird, *J. Phys. Chem. C* 2012, **116**, 24084–24090.
- [118] (a) B. Zheng, M. Sant, P. Demontis, G. B. Suffritti, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 933–938, (b) M. Prakash, N. Sakhav, R. Shahsavari, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 24407–24416, (c) Y. Houndonougbo, C. Signer, N. He, M. Morris, H. Furukawa, K. G. Ray, D. L. Olmsted, M. Asta, B. B. Laird, O. M. Yaghi, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 10326–10335, (d) L. Zhang, G. Wu, J. Jiang, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 8788–8794.
- [119] M. Salaha, K. Marakchia, S. Dalbouhaa, M.L. Senentb, OK. Kabbaja, N.Komihaa, *J. comptc*, 2015, **25**, 09, 010.
- [120] M. A. Hussain, Y. Soujanya, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 23607–23618.
- [121] K. D. Vogiatzis, A. Mavrandonakis, W. Kloppe, G. E. Froudakis, *Chem. Phys. Chem*, 2009, **10**, 374–383.
- [122] H. C. Kolb, M. G. Finn, *Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 2004–2021.
- [123] (a) D. A. Fleming, C. J. Thode, M. E. Williams, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 2327–2334, (b) K. C. Chang, I. H. Su, A. Senthilvelan, W. S. Chung, *Org. Lett.*, 2007, **9**, 3363–3366, (c) B. Colasson, M. Save, P. Milko, J. Roithov, D. Schröder, O. Reinaud, *Org. Lett.*, 2007, **9**, 4987–4990, (d) S. Y. Park, J. H. Yoon, C. S. Hong, R. Souane, J. S. Kim, S. E. Matthews, J. Vicens, *J. Org. Chem.*, 2008, **73**, 8212–8218, (e) J. P. Collman, N. K. Devaraj, C. E. D. Chidsey, *Langmuir*, 2004, **20**, 1051–1053, (f) R. A. Decrau, J. P. Collman, Y. Yang, Y. L. Yan, N. K. Devaraj, *J. Org. Chem.*, 2007, **72**, 2794–2802, (g) K. R. O'Reilly, M. J. Joralemon, K. L. Wooley, C. Hawker, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 5976–5988, (h) M. J. Joralemon, K. R. O'Reilly, C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 16892–16899.
- [124] H. Li, Q. Zheng, C. Han, *Analyst*, 2010, **135**, 1360–1364.
- [125] (a) P. Z. Li, X. J. Wang, J. Liu, J. S. Lim, R. Zou, Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 2142–2145, (b) L-H. Xie, M. P. Suh, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 11590–11597, (c) G. Aromí, L. A. Barrios, O. Roubeau, P. Gamez, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 485–546.
- [126] H. M. Lee, I. S. Youn, M. Saleh, J. W. Lee, K. S. Kim, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 10925 – 10933.
- [127] (a) V. Timon, M. L. Senent, M. Hochlaf, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2015, **218**, 33–41, (b) S. Dalbouha, M. Prakash, V. Timûn, N. Komih, M. Hochlaf, M. L. Senent, *Theor. Chem. Acc.*, 2015, **134**, 63.
- [128] M. J. Frisch, *al, Gaussian 09 (Revision D.01)*, Inc., Wallingford, CT, 2013.
- [129] H. J. Werner, et al (2012) Molpro 2012.1 A Package of Ab Initio Programs (<http://www.molpro.net>.)

- [130] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke. *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**, 9982.
- [131] C. Adamo, V. Barone, V. J. *Chem. Phys.*, 1999, **110**, 6158.
- [132] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem., Phys.*, 2005, **7**, 2701–2705.
- [133] R. Peverati, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2**, 2810–2817.
- [134] (a) S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, 2006, **27**, 1787–1799, (b) S. Grimme, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 034108, (c) S. Grimme, J. Antony, H. Krieg, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 154104.
- [135] (a) T.H. Dunning, Jr. *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 1007, (b) D.E. Woon, T.H. Dunning, Jr. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 1358–1371, (c) R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., Harrison, R.J. *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 6796–6806.
- [136] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem., Phys.*, 2002, **4**, 4285–4291.
- [137] C. Hättig, *Phys. Chem. Chem., Phys.*, 2005, **7**, 59–66.
- [138] W. Klopper, *Mol. Phys.*, 2001, **99**, 481–507.
- [139] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.*, 1970, **19**, 553–566.
- [140] J. L. M. Abboud, C. Foces-Foces, R. E. R. Natorio, Trifonov, A.P. Volovodenco, V. A.O. Strovskii, I. Alkorta, J. B. Elguero. *Eur.j.org.chem.* 2001, 3013–3024.
- [141] K. Schofield, M. R. Grimmet, B. R. T. Keene, *Hetero-Atomic Nitrogen Compounds: The Azoles*, 1976, 437p.
- [142] M. Isloor, B. Kalluraya, P. Shetty, *Eur.j.med.chem.* 2009, **44**, 3784–3787.
- [143] T. C. Johnson, T. P. Martin, Mann, M. A. *Bioorg.med.chem.* 2009, **17**, 4230–4240.
- [144] H.C. Kolb, K.B. Sharpless, *Drug Discovery Today* 2003, **8**, 1128–1137.
- [145] V. D. Bock, H. Hiemstra, Van Maarseveen, J. H. *Eur.j.org.chem.* 2006, 51–68.
- [146] A. J. Link, D. A. Tirrell, *J.am.chem.soc.* **2003**, **125**, 11164–11165.
- [147] Horne, Stout, C. D., Ghadiri, M. R. *J. am. chem. soc.* 2003, **125**, 9372–9376.
- [148] W. S. Horne, M. K. Yadav, C. D. Stout, *J.am.chem.soc.* 2004, **126**, 15366–15367.
- [149] Z. P. Demko, K. B. Sharpless, *Org.lett.* 2002, **4**, 2525–2527.
- [150] (a) K. Boussouf, T. Khairat, M. Prakash, N. Komih, G. Chambaud, M. Hochlaf. *J. Phys. Chem. A*, 2015, **119**, 11928–11940, (b) K. Boussouf, R. Boulmene, M. Prakash, N. Komih, M. Taleb, M. Mogren Al-Mogren, M. Hochlaf. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 14417–14426, (c) R. Boulmene, K. Boussouf, M. Prakash, N. Komih, M. M. Al-Mogren, M. Hochlaf, *Chem. Phys. Chem.*, 2016, **17**, 994–1005.
- [151] R. B. Lin, D. Chen, Y.-Y. Lin, J.-P. Zhang, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 9950–9955.
- [152] J. G. Vitillo, M. Savonnet, G. Ricchiardi, *Chem. Sus. Chem.*, 2011, **4**, 1281–1291.
- [153] (a) F. Lique, J. Klos, M. Hochlaf, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 15672–15675, (b) P. Halvick, T. Stoecklin, F. Lique, M. Hochlaf, *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 044312, (c) K. Mathivon, R. Linguerr, M. Hochlaf, *J. Chem. Phys.*, 2013, **139**, 164306, (d) Y. Ajili, K. Hammami, N.-E. Jaidane, M. Lanza, Y. N. Kalugina, F. Lique, M. Hochlaf, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 10062–10070, (e) M. Mogren Al Mogren, O. Denis-Alpizar, D. Ben Abdallah, T. Stoecklin, M.-L. Senent, M. Hochlaf, *J. Chem. Phys.*, 2014, **141**, 044308.
- [154] (a) L. C. Lin, J. Kim, X., Kong, E. Scott, T. M. McDonald, J. R. Long, J. A. Reimer, B. Smit. *Angew.Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 4410–4413, (b) V. A. M. Gomes, J. A. Coelho, H. R. Peixoto, S. M. P. Lucena, *Adsorption*, 2015, **21**, 25–35, (c) J. Borycz, L.-C. Lin, E. D. Bloch, J. Kim, A. L. Dzubak, R. Maurice, D. Semrouni, K. Lee, B. Smit, L. Gagliardi, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 12230–12240.
- [155] Y. Yan, M. Suyetin, E. Bichoutskaia, A. J. Blake, D. R. Allan, S. A. Barnett, M. Schröder. *Chem. Sci.*, 2013, **4**, 1731–1736.
- [156] M. Prakash, K. Gopalsamy, V. Subramanian, *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 214308.
- [157] W. H. James III, E. G. Buchanan, C. W. Müller, J. C. Dean, D. Kosenkov, L. V. Slipchenko, L. Guo, A. G. Reidenbach, S. H. Gellman, T. S. Zwier. *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 13783–13798.
- [158] F. Billes, H. Endrédi, G. Keresztury, *J. Molec. Struc. (Theochem)*, 2000, **530**, 183–200.

Annexe I

Figure 1: Analyse d'orbitale moléculaire des complexes $\text{CO}_2@(\text{Im}^{\text{q}+}\text{Zn})$ ($q=0, 1, 2$) (isosurface densité = 0.02 u a)

Complexes	Structure	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	LUMO+2
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})$ MI						
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{a}}$ MI						
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{b}}$ MI						
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{c}}$ MI						
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{d}}$ MI						
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{e}}$ MI						
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{f}}$ MI						
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{g}}$ MI						
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})$ MII						
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{a}}$ MII						
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{b}}$ MII						
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{c}}$ MII						
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{d}}$ MII						

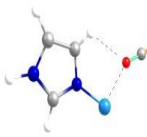
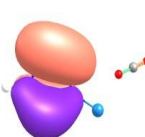
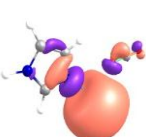
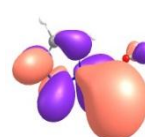
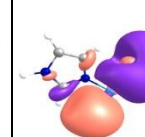
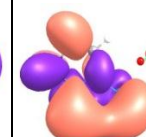
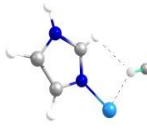
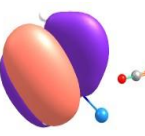
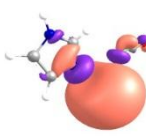
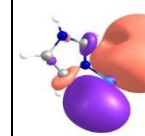
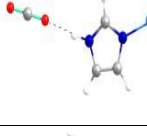
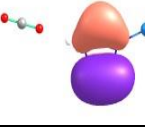
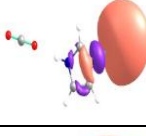
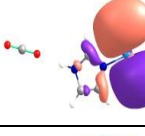
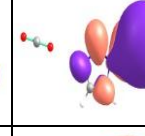
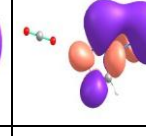
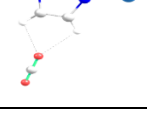
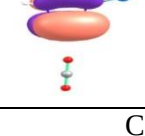
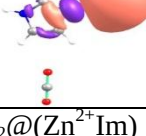
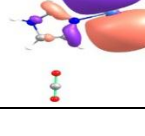
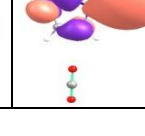
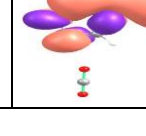
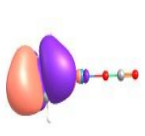
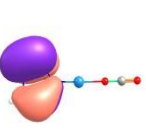
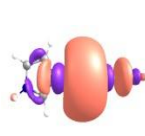
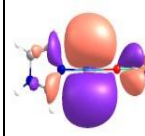
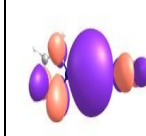
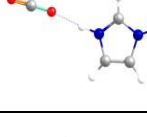
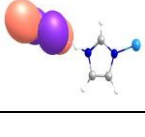
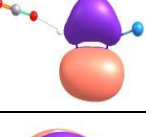
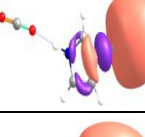
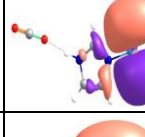
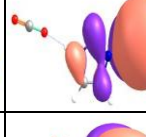
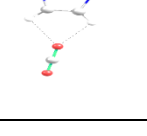
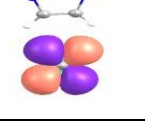
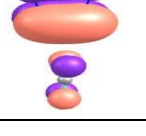
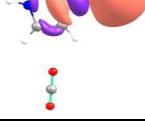
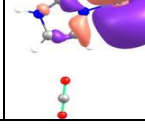
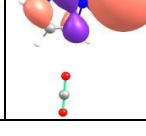
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^+\text{Im})$						
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^+\text{Im})_a$						
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^+\text{Im})_b$						
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^+\text{Im})_c$						
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^+\text{Im})_d$						
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^{2+}\text{Im})$						
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^{2+}\text{Im})_a$						
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^{2+}\text{Im})_b$						
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^{2+}\text{Im})_c$						

Tableau 1:Coordonnées cartésiennes des géométries optimisées CO₂@(Zn^{q+}Im) (q = 0, 1, 2) et leurs énergies totales (E, en Hartree) calculées au niveau M05-2X+D3/6-311+G(d,p).

CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _a MI				CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _b MI			
E=-2194,09790502				E=-2194,09786252			
Zn	-2,547890000	-0,441850000	-0,005016000	Zn	-3,832476000	-0,784389000	0,000075000
N	0,615674000	-0,877177000	0,513721000	C	-0,137977000	0,005380000	-0,000598000
C	1,711241000	-0,460370000	1,231739000	C	-0,609187000	2,088705000	0,000032000
C	1,088525000	-1,333715000	-0,617121000	C	0,755342000	2,013782000	0,000001000
C	2,855132000	-0,668731000	0,513791000	N	1,044246000	0,670894000	-0,000337000
N	2,440405000	-1,234187000	-0,667726000	H	1,961299000	0,259109000	-0,000297000
H	1,611374000	-0,036945000	2,215960000	H	-0,199506000	-1,070270000	-0,000889000
H	3,890032000	-0,478422000	0,730923000	H	-1,225472000	2,970739000	0,000351000
H	0,504086000	-1,730643000	-1,430209000	H	1,520834000	2,767503000	0,000158000
H	3,024943000	-1,493885000	-1,441695000	N	-1,154611000	0,829354000	-0,000430000
O	0,969477000	1,781215000	-1,277560000	C	5,167843000	-0,752954000	0,000306000
O	0,130048000	2,458710000	0,764140000	O	4,056457000	-0,429964000	0,001986000
C	0,548018000	2,105408000	-0,251591000	O	6,272738000	-1,073362000	-0,001317000
CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _c MI				CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _d MI			
E=-2194,09722960				E=-2194,09636441			
Zn	0,992315000	1,752747000	-0,047028000	Zn	1,015507000	1,767008000	-0,041678000
C	-1,546847000	-0,912030000	-0,070885000	N	-1,708507000	0,337761000	0,034320000
C	-3,048328000	0,596600000	0,141779000	C	-1,603223000	-1,027224000	-0,079150000
C	-3,721742000	-0,588296000	0,057758000	C	-2,988707000	0,590214000	0,118341000
N	-2,746245000	-1,547581000	-0,078485000	C	-2,843418000	-1,599289000	-0,062465000
H	-2,891267000	-2,537073000	-0,167555000	N	-3,723673000	-0,550770000	0,064561000
H	-0,609293000	-1,434782000	-0,162506000	H	-0,647494000	-1,514656000	-0,165459000
H	-3,457112000	1,585327000	0,255074000	H	-3,169448000	-2,620777000	-0,128146000
H	-4,768733000	-0,828337000	0,081518000	H	-3,435734000	1,564888000	0,218345000
N	-1,694575000	0,381557000	0,060491000	H	-4,724650000	-0,615185000	0,110101000
C	2,860501000	-1,620988000	0,034584000	O	3,963027000	-1,179892000	0,178281000
O	3,914508000	-1,177106000	0,173955000	O	1,869462000	-2,106648000	-0,118108000
O	1,808142000	-2,080031000	-0,105099000	C	2,914925000	-1,637220000	0,030263000
CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _e MI				CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _f MI			
E=-2194,09508705				E=-2194,09567793			
Zn	0,762897000	-0,439238000	-0,393018000	Zn	4,193508000	-0,414964000	-0,121694000
C	-3,050762000	-0,899274000	0,239826000	C	0,865513000	1,253377000	-0,003353000
C	-2,950676000	1,220581000	-0,017293000	C	-0,153592000	-0,573856000	0,426908000
C	-4,275513000	0,927441000	0,138404000	C	-1,132995000	0,356861000	0,226302000
N	-4,325614000	-0,436416000	0,302849000	N	-0,464327000	1,526032000	-0,048399000
H	-5,151875000	-0,989316000	0,442828000	H	-0,882100000	2,416736000	-0,247834000
H	-2,805276000	-1,943176000	0,339721000	H	1,620023000	2,001148000	-0,184368000
H	-2,497219000	2,184000000	-0,172202000	H	-0,269180000	-1,616265000	0,665933000
H	-5,156664000	1,542240000	0,147006000	H	-2,205504000	0,298986000	0,250711000
N	-2,198724000	0,073805000	0,047979000	N	1,087137000	-0,003138000	0,280877000
C	4,543458000	0,336495000	0,290447000	C	-5,723709000	-0,343226000	-0,107285000
O	4,777424000	-0,763827000	0,549630000	O	-6,739084000	-0,870458000	-0,246839000
O	4,322007000	1,440105000	0,034007000	O	-4,705848000	0,186599000	0,032291000

CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _g MI							
E=-2194,09524465							
Zn	-2,163260000	-2,021189000	0,000556000				
C	-1,859264000	1,661233000	-0,001672000				
C	0,278392000	1,658806000	-0,001238000				
C	-0,092256000	2,973150000	0,001700000				
N	-1,466939000	2,961452000	0,001489000				
H	-2,070435000	3,763713000	0,003065000				
H	-2,895782000	1,366311000	-0,002525000				
H	1,274234000	1,252882000	-0,001912000				
H	0,476556000	3,884616000	0,003993000				
N	-0,833160000	0,850931000	-0,003431000				
C	4,283476000	-0,641131000	0,000075000				
O	4,917797000	-1,604412000	-0,000200000				
O	3,651184000	0,325552000	0,000339000				
CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _a MII				CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _b MII			
E=-2194,10369196				E=-2194,10019978			
Zn	-1,523392000	-1,556970000	-0,006924000	Zn	0,040891000	1,801086000	-0,043883000
C	0,064479000	1,375778000	-0,933794000	C	1,162604000	-1,270547000	0,929896000
C	-0,259534000	1,545270000	1,173822000	C	2,781448000	-0,396465000	-0,150262000
C	-1,399966000	2,013224000	0,582597000	C	1,958008000	-0,947610000	-1,094791000
N	-1,175966000	1,902953000	-0,768398000	N	0,927247000	-1,511693000	-0,386632000
H	-1,818452000	2,146030000	-1,500889000	H	0,110689000	-1,961820000	-0,761493000
H	0,494393000	1,175989000	-1,900755000	H	0,497889000	-1,610448000	1,705896000
H	-0,039649000	1,467301000	2,223960000	H	3,704932000	0,132846000	-0,307016000
H	-2,316347000	2,402280000	0,986481000	H	2,013982000	-0,989133000	-2,166963000
N	0,643619000	1,152820000	0,219029000	N	2,276325000	-0,605263000	1,107354000
C	2,828696000	-0,504298000	-0,026117000	C	-2,971468000	-0,863706000	-0,013471000
O	2,966686000	-0,671111000	1,107087000	O	-2,164207000	-1,672689000	-0,198017000
O	2,746589000	-0,385485000	-1,173903000	O	-3,781142000	-0,066731000	0,169616000
CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _c MII				CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _d MII			
E=-2194,10100482				E=-2194,09637197			
Zn	-2,934460000	-0,334773000	-0,126202000	Zn	-0,345232000	-0,045050000	-0,099083000
C	0,259832000	0,850241000	-0,864780000	C	2,872548000	1,109787000	0,333061000
C	0,492987000	-0,514197000	0,761915000	C	3,002907000	-0,601875000	-0,934834000
C	0,171491000	0,688987000	1,328432000	C	2,998291000	-1,088230000	0,343856000
N	0,027014000	1,554483000	0,272939000	N	2,919864000	0,021776000	1,148339000
H	-0,213575000	2,527904000	0,329058000	H	2,880207000	0,028976000	2,151811000
H	0,221049000	1,299939000	-1,842134000	H	2,807110000	2,115162000	0,713212000
H	0,690156000	-1,449149000	1,256845000	H	3,059133000	-1,159181000	-1,853453000
H	0,036106000	0,994714000	2,349259000	H	3,045477000	-2,086141000	0,738954000
N	0,548770000	-0,399576000	-0,605532000	N	2,924784000	0,767650000	-0,928319000
C	3,520007000	-0,345822000	-0,154991000	C	-4,342913000	0,018575000	0,055438000
O	3,582364000	-1,465958000	0,114753000	O	-4,328473000	1,171919000	0,008910000
O	3,493094000	0,779731000	-0,415035000	O	-4,363090000	-1,134775000	0,103176000
CO ₂ @(Zn ⁺ Im) _a				CO ₂ @(Zn ⁺ Im) _b			
E=-2193,86077253				E=-2193,86050938			
Zn	0,416747000	-1,316637000	-0,000128000	Zn	-0,408881000	-1,334295000	-0,000035000
C	-2,470363000	-0,520413000	-0,000179000	C	1,235025000	1,209425000	0,000069000
C	-1,240915000	1,277757000	0,000276000	C	2,523579000	-0,547495000	0,000071000
C	-2,536771000	1,683674000	0,000055000	C	3,337318000	0,539306000	-0,000007000
N	-3,291309000	0,533795000	0,000108000	N	2,502724000	1,632685000	0,000008000
H	-4,298573000	0,486501000	0,000145000	H	2,794314000	2,597955000	-0,000009000
H	-2,803934000	-1,544015000	-0,000365000	H	0,377563000	1,858723000	0,000097000
H	-0,344197000	1,869056000	0,000466000	H	2,787568000	-1,589950000	0,000104000
H	-2,976368000	2,663854000	0,000092000	H	4,408010000	0,628390000	-0,000036000

N	-1,211601000	-0,105129000	-0,000041000	N	1,209154000	-0,115274000	0,000001000
C	3,053280000	0,837341000	0,000097000	C	-3,041128000	0,851638000	0,000003000
O	4,147391000	1,156878000	0,000121000	O	-1,905923000	0,565572000	-0,000019000
O	1,928813000	0,512233000	0,000070000	O	-4,145695000	1,133755000	0,000024000
CO ₂ @(Zn ⁺ Im) _c				CO ₂ @(Zn ⁺ Im) _d			
E=-2193,85618698				E=-2193,77852973			
Zn	-3,209896000	-0,598949000	-0,000131000	Zn	-0,345232000	-0,045050000	-0,099083000
C	-0,206682000	-0,380305000	-0,000121000	C	2,872548000	1,109787000	0,333061000
C	-1,115727000	1,603025000	0,000288000	C	3,002907000	-0,601875000	-0,934834000
C	0,231237000	1,777296000	0,000296000	C	2,998291000	-1,088230000	0,343856000
N	0,778470000	0,517310000	0,000042000	N	2,919864000	0,021776000	1,148339000
H	1,767688000	0,296801000	-0,000026000	H	2,880207000	0,028976000	2,151811000
H	-0,050975000	-1,445208000	-0,000336000	H	2,807110000	2,115162000	0,713212000
H	-1,894584000	2,344005000	0,000454000	H	3,059133000	-1,159181000	-1,853453000
H	0,831484000	2,668541000	0,000454000	H	3,045477000	-2,086141000	0,738954000
N	-1,379547000	0,243967000	0,000023000	N	2,924784000	0,767650000	-0,928319000
C	4,842996000	-0,420016000	0,000013000	C	-4,342913000	0,018575000	0,055438000
O	5,965197000	-0,646032000	0,000496000	O	-4,328473000	1,171919000	0,008910000
O	3,702287000	-0,192043000	-0,000486000	O	-4,363090000	-1,134775000	0,103176000
CO ₂ @(Zn ⁺⁺ Im) _a				CO ₂ @(Zn ⁺⁺ Im) _b			
E=-2193,46122968				E=-2193,39332192			
Zn	-0,500577000	-0,041263000	-0,000095000	Zn	3,107339000	-0,547556000	-0,000166000
C	2,219575000	-1,067938000	0,000239000	C	0,205257000	-0,462815000	0,000047000
C	2,162273000	1,141204000	-0,000020000	C	1,103393000	1,571664000	0,000278000
C	3,460911000	0,762351000	0,000011000	C	-0,243070000	1,699333000	0,000270000
N	3,462144000	-0,614583000	0,000207000	N	-0,766321000	0,425571000	0,000196000
H	4,289304000	-1,200972000	0,000335000	H	-1,766391000	0,193475000	0,000175000
H	1,950431000	-2,111459000	0,000380000	H	0,061476000	-1,530951000	-0,000052000
H	1,745976000	2,133194000	-0,000115000	H	1,863445000	2,333412000	0,000362000
H	4,366321000	1,344421000	-0,000032000	H	-0,861777000	2,580727000	0,000377000
N	1,379741000	-0,018776000	0,000093000	N	1,384763000	0,197616000	0,000033000
C	-3,583620000	0,023054000	-0,000108000	C	-4,703681000	-0,380804000	-0,000047000
O	-4,705479000	0,050789000	-0,000910000	O	-3,546939000	-0,208544000	-0,000276000
O	-2,392366000	-0,006514000	0,000840000	O	-5,830239000	-0,551028000	0,000178000
CO ₂ @(Zn ⁺⁺ Im) _c							
E=-2193,38740226							
Zn	-2,451551000	-1,124615000	-0,000060000				
C	-1,609089000	1,656277000	0,000504000				
C	0,115214000	0,248124000	0,000229000				
C	0,601846000	1,509526000	-0,000268000				
N	-0,488548000	2,353260000	-0,000222000				
H	-0,445049000	3,367376000	-0,000409000				
H	-2,599938000	2,080170000	0,000837000				
H	0,657690000	-0,681075000	0,000409000				
H	1,620176000	1,857434000	-0,000511000				
N	-1,284344000	0,346502000	-0,000070000				
C	4,194093000	-0,559272000	0,000031000				
O	5,295049000	-0,865394000	0,000002000				
O	3,068891000	-0,248572000	0,000065000				

Tableau 2: Fréquences harmoniques des complexes $\text{CO}_2@(\text{Zn}^q\text{Im})$ ($q=0, 1, 2$) calculées au niveau M05-2X+D3/6-311+G(d,p),

Molecular species	Frequencies	Molecular species	Frequencies
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_a$ MI	26,7852	$\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_a$ MII	1,9368
	32,7502		40,7758
	39,7131		49,9236
	43,8879		54,1151
	58,4905		78,4844
	85,1810		84,3377
	95,0123		101,8827
	126,7585		166,4591
	570,1789		580,0334
	655,1097		654,4568
	681,3574		663,4757
	689,7518		688,7666
	694,0287		702,4327
	768,5670		768,2351
	871,4052		867,2682
	916,2150		912,1265
	928,2369		932,1597
	960,3621		961,1407
	1095,1616		1094,8365
	1115,8420		1113,9176
	1163,3576		1163,4463
	1190,2549		1197,0562
	1303,3292		1299,8549
	1397,4938		1400,6200
	1415,0963		1412,4456
	1470,1612		1467,8247
	1540,8608		1535,8984
	1598,0873		1596,2833
	2459,8400		2456,9593
	3281,9132		3292,0242
	3296,3607		3300,1398
	3328,2872		3329,4986
	3729,4859		3742,5208
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_b$ MI	9,0631	$\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_b$ MII	16,5784
	16,0983		27,2655
	29,3028		45,1963
	40,1515		46,3570
	43,1474		62,1324
	46,9145		72,6938
	59,4969		96,5597
	78,0923		103,0460
	598,1692		595,3890
	668,9624		665,8248
	695,5082		687,5242
	696,1127		691,7629
	696,9106		695,9252
	765,6045		767,7285
	847,0597		866,4694
	901,8683		912,1189
	931,3146		928,0758
	961,5938		960,8941
	1096,2946		1095,0501
	1118,9159		1117,0898
	1167,9234		1165,4733
	1196,1751		1197,6335
	1301,1860		1300,5506
	1399,5124		1398,7730
	1421,6738		1418,0509
	1478,5943		1471,9395
	1541,4187		1535,3353
	1599,0115		1595,5312
	2473,3901		2466,8272
	3275,3671		3296,6699
	3301,8371		3298,8850
	3332,4654		3326,9860
	3724,8708		3735,4770
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_c$ MI	18,5112	$\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_c$ MII	12,9313
	25,7341		34,0910
	27,4060		41,8427
	33,0754		47,2294
	41,7645		61,4068
	49,2476		98,0413
	50,9764		106,6833
	82,1322		124,0177
	557,5768		574,3515
	653,3802		653,9769
	682,3548		680,4459
	691,6898		690,8954

	694,7358 758,6520 873,9530 903,7031 930,7623 961,0316 1097,0923 1114,6161 1165,7538 1193,1847 1310,5587 1400,7204 1417,2344 1471,8138 1542,9714 1600,3724 2464,5520 3292,7039 3303,0502 3327,0571 3735,1110		694,7101 781,4775 863,3849 922,3398 926,9391 960,3114 1095,33561115,3402 1164,2713 1193,7421 1302,9942 1399,6695 1414,6988 1467,5821 1536,6140 1595,7567 2460,2410 3288,1966 3299,8128 3329,4613 3730,7429
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_d \text{ MI}$	18,5228 24,0056 29,1654 32,5136 39,0379 46,4159 50,4141 78,1008 553,4592 653,5032 684,2405 691,0343 695,4237 768,6132 854,6608 918,8192 928,9873 961,8181 1094,1830 1116,1939 1164,5492 1190,9559 1305,6230 1403,4518 1418,2760 1468,7706 1539,4943 1602,0065 2465,8239 3298,2371 3300,3807 3331,0874 3734,5307	$\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_d \text{ MII}$	5,0609 11,8127 14,9524 24,1495 26,7125 66,4361 74,9478 85,3753 563,1153 652,1367 687,1477 689,2208 694,6609 767,9441 860,6606 910,2926 925,7202 960,1077 1096,6682 1112,9372 1163,5471 1195,0958 1304,3651 1400,9408 1413,6304 1466,5069 1536,6466 1595,9835 2457,8483 3297,2465 3300,9806 3331,9424 3738,2087
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_e \text{ MI}$	7,4008 15,6753 20,6700 22,8000 30,7430 32,8746 41,9201 54,6167 566,7858 654,8882 686,3684 691,2479 696,0047 765,4470 853,5832 903,5080 930,3466 961,5606 1094,1540 1114,4932 1163,1761 1195,4132 1302,8189 1402,4140 1417,6754 1470,9917 1539,6158 1599,8017 2465,7037 3286,6840 3301,0074 3333,8272	$\text{CO}_2@(\text{Zn}^+\text{Im})_a$	18,7524 46,7353 64,1445 94,6821 113,8034 127,8747 174,7851 251,6782 636,8420 663,7490 684,1076 686,8235 706,5548 790,8290 884,1172 921,2941 947,5623 979,0183 1106,8842 1144,6586 1161,8403 1224,4881 1315,0110 1388,9291 1407,6315 1492,7249 1578,0015 1618,5593 2474,7100 3304,2014 3315,9988 3349,4931

	3739,3614		3684,9260
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{f}} \text{MI}$	3,3567 13,8927 30,3058 34,5446 38,4984 45,7474 53,2433 60,5445 556,3015 654,9433 690,6475 697,8129 698,2979 781,9386 855,5075 905,8723 929,5939 961,7937 1098,7154 1115,4814 1164,4178 1195,4669 1304,1774 1402,3216 1417,6323 1469,9783 1541,0271 1598,9129 2465,7181 3290,8267 3300,1703 3333,2919 3738,2340	$\text{CO}_2@(\text{Zn}^+\text{Im})_{\text{b}}$	29,8807 45,9410 68,4495 92,2642 113,6159 123,8474 171,1004 253,6878 638,5732 666,7777 685,1787 688,2510 721,0093 794,2478 889,0779 920,4424 947,8957 979,1155 1105,9889 1139,4278 1164,7822 1225,1611 1316,1223 1390,5810 1406,5812 1493,2315 1575,8403 1618,8500 2472,9816 3308,6841 3329,7410 3334,8984 3680,5966
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^0\text{Im})_{\text{g}} \text{MI}$	8,9660 18,8791 22,1711 35,6842 43,5068 44,3078 49,5528 61,6632 549,6444 652,7248 691,3874 699,0610 700,0174 762,9183 849,5133 917,6149 929,5822 960,9446 1093,4039 1116,9371 1164,8453 1193,2017 1304,2137 1405,1345 1418,5910 1468,4850 1537,2836 1599,9966 2467,0975 3281,6936 3308,3494 3336,5311 3733,7942	$\text{CO}_2@(\text{Zn}^+\text{Im})_{\text{c}}$	17,5918 24,6665 41,8201 55,0165 98,9974 120,3939 145,2120 262,2758 640,0350 669,4243 688,7401 689,1741 788,5855 796,4962 893,6452 918,4883 948,0594 980,9214 1109,3854 1141,1355 1171,4500 1238,6053 1320,6313 1386,4563 1417,4585 1501,7242 1585,0361 1621,1368 2470,7092 3299,8492 3311,3816 3342,0273 3604,3487
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^{2+}\text{Im})_{\text{a}}$	37,0263 38,8189 89,7065 91,1280 156,9660 208,8219 257,9196 426,8142 634,0614 642,2781 642,5539 652,9085 760,3133 784,9547 896,6946 927,6622 938,3930 991,8885 1111,2024	$\text{CO}_2@(\text{Zn}^+\text{Im})_{\text{d}}$	22,5348 28,5601 52,0131 58,9002 75,5313 111,4341 150,3931 255,9474 636,1463 663,1044 695,5366 698,5836 709,5657 790,1758 880,0584 921,2781 946,5001 978,5421 1104,4596

	1142,0774 1162,1997 1246,7110 1317,4003 1364,0819 1429,1779 1498,9115 1577,4272 1644,4987 2545,4621 3297,0246 3300,0182 3328,4726 3625,7961		1145,1364 1158,1973 1225,8370 1313,9428 1382,8588 1416,8513 1489,6807 1572,8455 1618,0965 2468,2325 3290,2858 3314,3445 3342,4237 3681,0618
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^{2+}\text{Im})_b$	23,3887 32,7534 56,1943 71,9788 121,4297 130,1318 199,8603 353,6138 619,3352 639,5174 683,8914 684,8627 763,1548 845,7690 915,6821 928,1241 951,9448 979,6748 1106,6018 1136,8075 1160,2572 1261,9624 1314,5396 1352,5468 1414,9671 1509,5397 1565,7492 1652,9200 2479,3966 3284,1695 3293,4922 3326,0508 3384,0292		
$\text{CO}_2@(\text{Zn}^{2+}\text{Im})_c$	26,3561 34,1076 69,0520 72,5880 80,0787 123,5773 199,4965 351,3771 621,2356 636,1256 694,0668 698,6865 753,4237 776,6723 890,5995 927,4414 929,1073 974,1707 1093,6400 1118,8021 1143,1826 1244,6773 1303,9307 1333,4917 1413,5766 1490,1855 1555,9157 1637,2456 2475,6822 3276,1578 3304,9694 3322,8978 3587,3364		

Tableau 3: Analyses NBO6 des interactions entre les orbitales donneurs et accepteurs d'électrons calculés au niveau M05-2X/6-311++G(d,p),

Complexes	$\phi_i\text{-}\phi_j$		$E_2/\text{kcal.mol}^{-1}$	$\mathcal{E}_j$ et $\mathcal{E}_i/\text{u a}$	$F_{ij} / \text{u a}$	Type de TC
CO ₂ @(Zn ⁰ Im) MI						
CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _a MI	LP(1)N10	RY(1) Zn1	0,77	0,80	0,022	Im → Zn
	LP(1)N10	RY(1) C2	5,75	1,81	0,091	CO ₂ →Im
	LP(1)O12	BD*(2) C2 - N10	0,06	0,92	0,006	
	LP(1)N5	BD*(2) C2 - N10	67,92	0,36	0,140	Im → Im
	LP(1)N5	BD*(2) C3 - C4	45,28	0,38	0,117	
CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _b MI	LP(1)N10	RY(1) Zn1	1,11	0,78	0,026	Im → Zn
	LP(1)O12	BD*(1) N5 - H6	2,06	1,43	0,048	CO ₂ →Im
	LP(1)N5	BD*(2) C2 - N10	68,01	0,36	0,140	Im → Im
	LP(1)N5	BD*(2) C3 - C4	45,29	0,38	0,117	
CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _c MI	LP(1)N10	RY(1) Zn 1	1,48	0,82	0,031	Im → Zn
	LP(1)O12	BD*(1) C2 - H7	1,04	1,40	0,034	CO ₂ →Im
	LP(1)N10	BD*(1) C2 - H7	2,40	0,95	0,045	Im → Im
	LP(1)N5	BD*(2) C2 - N10	67,28	0,37	0,140	
	LP(1)N5	BD*(2) C3 - C4	44,28	0,38	0,116	
CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _d MI	LP(1)N10	RY(1) Zn1	1,21	0,83	0,028	Im → Zn
	LP(1)O12	BD*(1) C3 - H8	0,68	1,44	0,028	CO ₂ →Im
	LP(1)N10	BD*(1) C3 - H8	2,28	0,99	0,043	Im → Im
	LP(1)N5	BD*(2) C2 - N10	66,90	0,37	0,139	
	LP(1)N5	BD*(2) C3 - C4	43,82	0,39	0,116	
CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _e MI	LP(1)N10	RY(1) Zn 1	1,31	0,98	0,032	Im → Zn
	LP(1)O12	RY(1) Zn 1	0,06	1,41	0,008	CO ₂ →Im
	LP(1)N5	BD*(2) C2 - N10	65,54	0,37	0,140	Im → Im
	LP(1)N5	BD*(2) C3 - C4	41,49	0,39	0,117	
CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _f MI	LP(1)N10	RY(1) Zn1	1,03	0,77	0,025	Im → Zn
	LP(1)N5	BD*(2) C2 - N10	66,40	0,37	0,139	Im → Im
	LP(1)N5	BD*(2) C3- C4	44,50	0,39	0,117	
	LP(1)O12	BD*(1) C4 - H9	1,01	1,45	0,034	CO ₂ →Im
CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _g MI	LP(1)N10	RY(1) Zn1	1,04	0,78	0,025	Im → Zn
	LP(1)N5	BD*(2) C2 - N10	66,40	0,37	0,139	Im → Im
	LP(1)N5	BD*(2) C3 - C4	43,93	0,39	0,116	
	LP(1)O12	BD*(1) C3 - H8	0,73	1,45	0,029	CO ₂ →Im
CO ₂ @(Zn ⁰ Im) M II						
CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _a MII	LP(1)N10	LP*(9) Zn1	0,28	0,91	0,015	Im → Zn
	LP(1)N10	BD*(3) C11-O12	4,01	0,51	0,040	Im → Im
	LP(1)N5	BD*(2) C2 - N10	67,58	0,25	0,168	
	LP(1)N5	BD*(2) C3 - C4	44,77	0,34	0,118	
CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _b MII	LP(1)O12	BD*(1) N5 - H6	0,66	1,42	0,027	CO ₂ →Im
	LP(1)N10	BD*(1) C2 - N5	8,94	0,96	0,083	Im → Im
	LP(1)N10	BD*(1) C3 - C4	6,28	1,09	0,074	
CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _c MII	LP(1)N5	RY(3) Zn1	0,18	0,64	0,010	Im → Zn
	LP(3)O12	BD*(2) C2 - N10	0,21	0,42	0,008	CO ₂ →Im
	LP(1)N5	BD*(2) C2 - N10	66,98	0,36	0,139	Im → Im
	LP(1)N5	BD*(2) C3 - C4	45,99	0,38	0,118	
CO ₂ @(Zn ⁰ Im) _d MII	LP(1)N5	RY(3) Zn1	0,21	0,66	0,010	Im → Zn
	LP(1)O12	RY(5) Zn1	0,07	1,99	0,101	Im → Im
	LP(1)N5	BD*(2) C2 - N10	64,97	0,37	0,138	
	LP(1)N5	BD*(2) C3 - C4	45,23	0,38	0,117	

CO₂@(Zn⁺Im)						
CO ₂ @(Zn ⁺ Im) _a	LP(1)N10	LV (1) Zn1	33,96	0,43	0,153	Im → Zn
	LP(1)O12	BD*(1) C3 - H8	0,05	1,43	0,011	CO ₂ → Im
	LP(2)N10	BD*(2) C2 - N5	71,70	0,32	0,155	
	LP(2)N10	BD*(2) C3 - C4	25,64	0,39	0,117	Im → Im
CO ₂ @(Zn ⁺ Im) _b	LP(1)N10	RY(1) Zn1	4,97	1,28	0,101	Im → Zn
	LP(1)O12	BD*(1) C2 - H7	0,06	1,39	0,012	CO ₂ → Im
	LP(2)O12	RY(3) Zn1	0,24	0,86	0,018	
	LP(1)N5	BD*(2) C2 - N10	48,85	0,31	0,156	Im → Im
	LP(1)N5	BD*(2) C3 - C4	21,84	0,39	0,116	
CO ₂ @(Zn ⁺ Im) _c	LP(1)O12	BD*(1) N5 - H6	3,07	1,37	0,082	CO ₂ → Im
	LP(1)N5	BD*(2) C2 - N10	51,33	0,30	0,158	Im → Im
	LP(1)N5	BD*(2) C3 - C4	22,95	0,38	0,118	
CO ₂ @(Zn ⁺ Im) _d	LP(1)N5	BD*(2) C2 - N10	51,33	0,30	0,158	Im → Im
	LP(1)N5	BD*(2) C3 - C4	22,95	0,38	0,118	
CO₂@(Zn²⁺Im)						
CO ₂ @(Zn ²⁺ Im) _a	LP(1)N10	RY(1) Zn1	3,59	0,62	0,042	Im → Zn
	LP(1)O12	BD*(1) Zn1-N10	36,14	0,97	0,167	CO ₂ → Im
	LP(1)N10	BD*(2) C2 - N5	97,78	0,31	0,155	
	LP(1)N10	BD*(2) C3 - C4	37,27	0,41	0,110	Im → Im
CO ₂ @(Zn ²⁺ Im) _b	LP(1)N10	RY(1) Zn1	5,6	0,53	0,049	Im → Zn
	LP(1)O12	BD*(1) N5 - H6	13,38	1,31	0,118	CO ₂ → Im
	LP(1)N10	BD*(2) C2 - N5	84,87	0,33	0,149	
	LP(1)N10	BD*(2) C3 - C4	34,49	0,42	0,108	Im → Im
CO ₂ @(Zn ²⁺ Im) _c	LP(1)N10	RY(1) Zn1	5,44	0,54	0,048	Im → Zn
	LP(1)N10	BD*(2) C2 - N5	88,95	0,32	0,151	Im → Im
	LP(1)N10	BD*(2) C3- C4	34,22	0,42	0,108	
	LP(1)O12	BD*(1) C3 - H8	0,25	1,32	0,016	CO ₂ → Im

Annexe II

Tableau 1: Coordonnées cartésiennes des géométries optimisées des Triazoles et leurs énergies totales (E, en Hartree) calculées au niveau M05-2X+D3/6-311+G(d,p).

(1A)				(2A)			
E= -242,259244808				E= -242.289409676			
c	-1,069341	0,420654	0,000013	c	1,116069	0,022761	0,000018
c	0,102392	1,129981	0,000025	c	-0,864868	0,684941	-0,000039
n	0,509067	-1,050010	-0,000022	n	-0,838001	-0,658415	0,000029
h	-2,084371	0,773062	0,000026	h	-1,601421	-1,311354	0,000112
h	0,328209	2,179829	0,000051	h	2,192135	0,029682	-0,000020
h	2,048868	0,260990	-0,000011	h	-1,773817	1,262121	-0,000073
n	1,048499	0,166928	-0,000007	n	0,429982	-1,098650	-0,000041
n	-0,770569	-0,905160	-0,000013	n	0,361719	1,153256	0,000027
(1B)				(2B)			
E= -242,267498278				E= -242,277965735			
c	-0,904897	-0,702356	0,000090	c	-1,077601	0,247455	-0,000007
c	-0,906651	0,700619	-0,000032	c	1,076262	0,252098	0,000028
n	1,044268	0,001360	0,000060	n	-0,681654	-0,990631	0,000028
h	2,049138	0,002283	0,000085	h	-2,099495	0,583631	-0,000009
h	-1,721919	-1,400921	0,000090	h	-0,004268	2,088487	-0,000025
h	-1,724885	1,397735	-0,000096	h	2,097221	0,590900	0,000034
n	0,352884	1,117479	-0,000011	n	0,685870	-0,988040	-0,000038
n	0,355270	-1,117221	-0,000110	n	-0,002134	1,084337	-0,000008

Tableau 2: Coordonnées cartésiennes des géométries optimisées des Triazoles-CO₂ et leurs énergies totales (E, en Hartree) calculées au niveau M05-2X+D3/6-311+G(d,p),

(1A-CO ₂) _a				(1A-CO ₂) _b			
E= -430,885972693				E= -430,884583762			
c	-2,541644	-0,501962	0,000016	c	-0,955437	0,985253	0,000047
c	-2,214077	0,829391	0,000009	c	-2,309499	0,781360	0,000000
n	-0,389445	-0,420364	-0,000043	n	-1,235017	-1,158220	-0,000019
h	-3,507684	-0,971651	0,000036	h	-0,390069	1,899141	0,000060
h	-2,797170	1,731288	0,000025	h	-3,154378	1,444230	0,000000
h	-0,213169	1,588387	0,000008	h	-3,254701	-1,130756	0,000154
n	-0,866090	0,821218	0,000004	n	-2,423532	-0,564850	0,000083
n	-1,393996	-1,226971	-0,000005	n	-0,343843	-0,228161	-0,000063
o	2,065189	1,161636	-0,000008	o	2,252249	1,172361	0,000079
c	2,419914	0,057159	0,000002	c	2,450764	0,032294	0,000176
o	2,819759	-1,020727	0,000018	o	2,710368	-1,090790	-0,000274
(1A-CO ₂) _c				(1A-CO ₂) _d			
E= -430,883326997				E= -430,883161314			
c	-1,636519	1,143716	-0,049681	c	1,538426	-0,619174	-0,931533
c	-2,616985	0,187785	-0,010603	c	2,117420	0,484367	-0,362557
n	-0,613203	-0,754037	0,038692	n	0,592087	-0,377532	0,992473
h	-1,720860	2,213567	-0,097942	h	1,723418	-1,077596	-1,885319
h	-3,689847	0,232315	-0,016783	h	2,878772	1,167682	-0,688554
h	-2,266677	-1,913856	0,084784	h	1,615784	1,271863	1,553268
n	-1,923924	-0,969659	0,043616	n	1,493199	0,585014	0,829221
n	-0,430971	0,519784	-0,017326	n	0,612910	-1,111126	-0,068242
o	2,468972	0,065003	1,149346	o	-2,740915	-0,628261	0,259920
c	2,435604	-0,001064	-0,002936	c	-2,128406	0,255161	-0,155576
o	2,451211	-0,075911	-1,155047	o	-1,542833	1,158441	-0,579366
(1A-CO ₂) _e				(1A-CO ₂) _f			
E= -430,882688388				E= -430,881911963			
c	-0,909233	-1,103047	0,526959	c	-2,662540	0,922832	-0,016234
c	-1,569809	-0,015240	1,034689	c	-1,292725	0,909475	0,018205
n	-1,229182	0,229238	-1,141145	n	-2,090197	-1,156730	-0,007386
h	-0,566245	-1,993618	1,020990	h	-3,341867	1,755096	-0,030969
h	-1,910116	0,247472	2,018580	h	-0,545520	1,680100	0,039873
h	-2,169427	1,684394	-0,102653	h	-0,087134	-0,840683	0,043653
n	-1,744022	0,775340	-0,044562	n	-0,993733	-0,406069	0,022078
n	-0,722194	-0,906893	-0,805873	n	-3,104629	-0,361890	-0,030879
o	1,516153	1,287358	0,187832	o	4,378227	0,063951	-0,049450
c	2,056978	0,273195	0,068013	c	3,231238	-0,006687	0,002022
o	2,614592	-0,731294	-0,034560	o	2,076597	-0,073378	0,054048
(1A-CO ₂) _g				(2A-CO ₂) _a			
E=-430,880025882				E=-430,916180089			
c	-0,860387	-0,136517	1,038605	c	1,456591	1,162150	-0,000477
c	-0,877753	0,999492	0,272661	c	2,203182	-0,788840	0,001162
n	-2,240286	-0,533312	-0,571031	n	0,862127	-0,824604	-0,001755
h	-0,313928	-0,350098	1,939180	h	0,230973	-1,609020	-0,002585
h	-0,365996	1,941113	0,342028	h	1,413522	2,237399	-0,000591
h	-2,051954	1,259273	-1,488352	h	2,821189	-1,670554	0,002357
n	-1,749819	0,696145	-0,712308	n	0,368027	0,423416	-0,002760
n	-1,708457	-1,043305	0,484056	n	2,616972	0,458839	0,002006
o	2,416427	-1,192575	-0,461858	o	-2,785137	1,023043	0,000846
c	2,408976	-0,086299	-0,139314	c	-2,407106	-0,063678	0,000514

o	2,408173	1,024196	0,183159	o	-2,078809	-1,175440	0,000552
(2A-CO ₂) _b				(2A-CO ₂) _c			
E=-430,915253836				E=-430,912756474			
c	1,383208	1,144300	0,000415	c	-0,809134	-1,182821	-0,123466
c	0,904422	-0,894296	0,000826	c	-1,425877	0,565555	0,841820
n	2,237388	-0,741556	-0,000718	n	-1,681173	0,661889	-0,472047
h	2,957736	-1,441890	-0,001703	h	-2,074661	1,428340	-0,988834
h	1,275116	2,214872	0,000628	h	-0,403891	-2,166187	-0,289470
h	0,402965	-1,847105	0,001342	h	-1,647606	1,344962	1,550382
n	2,560584	0,561880	-0,001101	n	-1,285836	-0,451625	-1,107516
n	0,328278	0,287132	0,001754	n	-0,870274	-0,596420	1,101748
o	-2,225628	-1,183540	-0,000323	o	1,526525	1,304942	-0,142489
c	-2,443339	-0,046901	-0,000490	c	2,012905	0,260567	-0,053937
o	-2,722536	1,071454	-0,000217	o	2,513447	-0,775420	0,028254
(2A-CO ₂) _d				(1B-CO ₂) _a			
E=-430,912024051				E=-430,893617762			
c	3,061110	-0,252747	-0,004528	c	-1,466649	1,182979	-0,000518
c	1,316112	0,894434	0,002700	c	-2,589812	0,343493	0,000823
n	0,997310	-0,409411	0,003549	n	-0,862357	-0,803703	-0,000542
h	0,085725	-0,832070	0,006870	h	-0,250000	-1,603485	-0,000931
h	4,103057	-0,522512	-0,008785	h	-1,394301	2,255520	-0,000896
h	0,583622	1,683143	0,005975	h	-3,638292	0,580866	0,001796
n	2,108895	-1,159917	-0,001045	n	-2,168318	-0,915487	0,000757
n	2,622817	1,033335	-0,002419	n	-0,381417	0,419019	-0,001376
o	-4,383490	0,065422	-0,007810	o	2,090822	-1,162713	-0,000138
c	-3,236258	-0,019889	0,000259	c	2,416350	-0,050820	0,000263
o	-2,081678	-0,103846	0,008405	o	2,785167	1,039510	0,000733
(1B-CO ₂) _b				(1B-CO ₂) _c			
E=-430,893603184				E=-430,887707097			
c	-2,592032	0,334456	0,038085	c	1,112242	0,701008	0,040573
c	-1,477545	1,183467	-0,013668	c	1,115578	-0,702268	0,039215
n	-0,855958	-0,797575	-0,032302	n	3,062428	0,004162	-0,048580
h	-0,237460	-1,592438	-0,050232	h	4,066331	0,006631	-0,096455
h	-3,641432	0,562937	0,083044	h	0,290576	1,392420	0,078836
h	-1,415069	2,256618	-0,021222	h	0,297179	-1,397598	0,076032
n	-0,386061	0,429493	-0,057880	n	2,374974	-1,115056	-0,018499
n	-2,159677	-0,920719	0,025092	n	2,369629	1,120030	-0,016230
o	2,085167	-1,161761	0,007258	o	-2,151611	-0,019810	0,083924
c	2,417451	-0,051752	0,012800	c	-3,304199	-0,002400	0,001906
o	2,792157	1,036444	0,020334	o	-4,454019	0,014379	-0,079601
(2B-CO ₂) _a				(2B-CO ₂) _b			
E=-430,904074799				E=-430,903146414			
c	2,461056	-0,585383	0,000096	c	1,712323	-1,077933	-0,000870
c	0,894750	0,895654	0,000023	c	1,712886	1,077824	0,000248
n	1,326266	-1,218440	0,000058	n	0,474510	-0,683658	-0,009124
h	3,435967	-1,039496	0,000116	h	2,049852	-2,099245	0,000745
h	2,937051	1,492267	0,000005	h	3,549645	-0,000541	0,010522
h	0,374724	1,837352	-0,000068	h	2,050787	2,099000	0,003147
n	0,333797	-0,278632	0,000130	n	0,474880	0,684123	-0,007888
n	2,248526	0,761230	0,000038	n	2,545373	-0,000281	0,003996
o	-2,740565	-1,075055	0,000018	o	-2,408948	0,000763	-1,150619
c	-2,441720	0,037344	-0,000122	c	-2,373682	0,000610	0,003483
o	-2,208482	1,171940	-0,000219	o	-2,393901	-0,001202	1,158060
(2B-CO ₂) _c				(2B-CO ₂) _d			
E=-430,902754480				E=-430,900807003			

c	-1,453825	-0,066943	-1,075949	c	-1,803525	1,075838	0,008823
c	-1,454945	0,042740	1,074984	c	-1,805608	-1,074867	0,008139
n	-0,597745	-0,941532	-0,638193	n	-3,043397	0,685501	-0,037773
h	-1,683427	0,128147	-2,108596	h	-1,464488	2,096684	0,022122
h	-2,715857	1,321245	-0,069169	h	0,034826	-0,001423	0,076020
h	-1,685109	0,343374	2,081755	h	-1,468518	-2,096373	0,020802
n	-0,598407	-0,872108	0,729182	n	-3,044715	-0,682064	-0,038214
n	-2,031377	0,587315	-0,031308	n	-0,970387	-0,000341	0,039623
o	1,485191	1,294602	-0,052355	o	4,512816	0,006514	-0,064558
c	2,085274	0,305663	-0,013372	c	3,364874	-0,001162	0,001312
o	2,717069	-0,656758	0,022889	o	2,208837	-0,008941	0,067803
(2B-CO ₂) _e							
E= -430,898544575							
c	1,061849	-0,179882	-0,000021				
c	3,077269	0,583384	0,000135				
n	1,869326	-1,199019	-0,000111				
h	-0,012785	-0,220521	-0,000062				
h	1,415771	1,919559	0,000096				
h	3,912632	1,261142	0,000240				
n	3,149048	-0,714457	-0,000012				
n	1,774225	0,981739	0,000056				
o	-2,428245	0,392211	0,000051				
c	-3,532916	0,050088	-0,000023				
o	-4,634382	-0,287157	-0,000095				

Tableau 2: Fréquences harmoniques et IR des complexes Triazoles-CO₂ calculées au niveau M05-2X+D3/6-311+G(d,p),

Molecular species	Frequencies	IR	Molecular species	Frequencies	IR
(1A-CO ₂) _a	37,9814	7,8118	(2A-CO ₂) _a	38,1047	0,2693
	62,6138	0,3553		62,4896	2,4420
	64,2096	7,5704		69,3202	6,1136
	113,4499	5,2447		106,9516	1,4814
	162,3429	1,0447		165,9852	1,0460
	635,6490	13,1172		627,3758	53,2229
	677,1198	94,1570		678,5710	98,8680
	694,3538	0,1032		698,2629	19,7396
	703,0114	89,8412		706,1722	3,7576
	756,2975	32,0283		721,6166	92,2631
	806,4077	58,4856		893,0595	15,7331
	891,1492	5,1777		934,1144	11,4248
	979,5382	2,3872		989,0508	4,9271
	1003,7512	1,9368		1014,5790	25,9684
	1092,9133	34,9308		1119,5871	55,9373
	1134,4823	47,6343		1175,8880	39,3175
	1172,6124	12,8762		1219,1735	2,7222
	1221,8631	14,7100		1302,2971	4,7982
	1368,1035	22,3835		1362,4303	24,0103
	1412,0356	2,1756		1413,6145	1,3646
	1415,9092	7,5940		1433,3835	20,9106
	1505,5733	0,3181		1518,7272	41,7329
	1586,2035	15,1555		1601,1424	33,7585
	2459,9837	753,3587		2462,2280	747,4088
	3316,4365	1,3943		3306,7814	0,4341
	3344,9336	1,6032		3316,4599	1,6326
	3697,9981	154,970		3700,0188	151,8628
(1A-CO ₂) _b	12,4617	13,8575	(2A-CO ₂) _b	46,6328	2,0142
	39,9748	0,0029		54,2090	1,5865
	41,1196	7,3697		54,4829	5,0208
	90,1389	0,3406		90,4755	0,0324
	150,3672	0,6481		159,3763	1,0735
	620,8026	45,2820		612,1157	74,7718
	670,6456	102,0378		669,0969	104,8795
	671,6635	39,4982		697,2207	13,0066
	702,4911	46,3313		703,8698	16,6476
	748,2623	8,2870		715,0118	72,5828
	803,9606	58,1222		897,5431	14,6549
	899,6498	7,4811		934,4631	11,7122
	978,0866	2,3356		991,7094	7,7578
	1003,5276	0,6987		1014,7317	15,0616
	1091,6679	29,3170		1117,2008	59,4256
	1131,5842	48,2051		1173,7401	23,5483
	1172,7561	3,0773		1215,3503	9,2721
	1215,2653	8,6480		1303,6997	1,8424
	1364,6988	24,5941		1365,3919	22,5872
	1412,2763	1,5753		1413,3743	1,4480
	1415,0018	1,3707		1445,7381	11,7381
	1496,7597	0,0743		1517,7169	25,6602
	1589,0008	7,4134		1611,0432	30,7396
	2457,5475	738,1278		2460,2636	732,8430
	3327,8409	3,6065		3291,5292	3,2283
	3346,3942	1,5361		3311,5767	1,2405
	3720,5998	123,9707		3727,2754	120,0834
(1A-CO ₂) _c	21,0596	9,7938	(2A-CO ₂) _c	27,3133	0,7913
	41,7786	3,2624		50,5967	1,9466
	47,2917	6,3721		63,0392	3,2720
	81,9093	0,8136		72,7096	4,5295
	113,6989	1,0416		98,5581	0,2546
	616,0736	47,1979		604,6762	86,4051
	670,7545	43,4211		688,2103	61,0194
	684,7991	84,1788		693,7168	23,7259
	701,0913	37,2298		696,9645	23,9561
	748,2421	7,8438		714,2929	52,0242
	802,7326	62,1284		888,8904	14,4564
	887,8179	3,6539		927,0868	13,1381
	979,6148	1,4797		986,4027	4,4204
	1002,2775	1,0140		1015,2192	12,9475
	1095,0912	27,4619		1119,3485	47,8394
	1129,8237	38,2029		1172,7772	22,4422
	1174,9768	4,5358		1215,0063	6,3812
	1219,2716	6,9062		1304,8502	0,9221
	1366,3172	22,1549		1358,4336	23,3770
	1414,4235	1,0105		1417,4739	0,1451
	1417,4621	3,0002		1442,4678	14,6337

	1502,7761 1592,3526 2460,2368 3317,4803 3342,0572 3727,5503	0,1511 6,5436 758,5596 2,5606 2,1289 122,8058		1516,7992 1606,6777 2465,9410 3299,2316 3305,7965 3728,2943	22,4791 28,0538 684,0128 0,8658 1,0780 119,3973
(1A-CO ₂) _d	7,3889 34,1110 44,1236 67,0047 103,9214 618,4463 667,8041 684,8564 693,0470 747,9555 801,9810 887,3966 977,4661 1003,3635 1095,8885 1133,4718 1174,3398 1219,6099 1361,0756 1413,4227 1419,3939 1501,0267 1590,4983 2459,4742 3318,7337 3339,2891 3722,6046	6,7639 5,0939 5,5234 4,2543 2,5492 50,5994 47,4178 66,8296 35,4691 9,5217 58,6266 4,6192 1,9282 0,9871 26,7816 36,7771 5,7105 6,2627 22,2506 0,4930 1,5396 0,2603 6,6278 743,1264 2,3123 1,5363 120,591	(2A-CO ₂) _d	1,1032 13,5608 44,9583 60,2127 81,8601 627,0157 693,1649 696,7265 703,2568 726,2477 876,9830 923,7313 986,8128 1016,8870 1118,0726 1170,6574 1218,0488 1301,9632 1363,2104 1418,5684 1440,4216 1514,4267 1606,4165 2467,7826 3287,5693 3301,9682 3735,2311	1,9080 2,3183 0,0062 3,3535 1,4097 53,6250 41,6509 42,0371 0,9604 76,8762 14,3060 12,0277 9,4383 11,6762 52,5559 42,3225 4,5933 2,9063 25,9193 2,0113 19,1236 25,3697 44,7949 1042,1548 1,6619 1,4768 209,8484
(1A-CO ₂) _e	31,2772 52,9624 62,1129 86,7977 118,7334 628,4333 674,7569 684,7617 697,7932 749,3838 805,7146 886,2947 976,8096 1003,6140 1093,5254 1131,0402 1172,2756 1213,7668 1360,9247 1414,4586 1415,0922 1499,5528 1589,6058 2459,1828 3313,6173 3341,5929 3720,5176	2,9463 15,8376 0,0453 3,2307 0,4944 38,2752 64,3198 57,4339 37,1714 11,8933 61,6210 5,1136 1,5418 0,7086 25,4285 33,2218 4,1268 7,4055 19,2725 0,3840 2,1631 0,1626 7,2794 699,9803 2,4120 2,6638 122,9823	(2B-CO ₂) _a	47,6950 59,4867 60,6265 96,0058 160,4976 572,3703 669,5352 677,3740 702,9204 711,4324 836,5520 876,1566 971,9916 998,2404 1093,3318 1117,8050 1145,3154 1255,7677 1356,7867 1414,0401 1454,2880 1573,3648 1574,3691 2461,9949 3302,2578 3314,6272 3737,9030	17,6638 0,3886 11,5249 2,0705 1,7488 126,6048 103,6872 2,3438 36,6815 3,5195 1,5788 31,7295 0,1314 2,6533 29,2848 5,2461 34,7841 1,4111 0,9159 1,9606 34,4259 27,8345 17,1696 738,2081 0,9095 2,1428 109,0847
(1A-CO ₂) _f	6,1624 14,5166 41,3577 57,9856 79,4358 633,4822 688,0303 693,9268 696,1923 758,3670 793,9298 881,2997 977,5966 1000,0495 1090,7612 1132,5970 1174,5656 1216,7076 1361,2030 1417,4487 1420,3596 1497,6158 1588,7952 2470,9122 3317,7382 3336,1508	4,4773 6,0026 0,3700 5,3003 1,0871 17,6040 27,6077 69,0774 44,5264 22,6742 57,4207 6,6335 0,7240 1,7834 30,2759 49,4431 10,4854 13,6841 24,7775 5,3992 5,8313 2,2400 10,7592 1048,8468 2,5132 0,1691	(2B-CO ₂) _b	6,5016 53,6682 60,3533 99,8229 122,7561 544,7403 668,0670 693,2003 697,0381 708,6425 828,3329 864,3838 967,8805 998,4215 1083,1214 1116,6417 1141,7728 1253,8058 1357,4647 1412,4225 1454,7159 1577,2727 1577,6842 2455,9595 3312,4687 3316,5894	22,0712 12,3715 0,0286 0,1583 1,0485 127,4168 0,0022 87,8046 36,4760 0,0005 0,0001 33,6610 0,0203 4,1322 17,4274 5,5975 32,7807 0,4204 1,2082 1,0185 32,7800 15,5433 40,5132 754,6329 1,5780 0,0681

	3724,4746	212,5526		3742,2873	113,3567
(1A-CO ₂) _g	23,0489	1,6062	(2B-CO ₂) _c	28,2486	23,0779
	30,0480	4,9890		47,1072	6,3323
	48,6545	4,9143		58,9871	0,2363
	55,6504	3,2910		77,6844	6,4794
	99,4325	4,8965		95,7568	2,5081
	619,2270	46,5782		558,8680	131,2443
	674,1843	47,5875		671,6656	0,5994
	692,2692	63,1116		687,4753	70,2589
	699,5411	35,6480		697,1302	31,1826
	749,5268	11,5643		706,9777	3,5232
	822,9829	71,9773		832,4433	0,0254
	898,7481	2,0125		868,1480	31,5183
	977,4664	1,4534		967,6572	0,0179
	1004,5658	1,1340		996,0869	3,4603
	1090,5679	29,5642		1078,4415	17,3669
	1132,1391	32,5788		1117,8786	5,6117
	1169,2507	2,9098		1141,8917	30,0688
	1213,5824	9,0447		1252,9890	0,4418
	1369,1342	20,6908		1356,0931	1,4280
	1415,1220	2,1291		1415,0652	0,6861
	1419,5931	0,2897		1452,0551	30,8737
	1498,8099	0,0177		1570,8693	26,6290
	1587,7489	5,3118		1574,3431	26,9603
	2469,8854	699,9185		2462,5611	739,2098
	3318,2062	3,1394		3309,6496	1,9144
	3339,3153	1,9131		3315,1557	0,2712
	3720,3603	120,2953		3735,7300	111,3001
(1B-CO ₂) _a	33,2452	0,0015	(2B-CO ₂) _d	24,3687	4,0262
	58,9089	0,1181		26,0098	10,5810
	66,4632	0,9291		44,7452	8,2327
	105,6963	0,2226		63,4791	12,4800
	162,9113	0,1251		73,2388	1,0247
	651,9066	20,2788		596,1314	111,6824
	680,3186	95,3679		690,6494	0,2724
	690,0328	0,2912		693,1785	43,0862
	699,9116	33,9294		695,2342	56,2365
	758,7124	69,1316		708,9071	0,0000
	865,0283	67,7014		824,1441	0,0001
	920,5892	0,4685		861,3055	34,1071
	987,7378	37,8964		970,1915	0,0640
	1013,8852	16,8663		997,7235	0,3487
	1100,8670	0,2925		1084,0093	23,1587
	1174,1303	52,3186		1129,8656	3,5249
	1237,1652	12,3853		1144,1122	33,3766
	1312,2994	30,4007		1252,4585	0,7651
	1337,5919	0,4370		1353,8368	1,7917
	1414,8244	1,1779		1419,4011	3,3387
	1462,9961	7,4525		1460,4817	28,7326
	1480,2995	7,5471		1572,9628	13,8431
	1591,5085	3,2018		1573,8603	39,0991
	2464,1850	738,3308		2469,4526	1045,1075
	3310,0706	0,4427		3310,0530	0,4186
	3325,9284	0,0362		3314,2680	0,1935
	3700,2525	170,2010		3717,0882	335,6848
(1B-CO ₂) _b	30,7077	0,0026	(2B-CO ₂) _e	22,0453	0,2207
	58,9399	0,1884		24,6481	12,5559
	64,6968	0,9373		34,5812	0,2188
	106,3419	0,2188		45,8813	4,6088
	161,2778	0,1127		60,9854	0,3079
	653,6178	19,3761		565,6558	125,0713
	679,8444	94,6301		677,3225	1,2614
	689,6865	0,2731		697,4252	44,3287
	699,6788	34,1675		698,2031	42,3753
	759,7491	69,6421		707,9885	0,0534
	865,1444	68,0498		830,1870	3,2157
	920,6186	0,4248		874,6757	31,0881
	987,9218	37,9841		967,8689	0,0479
	1014,3924	16,8101		996,5596	5,2959
	1102,2687	0,3326		1083,7533	16,3443
	1175,1521	53,1314		1114,1871	6,9398
	1236,8930	12,1592		1141,4112	33,8160
	1312,8461	30,1858		1255,5539	0,2088
	1338,5295	0,4858		1353,3225	1,7979
	1414,2852	1,1720		1420,1898	0,8100
	1463,5280	7,9250		1452,1545	39,4141
	1482,4967	7,5901		1570,4270	28,2887
	1592,5254	3,3635		1573,9166	24,9502
	2463,1338	739,3653		2471,4606	995,6522
	3310,9891	0,4454		3316,0489	3,0653
	3326,3871	0,0209		3322,8758	10,2809
	3697,5122	171,6169		3746,9035	101,7656
(1B-CO ₂) _c	12,8947	0,0121			
	21,6454	0,0054			
	48,1285	0,0042			
	66,0821	0,0409			

	72,4095	0,0027			
	620,5925	44,9131			
	692,0132	0,0350			
	696,2274	40,3803			
	697,6462	40,6720			
	746,1587	49,7141			
	868,3897	65,0828			
	923,0905	0,0007			
	986,3429	31,6035			
	1017,0040	21,0914			
	1111,2136	2,9616			
	1183,2563	41,4310			
	1233,3641	16,8776			
	1315,6054	11,3995			
	1342,6446	0,6185			
	1417,2756	0,1989			
	1464,1168	1,1145			
	1488,3815	13,9217			
	1594,6944	0,1942			
	2463,6377	1019,5104			
	3321,2101	0,1121			
	3335,7719	0,0100			
	3731,4156	143,9539			

Tableau 3: Comparaison de quelques distances internes de CO₂, triazoles isolées et complexes TZ-CO₂

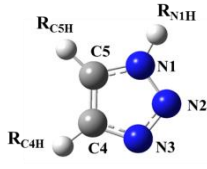
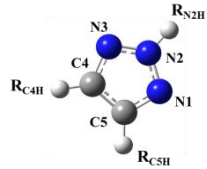
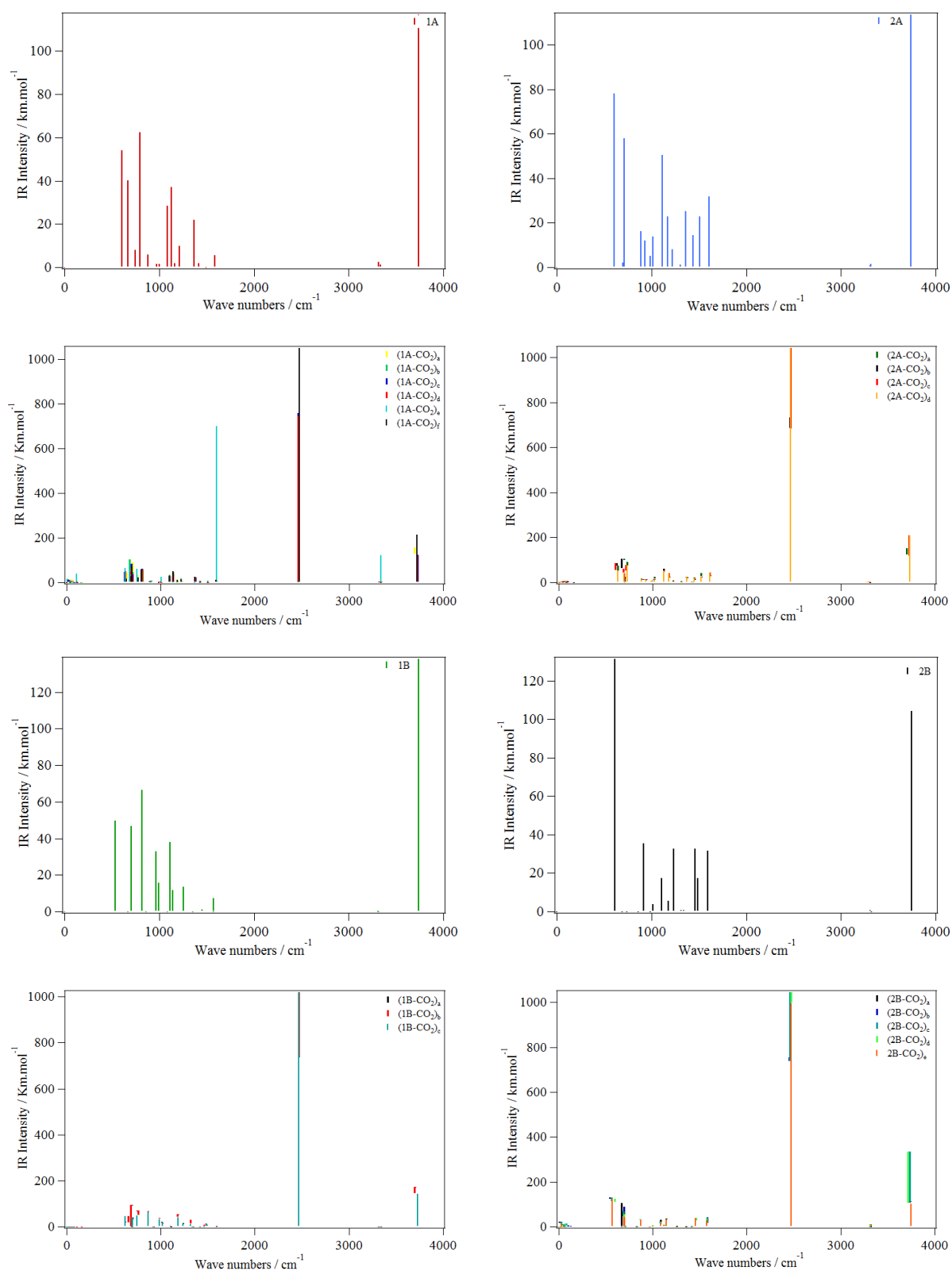
Définition des paramètres	Complexes	Distance	M052X+D3/6-311++G(d,p)
	CO ₂	R _{CO}	1,154
 1H-1,2,3-triazole: 1A	1A	R _{N1H} R _{C4H} R _{C5H}	1,004 1,073 1,073
	(1A-CO ₂) _a	R _{N1H} R _{CO}	1,007 1,160
	(1A-CO ₂) _c	R _{C4H} R _{CO}	1,074 1,157
	(1A-CO ₂) _f	R _{N1H} R _{CO}	1,005 1,157
 1H-1,2,4-triazole: 2A	2A	R _{N1H} R _{C3H} R _{C5H}	1,004 1,076 1,076
	(2A-CO ₂) _a	R _{N1H} R _{CO}	1,006 1,159
	(2A-CO ₂) _b	R _{C5H} R _{CO}	1,076 1,157
	(2A-CO ₂) _d	R _{N1H} R _{CO}	1,004 1,157
 2H-1,2,3-triazole: 1B	1B	R _{N2H} R _{C4H} R _{C5H}	1,004 1,074 1,074
	(1B-CO ₂) _a	R _{N2H} R _{CO}	1,007 1,158
	(1B-CO ₂) _c	R _{C4H} R _{CO}	1,074 1,155
 4H-1,2,4-triazole: 2B	2B	R _{N4H} R _{C3H} R _{C5H}	1,004 1,075 1,075
	(2B-CO ₂) _a	R _{C3H} R _{CO}	1,075 1,158
	(2B-CO ₂) _d	R _{N4H} R _{CO}	1,005 1,158
	(2B-CO ₂) _e	R _{C3H} R _{CO}	1,075 1,156

Figure 1: Spectre IR simulé de TZ (1A, 2A, 1B, 2B) et TZ-CO₂



Résumé :

Plusieurs études expérimentales et théoriques ont montré la capacité des structures de type zéolites (zeolitic "imidazolate, triazole" frameworks ou ZIFs) à capturer le CO₂. Dans cette étude, nous nous intéresserons à l'interaction de CO₂ avec une sous entité des ZIFs e.g. les complexes entre l'imidazole et le zinc (Im-Zn^{+q}; q = 0, 1, 2) ou le triazole sans Zinc. Divers sites d'adsorption ont été examinés.

Les calculs électroniques ont été effectués par les programmes GAUSSIAN et MOLPRO. Les optimisations de géométrie sur les petites structures (avec ou sans CO₂) ont été réalisées avec les méthodes ab initio MP2, CCSD(T)-F12 et les bases atomiques aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ. Pour comparer les résultats, et assurer la continuité de notre travail, ces structures ont été aussi étudiées à l'aide de la DFT, en utilisant les fonctionnelles PBE, PBE0, M11 et M05-2X avec la base 6-311++G(d,p). La correction de dispersion empirique de Grimme (DFT-D3) est également incluse.

Nos résultats montrent que leurs structures stables sont formées à la fois par des liaisons covalentes fortes (liaisons chimiques des ligands organiques) et des liaisons de nature plus faibles (liaisons van der waals, liaison hydrogène). Les deux types sont en compétition. Ceci nous a permis de mieux comprendre les observations expérimentales.

Mots-clés : Zéolite, Imidazole, Triazole, CO₂, MOFs, Van der Waals, Adsorption.