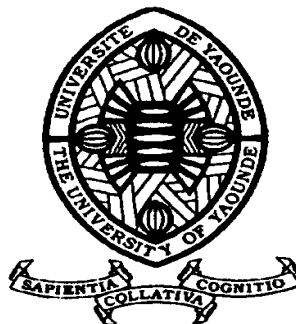


REPUBLIQUE DU CAMEROUN

Paix – Travail – Patrie

UNIVERSITE DE YAOUNDE I
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

CENTRE DE RECHERCHE ET DE
FORMATION
DOCTORALE EN SCIENCES
TECHNOLOGIE ET GEOSCIENCES
LABORATOIRE DE MÉCANIQUE,
MATÉRIAUX ET STRUCTURES



REPUBLIC OF CAMEROUN

Peace – Work – Fatherland

UNIVERSITY OF YAOUNDE I
FACULTY OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS

POSTGRADUATE SCHOOL OF
SCIENCE, TECHNOLOGY &
GEOSCIENCES
LABORATORY OF MECHANICS,
MATERIALS AND STRUCTURES

**Simulations ab initio et DFT des propriétés
structurales et électroniques des molécules de
l'heptacène et des limonoïdes Rubescin D et E**

Thèse présentée en vue de l'obtention du Doctorat/PhD en Physique

Par : **YOSSA KAMSI Richard Arnaud**
Master en Physique

Sous la direction de
NDJAKA Jean-Marie Bienvenu
Professeur
Université de Yaoundé I

Année Académique : 2020





DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE
DEPARTMENT OF PHYSICS

ATTESTATION DE CORRECTION DE LA THÈSE DE
DOCTORAT/Ph.D

Nous, Professeur **ZEKENG Serge Sylvain** et Professeur **OWONO OWONO Luc Calvin**, respectivement Examineur et Président du jury de la Thèse de Doctorat/Ph.D de Monsieur **YOSSA KAMSI Richard Arnaud**, Matricule **08W0697**, préparée sous la supervision du Professeur **NDJAKA Jean-Marie Bienvenu**, intitulée : « *Simulations ab initio et DFT des propriétés structurales et électroniques de molécules de l'heptacène et des limonoïdes Rubescin D et E* », soutenue le **Vendredi, 10 Juillet 2020**, en vue de l'obtention du grade de Docteur/Ph.D en Physique, Spécialité **Mécanique, Matériaux et Structures**, Option **Sciences des Matériaux**, attestons que toutes les corrections demandées par le jury de soutenance ont été effectuées.

En foi de quoi, la présente attestation lui est délivrée pour servir et valoir ce que de droit.

Fait à Yaoundé le **17 JUL 2020**

Examineur

Pr ZEKENG Serge Sylvain

Le Président du jury

Pr OWONO OWONO Luc
Calvin

Le Chef de Département de Physique



Pr NDJAKA Jean-Marie
Bienvenu

DÉDICACE

À

Toute la famille KAMSI

Mes grands parents

Mon oncle M. TCHANDEU Philippe

REMERCIEMENTS

Je rends tout d'abord grâce au Seigneur **Dieu** Tout-Puissant, pour m'avoir donné la force et les moyens pour mener à bout ce travail.

Cette thèse n'aurait pas été possible sans l'intervention d'un grand nombre de personnes. Qu'elles trouvent ici, l'expression de mes plus sincères remerciements, pour leurs précieux conseils. Je pense plus particulièrement :

Au **Pr NDJAKA Jean-Marie Bienvenu**, mon directeur de thèse. Vous avez initié et dirigé ce présent travail avec la rigueur scientifique, l'amour du travail bien fait, l'enthousiasme et la persévérance qui sont les vôtres. Soyez assuré que j'ai bénéficié de vous l'éducation qui doit animer un chercheur : l'ingéniosité et la persévérance. Aux tribulations diverses qui auraient pu compromettre la réalisation de ce travail, vous avez toujours trouvé les solutions qui s'imposaient. Aussi grande que puisse être ma gratitude, soyez assuré qu'elle ne sera jamais à la hauteur de tous les efforts que vous avez déployés. Puisse Dieu me permettre de vous imiter.

A tous les membres du jury, pour leur disponibilité et pour avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse.

Au **Pr Geh Wilson EJUH** qui est mon mentor dans ce domaine. Pour son assistance permanente, ses encouragements, ses conseils prodigués à mon endroit tout au long de la réalisation de ce travail et pour avoir mis à ma disposition, le logiciel de simulation Gaussian 09W que j'ai utilisé tout au long de cette thèse. Je tiens également à lui exprimer ma gratitude pour son écoute constante et ses nombreuses suggestions.

A l'Unité de Recherche et de Formation Doctorale Physique et Applications du CRFD/STG pour la formation l'encadrement et la formation reçue.

Au CETIC, pour avoir apporté un financement à cette thèse.

Au **Dr TCHOFFO Fidèle**, pour ses encouragements, ses conseils et pour m'avoir initié dans le domaine de la recherche.

Au **Pr ZEKENG Serge**, pour ses riches enseignements depuis le cycle de Licence jusqu'en Doctorat, ses encouragements et ses nombreux conseils.

Au **Pr NJANDJOCK NOUCK Philippe**, pour la formation que j'ai reçue en physique statistique, ses nombreux conseils et encouragements.

Au **Pr BEN-BOLIE Germain** et au **Pr FEWO Serge**, pour leurs conseils et leurs encouragements lors des doctoriales du CETIC.

Au **Dr EDONGUE Hervais**, pour ses conseils, ses encouragements et pour m'avoir permis de partager avec lui son bureau, afin de mener ce travail au bout.

À tous les enseignants du Département de Physique, pour la formation tant morale qu'intellectuelle qu'ils m'ont donnée. Je pense tout particulièrement au **Pr KOFANE Timoléon Crépin**, **Pr WOAFO Paul**, **Pr TCHAWOUA Clément**, **Pr PEMHA Elkana**, **Pr ESSIMBI ZOBO Bernard**, **Pr HONA Jacques**, **Pr WAKATA Annie**, **Pr NDOP Joseph**, **Dr FOUEDJO David**.

Au **Pr MKOUNGA Pierre**, pour sa franche collaboration, ses conseils et suggestions.

Au **Dr ETINDELE Anne Justine**, pour ses conseils et suggestions.

Bien que la thèse soit fondamentalement un travail individuel, elle n'aurait pu être menée à bien sans une équipe de chercheurs qui contribuent au bon fonctionnement du laboratoire, avec lesquels il est possible d'échanger conseils et suggestions, et qui assurent une atmosphère de travail donnant envie de se lever chaque matin. Je remercie pour cela : **Dr OTTOU Thierry**, **Dr TEYOU NGOUPO Ariel** et **Dr NOUEMO Samuel**, pour leur accueil, leurs conseils, leur sympathie, et pour l'esprit de convivialité qui règne au laboratoire.

Je dis également merci à mes camarades de laboratoire : **TADJOUTE ASSATSE Yannick**, **GUIRJEBAYE NARNGAR**, **MBOPDA TCHEUM Gabin Landry**, **NJEUMEN Christian Aimé**, pour leur aide, leur gentillesse au quotidien, leurs encouragements et pour les bons moments passés ensemble. Merci pour votre amitié. Trouvez ici l'expression de ma gratitude.

Je tiens également à remercier :

Mon oncle **M. TCHANDEU Philippe**, qui m'a toujours encouragé et soutenu tout au long de mes études et qui a toujours su trouver les mots justes pour me motiver dans les moments difficiles. Un grand merci pour tous les conseils et pour toute l'assistance inconditionnelle et sans faille qu'il m'a apportés tout au long de la réalisation de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Monsieur et Madame **WEULASSAGOU**, pour leur soutien multiforme et pour m'avoir fait confiance.

Mes frères et sœurs **TCHANDEU KAMSI Urbain Aimé**, **DJONKOU KAMSI Guy Christian**, **NGANGOUE KAMSI Estelle**, **NOUWE KAMSI Brigitte Marianne**, **TCHEUMENI KAMSI Nikola**, **MIYENGA KAMSI Julienne**, pour leur soutien et leur aide, sans oublier leur esprit de convivialité qui me permet d'oublier la fatigue de toute la journée.

Remerciements

Mes cousins et cousines, pour leur soutien.

Mes amies : **MBOUNAK Thierry, NZOUEMOU Ferdinan, SOPJIO James**, qui ont maintes fois fait preuve d'un dévouement amical, providentiel, opportun et sincère.

Monsieur et Madame **TANKHU**, Madame **TCHANDEU Christelle**, **YAMSI Honorine**, mes grands-parents, Monsieur et Madame **KAMAGAM**, Monsieur **TIENTCHEU Clément**, Papa **MENKAM DJIFU**, Monsieur et Madame **YTEMBEN** pour leurs conseils et soutiens.

Je ne saurais oublier mes parents, pour leur aide si précieuse, leurs conseils avisés, leur patience sans failles et leur indispensable soutien tout au long de mes études.

Je dis également merci à tous ceux qui de près ou de loin, ont contribué au bon déroulement de ce travail de thèse.

RÉSUMÉ

Les méthodes de chimie quantique ont été utilisées pour étudier la structure électronique et certaines propriétés physico-chimiques des molécules de substances thérapeutiques (Rubescin D et E) et des acènes ($C_{30}H_{18}$ et $C_{30}H_9K_9$). Pour les molécules de Rubescin D et E, l'analyse de $^3J_{H-H}$, de l'IR et la RMN (1H et ^{13}C), a montré une bonne corrélation entre nos valeurs et les valeurs expérimentales, ce qui nous a permis de confirmer la structure des substances et les modèles de calculs. Pour ces molécules, les valeurs élevées obtenues pour le moment dipolaire, la polarisabilité, l'hyperpolarisabilité moléculaire de premier ordre, l'indice de réfraction et la constante diélectrique, suggèrent qu'elles ont de fortes applications en optique, en photonique et peuvent être de bons candidats pour des applications en optique non linéaire. L'analyse 3D des orbitales moléculaires montre que l'électron peut facilement être transféré du furanne au tétrahydrofuranne. La réactivité globale et locale, ainsi que les paramètres tels que l'énergie de solvation (ΔE_s), l'énergie libre de solvation (ΔG_s), le coefficient de partage ($\log P$) et la solubilité ($\log S$) des molécules de Rubescin D et E ont été évaluées en phase gazeuse et dans certains solvants, en utilisant le modèle IEF-PCM. Nous avons observé que ces molécules sont thermodynamiquement plus stables dans l'eau que dans les autres solvants utilisés, peuvent facilement réagir dans l'eau, qu'elles sont lipophiles et peuvent être délivrées par voie orale, et qu'elles peuvent traverser la barrière hémato encéphalique. Les atomes C_2 et C_{62} , C_{57} et C_{32} , sont respectivement les sites préférés pour les attaques électrophiles et des radicaux libres.

Pour les molécules $C_{30}H_{18}$ et $C_{30}H_9K_9$, les propriétés structurales, électroniques, d'optique linéaire et non linéaire ont été évaluées et comparées à partir des principes fondamentaux. Il ressort que les valeurs du gap de $C_{30}H_9K_9$ sont plus petites que celles de $C_{30}H_{18}$, la différence étant de l'ordre de 2,71 et 3,84 eV. En raison de la corrélation électronique, E_g diminue de 0,14 à 0,57 eV pour $C_{30}H_{18}$ et de 0,3 à 0,84 eV pour $C_{30}H_9K_9$. Les valeurs de $\langle \alpha \rangle$, χ , η et β_{mol} de $C_{30}H_9K_9$ sont plus grandes que celles de $C_{30}H_{18}$, ces dernières étant en excellent accord avec les résultats théoriques existants. Nos résultats, suggèrent que ces molécules peuvent être utilisées comme composants semi-conducteurs, matériaux d'optique linéaire et non linéaire et comme matériaux photo-actifs dans les dispositifs électroniques, optoélectroniques et photoniques.

Mots clés : Réactivité, solubilité, Rubescin D et E, structure électronique, propriétés spectroscopiques.

ABSTRACT

Quantum chemical methods were used to study the electronic structure and some physicochemical properties of therapeutic (Rubescin D and E) and acenes ($C_{30}H_{18}$ and $C_{30}H_9K_9$) molecules. For the Rubescin molecules D and E, good agreement with experimental results were found for $^3J_{H-H}$ coupling constant, IR and NMR (1H and ^{13}C), and this led us to confirm the geometry and calculation model used. Large values were obtained for dipole moment, polarizability, first molecular hyperpolarizability, refractive index and dielectric constant, suggesting that they have strong optical and photonic applications and they can be good candidates for nonlinear optics materials. The 3D molecular orbitals analysis shows that the electron can easily be transferred from furan to tetrahydrofuran. The global and local reactivity, along with parameters such as energy of solvation (ΔE_s), free energy of solvation (ΔG_s), partition coefficient ($\log P$) and solubility ($\log S$) of Rubescin D and E were evaluated in gas phase and in some solvents media using IEF-PCM model. We found that, these molecules are thermodynamically more stable in water than in other used solvents, can easily react in water, they are lipophilic, can be delivered orally and can cross brain barriers. C_2 and C_{62} , C_{57} and C_{32} are respectively the preferred sites for electrophilic and free radicals attack. For $C_{30}H_{18}$ and $C_{30}H_9K_9$ molecules, the structural, electronic, optoelectronic, linear and nonlinear optical properties were evaluated and compared from first-principles calculation. We found that the gap values of $C_{30}H_9K_9$ are smaller than those of $C_{30}H_{18}$, the difference being found from 2.71 and 3.84 eV. Because of electron correlation, E_g decreases from 0.14 to 0.57 eV for $C_{30}H_{18}$ and from 0.3 to 0.84 eV for $C_{30}H_9K_9$. The values of $\langle\alpha\rangle$, χ , η and β_{mol} of $C_{30}H_9K_9$ are larger than those of $C_{30}H_{18}$, these last being in excellent agreement with existing theoretical results. Results suggest that these molecules have potential applications as semi-conductor components, linear and nonlinear optical materials, photoactive materials in electronic, optoelectronic and photonic devices.

Keywords: Reactivity, solubility, Rubescin D and E, electronic structure, spectroscopic properties.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	i
REMERCIEMENTS	ii
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	vi
TABLE DES MATIÈRES	vii
LISTE DES FIGURES	xi
LISTE DES TABLEAUX	xv
LISTE DES ABRÉVIATIONS	xviii
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	5
1.1.Généralités sur le paludisme	6
1.1.1. Historique	6
1.1.2. Généralités sur les molécules antipaludiques	8
1.2.Généralités sur les molécules de Rubescin D et E	9
1.2.1. Historique	9
1.2.2. Molécules issues du <i>Trichilia rubescens</i>	10
1.2.3. Etudes des molécules de Rubescin D et E	12
1.2.3.1. Synthèse	12
1.2.3.2. Etude de la molécule de Rubescin D	13
1.2.3.3. Etude de la molécule de Rubescin E	14
1.3.Généralité sur les acènes	15
1.3.1. Description des acènes	16
1.3.1.1. Définition	16
1.3.1.2. Quelques types d'acènes	16
1.3.2. Propriétés et applications des acènes	20
1.3.2.1. Propriétés	20
1.3.2.2. Applications	21
1.4.Méthodes de caractérisation	22
1.4.1. Caractérisation par diffractométrie des rayons X	22
1.4.2. Caractérisation par spectrométrie infrarouge	23
1.4.2.1. Principe général	25

1.4.2.2. Modes normaux de vibration	26
1.4.3. Caractérisation par spectrométrie Raman	28
1.4.3.1. Principe général	28
1.4.3.2. Avantages et inconvénients de la spectrométrie Raman	31
1.4.4. La spectroscopie UV-visible	32
1.4.5. La spectroscopie RMN	33
1.5. Concepts chimiques de la réactivité et de la solubilité des molécules	34
1.5.1. Etude de la réactivité	34
1.5.1.1. La réactivité globale	35
1.5.1.2. La réactivité locale	37
1.5.2. Etude de la solubilité	38
1.6. Propriétés d'optiques non linéaire des matériaux moléculaires	39
CHAPITRE II : TECHNIQUES DE SIMULATIONS ET DE CALCULS DES	
STRUCTURES ÉLECTRONIQUES	42
2.1. Méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger	43
2.1.1. L'équation de Schrödinger	43
2.1.2. Problème à plusieurs corps du système moléculaire	44
2.1.3. Approximation de Born-Oppenheimer	45
2.1.4. Approximation de Hartree	46
2.1.5. Approximation de Hartree-Fock	47
2.1.6. Formulation de la méthode ou l'approximation de Hartree-Fock	49
2.1.7. Formulation de la corrélation électronique	51
2.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	52
2.2.1. Cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité	52
2.2.2. Densité électronique	53
2.2.3. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	53
2.2.3.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn	54
2.2.3.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn	55
2.2.4. Les équations de Kohn-Sham	55
2.2.5. La fonctionnelle d'échange et de corrélation	58
2.2.5.1. Approximation de la densité locale (LDA)	58
2.2.5.2. Approximation de gradient généralisé (GGA)	59
2.2.5.3. Les fonctionnelles hybrides	59
2.2.5.4. Les fonctions de base	61

2.2.6. Algorithme général de la DFT	64
2.3.Méthodes de distribution de charges	65
2.3.1. Méthode de Mulliken	65
2.3.2. Méthode CHELPG	66
2.3.3. Analyse NBO (Natural Bond Orbital)	66
2.4.Méthode de calcul de l'énergie d'excitation	67
2.4.1. TD-HF	68
2.4.2. TD-DFT	68
2.5.Méthodes de solvatation	68
2.5.1. Interaction solvant-soluté	69
2.5.2. Modélisation d'un solvant	69
2.5.3. Applications des méthodes PCMs dans Gaussian	69
2.5.3.1. Le modèle PCM et IEFPCM	70
2.5.3.2. Le modèle CPCM	70
2.5.3.3. Le modèle IPCM et SCIPCM	70
2.6.Présentation du code de simulation Gaussian 09W et GaussView 05	71
2.6.1. Gaussian	71
2.6.2. GaussView	73
2.7.Détails de calculs	74
CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSION	76
3.1. Etude ab-initio et DFT de la structure électronique des molécules de Rubescin D et E ...	77
3.1.1. Etude des propriétés structurales	77
3.1.1.1. Structures optimisées des molécules de Rubescin D et E	77
3.1.1.2. Paramètres géométriques de la molécule de Rubescin D	78
3.1.1.3. Paramètres géométriques de la molécule de Rubescin E	83
3.1.1.4. Constante de couplage	86
3.1.2. Propriétés électroniques	88
3.1.2.1. Description des charges atomiques	88
3.1.2.2. Orbitale moléculaire de frontière (FMO)	92
3.1.2.3. Densité totale d'état électronique	94
3.1.2.4. Potentiel électrostatique moléculaire	96
3.1.3. Propriétés d'optique non linéaire	97
3.1.4. Propriétés optoélectroniques	100
3.1.5. Etude spectroscopique de la molécule de Rubescin D et E	101

3.1.5.1. L'ultraviolet	101
3.1.5.2. La résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	102
3.1.5.3. Analyse de fréquence vibrationnelle	109
3.2. Etude de la réactivité et de la solubilité des molécules de Rubescin D et E	123
3.2.1. Descripteurs de la réactivité globale	123
3.2.1.1. Potentiel chimique (μ)	126
3.2.1.2. Dureté chimique (η)	126
3.2.1.3. Transfert de charge maximale (ΔN_{max})	127
3.2.1.4. Indice d'électrophilicité (ω)	128
3.2.2. Descripteurs de réactivité locale	129
3.2.3. Energie libre de solvation (ΔG_s) et énergie de solvation (ΔE_s)	131
3.2.4. Coefficient de partition ($\log P$) et solubilité ($\log S$) des molécules de Rubescin D et E	133
3.3. Etude des propriétés électronique, optoélectroniques, d'optiques linéaires et non linéaires des molécules d'heptacène ([7] acène) ($C_{30}H_{18}$) et d'heptacène dopée au potassium ($C_{30}H_9K_9$)	134
3.3.1. Structure moléculaire	134
3.3.2. Moment dipolaire, polarisabilité, hyper-polarisabilité et réfractivité molaire	135
3.3.3. Energies et analyse des orbitales moléculaires de frontières	136
3.3.4. Propriétés électroniques et d'optiques non linéaire des molécules	143
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	146
BIBLIOGRAPHIE	151
ANNEXE 1	170
ANNEXE 2	177
LISTE DES PUBLICATIONS ISSUES DE CETTE THÈSE	184

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Tige du <i>Trichilia rubescens</i>	10
Figure 1.2: Schéma de la molécule de limonine	11
Figure 1.3: Molécules de Rubescin D à gauche et Rubescin E à droite	12
Figure 1.4: Structure des acènes	16
Figure 1.5: Décarbonylation photochimique dans une matrice en PMMA à 395 nm	19
Figure 1.6: Spectres d'absorption enregistrés pendant et après l'irradiation du dihydroheptacène dans un film de PMMA	19
Figure 1.7: Evolution du gap (eV) avec le nombre de cycle benzénique	20
Figure 1.8: Condition de diffraction de Bragg	22
Figure 1.9: Les différents domaines spectraux du rayonnement électromagnétique	23
Figure 1.10: Diagramme énergétique d'une molécule avec les différentes transitions possibles dans le domaine de l'infrarouge IR	24
Figure 1.11: Schéma de l'interféromètre de Michelson	25
Figure 1.12: Modes de vibration d'un groupement plan XY_2	27
Figure 1.13: Représentation schématique de différents phénomènes produits dans l'interaction d'un faisceau lumineux avec un milieu dense	28
Figure 1.14: Les différentes transitions énergétiques Raman	30
Figure 2.1: Configurations dans les méthodes RHF, UHF, ROHF	48
Figure 2.2: Cycle d'auto-cohérence DFT	64
Figure 2.3: Méthode de solvatation : a) Modèle de Onsager ; b) - Modèle PCM ou IEFPCM ; c) - Modèle CPCM et d) - Modèle SCI-PCM	71
Figure 3.1: Représentation graphique de la forme optimisée de la molécule de Rubescin D	78

Figure 3.2: Représentation graphique de la forme optimisée de la molécule de Rubescin E	78
Figure 3.3: Représentation graphique des longueurs de liaison de la molécule de Rubescin D en phase gazeuse	80
Figure 3.4: Représentation graphique des liaisons C-C-C et C-C-O de la molécule de Rubescin D obtenues en utilisant la base 6-311++G(d,p)	82
Figure 3.5: Charges de Mulliken de la molécule de Rubescin D en phase gazeuse	89
Figure 3.6: Charge de Mulliken de la molécule de Rubescin E en phase gazeuse et dans le Chloroforme	90
Figure 3.7: Charges des potentielles électrostatiques de la molécule de Rubescin D en phase gazeuse	90
Figure 3.8: Charges des potentielles électrostatiques de la molécule de Rubescin E en phase gazeuse et dans le Chloroforme	91
Figure 3.9: Charges atomiques naturelles de la molécule de Rubescin D en phase gazeuse ...	91
Figure 3.10: Charges atomiques naturelles de la molécule de Rubescin E en phase gazeuse et dans le chloroforme	92
Figure 3.11: Représentation 3D des orbitales HOMO et LUMO de la molécule de Rubescin D obtenues en phase gazeuse en utilisant la base 6-311G(d,p)	93
Figure 3.12: Représentation 3D des orbitales HOMO et LUMO de la molécule de Rubescin E en phase gazeuse	93
Figure 3.13: Spectre de densité totale d'état de la molécule de Rubescin D obtenue en phase gazeuse en utilisant la base 6-311++G(d,p)	94
Figure 3.14: Courbe de densité totale d'état de la molécule de Rubescin E obtenue en phase gazeuse en utilisant la base 6-311++G(d,p)	95
Figure 3.15: Courbe de densité totale d'état de la molécule de Rubescin E obtenue dans une solution de chloroforme en utilisant la base 6-311++G(d,p)	96
Figure 3.16: Potentiel électrostatique moléculaire du Rubescin D	97

Figure 3.17: Spectre d'absorption de la molécule de Rubescin E obtenue en utilisant la B3PW91 et la B3LYP avec la base 6-311++G(d,p).	102
Figure 3.18: Comparaison du déplacement chimique expérimental et théorique du proton ^1H de la molécule de Rubescin D	105
Figure 3.19: Comparaison du déplacement chimique expérimental et théorique du proton ^1H de la molécule de Rubescin E	106
Figure 3.20: Comparaison du déplacement chimique expérimental et théorique du carbone ^{13}C de la molécule de Rubescin D	108
Figure 3.21: Comparaison du déplacement chimique expérimental et théorique du carbone ^{13}C de la molécule de Rubescin E	109
Figure 3.22: Intensité IR et activité Raman de la molécule de Rubescin D obtenue en phase gazeuse en utilisant la base 6-311++G(d,p)	115
Figure 3.23: Spectre IR (bleu) et Raman (rouge) de la molécule de Rubescin E en phase gazeuse (en haut) et dans le chloroforme (en bas) obtenue en utilisant la B3LYP/6-311G(d,p)	116
Figure 3.24: Potentiel chimique des molécules de Rubescin D et E obtenues en phase gazeuse et dans différents solvants obtenues en utilisant la base 6-311++G(d,p)	126
Figure 3.25: Dureté chimique des molécules de Rubescin D et E obtenues en phase gazeuse et dans différents solvants au niveau du RHF, du B3LYP et du B3PW91 en utilisant la base 6-311G (d, p)	127
Figure 3.26: ΔN_{max} des molécules de Rubescin D et E obtenues en phase gazeuse et dans différents solvants en utilisant la RHF, B3LYP et B3PW91 la base 6-311 ++ G (d, p)	128
Figure 3.27: Indice d'électrophilicité (ω) des molécules de Rubescin D et E obtenues en phase gazeuse et dans différents solvants aux niveaux RHF, B3LYP et B3PW91 en utilisant la bases 6-311++G (d,p)	129
Figure 3.28: Variation de Δf de la molécule de Rubescin D en phase gazeuse, dans le chloroforme, le n-octanol, l'éthanol, le DMSO et dans l'eau obtenue en utilisant la RHF, B3PW91 et B3LYP avec la bases 6-311++G(d,p)	130

Figure 3.29: Electrophilicité / nucléophilicité de la molécule de Rubescin E obtenue en utilisant la RHF, B3PW91 et B3LYP avec la base 6-311++G(d,p), en phase gazeuse et en milieu solvatée	131
Figure 3.30: Energie de solvation (ΔE_s) en (kcal/mol) pour les molécules de Rubescin D et E	132
Figure 3.31: Energie libre de solvation (ΔG_s) en (kcal/mol) pour les molécules de Rubescin D et E	133
Figure 3.32: Structure optimisée de la molécule d'heptacène	134
Figure 3.33: Structure optimisée de la molécule d'heptacène dopée au potassium	134
Figure 3.34: Diagramme de spin singulet des orbitales moléculaires HOMO et LUMO des molécules de $C_{30}H_{18}$ et $C_{30}H_9K_9$	141
Figure 3.35: Diagramme de spin = 3 des orbitales moléculaires HOMO et LUMO des molécules de $C_{30}H_{18}$ et $C_{30}H_9K_9$	141
Figure 3.36: Diagramme de spin = 5 des orbitales moléculaires HOMO et LUMO des molécules de $C_{30}H_{18}$ et $C_{30}H_9K_9$	142
Figure 3.37: Diagramme de spin = 7 des orbitales moléculaires HOMO et LUMO des molécules de $C_{30}H_{18}$ et $C_{30}H_9K_9$	142
Figure 3.38: Diagramme de spin = 9 des orbitales moléculaires HOMO et LUMO des molécules de $C_{30}H_{18}$ et $C_{30}H_9K_9$	142
Figure 3.39: Diagramme de spin = 11 des orbitales moléculaires HOMO et LUMO des molécules de $C_{30}H_{18}$ et $C_{30}H_9K_9$	143

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Familles de médicaments antipaludiques commercialisées	8
Tableau 1.2: Déplacement chimique (δ) en ppm de RMN (^1H) et de RMN (^{13}C) ainsi que les constantes de couplage proton - proton J (Hz) de la molécule de Rubescin D	13
Tableau 1.3: Déplacement chimique (δ) en ppm de RMN (^1H) et de RMN (^{13}C) ainsi que les constantes de couplage proton - proton J (Hz) de la molécule de Rubescin E	14
Tableau 1.4: Fréquences d'absorption IR des groupements fonctionnels fixés sur le squelette des limonoïdes	27
Tableau 3.1: Distances interatomiques de la molécule de Rubescin D obtenues en phase gazeuse en utilisant 6-311++G(d,p)	79
Tableau 3.2: Angles de valence de la molécule de Rubescin D obtenus en phase gazeuse en utilisant la base 6-311++G(d,p)	81
Tableau 3.3: Distances interatomique de la molécule de Rubescin E obtenues en phase gazeuse et dans le chloroforme	83
Tableau 3.4: Angles de valence de la molécule de Rubescin E en phase gazeuse et dans le chloroforme	85
Tableau 3.5: Constantes de couplage $^3\text{J}_{\text{H-H}}$ de la molécule de Rubescin D obtenues en phase gazeuse en utilisant la base 6-311++G(d,p)	87
Tableau 3.6: Constantes de couplage $^3\text{J}_{\text{H-H}}$ de la molécule de Rubescin E en phase gazeuse et dans le chloroforme obtenue en utilisant la 6-311++G(d,p)	88
Tableau 3.7: Valeurs de μ_{DM} , $\langle\alpha\rangle$, $\Delta\alpha$, β , β_{vec} et θ de la molécule de Rubescin D obtenues en phase gazeuse en utilisant la base 6-311++G(d,p)	98
Tableau 3.8: Valeurs de μ_{DM} , $\langle\alpha\rangle$, $\Delta\alpha$ et β de la molécule de Rubescin E obtenues en phase gazeuse et dans le chloroforme la base 6-311++G(d,p)	99
Tableau 3.9: Le champ moyen (E), la densité de polarisation (P), la susceptibilité électrique (χ_e), la constante diélectrique (ϵ), l'indice de réfraction (η_r), le déplacement électrique (D) et la réfractivité molaire (MR) de la Rubescin D obtenue en utilisant la base 6-311++G(d,p)	100

Tableau 3.10: Le champ moyen (E), la densité de polarisation (P), la susceptibilité électrique (χ_e), la constante diélectrique (ϵ), l'indice de réfraction (η_r), le déplacement électrique (D) et la réfractivité molaire (MR) de la Rubescin E obtenue en utilisant la base 6-311++G(d,p)	100
Tableau 3.11: Longueur d'onde d'absorption (λ), énergie d'excitation (E) et forces d'oscillateur de la molécule de Rubescin E	102
Tableau 3.12: Valeurs expérimentales et théoriques de la RMN ^1H de la molécule de Rubescin D obtenues en utilisant la base 6-311++G(d,p)	103
Tableau 3.13: Valeurs expérimentales et théoriques de la RMN ^1H de la molécule de Rubescin E obtenues en utilisant la base 6-311++G(d,p)	104
Tableau 3.14: Valeurs expérimentales et théoriques de la RMN du ^{13}C de la molécule de Rubescin D obtenues en utilisant la base 6-311++G(d,p)	107
Tableau 3.15: Valeurs expérimentales et théoriques de la RMN du ^{13}C de la molécule de Rubescin E obtenues en utilisant la base 6-311++G(d,p)	107
Tableau 3.16: Quelques fréquences vibrationnelles (cm^{-1}), IR (km.mol^{-1}) et l'activité Raman ($\text{\AA}^4.\text{amu}^{-1}$) de la molécule de Rubescin D obtenues en phase gazeuse en utilisant 6-311++G(d,p)	111
Tableau 3.17: Quelques fréquences vibrationnelles (cm^{-1}), IR (km.mol^{-1}) et l'activité Raman ($\text{\AA}^4.\text{amu}^{-1}$) de la molécule de Rubescin E obtenues en phase gazeuse et dans le chloroforme en utilisant la B3LYP avec la base 6-311++G(d,p)	117
Tableau 3.18: Paramètres de descripteurs de réactivités globale tels que IP, EA, μ , χ , η , ω , ν , S, ΔNmax , ΔEn , ΔEe de la molécule de Rubescin D et E en phase gazeuse et solvatée obtenues en utilisant la RHF, B3PW91 et B3LYP avec la base 6-311++G(d,p)	124
Tableau 3.19: Moment dipolaire (μ), polarisabilité moyenne ($\langle\alpha\rangle$), hyper-polarisabilité moléculaire de premier ordre (β_{mol}) et réfractivité molaire des molécules d'heptacène $\text{C}_{30}\text{H}_{18}$ et d'heptacène dopée $\text{C}_{30}\text{H}_9\text{K}_9$	136
Tableau 3.20: Energie électronique totale (E_o), Gap d'énergie HOMO-LUMO (E_g), potentiel d'ionisation (IP), affinité électronique (EA), QPEg et la fonction de travail (w) des molécules $\text{C}_{30}\text{H}_{18}$ et $\text{C}_{30}\text{H}_9\text{K}_9$ obtenue en utilisant la UHF, UB3LYP et la UwB97XD	138

Tableau 3.21: Différence d'énergie LUMO – HOMO du singulet au 11-tet des molécules C ₃₀ H ₁₈ et C ₃₀ H ₉ K ₉ obtenues en utilisant la UB3LYP	143
Tableau 3.22: Densité de polarisation (P), champ électrique moyen (E), la susceptibilité électrique (χ), l'indice de réfraction (η), la constante diélectrique (ϵ) et le déplacement électrique (D) des molécules C ₃₀ H ₁₈ et C ₃₀ H ₉ K ₉ obtenues en utilisant la UHF, UwB97XD et la UB3LYP	144

LISTE DES ABRÉVIATIONS

B3LYP	: Becke, 3-parameter, Lee-Yan-Parr
B3PW91	: Becke, 3-parameter, Perdew Wang 91
CDCI3	: Chloroform
CHELPG	: Charge from Electrostatic Potential using Grid-base methods
CI	: configuration Interaction
CPCM	: Conductor-Polarizable Continuum Model
CSGT	: Continuous Set of Gauge Transformation
DFT	: Density Functional Theory
DMSO	: Dimethylsulfoxyde
EA	: Electron Affinity
Eg	: Energy Gap
Erf	: Error Function
FF	: Fukui Function
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GGA	: Generalized Gradient Approximation
GIAO	: Gauge Including Atomic Orbital
GTO	: Gaussian Type Orbital
HAP	: Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
HOMO	: Highest Occupied Molecular Orbital
HSAB	: Hard and Soft Acides and Bases
IEF-PCM	: Integral Equation Formalism Polarizable Continuum Model
IP	: Ionization Potential
IPCM	: Iso-density Polarizable Continuum Model
IR	: Infrarouge
LDA	: Local Density Approximation
LR	: Long-Range
LSDA	: Local Spin Density Approximation
LUMO	: Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MCSCF	: Multi-Configuration Self Consistent Field
MESP	: Molecular Electrostatic Potential
MPn	: Mollet Plesset d'ordre n
MRCI	: Multireference configuration Interaction

Liste des abréviations

NAO	: Natural Atomic Orbital
NBO	: Natural Bond Orbital
OA	: Orbital Atomique
OFET	: Organic Field Effect Transistor
OLED	: Organic Light Emitting Diode
OMS	: Organisation Mondiale de la Santé
OPV	: Organic Photovoltaic
PBC	: Periodic Boundary Condition
PCM	: Polarizable Continuum Model
PDB	: Protein Data Bank
PF	: Point de Fusion
PMMA	: Poly méthacrylate de méthyle
QPEg	: Quasi-Particle corrected energy gap
RHF	: Restricted Hartree-Fock
RMN	: Résonance Magnétique Nucléaire
ROHF	: Restricted Open Hartree-Fock
SCIPCM	: Self -Consistent Iso-density Polarizable Continuum Model
SCRf	: Self Consistent Reaction Field
SR	: Short-Range
STO	: Slater Type Orbital
TD-DFT	: Time Dependent Density Functional Theory
TD-HF	: Time Dependent Hartree-Fock
TMS	: Tétraméthylsilane
UCLA	: Université de Californie à Los Angeles
UHF	: Unrestricted Hartree-Fock
UV-vis	: Ultraviolet visible
ZPE	: Zero Point Energy

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les molécules organiques pi-conjuguées tels que les acènes, sont de nos jours largement utilisées dans la conception et la fabrication des matériaux essentiels pour des applications pratiques en électronique moléculaire et en photonique, en raison de leurs propriétés électroniques et optiques attrayantes. La combinaison des propriétés semi-conductrices et l'efficacité de la luminescence ont fait de ces molécules pi-conjuguées, des candidats prometteurs pour le développement des diodes électroluminescentes (DEL) [1,2], des transistors organiques à effet de champ à couches minces [3] et des cellules photovoltaïques [4]. Les non linéarités optiques élevées des systèmes organiques pi-conjugués ont ouvert la voie au domaine de l'optique non linéaire avec une large application dans les techniques de l'information et de la télécommunication [5,6]. Les avantages des molécules pi-conjuguées résident dans leur flexibilité et leur diversité synthétique, ainsi que dans leur capacité de traitement, leur permettant d'ajuster les propriétés des matériaux nécessaires à une tâche spécifique. Un autre atout est leur stabilité thermique et chimique. Les améliorations apportées aux technologies de traitement de ces molécules organiques, leur permettent de devenir des matières plastiques et peuvent finalement fournir des composés légers et flexibles dotés d'excellentes propriétés mécaniques [7]. De plus, ces molécules sont relativement peu coûteuses, ce qui est un critère important pour favoriser leur utilisation dans divers domaines. Ainsi, de par les nombreuses applications pratiques réalisables avec les systèmes polymères, de nombreux chercheurs ont concentré leurs efforts de recherche sur l'optimisation des propriétés électroniques et des hyperpolarisations moléculaires des chromophores et des oligo-acènes organiques, ainsi que sur la compréhension des facteurs qui affectent la conductivité et les non linéarités optiques [8-10]. Dans de tels systèmes, les liaisons pi-conjuguées constituent la voie de distribution des charges électroniques, en créant un écart énergétique très étroit entre la bande de valence et la bande de conduction. L'architecture et la longueur des composés jouent un rôle important, voire décisif dans la détermination des propriétés électroniques de ces systèmes pi-conjugués.

La principale caractéristique structurale de presque tous les matériaux électro-optiquement actifs est qu'ils ont des systèmes pi-conjugués comme blocs de construction intégrés dans leurs structures. Bien que l'absorption des charges peut conduire à la conductivité électrique, au stockage des charges ou à l'électroluminescence (après recombinaison ionique) [11], l'interaction avec des ondes électromagnétiques donne naissance à la photoconductivité, aux effets photovoltaïques, à la protection électromagnétique et des effets non linéaires. Par conséquent, pour comprendre et optimiser le comportement d'optique non linéaire des

chromophores (entre autres les acènes), une étude approfondie de leurs caractéristiques moléculaires et électroniques revêt une importance capitale.

Dans les années 1990, *Marder et ses collaborateurs* [12,13] ont proposé une méthode permettant d'optimiser les propriétés électroniques et optiques des molécules de chromophores, ceci en altérant la nature des liaisons π -conjuguées. Pour les acènes, la méthode couramment utilisée consiste à augmenter le nombre de cycle benzénique et le dopage. L'heptacène, qui est un acène à sept cycles benzénique, a été utilisé dans cette étude car, les acènes sont des molécules organiques très appréciées en électronique moléculaire à l'échelle nanométrique. Avec l'augmentation de la longueur des monomères, les acènes présentent une évolution rapide de la structure électronique et des propriétés moléculaires, ce qui attire énormément la communauté scientifique [14-18]. Outre les acènes qui ont des applications en électronique, en optoélectronique et en optique non linéaire, les molécules issues des plantes et possédant de nombreuses liaisons π -conjuguées, peuvent également avoir des applications dans ces domaines.

Par ailleurs, l'Homme utilise très souvent les plantes pour se soigner car, elles contiennent de nombreuses molécules utilisées comme principe actif dans la fabrication des médicaments. Les premières utilisations se faisaient à travers la décoction des écorces provenant de la tige, des racines ou des feuilles de ces plantes, connue pour avoir des propriétés bénéfiques vis-à-vis de ces maux. Cette méthode de traitement reste très utilisée dans les pays en voie de développement. Avec le développement de la pharmacologie, plusieurs études ont permis d'identifier la ou les molécules actives présentes dans ces plantes, ceci dans le but de rendre le traitement plus efficace, en réduisant les effets secondaires. Ces molécules sont de plus en plus utilisées comme principe actif pour la fabrication des médicaments dans les pays industrialisés. Cela reste encore au stade primitif dans les pays en voie de développement car, ils sont le plus souvent uniquement décrits par leurs activités biologiques, sans connaissance aucune de leurs propriétés physiques, chimiques, thermodynamiques et même vibrationnelles.

Aux vues des sollicitations de plus en plus croissantes de ces molécules, de nombreux scientifiques, dans leurs travaux de recherche, utilisent les concepts de la physique et de la chimie pour développer des modèles mathématiques qui sont résolus à l'aide de programmes informatiques, permettant ainsi d'élucider ou de prédire les propriétés de ces molécules. Notre thèse s'inscrit dans le cadre de cette dynamique moderne. Elle fait suite aux travaux de Pr *Geh Wilson Ejuh* [19] qui portaient sur l'étude ab initio et DFT des propriétés physico-chimiques des molécules thérapeutiques de pyriméthamine et de sulfadoxine, et de Dr *Nouemo Samuel*

[20], qui portaient d'une part sur l'optimisation par dynamique moléculaire des propriétés structurales des clusters de carbone et de fer, et d'autre part, sur l'étude ab initio et DFT des propriétés électroniques et optoélectroniques des molécules de substances pharmaceutiques. Dans leurs travaux, ils ont, en utilisant les méthodes de simulations numériques ab initio Hartree-Fock et DFT, montré que celles-ci pouvaient permettre de déterminer avec satisfaction, les propriétés des molécules thérapeutiques. Au vu des précisions que ces méthodes offrent et des sollicitations de plus en plus élevées de ces dernières par la communauté scientifique, nous les avons également utilisées, afin de prédire les propriétés de nouvelles molécules thérapeutiques ; notamment, le Rubescin D ($C_{26}H_{30}O_5$) et E ($C_{31}H_{36}O_7$), qui ont été isolés au Département de Chimie Organique de la Faculté des sciences de l'Université de Yaoundé 1 par *Tontsa et al* [21]. Ces derniers ont uniquement déterminé la structure moléculaire et l'activité biologique de ces molécules. Notre travail consiste donc à élucider les propriétés physicochimiques et vibrationnelles de ces molécules, afin de favoriser leur utilisation comme principe actif pour la conception des médicaments. Ces deux molécules, provenant respectivement des racines et de l'écorce de la tige du *Trichilia Rubescens* de la famille des *Meliaceae* récoltées au Cameroun, ont montré des activités anti-plasmodiales évaluées par rapport au stade érythrocytaire de la souche 3D7 du *plasmodium falciparum* [21]. Nous avons également appliqué ces méthodes de simulation sur les molécules d'heptacène ($C_{30}H_{18}$) et d'heptacène dopée au potassium ($C_{30}H_9K_9$), afin de faire ressortir l'influence du dopage sur les propriétés électroniques, optoélectroniques et d'optique non linéaire.

Outre l'introduction et la conclusion générale, notre manuscrit se subdivise en trois chapitres :

- Le chapitre 1, porte sur la revue bibliographique. Ici, nous rappelons les travaux antérieurs sur les molécules de Rubescin D et E et faisons une étude bibliographique sur les acènes. Par la suite, nous présentons quelques méthodes de caractérisation des matériaux moléculaires. Enfin, nous décrivons certains paramètres clés utilisés en optique non linéaire et en pharmacologie, pour la description des relations quantitatives structure activités / propriétés.
- Le chapitre 2 est consacré à la présentation des techniques de simulations et de calculs des structures électroniques utilisées pour l'obtention de nos différents résultats. Ici, nous présentons également le code de simulation numérique Gaussian 09W, ainsi que le logiciel de modélisation et de visualisation GaussView 05.
- Le chapitre 3 présente les résultats de simulations numériques obtenus en utilisant les méthodes ab initio et DFT avec leurs différentes interprétations.

CHAPITRE I :
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Les matériaux moléculaires ont fait l'objet de nombreuses convoitises depuis la découverte de l'aspirine en 1899 par les chercheurs *Félix Hoffman* et *Heinrich Dreser* [22], ceci après que Hippocrate, reconnu dans l'histoire comme le père de la médecine moderne, a au V^{ème} siècle avant Jésus-Christ, montré que le saule (silicacea) avait des propriétés anti-inflammatoires et analgésiques. Ces matériaux moléculaires sont d'origine diverses et peuvent provenir : des plantes dites médicinales, des gisements pétroliers ou même des aliments calcinés. Ils sont de nos jours très sollicités dans de nombreux domaines parmi lesquels : la médecine, l'électronique, l'optoélectronique, la biologie et le photovoltaïque. Ces différentes sollicitations sont principalement dues au fait que ces molécules sont disponibles, faciles à synthétiser, flexibles, durables et ont des propriétés physico-chimiques très intéressantes.

Dans ce chapitre, nous nous proposons dans un premier temps, de faire un bref rappel sur le paludisme (ses causes et ses effets dans la société) car, deux de nos molécules ont des activités antipaludiques. Faire quelques rappels sur les molécules antipaludiques les plus couramment utilisées et de rappeler les travaux antérieurs sur les molécules de Rubescin D et E d'une part, et, sur les acènes d'autre part. Par la suite, nous allons présenter les méthodes de caractérisations les plus utilisées, parler des concepts chimiques de la réactivité et de la solubilité des matériaux moléculaires. Pour terminer, nous allons décrire certains paramètres clés utilisés en optique non linéaire et en pharmacologie pour la description des relations quantitatives structures activités et structures propriétés.

1.1.Généralités sur le paludisme

1.1.1. Historique

Le paludisme ou malaria, aussi appelé fièvre de marais, est une parasitose due à des hématozoaires du genre plasmodium, transmise par des moustiques du genre anophèles. Elle est l'une des plus vieilles maladies de l'homme. Les premières traces du paludisme ont été révélées sur des momies égyptiennes datant de plus de 5200 ans [23]. Cette maladie étant déjà à l'époque un mal familier, a sa place dans la mythologie chinoise où elle est représentée sous la forme de trois démons armés respectivement de marteau, brasero et marmite d'eau froide, illustrant respectivement les céphalées, fièvres et frissons [24].

Bien que les hommes souffrent du paludisme depuis si longtemps, il faudra attendre l'année 1630 pour voir apparaître le premier traitement à base d'écorce de quinquina découvert par *Don Francisco Lopez*. Deux siècles seront encore nécessaires pour que les pharmaciens *J. Pelletier* et *J.B. Caventou* [25] parviennent à isoler l'agent actif : la quinine. A partir de cette époque, les recherches s'accélérent et l'agent pathogène est découvert par *A. Laveran* en 1880

[26]. La même année, *E. Marchiafava* et *A. Celli*, à la demande d'*Alphonse Laveran*, étudient au microscope le cycle de reproduction des protozoaires dans le sang humain, et observent qu'ils se divisent à peu près simultanément à des intervalles réguliers et que la division coïncide avec les attaques de fièvre. En 1885, ils appellent ce protozoaire *plasmodium* [26]. En 1897, le médecin anglais *Ronald Ross* (prix Nobel en 1902) prouva que les moustiques anophèles sont les vecteurs de la malaria (jusqu'à cette date, le « mauvais air » émanant des marécages était tenu responsable de la propagation de la maladie).

Le paludisme est considéré comme l'une des maladies les plus mortelles de l'histoire de l'humanité. En 2005, *Riscoe et collaborateurs* déclarent que la moitié de la totalité des humains ayant existé sont morts du paludisme [27]. Les statistiques de l'organisation mondiale de la santé (OMS) sur le paludisme montrent que, près de la moitié de la population mondiale est exposée au risque infectieux. Selon les dernières estimations de l'OMS sur le paludisme parues en Novembre 2018, environ 219 millions de cas ont été recensés en 2017 [28], contre 217 millions en 2016 [29] et 212 millions en 2015 [30]. Le paludisme reste responsable de plus de 435 000 décès chaque année, majoritairement en Afrique. Les enfants de moins de 5 ans sont particulièrement vulnérables. En 2017, ils ont représentés 61% (soit 266 000) des décès associés au paludisme dans le monde [28].

De nos jours, il existe de très nombreuses espèces de *plasmodium*, mais seulement cinq sont retrouvées en pathologie humaine [31,32]. Il s'agit du: *plasmodium falciparum* (plus présent en Afrique Sub-saharienne, en Asie, en Amérique centrale et du Sud), *plasmodium vivax* (très largement répandu en Amérique centrale et du Sud, en Asie du Sud-Est et est beaucoup plus rarement observé en Afrique), *plasmodium ovale* (il sévit principalement en Afrique et en Asie) [33,34], *plasmodium malariae* (qui sévit en Amérique du Sud, en Asie du Sud-Est et en Afrique mais de manière beaucoup plus sporadique) [35] et plus récemment du *plasmodium knowlesi* [36] (présent essentiellement en Asie du Sud-Est). Ces espèces de *plasmodium* diffèrent par des critères biologiques et cliniques, par leur répartition géographique et par leur capacité à développer des résistances aux antipaludiques. Parmi tous ces protozoaires, le *plasmodium falciparum* est l'espèce la plus dangereuse. Il est responsable d'environ 90% des décès dans le monde [37]. Les autres provoquent des formes de paludisme « bénignes » qui ne sont généralement pas mortelles.

Le cycle parasitaire du paludisme comprend trois étapes : le cycle de sporogonie (stade moustique), le cycle de schizogonie exo-érythrocytaire (stade hépatique) et enfin le cycle érythrocytaire (stade sanguin). Lorsqu'ils pénètrent dans l'hôte humain, les sporozoïtes

s'installent dans le foie. Ces sporozoïtes intègrent les hépatocytes et se transforment en schizontes pré-érythrocytaires (formes multinucléées) qui après 7 à 15 jours de maturation éclatent et libèrent des milliers de mérozoïtes dans le sang. Une fois les mérozoïtes libérés, ils pénètrent dans les globules rouges et se transforment en trophozoïtes, puis en schizontes qui font éclater le globule rouge, libérant ainsi de nouveaux mérozoïtes. Ceux-ci pénètrent de nouveaux dans les globules rouges et entament un nouveau cycle de réplication. Cette partie du cycle correspond à la phase clinique. Après quelques cycles érythrocytaires, certains trophozoïtes subissent une maturation sans division nucléaire accompagnée d'une différenciation sexuée : ils se transforment en gamétocytes qui restent dans la circulation sanguine pendant 10 à 15 jours [38].

1.1.2. Généralités sur les molécules antipaludiques

L'augmentation de la prévalence de la maladie, du fait d'une résistance accrue aux médicaments et du moustique aux insecticides, rend le traitement du paludisme très complexe et souligne la nécessité de découverte rapide et de mise sur le marché de médicaments novateurs et peu coûteux.

Tableau 1.1 : Familles de médicaments antipaludiques commercialisées [39-50].

Famille antipaludiques	Molécules actives	Solubilité ($\log S$) ^a	Coefficient de partage ($\log P$)	Nom commercial
4-aminoquinolines	Chloroquine	-4,33	3,73 ^b	Nivaquine, Aralen Résochin
	Amodiaquine	-4,6	3,99 ^c	Flavoquine, Camoquin
Aryl-amino-alcools	Quinine	-2,76	3,4 ^d	Quinimax, generic
	Méfloquine	-4	3,9 ^e	Lariam
	Halofantrine	-6,7	6,5 ^f	Halfan
Antifoliques	Pyriméthamine	-3,1	2,69 ^g	Daraprim, Malocide
	Proguanil	-3,3	2,53 ^h	Paludrine
Antifoliques	Sulfadoxine	-3	0,7 ⁱ	Fanasil
Dérivés d'artémisinine	Artémisinine	-2,4	3,316 ^j	Generic
	Artéméter	-	3,53 ^k	Arinate, Arsumax, Plasmotrim
	Artésunate	-2,8 ^l	3,1 ^l	Artésiane

^a [39] ; ^b [40] ; ^c [41] ; ^d [42] ; ^e [43] ; ^f [44] ; ^g [45] ; ^h [46] ; ⁱ [47] ; ^j [48] ; ^k [49] ; ^l [50] ;

Depuis la seconde moitié du 20^{ème} siècle, il est possible de recenser environ un nouveau médicament antipaludique par décennie. Les grandes familles de médicaments antipaludiques

actuellement disponibles tels que proposé par *Winstanley* [51] et *Shanks* [52] dans leurs articles en 2006 sont consignées dans le *tableau 1.1*:

Comme nous pouvons le constater, l'éventail des molécules pouvant être utilisées pour soigner le paludisme n'est pas négligeable [51]. Cependant, le nombre de séries chimiques est limité au regard du nombre de parasites. De plus, l'apparition régulière de résistances de parasites aux traitements actuellement préconisés, nécessite une recherche continue de médicaments innovants [52].

Contrastant avec l'identification plus ou moins rapide de cibles biologiques candidates, l'introduction de nouveaux traitements de chimiothérapies est beaucoup plus longue et coûteuse. Il existe donc d'une part une recherche importante visant à optimiser l'usage des molécules existantes (entre autres par des multi-thérapies) et d'autre part, une recherche visant à introduire des composés totalement nouveaux, visant en particulier des cibles nouvelles.

1.2. Généralités sur les molécules de Rubescin D et E

1.2.1. Historique

Au cours des dernières années, les espèces des plantes du genre *Trichilia* ont suscité un intérêt considérable en raison de leur large éventail d'activités biologiques. Ces plantes sont des sources bien connues de limonoïdes, qui sont des métabolites secondaires aux activités biologiques diverses et variées telles que antivirales, cytotoxiques, antibactériennes, antifongiques, anti-oxydantes, anticancéreuses, antipaludiques etc.... Appartenant à la famille des Meliaceae, le genre *Trichilia* possède le plus grand nombre d'espèces et aussi, les plus grandes caractéristiques anatomiques de cette famille. Selon *Loupe* [53] en 2008, le genre *Trichilia* compte environ 90 espèces dont 13 sont recensées au Cameroun et la plupart en Amérique tropicale [53]. En Afrique, on le retrouve dans les forêts Soudano-Guinéennes et Guinéo-Congolaises, dans les forêts semi-décidues de l'Ouest Africain et en Afrique équatoriale [54]. Parmi les espèces qui poussent au Cameroun, on retrouve le *Trichilia Rubescens*, dont les feuilles, les racines et l'écorce de la tige sont utilisées en médecine traditionnelle pour induire le travail chez les femmes enceintes et pour le traitement de divers maux tels que : la jaunisse et les maladies infectieuses [55]. En 2004, *Krief et ses collaborateurs* [56], en travaillant sur les feuilles de *Trichilia Rubescens*, ont montré que l'extrait brut méthanolique présentait une activité antimalariale *in vitro* significative.

Le *Trichilia rubescens* (voir figure 1.1) est un arbre à feuilles persistantes pouvant atteindre 12 à 15 m de hauteur [55]. Il est largement répandu et pousse naturellement dans toute l'Afrique subsaharienne. Au Cameroun, la décoction de l'écorce de cette plante est utilisée pour traiter les maladies telles que la diarrhée, la bronchite et l'impuissance sexuelle. Les jeunes feuilles sont utilisées comme fébrifuge (qui pourrait être associé à son utilisation comme antipaludique), ainsi que pour le traitement des maladies sexuellement transmissibles comme la gonorrhée et la syphilis [57].



Figure 1.1 : Tige du *Trichilia rubescens* [55].

1.2.2. Molécules issues du *Trichilia rubescens*

Les molécules issues du *Trichilia Rubescens* sont principalement des limonoïdes. Ceux-ci sont une classe de tétranortriterpènes en C₂₆ fortement oxygénés, qui possèdent un cycle furanyle β -substitué en C-17 α . Le limonoïde prototypique est caractérisé par un squelette constitué du 4, 4, 8-triméthyl-17-furanylstéroïde [58].

Bien que des centaines de limonoïdes aient été isolés à partir de diverses plantes, leur distribution dans le règne végétal est confinée aux seules familles végétales appartenant à l'ordre des Rutales et plus abondamment, chez les *Meliaceae* et les *Rutaceae*, et moins fréquemment chez *Cneoraceae* et *Harisonia* [59,60].

Le terme limonoïde dérive de la limonine, tout premier tétranortriterpénoïde dont le nom provient de l'amertume du citron ou d'autres agrumes [59]. Les composés appartenant à ce groupe ont fait l'objet de nombreuses convoitises depuis la caractérisation de leur membre phare : la limonine (voir *figure 1.2*), en 1960 [61].

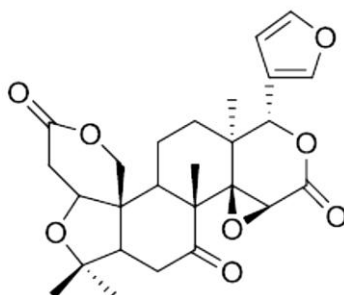


Figure 1.2: Schéma de la molécule de limonine [58]

Les limonoïdes présentent une large gamme d'activités biologiques telles que les activités antibactériennes, antifongiques, antipaludiques, anticancéreuses, antivirales et un certain nombre d'autres activités pharmacologiques chez l'homme [62]. L'intérêt de la recherche sur les limonoïdes est devenu plus important qu'avant, également parce que certains d'entre eux sont responsables de la production d'amertume dans les agrumes, ce qui a un impact négatif sur l'industrie mondiale des agrumes et des jus de fruits [58].

L'homme a toujours utilisé les plantes pour se soigner. Les premières utilisations se faisaient à travers des décoctions d'herbes ou de fragments de végétaux connus pour avoir des propriétés bénéfiques vis-à-vis de certains maux. Avec le développement de la pharmacie, les chercheurs ont isolé les principes actifs de ces plantes afin d'identifier la ou les molécules actives que ces plantes contiennent, ceci dans le but de rendre plus efficace le traitement de ces maladies en réduisant les effets secondaires. C'est dans cette optique que, *A. T. Tontsa et ses collaborateurs* [21,55,57,63] ont travaillé et ont pu à ce jour, isoler plusieurs molécules ayant des applications diverses et provenant du *Trichilia rubescens*. Cette plante a été identifiée à Mendong « Mont Eloundem » dans la ville de Yaoundé par *NANA Victor* en 2011 et un spécimen de référence documentant la collection a été déposé à l'Herbier National du Cameroun sous le N ° 38705 / SRF Cam. Plusieurs molécules ont de nos jours été isolées de cette plante [21,55,57,63]. Celles-ci peuvent être classées en trois catégories selon qu'elles proviennent des racines, de la tige ou des feuilles.

➤ Molécules issues des racines

Comme molécules de Rubescin provenant des racines, on peut citer : les molécules de Rubescin A ($C_{26}H_{28}O_4$), B ($C_{26}H_{30}O_4$), C ($C_{28}H_{32}O_6$) et E ($C_{31}H_{34}O_7$).

➤ Molécules issues de la tige

Au niveau de la tige, nous retrouvons les molécules de Rubescin D ($C_{26}H_{30}O_5$), I ($C_{26}H_{30}O_4$) et J ($C_{28}H_{30}O_6$).

➤ Molécules issues feuilles

Au niveau des feuilles, nous avons : les molécules de Rubescin F ($C_{26}H_{30}O_6$), G ($C_{26}H_{30}O_8$) et H ($C_{26}H_{28}O_5$).

1.2.3. Etudes des molécules de Rubescin D et E

1.2.3.1. Synthèse

En raison de leurs activités biologiques importantes et de leur grande complexité structurale, les limonoïdes Rubescin D et E ainsi que plusieurs autres molécules de la même famille ont été isolées des racines, de la tige ou des feuilles du *Trichilia rubescens*. Pour l'extraction de ces molécules, A. T. Tontsa et ses collaborateurs partent des spécimens séchés à l'air et broyées à la température ambiante avec un mélange de CH_2Cl_2 - CH_3OH . Par la suite, la filtration et la concentration sous vide de chaque solution résultante conduit à des extraits verdâtres foncés. Enfin, le fractionnement chromatographique sur gel de silice de l'extrait de CH_2Cl_2 - CH_3OH permet donc d'obtenir diverses molécules aux applications diverses. Parmi ces molécules, les Rubescin D et E (voir figure 1.3) ont été évaluées contre le stade érythrocytaire de la souche 3D7 du *plasmodium falciparum*, d'où l'intérêt que nous accordons à ces deux molécules de la famille des Rubescin.

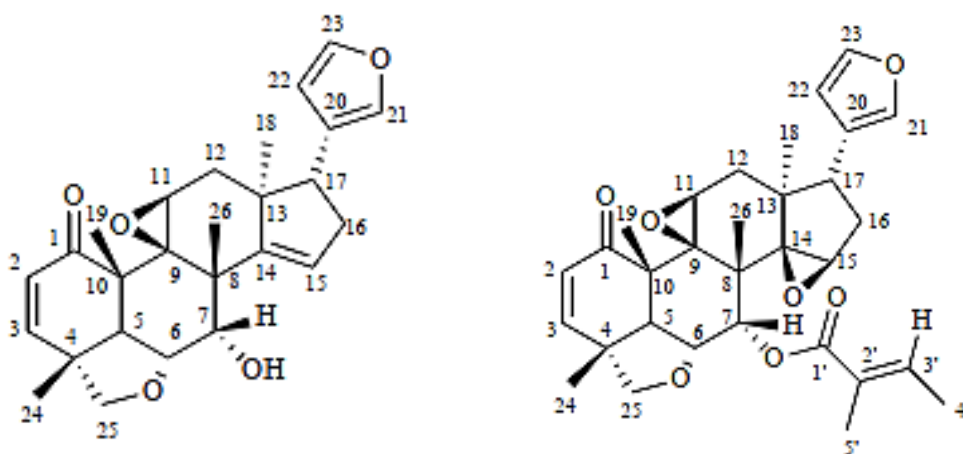


Figure 1.3: Molécules de Rubescin D à gauche et Rubescin E à droite [21].

1.2.3.2. Etude de la molécule de Rubescin D

Tableau 1.2: Déplacement chimique (δ) en ppm de RMN (^1H) et de RMN (^{13}C) ainsi que les constantes de couplage proton - proton J (Hz) de la molécule de Rubescin D [21].

Numéro de l'atome	δ_H (ppm)	J (Hz)	Numéro de l'atome	δ_C (ppm)
H ₂	5,89	10,0	C ₁	200,2
H ₃	7,02	10,0	C ₂	131,1
H ₅	3,04	12,0	C ₃	151,6
H ₆	4,44	3,6 et 12,0	C ₄	42,3
H ₇	4,02	3,6	C ₅	47,5
H ₁₁	3,69	4,0	C ₆	73,7
H _{12a}	1,99	4,0 et 15,0	C ₇	77,3
H _{12b}	1,89	15,0	C ₈	46,6
H ₁₅	5,70	2,7 et 2,7	C ₉	64,5
H _{16a}	2,44	-	C ₁₀	47,4
H _{16b}	2,44	-	C ₁₁	59,3
H ₁₇	2,89	9,8 et 8,7	C ₁₂	38,5
H ₁₈	0,86	-	C ₁₃	44,4
H ₁₉	1,40	-	C ₁₄	154,1
H ₂₁	7,24	-	C ₁₅	125,6
H ₂₂	6,29	1,8 et 1,8	C ₁₆	34,7
H ₂₃	7,36	1,8 et 1,8	C ₁₇	50,6
H _{28a}	3,84	7,0	C ₁₈	22,8
H _{28b}	3,73	7,0	C ₁₉	18,2
H ₂₉	1,35	-	C ₂₀	124,5
H ₃₀	1,44	-	C ₂₁	139,7
7-OH	2,29	-	C ₂₂	111,1
			C ₂₃	142,6
			C ₂₈	79,6
			C ₂₉	21,3
			C ₃₀	24,9

Appartenant à la famille des limonoïdes, la molécule de Rubescin D a été isolée de la tige du *Trichilia rubescens*. Sa formule moléculaire est $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_5$, sa masse molaire moléculaire de 422,2093 g/mol et sa température de fusion est comprise entre 260 et 262°C. L'analyse infrarouge de cette molécule montre la présence d'un groupe hydroxyle (-OH) libre avec une fréquence de vibration de 3495 cm^{-1} et la présence d'une liaison $\text{C}=\text{O}$ possédant une fréquence de vibration de 1660 cm^{-1} . Les paramètres de la RMN de ^1H et de ^{13}C , ainsi que les constantes de couplage de cette molécule déterminée expérimentalement en 2016 par A.T. Tontsa et ses

collaborateurs, leur ayant permis de déterminer la structure de la molécule, sont consignés dans le *tableau 1.2*. L'activité antipaludique du composé a été exprimée en valeur de CI_{50} (concentration inhibitrice médiane), définie comme la concentration des composés provoquant une inhibition de 50% de la croissance du parasite par rapport à un contrôle non traité. La valeur de CI_{50} obtenue pour la molécule de Rubescin D est de $41.92 \mu\text{M}$. Prouvant que la molécule a une activité inhibitrice modérée [64].

1.2.3.3. Etude de la molécule de Rubescin E

La molécule de Rubescin E a été isolée des racines du *Trichilia Rubescens*. Sa formule brute est $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{O}_7$, sa masse molaire moléculaire est de $520,2456 \text{ g/mol}$ et sa température de fusion est comprise entre 258 et 260°C . L'analyse du spectre infrarouge de cette molécule a permis de déceler deux groupements $\text{C}=\text{O}$, l'une vibrant à la fréquence de 1664 cm^{-1} et l'autre à la fréquence de 1720 cm^{-1} . Les paramètres de la RMN de ^1H et de ^{13}C , ainsi que les constantes de couplage de cette molécule de Rubescin E ont été déterminés expérimentalement et les résultats sont consignés dans le *tableau 1.3*. Ces paramètres ont joué un rôle majeur dans la détermination de la structure de cette molécule. L'activité antipaludique de cette molécule a été évaluée en mesurant sa concentration inhibitrice médiane qui vaut $1,13 \mu\text{M}$.

Tableau 1.3: Déplacement chimique (δ) en ppm de RMN (^1H) et de RMN (^{13}C) ainsi que les constantes de couplage proton - proton J (Hz) de la molécule de Rubescin E [21].

Numéro de l'atome	δ_H (ppm)	J (Hz)	Numéro de l'atome	δ_C (ppm)
H ₂	5,95	10,0	C ₁	200,2
H ₃	7,07	10,0	C ₂	131,3
H ₅	2,90	12,0	C ₃	151,6
H ₆	4,44	4,0 et 12,0	C ₄	41,3
H ₇	5,50	4,0	C ₅	50,6
H ₁₁	3,97	1,3 et 6,5	C ₆	71,4
H _{12a}	1,90	1,3 et 6,5	C ₇	74,7
H _{12b}	1,90	1,3 et 6,5	C ₈	44,9
H ₁₅	3,45	11,0	C ₉	64,6
H _{16a}	2,11	4,2 et 11,0	C ₁₀	47,5
H _{16b}	1,51	4,2 et 11,0	C ₁₁	60,3
H ₁₇	2,52	4,2 et 11,0	C ₁₂	35,4
H ₁₈	0,65	-	C ₁₃	41,3
H ₁₉	1,43	-	C ₁₄	68,3
H ₂₁	7,29	-	C ₁₅	55,2
H ₂₂	6,23	1,5	C ₁₆	31,1

H ₂₃	7,34	1,5	C ₁₇	38,8
H _{28a}	3,77	7,5	C ₁₈	21,5
H _{28b}	3,55	7,5	C ₁₉	17,5
H ₂₉	1,34	-	C ₂₀	123,1
H ₃₀	1,22	-	C ₂₁	139,2
H _{3'}	6,73	7,0	C ₂₂	110,8
H _{4'}	1,82	7,0	C ₂₃	142,9
H _{5'}	-	-	C ₂₈	79,5
			C ₂₉	21,1
			C ₃₀	22,7
			C _{1'}	167,4
			C _{2'}	128,8
			C _{3'}	138,3
			C _{4'}	14,6
			C _{5'}	12,6

La numérotation des atomes adoptée dans les *tableaux 1.2 et 1.3* est celle de la *figure 1.3*. Les travaux menés à ce jour sur ces molécules notamment Rubescin D et E sont purement expérimentaux et se limitent à l'extraction, à la détermination de la structure moléculaire et de leurs activités biologiques.

1.3. Généralités sur les acènes

Les acènes ont fait l'objet de nombreuses études approfondies, en raison de leurs propriétés électroniques uniques associées à la présence sur ceux-ci, de plusieurs liaisons π . Des rapports récents sur les propriétés impressionnantes des semi-conducteurs de grands homologues ont relancé la recherche dans ce domaine, donnant lieu à de nouvelles méthodes de synthèse, de fonctionnalisation et de purification, ainsi qu'à la fabrication des composants électroniques organiques. Des études effectuées sur des monocristaux d'acène de haute pureté ont révélé leurs propriétés électroniques intrinsèques et constituent des points de repère utiles pour la recherche sur les dispositifs à couches minces. De nouvelles approches pour ajouter des fonctionnalités ont été développées pour améliorer la capacité de traitement de ces matériaux en solution. Ces nouvelles stratégies de fonctionnalisation ont récemment permis la synthèse d'acènes plus volumineux que le pentacène, jusqu'ici peu disponibles et peu étudiés, ainsi que l'étude de leurs relations structure / propriété associées.

1.3.1. Description des acènes

1.3.1.1. Définition

Les acènes sont des hydrocarbures aromatiques polycycliques, constitués de cycles benzéniques condensés linéairement [65]. Ils ont été largement utilisés dans les diodes électroluminescentes organiques (OLED), les transistors organiques à effet de champ (OFET) et les cellules photovoltaïques organiques (OPV) [16]. Les acènes et leurs dérivés (*figure 1.4*) sont des semi-conducteurs organiques typiques, qui font l'objet d'études approfondies [14,66], grâce à leur structure moléculaire.

Les acènes présentent une évolution rapide de la structure électronique et des propriétés moléculaires, avec l'augmentation du nombre de cycles benzéniques, ce qui attire énormément la communauté scientifique.

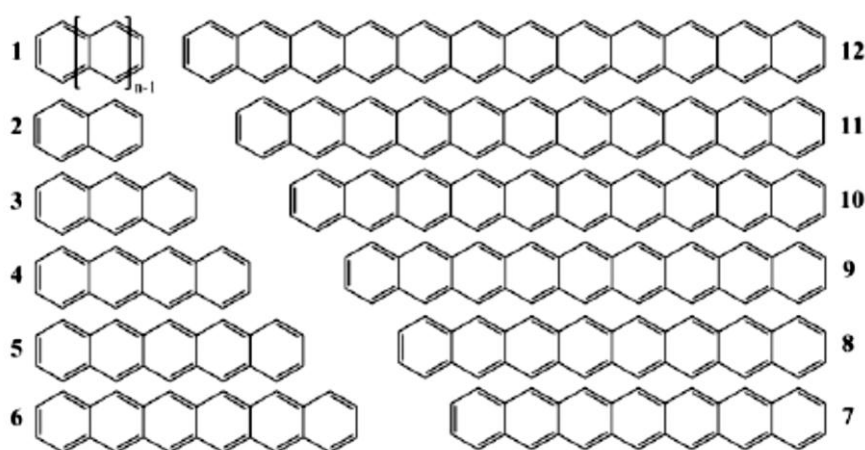


Figure 1.4: Structure des acènes [16].

1.3.1.2. Quelques types d'acènes

➤ Le naphthalène et l'anthracène

Le naphthalène (*figure 1.4, 2*) encore appelée naphthaline ou camphre de goudron, est un hydrocarbure aromatique polycyclique, formé de deux cycles benzéniques. Il a pour formule brute $C_{10}H_8$. L'anthracène (*figure 1.4, 3*) de formule brute $C_{14}H_{10}$, est quant à lui, un acène possédant trois cycles benzéniques. L'anthracène forme avec le naphthalène les plus petits acènes stables pouvant être isolés à partir de ressources de charbon ou de pétrole [16].

➤ Le tétracène

Le tétracène (*figure 1.4, 4*), également appelé naphtacène, est un composé chimique de formule $C_{18}H_{12}$. Cet hydrocarbure aromatique polycyclique est constitué de quatre noyaux benzéniques fusionnés linéairement. C'est un matériau cristallin orange vif qui sublime

facilement au-dessus de 170°C [15]. Son potentiel d'oxydation est de 720 mV et le maximum d'absorption de la longueur d'onde la plus longue est à 474 nm [67]. Bien qu'il ne soit pas isolé des distillats de pétrole naturels ou du goudron de houille, il peut être produit par la combustion de produits biologiques. Il a été trouvé dans des gaz d'échappement de diesel [15] et sur de la viande de bœuf grillée au charbon [68]. Le tétracène est un semi-conducteur organique de type p (accepteur d'électrons) permettant de réaliser des transistors à effet de champs organiques et des diodes électroluminescentes organiques [69]. Il peut également être utilisé comme milieu amplificateur dans les lasers à pigments et comme sensibilisateur en chimiluminescence.

➤ Le pentacène

De formule brute $C_{22}H_{14}$, le pentacène (*figure 1.4, 5*) est un composé chimique appartenant à la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Il est formé de cinq noyaux benzéniques fusionnés linéairement. C'est un matériau cristallin d'un bleu profond, qui n'est que peu soluble dans les solvants organiques, produisant des solutions rose vif, en raison de sa fluorescence rouge intense [15]. La plus longue absorption de longueur d'onde pour ce chromophore est de 578 nm [15] et il émet avec une fluorescence de rendement quantique d'environ 8% (dans le cyclohexane) à 585 nm [15]. Les propriétés photo-physiques uniques du pentacène ont été étudiées de manière approfondie par spectroscopie mono-moléculaire [70,71] et dans des matrices organiques inertes [72,73].

Alors que les acènes les plus grands tels que l'hexacène (*figure 1.4, 6*) et l'heptacène (*figure 1.4, 7*) ne se trouvent pas dans les gisements de pétrole (comme le naphthalène et l'anthracène), ni dans les gaz d'échappement des moteurs diesel et dans les aliments calcinés (comme le tétracène et le pentacène), il existe des preuves de ces substances dans les cendres volcaniques [74] et dans la poussière interstellaire [75,76]. Les acènes plus gros que le pentacène sont très prometteurs pour une utilisation dans les appareils électroniques. Des études à différents niveaux de la théorie ont prédit que les énergies de bande interdite diminueront avec la longueur croissante de l'acène, alors que la densité d'état augmentera, ce qui promet une amélioration de la mobilité des porteurs [77]. L'inaccessibilité d'acènes de plus grande taille que l'hexacène a suscité de nombreuses études théoriques sur leurs propriétés potentielles, ainsi que sur les caractéristiques électroniques probables des acènes polymères. Il a été prédit que des acènes aussi petits que l'heptacène pourraient posséder un état fondamental diradical singulet [65], tandis que les prédictions concernant l'intervalle HOMO – LUMO du polymère correspondant (polyacène) s'étendent d'un potentiel supraconducteur [78] à un relativement grand semi-conducteur [79]. Les études théoriques sur la nature de l'aromaticité et les propriétés

électroniques potentielles d'acènes plus grands (et du polymère correspondant) ont été couvertes de manière experte dans un article d'une revue récente [66].

➤ L'hexacène

L'hexacène est un composé chimique de formule $C_{26}H_{16}$, appartenant à la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et composé de six noyaux benzéniques disposés linéairement. Très instable et particulièrement réactive, la synthèse de ce composé a été rapportée pour la première fois par *Clar* en 1942 [80]. Les travaux antérieurs sur cette molécule ont permis la détermination de sa structure électronique [81,82]. Des études précises ont été gênées par la solubilité extrêmement faible de ce matériau, rendant ainsi impossible la détermination des coefficients d'extinction. Cependant, en utilisant une huile de silicone dégazée comme solvant, avec une température maintenue à 300°C, le spectre d'absorption entre 200 et 700 nm a pu être déterminé [15].

➤ L'heptacène

L'heptacène est un hydrocarbure aromatique polycyclique de formule $C_{30}H_{18}$. Il est structurellement constitué de sept noyaux benzéniques fusionnés linéairement ; c'est donc la septième molécule de la famille des acènes [83]. La synthèse de cet acène a été initialement revendiquée en 1942 par *Clar* [80], mais il a été remis en question dans des rapports ultérieurs en 1943 [83] et 1955 [84]. Il a finalement été retiré en 1957 [85]. Jusqu'en 1986, aucun progrès significatif n'avait été accompli dans ce domaine, lorsque *Fang* a annoncé la synthèse des acènes dans sa thèse de doctorat, qui a été réalisée sous la supervision de Chapman à UCLA [83]. Dans cette thèse, il a rapporté que la thermolyse du dimère d'heptacène produisait de l'heptacène. Toutefois, les échantillons d'heptacène étaient toujours contaminés par l'heptacène, le dimère et le dihydroheptacène : l'heptacène pur n'était pas obtenu. La formation d'heptacène a été confirmée par une mesure de masse précise (spectrométrie de masse) et par la valeur λ_{max} pour la bande d'absorption de longueur d'onde la plus élevée dans le film sublimé (968 nm) et dans une solution de 1-méthyl-naphtalène (à 220°C, 752 nm) [83].

Vingt ans plus tard, en 2006, *Neckers et ses collaborateurs* ont obtenu de l'heptacène non substitué dans une matrice de poly méthacrylate de méthyle (PMMA) par photodécarbonylation d'un précurseur de dione à 395 nm [86] (voir *figure 1.5*).

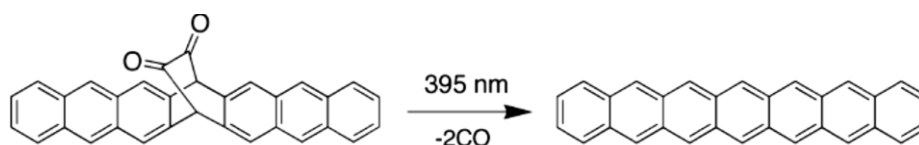


Figure 1.5: Décarbonylation photochimique dans une matrice en PMMA à 395 nm [84].

La valeur λ_{max} (figure 1.6) (environ 760 nm, pour le pic vibronique central), enregistrée dans la matrice de PMMA [86] était égale au rapport de Fang [83] sur l'heptacène non substitué.

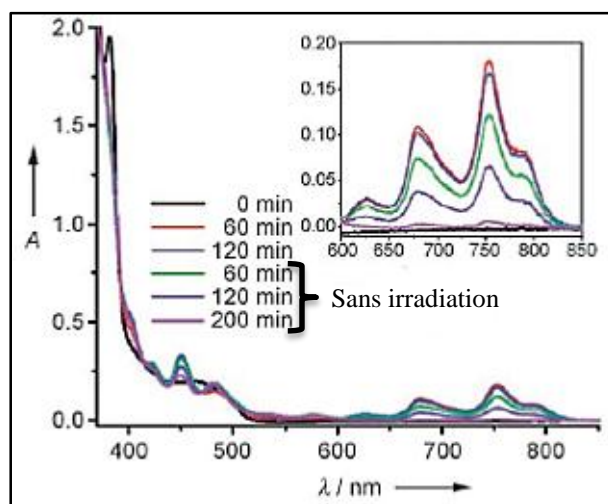


Figure 1.6: Spectres d'absorption enregistrés pendant et après l'irradiation du dihydroheptacène dans un film de PMMA [15,86].

L'heptacène obtenu s'est révélé stable pendant seulement 4 heures dans la matrice de PMMA, confirmant également la réactivité de ce composé. En solution, il se transforme immédiatement en adduit d'oxygène en présence d'air. L'heptacène dépourvu de groupes protecteurs est extrêmement instable à la température ambiante [87]. Par conséquent, des groupes protecteurs sont nécessaires pour stabiliser les plus grands acènes et de nos jours plusieurs travaux ont été réalisés dans ce sens.

En 2005, *Anthony et ses collaborateurs* [88], montrent que l'heptacène, lorsqu'il est remplacé par des groupes protecteurs nettement volumineux, est une molécule stable et accessible par la synthèse.

➤ Les acènes supérieurs

En plus du naphthalène, de l'anthracène, du tétracène, du pentacène, de l'hexacène et de l'heptacène, il existe d'autres acènes aux propriétés physico-chimiques similaires à l'hexacène et à l'heptacène mais, ayant un nombre de cycle benzénique plus élevé que ces derniers. Il s'agit

notamment de l'octacène (figure 1.4, 8), du nonacène (figure 1.4, 9), du décacène (figure 1.4, 10), du undécacène (figure 1.4, 11) et du dodécacène (figure 1.4, 12).

1.3.2. Propriétés et applications des acènes

1.3.2.1. Propriétés

Les semi-conducteurs organiques sont des matériaux essentiellement constitués d'atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote et de soufre. En général, ils peuvent être classés en deux catégories : les petites molécules et les polymères. Le polymère est une macromolécule dont la structure et les motifs (monomères) se répètent régulièrement sur une très grande longueur de chaîne. En revanche, les petites molécules possèdent un poids moléculaire fini et ne sont constituées que d'un ou de quelques monomères. Le caractère semi-conducteur des acènes en général et de l'heptacène en particulier est dû à la présence d'un système π -conjugué, présentant une alternance de simple et double liaison. Concernant les polymères, oligomères ou petites molécules conjuguées, la conjugaison s'étend sur un nombre plus important d'atomes ou d'unités monomères. Lorsque l'on passe du benzène au nonacène, le nombre d'orbitales atomiques impliquées dans la formation des orbitales moléculaires est de plus en plus grand et conduit à une diminution de l'écart énergétique (ΔE) entre le dernier niveau liant occupé (HOMO) et le premier niveau anti-liant inoccupé (LUMO) (voir figure 1.7) [89]. Cette différence est appelée « gap » du composé organique.

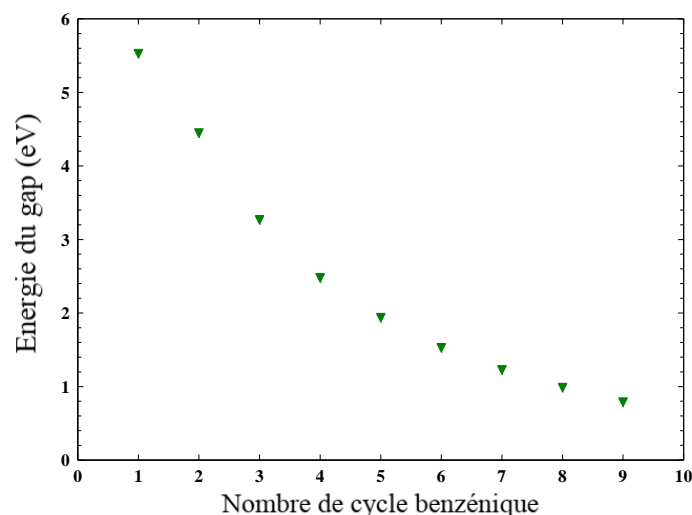


Figure 1.7: Evolution du gap (eV) avec le nombre de cycle benzénique.

Les systèmes π -conjugués sont des semi-conducteurs intrinsèques qui peuvent être conducteurs par dopage et avoir ainsi, un accroissement de leur conductivité. Le dopage d'un semi-conducteur intrinsèque consiste à modifier la densité des porteurs de charge par addition

d'impuretés, soit en amplifiant le nombre d'électrons de conduction (dopage de type n), soit en amplifiant le nombre de trous positifs (dopage de type p). Dans le cas des semi-conducteurs inorganiques, les atomes du dopant occupent des positions de substitution dans leurs réseaux cristallins. Tandis que pour les semi-conducteurs organiques, cette modification est différente car, elle est soumise à d'autres transformations effectuées au moment de l'introduction d'impuretés dans le matériau pour lui permettre de passer de l'état semi-conducteur à l'état conducteur.

1.3.2.2.Applications

Les acènes et leurs dérivés sont des matériaux semi-conducteurs organiques prometteurs, largement utilisés dans les diodes électroluminescentes organiques (OLED) [67,90] et des transistors organiques à effet de champ (OFET), ou des transistors organiques à couches minces (OTFT) [90,91]. Les membres les plus petits de la série, principalement l'anthracène, le tétracène et leurs dérivés, présentent une émission avec des rendements quantiques relativement supérieurs et sont utiles pour les OLEDs. Les acènes plus grands tels que le pentacène et ses dérivés sont utiles pour les OFET, en raison de leur bande interdite plus petite. Ils trouvent également des applications dans d'autres dispositifs électroniques tels que les collecteurs d'énergie solaire photovoltaïque et les semi-conducteurs de type p ou n dans les hétéro-jonctions p-n. Les avantages de ces semi-conducteurs organiques résident dans leur flexibilité structurale, leur diversité de synthèses, ainsi que dans leur capacité de traitement, leur permettant d'ajuster les propriétés des matériaux nécessaires à une tâche spécifique. Un autre atout est leur stabilité thermique et chimique. L'amélioration des technologies de traitement leur permet de devenir des matières plastiques et peut finalement fournir des composés légers et flexibles présentant d'excellentes propriétés mécaniques [7]. De plus, ils sont relativement peu coûteux, ce qui est un critère important pour accéder aux applications. Attirés par les nombreuses applications pratiques réalisables avec les systèmes polymères organiques, de nombreux chercheurs ont concentré leurs efforts de recherche sur l'optimisation des propriétés électroniques et des hyperpolarisations moléculaires des acènes et sur la compréhension des facteurs qui affectent la conductivité et les non-linéarités optiques [9,10]. Dans de tels systèmes, les liaisons π -conjuguées constituent la voie de la distribution de la charge électronique en créant un écart énergétique très étroit entre la bande de valence et la bande de conduction. L'architecture et la longueur des composés conjugués jouent un rôle important, voire décisif, dans la détermination des propriétés électroniques de ces systèmes π -conjugués.

1.4.Méthodes de caractérisation

La recherche sur les matériaux de faibles dimensions nécessite des moyens de caractérisation structurale adaptés, parmi lesquels : la diffraction des rayons X, les constantes de couplages, les spectroscopies infrarouge, Raman, UV-vis et RMN. Toutes ces techniques de caractérisations sont complémentaires et permettent de déterminer avec précision les nouveaux systèmes moléculaires [92].

1.4.1. Caractérisation par diffractométrie des rayons X

La diffractométrie des rayons X est une technique d'analyse chimique fondée sur le phénomène de diffraction des rayons X. Cette dernière est basée sur l'analyse structurale des matériaux cristallins, des composés organiques tels que les médicaments en passant par des minéraux et des métaux lourds [93]. La diffraction des rayons X est le phénomène de diffusion cohérente et élastique résultant de l'interaction entre les rayons X et la matière. Le principe général consiste à bombarder la surface d'un matériau cristallin avec un faisceau monochromatique de rayons X sous une incidence θ . Lorsque les rayons X atteignent les plans réticulaires des réseaux cristallins, soit ils entrent en contact avec les nuages électroniques des atomes constituant ce plan, soit ils ne rencontrent pas d'obstacle et peuvent continuer jusqu'au plan suivant. Ces plans sont séparés par des distances caractéristiques (voir *figure 1.8*) qui dépendent de la nature du matériau analysé (distances réticulaires).

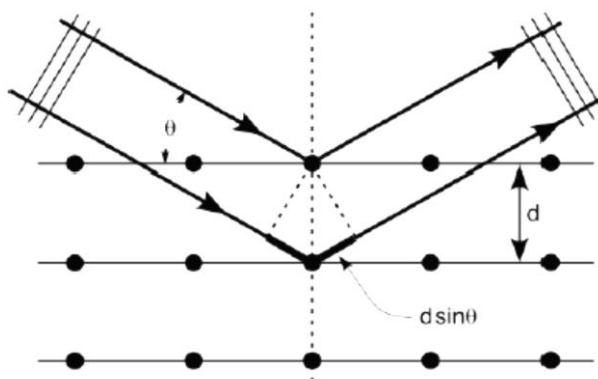


Figure 1.8: Condition de diffraction de Bragg [93].

Les interférences des rayons X vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, le flux de photons sera plus ou moins important : ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction de rayons X. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées pics de diffraction, peuvent être déterminées par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad 1.1$$

où n est l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde des rayons X, d_{hkl} la distance séparant les plans cristallins d'indices (h , k et l) et θ est l'angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

1.4.2. Caractérisation par spectrométrie infrarouge

Parmi les méthodes spectroscopiques permettant la caractérisation des matériaux moléculaires, la spectroscopie infrarouge figure parmi les plus importantes. Celle-ci qui est un moyen de diagnostic très utilisé en chimie organique, permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la présence des groupements fonctionnels dans les molécules organiques et les structures de certaines molécules simples. Ce mode de caractérisation découle de la modification du moment dipolaire électrique des atomes induisant des modes de vibration caractéristiques des groupements moléculaires du réseau.

Toute la lumière y compris l'infrarouge est classée comme une radiation électromagnétique. Cette dernière correspond à la propagation d'énergie grâce aux variations périodiques de fréquence ν , d'un champ électrique E et d'un champ magnétique H [94]. Ces deux champs quand ils sont variables, sont dépendants et constituent le champ électromagnétique. Celle-ci sera dite monochromatique si elle correspond à une radiation de fréquence bien définie ν , et polychromatique pour une source composée de diverses fréquences. La *figure 1.9* ci-dessous nous donne un aperçu du spectre électromagnétique.

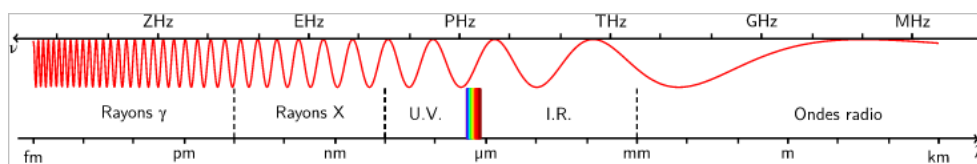


Figure 1.9: Les différents domaines spectraux du rayonnement électromagnétique

Le spectre électromagnétique est la description de l'ensemble des rayonnements électromagnétiques classées par fréquence, par longueur d'onde ou par énergie [95]. Le spectre électromagnétique (*figure 1.9*) s'étend théoriquement de zéro à l'infini en fréquence (ou en longueur d'onde), de façon continue.

Le domaine de l'infrarouge s'étend de $0.78\mu\text{m}$ à 1mm . Il est arbitrairement divisé en trois catégories parmi lesquelles :

- Le proche infrarouge situé entre $0.78\mu\text{m}$ et $2.5\mu\text{m}$

- Le moyen infrarouge situé entre 2.5 μm et 25 μm
- L'infrarouge lointain situé entre 25 μm et 1000 μm

Suivant ces régions, des phénomènes différents sont observés en spectroscopie IR. La *figure 1.10* montre un diagramme représentant les différents niveaux énergétiques quantifiés d'une molécule.

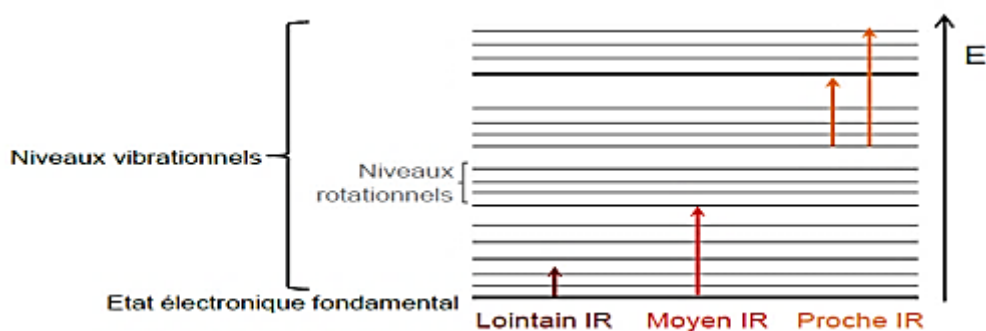


Figure 1.10: Diagramme énergétique d'une molécule avec les différentes transitions possibles dans le domaine de l'infrarouge IR.

En IR lointain, ce sont les rotations moléculaires qui sont étudiées. Par contre dans le proche IR, des vibrations plus complexes sont étudiées telles que les harmoniques ou les combinaisons d'harmoniques. Dans le moyen IR, ce sont les vibrations et les rotations-vibrations [96] qui sont étudiées.

Dans ce dernier cas, les bandes d'absorption sont issues de l'interaction entre la composante électronique du rayonnement électromagnétique et les dipôles électriques oscillants des liaisons non symétriques entre deux atomes distincts. La fréquence de l'onde et de la vibration de la liaison doivent être identiques en résonance et satisfaire à la relation de Planck – Einstein :

$$\Delta E = h\nu \quad 1.2$$

Dans cette équation (1.2), ΔE est la différence d'énergie entre deux états quantiques, h est la constante de planck et ν la fréquence de vibration de l'onde électromagnétique. La vibration est dite active (visible) en IR si le mouvement qui lui est associé entraîne une variation de son moment dipolaire μ donné par :

$$\mu = q \cdot d \quad 1.3$$

q représente la charge de l'atome et d la distance entre atomes. C'est dans le moyen infrarouge que l'on retrouve l'énergie des mouvements internes de la molécule (les vibrations moléculaires) qui est unique pour chacune d'entre elles. Les fréquences de ces vibrations moléculaires dépendent de la masse de l'atome, de la géométrie et de la nature des liaisons chimiques.

1.4.2.1.Principe général

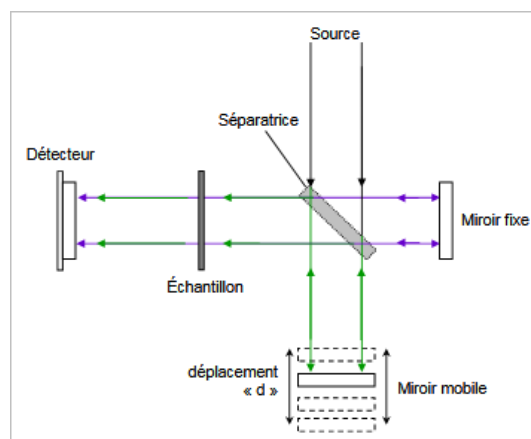


Figure 1.11: Schéma de l'interféromètre de Michelson [97].

Le rayonnement infrarouge (IR) est le rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde supérieure à celle de la lumière visible, mais plus courte que celle des micro-ondes. L'analyse de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR (dont le sigle signifie en anglais Fourier Transform InfraRed spectroscopy), est une technique d'analyse permettant de caractériser les fonctions chimiques de composés organiques, inorganiques, cristallines ou amorphe. Le principe consiste à exposer l'échantillon à des radiations infrarouges de différentes longueurs d'onde. Les molécules de l'échantillon peuvent absorber certaines d'entre elles à des longueurs d'onde qui correspondent aux fréquences de vibration de groupements chimiques qui les constituent. L'intensité de la lumière absorbée à chaque longueur d'onde est mesurée : on obtient alors un spectre caractéristique des différents groupements chimiques présents. La comparaison des spectres avec des composés de référence permet d'identifier certaines substances présentes. La technique FTIR est utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, d'émission, la photoconductivité ou la diffusion Raman dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux. L'interféromètre de Michelson [97] (*figure 1.11*) est le principal composant du spectromètre à transformée de Fourier. C'est un dispositif composé

principalement de deux miroirs perpendiculaires, l'un fixe, l'autre mobile, et d'une lame semi-réfléchissante qui permet de diviser en deux les faisceaux provenant de la source.

Pour déterminer expérimentalement le spectre infrarouge d'un système moléculaire, on utilise très souvent la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Le principe ici consiste à envoyer un rayonnement issu d'une source infrarouge en direction d'une lame semi-réfléchissante appelée séparatrice. Cette lame sépare le faisceau incident en deux parties d'intensité égale : une partie va vers un miroir fixe, et la seconde partie vers un miroir mobile pouvant se déplacer à vitesse constante sur une distance « d ». Les deux faisceaux sont réfléchis et en émergeant, ils interfèrent : ces interférences sont dites en phase si la distance parcourue par les deux faisceaux est identique. Si le miroir mobile a été déplacé de « d », le chemin optique de ce faisceau émergeant est augmenté de $2d$, et les deux faisceaux sont déphasés. Le signal résultant est donc fonction du déplacement « d » et prend le nom d'interférogramme. Par transformée de Fourier, nous obtenons un spectre dont l'intensité varie en fonction du nombre d'onde. L'échantillon est placé entre l'interféromètre et le détecteur. Ainsi, l'information sur l'absorption des nombres d'ondes par le matériau est contenue dans le signal [97].

1.4.2.2. Modes normaux de vibration

Une molécule composée de n atomes est définie par $3n$ coordonnées, appelées degrés de liberté. En général, il y en a 3 qui définissent la rotation de la molécule et 3 autres pour le mouvement de translation (du centre de gravité), le reste correspond aux mouvements de vibration internes de la molécule soit $3n-6$. Dans le cas d'une molécule linéaire, on aura $3n-5$ modes de vibration car, elle n'a que deux degrés de liberté en rotation [98]. D'une manière générale, un mode normal est un mouvement indépendant et synchrone d'atomes ou d'un groupe d'atomes qui peut être excité sans entraîner l'excitation d'un autre mode normal.

Il existe plusieurs modes de vibrations et les plus connus sont :

- Les vibrations d'élongation (stretching) : Elles ont lieu lorsque deux atomes s'éloignent ou se rapprochent périodiquement le long de leur axe commun. Ces variations peuvent être symétriques (ν_s) si la vibration a lieu dans le même sens ou antisymétrique (ν_{as}) si la vibration a lieu dans le sens contraire.
- Les vibrations de déformation angulaire dans le plan : ici, il y a variation des angles entre trois (δ) ou quatre atomes (β). Les cas particuliers dans le cas de trois atomes sont : le cisaillement (scissoring, noté « *scis* ») et la rotation plane (rocking, noté « *rock* »).

- Les vibrations de déformation angulaire hors du plan : la variation des angles entre trois atomes (δ) et entre quatre atomes (τ) a lieu hors du plan. Les cas particuliers ici sont : la torsion (twisting, noté « *twist* ») et le balancement (wagging, noté « *wagg* »).

La figure 1.12, nous donne une représentation de ces différents modes de vibration dans le cas de trois atomes.

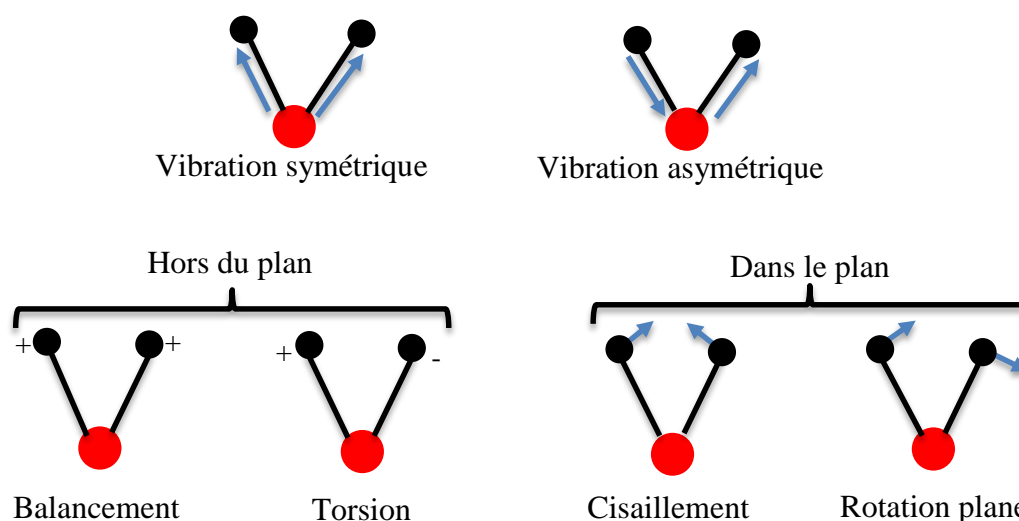



Figure 1.12: Modes de vibration d'un groupement plan XY_2

Tableau 1.4: Fréquences d'absorption IR des groupements fonctionnels fixés sur le squelette des limonoïdes [99].

Groupements fonctionnels	Liaison	Fréquences (cm^{-1})	Intensités
Furanne	C – O	880 – 870	Fine et forte
	C_{sp^2} – H	3150 – 3100	Moyenne
	C = C	1650 – 1600	Fine et faible
Epoxyde		1300 – 1280	Fine
Hydroxyde	O – H	3600 – 3200	Variable
Enone	C = O	1700 – 1660	Fine et forte
	C = C	1600 – 1550	Fine et faible
Gem – diméthyle	C – C	1380 – 1360	Deux bandes fines et moyennes
Ester	C – O	1300 – 1280	Large
	C = O	1770 – 1710	Fine et forte
Méthyle – méthylène	C – H	3000 – 2750	Large et forte

La spectroscopie infrarouge (IR) fournit un moyen de déceler les groupements fonctionnels présents dans une molécule parce qu'elle détecte les élongations et les

déformations des liaisons. Le *tableau 1.4* ci-dessus nous donne la Corrélation dans le moyen infrarouge entre les groupes fonctionnels et les bandes d'absorption [96].

1.4.3. Caractérisation par spectrométrie Raman

La spectrométrie Raman est une méthode optique qui analyse la dynamique des atomes au travers du couplage tensoriel entre une lumière monochromatique et la variation de polarisabilité des liaisons chimiques [100]. En d'autres termes, c'est une méthode d'analyse de la déformation du nuage électronique lors du mouvement des atomes [101,102]. Cette méthode exploite le phénomène physique selon lequel un milieu modifie légèrement la fréquence de la lumière y circulant. Ce décalage de fréquence correspond à un échange d'énergie entre le rayon lumineux et le milieu, et donne des informations sur le substrat lui-même. Ce phénomène fut découvert expérimentalement en 1928 par le chercheur indien C. V. Raman [103]. En 1930, grâce à ses travaux sur « la spectrométrie infrarouge et sur les techniques d'analyse de la matière », il obtient le prix Nobel.

1.4.3.1.Principe général

Lors de l'interaction d'un faisceau lumineux avec la matière, plusieurs phénomènes peuvent se produire. Une partie du faisceau lumineux est réfléchi, une partie est diffusée et une partie peut être transmise à travers l'échantillon (*figure 1.13*). Au cours de la propagation dans un milieu dense, différents phénomènes apparaissent : la réfraction, l'absorption, la diffusion, et éventuellement d'autres effets non-linéaires. L'absorption peut induire ensuite une photoluminescence ou des processus de désexcitation non-radiatifs (processus par lequel une substance absorbe des photons puis réémet des photons).

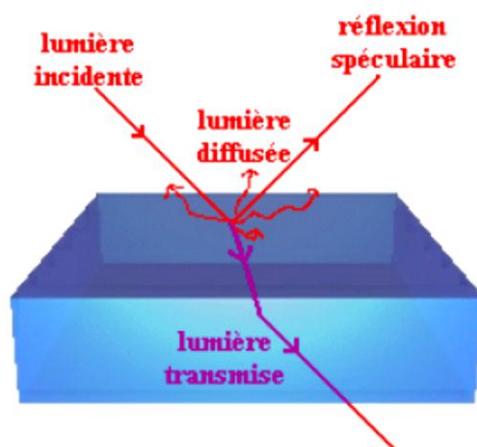


Figure 1.13: Représentation schématique de différents phénomènes produits dans l'interaction d'un faisceau lumineux avec un milieu dense.

La spectroscopie Raman utilise le principe de la diffusion inélastique de la lumière par la matière. Ce phénomène de diffusion correspond à la création, par l'onde électromagnétique excitatrice, d'un dipôle induit qui rayonne. Ce dipôle induit est lié à la polarisabilité de la molécule et correspond à une déformation de son nuage électronique. Pour qu'il y ait diffusion Raman, il faut qu'il y ait une variation de la polarisabilité de la molécule (en quelque sorte, que le nuage électronique de l'édifice moléculaire se déforme) lors de la vibration.

Dans une approche classique, ce phénomène de diffusion inélastique s'explique par la création d'un dipôle induit qui oscille à une fréquence différente de celle de la lumière incidente. En effet, sous l'action d'une onde électromagnétique monochromatique de fréquence ω dont le champ électrique oscille selon l'équation ;

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t) \quad 1.4$$

le nuage électronique d'une molécule (ou d'un solide) peut se déformer donnant lieu à une polarisation :

$$\vec{P} = [\alpha] \vec{E} \quad 1.5$$

$[\alpha]$ qui représente la capacité du nuage électronique à se déformer sous l'action d'un champ électrique \vec{E} , est le tenseur polarisabilité de la molécule (ou du solide).

La polarisabilité est modulée par les mouvements des atomes autour de leur position d'équilibre, c'est-à-dire, par les vibrations de la molécule (ou du réseau atomique du solide). Les vibrations peuvent être représentées par la variation de la coordonnée normalisée u , du déplacement des atomes par rapport à leur position d'équilibre u_0 , à une fréquence Ω de la forme suivante :

$$u = u_0 \cos(\Omega t) \quad 1.6$$

Le développement au premier ordre de la polarisabilité en fonction de la coordonnée u donne :

$$[\alpha] = [\alpha_0] + \left[\frac{\partial [\alpha]}{\partial u} \right]_{u=u_0} u \quad 1.7$$

En combinant les équations de (1.4) à (1.7), nous obtenons l'expression de la polarisation suivante :

$$\vec{P} = [\alpha_0] \vec{E}_0 \cos(\omega t) + \left[\frac{\partial [\alpha]}{\partial u} \right]_{u=u_0} u_0 \vec{E}_0 \cos(\Omega t) \cos(\omega t) \quad 1.8$$

En posant :

$$\cos(\Omega t) \cos(\omega t) = \frac{1}{2} [((\omega - \Omega)t) + ((\omega + \Omega)t)] \quad 1.9$$

L'expression (1.8) devient :

$$\vec{P} = [\alpha_0] \vec{E}_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial[\alpha]}{\partial u} \right]_{u=u_0} u_0 \vec{E}_0 [((\omega - \Omega)t) + ((\omega + \Omega)t)] \quad 1.10$$

Dans l'équation (1.10), le premier terme représente un dipôle qui oscille à une fréquence ω et donne lieu à la diffusion Rayleigh. L'énergie de la lumière ainsi diffusée est identique à celle de l'onde électromagnétique incidente. Les deux autres termes correspondent à deux dipôles oscillant à des fréquences $\omega - \Omega$ et $\omega + \Omega$. Ils donnent lieu à la diffusion Raman Stokes et Anti-Stokes, respectivement. L'énergie de la lumière ainsi diffusée est décalée par rapport à celle de l'onde incidente d'une valeur égale à l'énergie de la vibration de la molécule. La figure 1.14, nous donne un aperçu des différences entre les différentes diffusions [104].

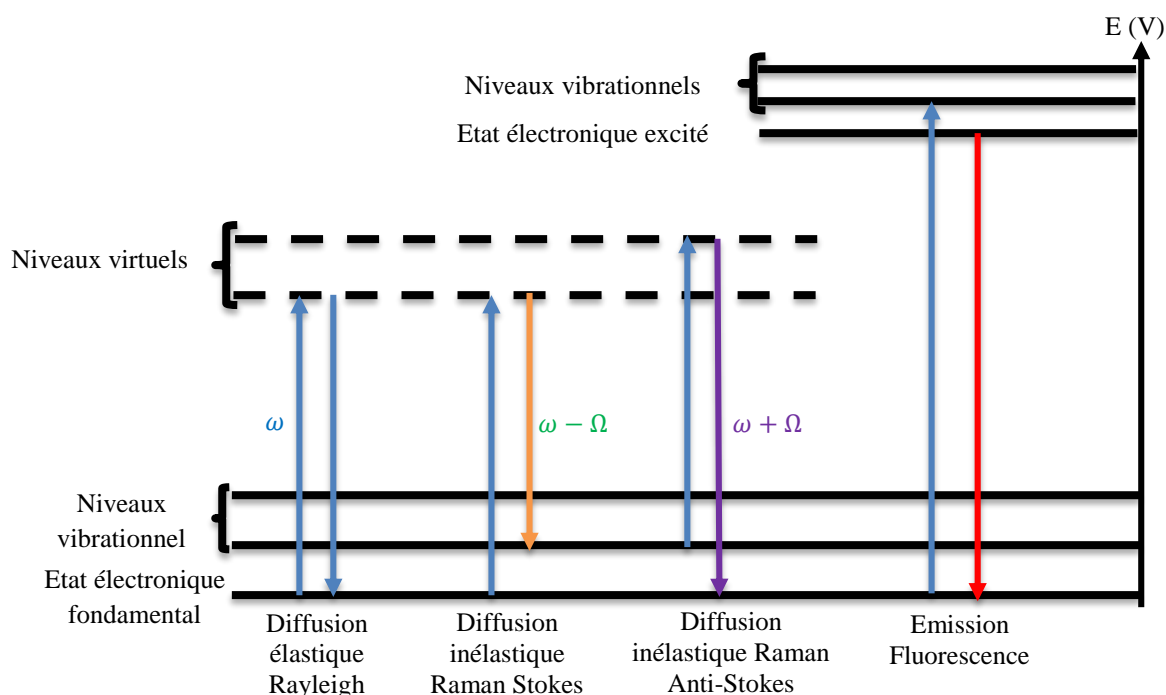


Figure 1.14: Les différentes transitions énergétiques Raman [104].

Il apparaît que la diffusion Rayleigh est indépendante de la vibration moléculaire et qu'une vibration moléculaire n'est active en Raman que si elle entraîne une variation de la polarisabilité, c'est-à-dire :

$$\left[\frac{\partial[\alpha]}{\partial u} \right]_{u=u_0} \neq 0 \quad 1.11$$

Le traitement classique de la diffusion Raman, décrit ci-dessus, reproduit bien l'expérience en ce qui concerne l'existence ou non des raies. Par contre, il ne reproduit pas les intensités relatives des raies Stokes et anti-Stokes que seul le traitement quantique permet d'obtenir. En effet, à une température donnée, la répartition en niveaux d'énergie d'un ensemble de molécules obéit à une distribution de Boltzmann. Ainsi la probabilité pour qu'une molécule se trouve à son niveau fondamental vibrationnel est très élevée. La transition Stokes provient du passage d'une molécule de son état fondamental à un état excité, tandis que la transition anti-Stokes provient du passage d'une molécule d'un état excité à son état fondamental, cela explique le fait qu'expérimentalement les raies Stokes sont plus intenses que les raies anti-Stokes [105]. Le rapport de leur intensité est déterminé par :

$$\frac{I_{\text{anti-Stokes}}}{I_{\text{Stokes}}} = \left(\frac{\omega + \Omega}{\omega - \Omega} \right)^4 \exp\left(-\frac{h\Omega}{k_{\beta}T}\right) \quad 1.12$$

avec k_{β} la constante de Boltzmann (J.K^{-1}) et T la température absolue (K). L'intensité anti-Stokes décroît rapidement quand la fréquence de vibration s'élève. C'est pourquoi, en pratique, seule la diffusion Raman Stokes est étudiée.

Comme nous nous intéressons à des matériaux organiques, il est impératif de rappeler que dans le cadre de l'analyse de matériaux organiques, parfois le problème de la fluorescence se pose. La fluorescence intervient lorsque la fréquence du rayonnement incident permet d'atteindre un niveau électronique excité de la molécule (*figure 1.14*). La désexcitation se fait sous forme d'émission de lumière masquant très souvent le signal Raman.

1.4.3.2. Avantages et inconvénients de la spectrométrie Raman

Actuellement, le développement très important de nouveaux matériaux s'accompagne d'une forte demande de caractérisation de ces matériaux, aussi bien au stade de la recherche que de la production industrielle. Pour plusieurs raisons, la spectroscopie Raman est bien placée pour répondre à cette demande [106]:

- Tout d'abord, elle offre la possibilité d'acquérir les données vibrationnelles d'une grande variété d'échantillons, allant des matériaux solides non transparents aux substances en solution aqueuse ou à l'état gazeux ;
- Ce type d'étude est non destructif car elle ne nécessite aucun prélèvement, et même aucun contact avec l'échantillon [107]. Néanmoins, il faut vérifier que l'échantillon ne

subit pas de dégradation sous l'irradiation laser particulièrement pour les matériaux absorbants ;

- Les instruments de type micro – sonde Raman permettent de travailler sur de très petits échantillons (environ 1mm^3) ;
- Tout matériau qui peut être observé au microscope optique, que ce soit en transmission ou en réflexion, peut être étudié sans aucune préparation préalable ;
- Les fréquences de vibration ou rotation moléculaire étant faibles par rapport à celle de la raie excitatrice, la diffusion Raman classique hors résonance, demeure la plupart du temps dans le domaine visible. La spectroscopie Raman permet par conséquent d'enregistrer les fréquences moléculaires caractéristiques d'un matériau en mettant à profit tout l'éventail technologique lié au domaine de l'optique dans le domaine visible. Ces performances instrumentales compensent largement la très faible intensité intrinsèque de la diffusion Raman et permettent également de discriminer la diffusion Rayleigh et la fluorescence ;
- La spectroscopie Raman livre une information vibrationnelle directe et sensible, sans recourir à une modélisation de l'échantillon ou de ses constantes physicochimiques. A travers une analyse compréhensive des données spectroscopiques (position spectrale, largeur, intensité relative des raies Raman), sont ainsi déduites des informations concernant la nature et le type de symétrie des vibrations, l'identité des groupements ou espèces chimiques présentes, ainsi que la conformation et l'environnement moléculaire.

L'ensemble de ces caractéristiques fait de la spectroscopie Raman une technique d'analyse très puissante. Elle souffre cependant d'un inconvénient majeur car ne dispose pas d'une bibliothèque spectrale complète [108].

1.4.4. La spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible, est une technique d'analyse fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application compris entre 200 et 800 nm [109]. En ce qui concerne les molécules organiques, elle repose principalement sur l'interaction entre le rayonnement électromagnétique et les électrons des orbitales moléculaires (ou électron π). Dans la majeure partie des cas, les spectres UV-visible sont continus et constitués de bandes larges (exception faite des spectres de lanthanides et actinides) qui correspondent à la superposition de transitions électroniques (fortement énergétiques), de transition vibrationnelles (faiblement énergétiques) et de transitions rotationnelles (très faiblement énergétiques). Ces spectres présentent un ou plusieurs

maximum(s) d'absorbance, auquel correspond une longueur d'onde notée λ_{max} , qui sera, dans le cas des molécules organiques, plus ou moins caractéristique d'un certain motif de délocalisation des électrons.

Cette spectroscopie, fournit généralement moins de renseignements sur la structure moléculaire que les autres méthodes spectrométriques comme la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) ou la spectroscopie infrarouge (IR). Néanmoins on l'utilise pour une confirmation de structure, soit par une identification grâce à des règles empiriques performantes, soit en procédant à des comparaisons avec des spectres de référence.

L'action d'un rayonnement sur une molécule se traduit par une diffusion spatialement hétérogène, appelée diffusion Rayleigh, ainsi que par une absorption plus ou moins forte. L'absorbance est donc la mesure de la capacité d'un milieu à absorber la lumière qui le traverse. Elle est également appelée densité optique ou extinction. Si I_0 est l'intensité incidente de la lumière sur le matériau et I l'intensité sortante du matériau, alors on aura :

$$A(\lambda) = \ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) = -\ln T \quad 1.13$$

Dans cette expression, T est la transmittance et A l'absorbance. Cette dernière, dans certaines conditions, est fonction de la concentration suivant la loi de *Beer-Lambert* donnée par :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad 1.14$$

Dans cette expression, ε représente le coefficient d'extinction à une longueur d'onde donnée ou pour une famille de composé donnée. l est la longueur du trajet optique et C est la concentration de la solution étudiée. Dans la pratique, le spectre UV visible est surtout représentatif des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$.

1.4.5. La spectroscopie RMN

Le phénomène de résonance magnétique nucléaire (RMN) peut être décrit de manière succincte. Si un échantillon est placé dans un champ magnétique et soumis à un rayonnement d'une fréquence appropriée, les noyaux de l'échantillon peuvent absorber de l'énergie. La fréquence du rayonnement nécessaire à l'absorption d'énergie dépend de trois facteurs.

- Il est caractéristique du type de noyau (par exemple, ^1H ou ^{13}C).
- Il dépend de l'environnement chimique.

- La fréquence de RMN dépend également de la localisation spatiale dans le champ magnétique si celui-ci n'est pas uniforme partout. Cette dernière variable constitue la base de l'imagerie par résonance magnétique (IRM).

De toutes les méthodes spectroscopiques usuelles, la résonance magnétique nucléaire est celle qui fournit le plus d'informations précieuses à la détermination de la structure des limonoïdes, qu'il s'agisse de la RMN du proton, du carbone ou des variantes unie et bidimensionnelle [99]. Pour prédire la valeur de la RMN expérimentale, on effectue un calcul de RMN sur la dite molécule et aussi sur la molécule prise comme référence pour le calcul de RMN en l'occurrence le TMS (Tétraméthylsilane) de formule $Si(CH_3)_4$. Ceci est fait en utilisant les mêmes paramètres de calculs que celui de la molécule de base. Une fois le calcul fait, la différence entre les deux nous donne les valeurs du déplacement chimique en *ppm* qui pourra être comparé avec les valeurs expérimentales.

1.5. Concepts chimiques de la réactivité et de solubilité des molécules

1.5.1. Etude de la réactivité

Depuis que *Pearson* a introduit le concept d'acides et de bases durs et mous (HSAB « hard and soft acids and bases »), la communauté des chimistes s'en est servi pour expliquer les vastes phénomènes de la chimie organique, de la chimie inorganique et de la biochimie [110]. Le concept a repris son élan après que *Parr et Pearson* ont précisé la dureté chimique [111], en permettant son calcul via des équations approximatives. La proposition du principe de la dureté maximale [112] a ajouté une nouvelle dimension à la compréhension des forces motrices des processus chimiques. En ce sens, l'étude de la réactivité chimique permet de :

- Comprendre le comportement et la stabilité des systèmes chimiques ;
- Mesurer leur tendance à réagir dans des proportions différentes avec d'autres systèmes ;
- Se transformer chimiquement pour former les composés désirés.

Ces dernières années, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est devenue un puissant outil permettant d'étudier des concepts chimiques tels que la réactivité, la sélectivité et la trajectoire de réaction d'un système [113,114].

Les descripteurs de réactivité peuvent être classés en deux groupes selon le degré de localité auxquels ils correspondent. Ainsi, ceux qui prennent la même valeur en tout point du système auquel ils se rapportent sont qualifiés de réactivités globales et ceux dont leurs grandeurs dépendent de la position dans l'espace sont qualifiés de réactivité locale.

1.5.1.1. La réactivité globale

Les descripteurs de réactivité globales peuvent permettre de décrire les concepts chimiques tels que la stabilité ou encore la réactivité globale d'une molécule. Parmi ces descripteurs on retrouve :

➤ Le potentiel chimique (μ)

Le potentiel chimique mesure la tendance des électrons à s'échapper d'une molécule. C'est une constante caractéristique de la molécule. Elle est donnée par l'expression [115] :

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} = -\frac{IP + EA}{2} \quad 1.15$$

Dans cette expression (1.15), $v(\vec{r})$ est le potentiel externe, N est le nombre d'électron, IP et EA sont respectivement le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique.

➤ L'électronégativité (χ)

En 1961, Iczkowski et Margrave [116] définissent l'électronégativité (χ) comme :

$$\chi = -\left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} \quad 1.16$$

Ce qui nous amène donc à écrire que :

$$\chi = -\mu = -\left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} = \frac{IP + EA}{2} \quad 1.17$$

Il en ressort donc que, l'électronégativité rend compte de la propension d'un système moléculaire à attirer les électrons à lui.

L'évaluation du potentiel chimique des systèmes moléculaires permet donc, dans une certaine mesure de les classer parmi les acides ou les bases de Lewis. Puisque le potentiel chimique est une grandeur qui est négative, un acide de Lewis, qui est un accepteur d'électron, doit avoir un potentiel chimique très négatif. Inversement, une base de Lewis, qui est un donneur d'électrons, doit avoir un potentiel chimique proche de zéro.

➤ La dureté (η) et la souplesse (s)

La dureté chimique peut être vue comme la résistance d'un système moléculaire au transfert d'électrons, qu'il s'agisse d'un gain ou d'une perte. Il s'agit donc également d'une mesure de la stabilité [117] d'une molécule au sens où plus la résistance à un transfert de charge est élevée, moins ce dernier a de chance de se produire. La dureté, notée η est donnée par :

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(\vec{r})} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} = \frac{IP - EA}{2} \quad 1.18$$

Compte tenu du lien qui existe entre dureté chimique et souplesse globale, plus la souplesse globale d'un système moléculaire est élevée, moins il résiste à un transfert d'électrons, et donc moins il est stable. La relation qui existe entre la dureté et la souplesse est donnée par :

$$s = \frac{1}{\eta} \quad 1.19$$

➤ L'indice d'électrophilicité et de nucléophilicité

Mis à part les descripteurs de réactivité définis comme les dérivées partielles de l'énergie à différents ordres dans différents ensembles, et que l'on pourrait qualifier de descripteurs naturels, d'autres indices de réactivité ont été développés au fil du temps, pour décrire entre autres la nucléophilie et l'électrophilie. Ces descripteurs sont connus sous le nom d'indice d'électrophilicité et d'indice de nucléophilicité. L'indice d'électrophilicité exprime la capacité d'un électrophile d'acquérir une charge électronique supplémentaire. Noté ω , il est donné par la relation [118,119] :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad 1.20$$

Plus la valeur de ω est élevée, plus le système est électrophile. L'indice de nucléophilicité est défini quant à lui comme l'inverse de l'indice d'électrophilicité. Un bon électrophile est donc associé à un potentiel chimique très bas et/ou à une faible dureté chimique.

Parallèlement au pouvoir électrophile d'un système moléculaire, il peut être intéressant de mesurer le plus ou moins bon caractère nucléofuge ou électrofuge d'un système moléculaire. Les indices suivants ont été proposés à cet effet [120,121].

$$\Delta E_{\text{nucléofuge}} = \omega + \left(\mu + \frac{1}{2}\eta \right) = \frac{(\mu + \eta)^2}{2\eta} \quad 1.21$$

$$\Delta E_{\text{électrofuge}} = \omega + \left(\mu - \frac{1}{2}\eta \right) = \frac{(\mu - \eta)^2}{2\eta} \quad 1.22$$

$\Delta E_{\text{nucléofuge}}$ et $\Delta E_{\text{électrofuge}}$ sont respectivement l'énergie de dissociation d'un nucléofuge (atome ou groupe d'atomes qui, dans une réaction hétérolytique, part en emportant le doublet d'électrons de la liaison covalente) [122] et l'énergie de dissociation d'un électrofuge (atome

ou groupe d'atomes qui, dans une réaction hétérolytique, part en abandonnant le doublet de la liaison covalente) en présence d'un nucléophile parfait (dont l'énergie ne varie pas).

➤ **Charge maximale transférée (ΔN_{max})**

Le transfert de charge maximal (ΔN_{max}), qui correspond au maximum de charge électronique qu'un système électrophile peut accepter, peut être calculé comme suit :

$$\Delta N_{max} = -\frac{\mu}{\eta} \quad 1.23$$

Le potentiel d'ionisation IP et l'affinité électronique AE définis respectivement comme étant l'énergie nécessaire pour arracher un électron à un système et comme l'énergie gagnée par un système lorsqu'un électron est capté peuvent être obtenus en utilisant les équations suivantes [123,124] :

$$IP = E_{Q=+1} - E_{Q=0} \quad 1.24$$

$$EA = E_{Q=0} - E_{Q=-1} \quad 1.25$$

Le gap d'énergie est très souvent obtenu en utilisant les formules [123,124] :

$$E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad 1.26$$

$$\Delta E = E_{Q=+1} + E_{Q=-1} - 2E_{Q=0} \quad 1.27$$

1.5.1.2. La réactivité locale

La fonction de Fukui [125], définie par :

$$f(\vec{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} = \left(\frac{\delta \mu}{\delta v(\vec{r})} \right)_N \quad 1.28$$

est un descripteur de réactivité utilisé lorsqu'il est nécessaire de détecter avec précision les atomes ou les sites d'un système moléculaire plus susceptible d'être attaqué. Elle traduit la propension de la densité électronique à se déformer sous l'effet d'une modification du nombre d'électrons du système. Elle renseigne sur la façon la plus énergétiquement favorable de modifier le nombre d'électrons du système. Pour un système fini tel qu'une molécule, la dérivée dans (1.28) dépend de l'addition ou de la soustraction d'un électron [125].

Ainsi $f_k^+(\vec{r})$ est la réponse de la densité électronique à un gain d'électron (ou à une attaque nucléophile) à potentiel externe constant. Elle est donnée par l'expression :

$$f_k^+(\vec{r}) = q_k(N + 1) - q_k(N) \quad 1.29$$

tandis que $f_k^-(\vec{r})$ est la réponse à une perte d'électrons (ou à une attaque électrophile) à potentiel externe constant. Elle est donnée par :

$$f_k^-(\vec{r}) = q_k(N) - q_k(N - 1) \quad 1.30$$

Pour une attaque radicalaire, on aura :

$$f_k^0(\vec{r}) = \frac{1}{2}(q_k(N + 1) - q_k(N - 1)) \quad 1.31$$

$q_k(N)$, $q_k(N - 1)$ et $q_k(N + 1)$ sont respectivement la population électronique de l'atome k dans la molécule neutre, cationique et anionique. Le caractère électrophile ou nucléophile d'une molécule peut aussi être obtenu en utilisant l'équation suivante [126] :

$$\Delta f_k(\vec{r}) = f_k^+(\vec{r}) - f_k^-(\vec{r}) \quad 1.32$$

1.5.2. Etude de la solubilité

Comprendre les propriétés physicochimiques des molécules aux premières étapes du processus de découverte de médicaments peut aider à identifier et à éliminer les molécules candidates qui ne survivraient probablement pas aux étapes ultérieures du développement. À cet égard, les problèmes de solubilité sont fondamentaux pour la recherche sur la découverte de médicaments et de solides méthodes pour l'évaluation de la solubilité peuvent contribuer de manière significative à la réduction du coût global du développement de médicaments.

La solubilité est extrêmement importante car, elle détermine l'absorption, le mouvement et l'élimination de la substance du corps. Si la solubilité ou le taux de dissolution est trop faible, le médicament administré par voie orale sera principalement excrété sans entrer dans le sang et sera donc inefficace [127].

Pour passer à travers les membranes biologiques, une molécule doit être soluble dans l'eau. La solubilité dans l'eau étant une propriété importante, un nombre croissant de méthodes de prédiction de la solubilité a été mis au point au cours des dernières décennies [128]. En 1999, Yalkowsky [129,130] propose une équation conduisant à la détermination théorique de la solubilité des molécules organiques. Cette équation est donnée par :

$$\log S = 0.8 - \log P_{o/w} - 0.01(MP - 25) \quad 1.33$$

où MP est la température de fusion expérimentale de la molécule en degré Celsius ($^{\circ}\text{C}$) et $\log P_{o/w}$, représente le coefficient de partage associé au transfert du soluté de la phase aqueuse (eau) à la phase organique (n-octanol). Il est donné par [131] :

$$\log P_{o/w} = -\frac{\Delta G_{o/w}}{2.303RT} \quad 1.34$$

Dans cette dernière expression, R est la constante des gaz parfait et T la température. $\Delta G_{o/w}$ est l'énergie libre de solvation donnée par l'expression :

$$\Delta G_{o/w} = G_o - G_w \quad 1.35$$

1.6. Propriétés d'optique non linéaire des matériaux moléculaires

La théorie de polarisabilité et de l'hyper-polarisabilité joue un rôle important dans la compréhension des larges variétés de phénomènes physiques. Ceci inclut l'optique non linéaire, la diffusion et les phénomènes induits par les interactions intermoléculaires. Il est aussi présent comme élément clé dans l'analyse rigoureuse des observations spectroscopiques. La polarisabilité et l'hyper-polarisabilité électrique apportent des contributions significatives dans les domaines nouveaux tels que la simulation moléculaire, la modélisation de processus fondamentaux et la recherche de nouveaux matériaux optiques. La polarisabilité et l'hyper-polarisabilité sont très utilisées en pharmacologie où elles jouent le rôle de descripteurs, des relations quantitatives structures activités (QSAR) [132]. En tenant compte du champ électrique appliqué, la polarisabilité qui représente la dérivée seconde de l'énergie donne l'information sur la distribution des électrons dans la molécule. L'excitation rotationnelle d'une molécule polyatomique par la collision d'électrons est considérée comme causée par la polarisation d'interaction, aussi bien que par l'interaction électrostatique. La polarisabilité moléculaire joue donc un rôle fondamental dans la détermination de la structure, les propriétés dynamiques et thermodynamiques d'un système [133].

La détermination des propriétés atomiques et moléculaires dans un champ électrique ou magnétique externe constitue un véritable challenge dans le cadre de la physique et de la chimie théorique. Dans un atome ou une molécule, la plus faible réponse d'un nuage d'électrons à un champ électrique externe est décrite par sa polarisabilité [134]. Cette polarisabilité est très petite pour les noyaux comparés à la polarisabilité électronique et peut être négligée en toute sécurité [135]. La polarisabilité noté α , désigne un phénomène causé par le moment des charges électriques de l'atome. Il est très sensible à la base utilisée, la corrélation électronique, aux effets relativistes, et à la structure vibrationnelle dans le cas de la molécule.

L'énergie d'interaction de la molécule soumise à un champ électrique extérieur peut s'exprimer par une expansion des moments multipolaires et permanents de leurs coefficients et est identifiée comme moment des multipôles et des polarisabilités. En 1998 Bishop [136], a montré que quand une molécule est placée en présence ou en absence d'un champ électrique externe, son énergie est altérée en accord avec les termes de l'équation :

$$\Delta E = -\mu_i E - \alpha_{ii} E^2 - \frac{1}{2!} \alpha_{ij} E_i E_j - \frac{1}{3!} \beta_{ijk} E_i E_j E_k - \dots \quad 1.36$$

Dans cette expression, μ_i , α_{ij} , α_{ii} et β_{ijk} représente respectivement les composantes du moment dipolaire, de la polarisabilité anisotropique, de la polarisabilité moyenne et de l'hyperpolarisabilité de premier ordre. Ces paramètres sont très utilisés de nos jours pour décrire le caractère non linéaire des molécules organiques. Le moment dipolaire total d'une molécule est obtenu en utilisant l'équation :

$$\mu = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2} \quad 1.37$$

La polarisabilité moyenne qui représente la trace de la matrice de polarisabilité est définie par [137] :

$$\alpha = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad 1.38$$

La polarisabilité anisotropique est quant à elle donnée par l'expression :

$$\Delta\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xz}^2 + \alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2) \right]^{\frac{1}{2}} \quad 1.39$$

L'hyperpolarisabilité de première ordre (β) est un tenseur de troisième rang qui peut être décrit par une matrice $3 \times 3 \times 3$. En raison de la symétrie de *Kleinman* [138], les 27 composants de la matrice 3D peuvent être réduits à 10 composants. De nombreux types d'hyperpolarisabilité (notée β_{vec} ($\beta_{vecteur}$), $\beta_{||}$ (β parallèle) et β_{tot} (β total)) ont été rapportés dans la littérature [139]. β_{vec} qui est le composant le long de la direction du moment dipolaire est déterminé par [139,140] :

$$\beta_{vec} = \frac{(\beta_x \mu_x + \beta_y \mu_y + \beta_z \mu_z)}{\mu} \quad 1.40$$

Avec

$$\begin{cases} \beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} \\ \beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx} \\ \beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy} \end{cases} \quad 1.41$$

La valeur de l'hyper-polarisabilité totale de premier ordre (β_{tot}) est obtenue par l'équation :

$$\beta = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2} \quad 1.42$$

L'angle (θ) entre la composante vectorielle de l'hyper-polarisabilité et le moment dipolaire est obtenu à partir de l'équation :

$$\cos(\theta) = \frac{\beta_{vec}}{\beta} \quad 1.43$$

Les matériaux moléculaires sont des matériaux constitués d'un ensemble d'atomes liés entre eux par des liaisons de covalence. Ces matériaux peuvent provenir des plantes (cas des molécules de Rubescin D et E), des gisements pétroliers ou même des aliments calcinés (cas des acènes). Grâce à leur faible densité, leur grande flexibilité, leur biocompatibilité, leur réponse optique ultra rapide, leur solubilité et grâce à leur facilité de synthèse, ceux-ci ont vu leur application croître dans de nombreux domaines parmi lesquels la médecine et l'électronique. Ces domaines étant très sensibles, il est nécessaire avant toutes applications, de connaître les différents contours (les méthodes de caractérisation et de synthèse, les propriétés structurales, électroniques, physico-chimiques, etc.) de ces molécules. Pour cette étude, la connaissance des techniques de simulation et des calculs numériques est d'un intérêt capital. Le chapitre suivant de ce mémoire de thèse portera donc sur les méthodes de calcul numérique exploité pour les calculs des propriétés électroniques et structurales.

CHAPITRE II :
TECHNIQUES DE SIMULATIONS ET DE
CALCULS DES STRUCTURES
ÉLECTRONIQUES

Au début du XX^{ème} siècle, la volonté de l'étude des systèmes à l'état microscopique, a vu les lois de la mécanique classique insuffisantes pour la description du comportement de petites particules telles que les électrons, les noyaux ou les molécules. Celle-ci est régie par les lois de la mécanique quantique qui permettent de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques des systèmes atomiques et moléculaires. Ces propriétés qui trouvent leurs origines dans le comportement des électrons présents au sein de tels systèmes, peuvent être évaluées à l'aide des calculs de dynamique moléculaire, de calculs de mécanique statistique et de calculs de structures électroniques. Ces derniers utilisent divers formalismes mathématiques permettant de résoudre de manière efficace les équations fondamentales de la mécanique quantique établies dans ce nouveau cadre.

Les molécules sont traditionnellement définies en chimie comme un assemblage d'atomes liés entre eux par des liaisons de covalence. En mécanique quantique, celles-ci sont décrites comme un assemblage de noyaux et d'électrons soumis à des lois spécifiques qui prennent en compte les effets quantiques et non plus seulement les effets classiques. Même en considérant les noyaux comme fixes, il reste tout de même très difficile de décrire de manière exacte le comportement des électrons présents dans la molécule. Dans le but de décrire le comportement de ces particules (électrons) présentes dans un système, le physicien allemand *Erwin Schrödinger* propose en 1926 un principe qui passe par la résolution d'une équation qui porte son nom (équation de Schrödinger) [141]. Cette équation qui reste tout de même difficile à résoudre pour des systèmes à plusieurs particules (n électrons), nous permet de déterminer l'énergie fondamentale et donc de décrire la structure électronique de notre système. Avec le développement des méthodes numériques et les ordinateurs de très haute performance, il est de plus en plus facile de nos jours de faire l'étude de la structure électronique et de déterminer l'énergie fondamentale des systèmes à n particules ou électrons. En effet, pour la résolution de tels systèmes dit à « *N corps* », nous devons inévitablement avoir recours aux approximations dont le but est d'avoir une bonne représentation des systèmes très compliqués et aussi de simplifier les calculs.

2.1. Méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger

2.1.1. L'équation de Schrödinger

Dès 1925, selon l'interprétation de la mécanique quantique, de Broglie introduit la fonction d'onde $\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i, t)$ comme étant l'outil mathématique le plus important permettant de décrire complètement un système physique [142]. En mécanique quantique, l'état d'un système

constitué de N noyaux et de n électrons est décrit par une fonction d'onde $\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i, t)$ qui satisfait à l'équation de Schrödinger [141,143] donnée par :

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i, t)}{\partial t} \quad 2.1$$

ici i est l'unité imaginaire, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ est la constante de Planck réduite, \vec{r}_i est la position des électrons, \vec{R}_i est la position des noyaux, t est la variable temps et \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien. L'opérateur Hamiltonien \hat{H} étant indépendant du temps pour les particules isolées, nous pouvons écrire la fonction d'onde comme un produit de deux fonctions : l'une dépendant uniquement des coordonnées \vec{R}_i des noyaux et \vec{r}_i des électrons et l'autre dépendant uniquement du temps.

$$\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i, t) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_A, \vec{R}_B, \dots, \vec{R}_N)\Theta(t) \quad 2.2$$

Il en découle que pour une description quantique non relativiste d'un système moléculaire, on passe par la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps donnée par :

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i) = E.\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i) \quad 2.3$$

où $\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i)$ représente la fonction d'onde poly-électronique dépendant des variables d'espaces et de spin et E est l'énergie totale du système.

2.1.2. Problème à plusieurs corps du système moléculaire

Soit un système moléculaire composé de N noyaux de charge $\{Z_A e\}_{A \in [1, N]}$, de masse $\{M_A\}_{A \in [1, N]}$ (représentés dans la suite par des indices majuscules) et n électrons de charge e et de masse m_e (représentés dans la suite par des indices minuscules). Pour un tel système, l'opérateur Hamiltonien, alors appelé Hamiltonien coulombien, se décomposera de la manière suivante :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{e-N} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-N} \quad 2.4$$

Où \hat{T}_e est l'opérateur énergie cinétique des électrons, \hat{T}_N celui des noyaux, \hat{V}_{e-N} est l'opérateur énergie potentiel provenant de l'attraction coulombienne entre électrons et noyaux, \hat{V}_{e-e} celui provenant de la répulsion coulombienne entre électrons et \hat{V}_{N-N} celui provenant de la répulsion coulombienne entre noyaux. En remplaçant chaque terme de l'équation (2.4) par son expression, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} - \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_A^2}{2M_A} - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \sum_{\substack{B=1 \\ B \neq A}}^N \frac{Z_A Z_B k e^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \end{aligned} \quad 2.5$$

Avec $k = 1/4\pi\epsilon_0$

La résolution de l'équation de Schrödinger (2.3) avec tous ces paramètres, dans le but de trouver toutes les propriétés du système moléculaire (structure, moléculaire et cristalline diverses, énergie totale et énergie d'excitation, comportement métallique, isolant et semi-conducteur, ...), s'est avérée être une tâche très difficile, qui n'a été effectuée avec une précision extrême que pour quelques petits atomes et petites molécules diatomiques. Pour contourner cette difficulté, il a fallu faire certaines approximations.

2.1.3. Approximation de Born-Oppenheimer (BO)

Partant du simple constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux (leur masse est environ 1836 fois moindre que celle du proton), *Born et Oppenheimer* proposèrent en 1927 de simplifier l'équation (2.3) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde ψ . Vu que classiquement le mouvement des électrons est bien plus rapide que celui des noyaux, il advient donc que, les électrons réagiront quasi instantanément à une modification de la position des noyaux [144]. De cette approximation de *Born et Oppenheimer* qui considèrent que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des noyaux fixes, découle le Hamiltonien électronique suivant :

$$H_{\text{él}} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{\substack{j \\ j \neq i}}^n \frac{k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad 2.6$$

et la fonction d'onde :

$$\psi(\vec{R}_A, \vec{R}_B, \dots, \vec{R}_N, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \chi(\vec{R})\phi(\vec{r}, \vec{R}) \quad 2.7$$

où $\chi(\vec{R})$ est la fonction d'onde nucléaire, $\phi(\vec{r}, \vec{R})$ la fonction d'onde électronique correspondant aux positions des noyaux fixes. L'équation de Schrödinger devient donc d'après BO :

$$\hat{H}_{\text{él}}\phi(\vec{r}, \vec{R}) = E_{\text{él}}(\vec{R})\phi(\vec{r}, \vec{R}) \quad 2.8$$

et l'énergie totale du système prend la forme :

$$E = E_{\text{él}}(\vec{R}) + E_{\text{nucl}} \quad 2.9$$

Avec

$$E_{\text{nucl}} = \frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \sum_{\substack{B=1 \\ A \neq B}}^N \frac{Z_A Z_B k e^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad 2.10$$

L'approximation ci-dessus décrite est donc un premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger, car celle-ci permet de découpler le mouvement des électrons et celui des noyaux. Cependant, cette approximation n'est pas complète pour des systèmes de plus de deux électrons. Ceci est dû à la présence du terme de répulsion bi électronique de l'Hamiltonien (\hat{V}_{e-e}) qui n'a pas de solution analytique. Pour cela, il est nécessaire de faire des approximations supplémentaires.

2.1.4. Approximation de Hartree

Dans cette approximation, les électrons sont considérés comme indépendants [145]. Chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons. Soit Ω_i l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ. A chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme le produit de fonctions d'onde mono-électronique, de sorte que :

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_n(\vec{r}_n) = \prod_{i=1}^n \phi_i(\vec{r}_i) \quad 2.11$$

et le Hamiltonien électronique devient :

$$H_{\text{él}} = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \right) + \sum_{i=1}^n \Omega_i(\vec{r}_i) - \sum_{i=1}^n \left(\sum_{A=1}^N \frac{Z_A k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \right) = \sum_{i=1}^n H_i \quad 2.12$$

Avec

$$\frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{ke^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \sum_{i=1}^n \Omega_i(\vec{r}_i) \quad 2.13$$

L'énergie potentielle $\Omega_i(\vec{r}_i)$ d'un électron i dépend non seulement des mouvements de tous les électrons, mais aussi indirectement de son propre mouvement. L'équation de Schrödinger pour un électron i devient :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) + \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} |\phi_j(\vec{r}_j)|^2 \frac{ke^2}{\vec{r}_{ij}} \right] \phi_i(\vec{r}) - \left(\sum_{A=1}^N \frac{Z_A ke^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \right) \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad 2.14$$

Ici, le premier terme est celui de l'énergie cinétique, le second terme celui du potentiel que subit l'électron (potentiel de Hartree) et le troisième terme est le potentiel créé par les noyaux. Le potentiel de Hartree étant dépendant de l'orbital i , l'équation (2.14) doit être résolu de manière auto-cohérente. Cette méthode souffre cependant du fait que le Hamiltonien de départ n'est qu'une approximation du champ moyen et les électrons ne sont pas traités comme des fermions.

2.1.5. Approximation de Hartree-Fock

L'origine de la méthode de *Hartree – Fock*, qui remonte à la fin des années 1930 peu après la découverte de l'équation de Schrödinger en 1926 [141] est une combinaison de la théorie de *D. R. Hartree* et *V. A. Fock*. Dans l'approximation de Hartree, le système électronique n'est pas complètement décrit. En 1930, *Slater et V. A. Fock* [146] montrent que la fonction d'onde de Hartree (2.11) viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. La méthode de *Hartree – Fock* est devenue très largement utilisée dans les années 1950 après l'avènement des ordinateurs électroniques. En physique et chimie computationnelle, la méthode de *Hartree – Fock* est une méthode approximative utilisée pour la détermination de la fonction d'onde de l'état fondamental et de l'énergie du système quantique à plusieurs corps. La méthode de *Hartree – Fock* trouve son application typique dans la résolution de l'équation électronique de Schrödinger des atomes, des molécules et des solides. Cette méthode a aussi largement été utilisée en physique nucléaire.

La méthode de *Hartree – Fock* est aussi appelée la méthode du champ auto – cohérent (SCF, Self Consistent Field) (champ qui par lui-même recherche sa cohésion). Les solutions des équations non-linéaires résultantes se comportent comme si chaque particule était soumise

au champ moyen créé par d'autres particules. Les équations sont presque universellement résolues au moyen d'un algorithme de type point fixe interactif. Dans notre travail, nous avons utilisé :

- La méthode RHF (*Restricted Hartree – Fock*, HF avec contrainte de spin) ; ici l'atome ou la molécule est un système à coque fermée avec toutes les orbitales (atomiques ou moléculaires) doublement occupées. Dans un tel système à couche électronique complète (*closed – shell*), chaque électron est soumis à la répulsion d'un ensemble de paires électroniques, plus l'électron de spin opposé occupant la même orbitale moléculaire (OM). Les OM des électrons α et β sont donc deux à deux dans un environnement identique et on leur attribue a priori les mêmes coefficients.
- La méthode UHF (sans contrainte de spin, *Unrestricted HF*) ; est un système possédant des couches incomplètes (*open-Shell*). Ici, les électrons α et β ne sont pas soumis à la même répulsion, car ils ne « voient » pas le même nombre d'électrons de chaque spin. On peut donc optimiser indépendamment leurs coefficients orbitales au cours du processus SCF.
- La méthode ROHF (Hartree-Fock restreinte avec couche ouverte ; *Restricted open-Shell Hartree–Fock*) est une variante de la méthode de *Hartree-Fock* pour les composés à couche ouverte. Elle utilise des orbitales moléculaires doublement occupées pour les électrons appariés et des orbitales simplement occupées pour les électrons non appariés.

La figure 2.1 ci-dessous nous donne une représentation de la différence entre ces trois méthodes HF.

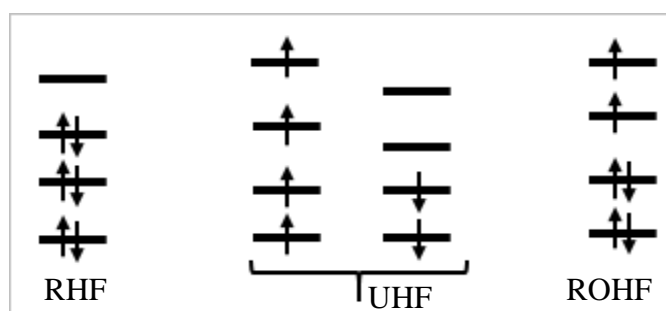


Figure 2.1: Configurations dans les méthodes RHF, UHF, ROHF.

La méthode de HF est généralement utilisée pour la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour un atome ou une molécule à plusieurs électrons comme décrit dans l'approximation de BO. Cette théorie comprend également les concepts du principe variationnel, les équations de *Roothan – Hall* [147] et la fonction d'onde

antisymétrique. Comme il n'y a pas de solutions connues pour les systèmes à plusieurs électrons, le problème est résolu numériquement. En raison des non – linéarités introduites par l'approximation de *HF*, les équations sont résolues en utilisant une méthode non – linéaire telle que la « méthode du champ auto – cohérent ». La méthode de *HF* utilise cinq simplifications (approximations) afin de résoudre le problème :

- La fonction d'onde moléculaire complète est fonction des coordonnées de chacun des noyaux, en plus de celles des électrons.
- En règle générale, les effets relativistes sont complètement négligés. L'opérateur de moment est supposé être complètement non relativiste.
- La solution variationnelle est supposée être une combinaison linéaire d'un nombre fini de fonctions de base, qui sont généralement (mais pas toujours) choisies pour être approximativement Achevée.
- Chaque fonction propre d'énergie est supposée pouvoir être décrite par un seul déterminant de Slater, un produit antisymétrique de la fonction d'onde à un électron (orbitale).
- L'approximation du champ moyen est simplifiée. Les effets découlant des écarts par rapport à cette hypothèse, connue sous le nom de corrélation d'électrons sont complètement négligés. Cela signifie que la méthode *HF* prend en compte la moyenne de la répulsion des électrons, mais pas l'interaction explicite électron-électron.

Les résultats obtenus avec cette méthode sont meilleurs que ceux obtenus avec la méthode de *Hartree*, mais ils ne sont pas très satisfaisants car, l'interaction électron – électron n'est pas spécifiquement prise en compte. Seul son champ moyen est inclus dans le calcul.

2.1.6. Formulation de la méthode ou l'approximation de Hartree – Fock

La méthode de *HF* est utilisée pour résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour un atome ou une molécule possédant plusieurs électrons comme décrit par l'approximation de *Born – Oppenheimer*. Dans la théorie de *HF*, aucune approximation n'est faite sur le Hamiltonien. En revanche, la fonction d'onde est remplacée par un déterminant de Slater qui prend en compte toutes les parties antisymétriques ignorées par l'approximation de *Hartree* [148]. Pour un système de n électrons, la fonction d'onde ψ est donné par :

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_1) & \dots & \phi_n(\vec{r}_1) \\ \phi_1(\vec{r}_2) & \phi_2(\vec{r}_2) & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_n) & \phi_2(\vec{r}_n) & \dots & \phi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad 2.15$$

où ϕ_i représente une orbitale moléculaire et \vec{r}_i les coordonnées spatiales et de spin de l'électron i . En utilisant ce déterminant, nous obtenons l'expression de l'énergie suivante :

$$\left\{ \begin{aligned} E = \int \phi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(\vec{r}_i, \dots, \vec{R}_i, \dots) \right] \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) dr \\ + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \phi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) dr \end{aligned} \right\} \quad 2.16$$

La première intégrale de cette équation est identique au terme correspondant à l'équation de *Hartree*, le second contient des intégrales d'échanges qui n'existent pas dans l'équation de *Hartree* et qui peuvent être développées de la manière suivante :

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \phi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) dr = \\ \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{k,l} (-1)^{k+l} \int \phi_k^*(\vec{r}_i) \phi_l^*(\vec{r}_j) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi_k(\vec{r}_j) \phi_l(\vec{r}_i) dr_i dr_j \end{aligned} \right\} \quad 2.17$$

Pour $k = l$ on a :

$$E_H = \frac{e^2}{2} \sum_{k,l} \int \frac{\phi_k^*(\vec{r}_i) \phi_l^*(\vec{r}_j) \phi_k(\vec{r}_i) \phi_l(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} dr_i dr_j \quad 2.18$$

et pour $k \neq l$ on a :

$$E_X = \pm \frac{e^2}{2} \sum_{k,l} \int \frac{\phi_k^*(\vec{r}_i) \phi_l^*(\vec{r}_j) \phi_k(\vec{r}_j) \phi_l(\vec{r}_i)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} dr_i dr_j \quad 2.19$$

Il ressort de ceci que le Hamiltonien mono-électronique est un terme qui décrit l'interaction coulombienne classique entre les électrons (terme de *Hartree*, E_H) et un terme purement quantique (terme d'échange, E_X), qui résulte de l'application du principe de Pauli. Ce terme d'échange traduit le fait que deux électrons de même spin ne peuvent occuper la même position. L'approximation de *Hartree-Fock* permet donc d'aborder un problème à N corps comme s'il s'agissait d'un problème à un seul corps, dans lequel chaque électron est soumis à

un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons. C'est pour cette raison qu'il est nécessaire de résoudre de manière auto-cohérente le Hamiltonien mono-électronique. Pour cela, on procède de la manière suivante :

- On suppose une distribution spatiale des noyaux, ce qui détermine l'énergie d'interaction entre noyau ainsi que le potentiel de Hartree en tout point de l'espace.
- On résout de façon auto – cohérente les équations mono-électroniques (2.14). Pour cela :
 - ❖ On choisit une base initiale d'orbitale, généralement des orbitales atomiques ou ondes planes. A l'aide de cette base, on calcule les potentiels d'interactions $V_H(\vec{r})$ et $V_X(\vec{r})$ que l'on introduit dans les équations mono-électroniques.
 - ❖ On réitère la procédure jusqu'à ce que l'on obtienne un jeu de fonctions mono-électroniques ainsi que les valeurs propres qui n'évoluent plus (valeurs stationnaires)
- On calcule l'énergie totale du système d'atomes, et on ajuste la distribution spatiale des noyaux de façon à minimiser l'énergie totale.

Il faut également remarquer que, dans le cadre de la méthode *HF*, les électrons sont considérés comme indépendants les uns des autres et se déplacent chacun dans un potentiel moyen créé par l'ensemble des noyaux et des autres électrons. Il n'y a donc pas d'interaction instantanée électron-électron d'où le développement de certaines méthodes pour tenter de remédier à ce problème de manque de corrélation.

2.1.7. Formulation de la corrélation électronique

Une fonction d'onde représentée par un seul déterminant de *Slater* ne sera jamais égale à la fonction d'onde exacte. Cela signifie donc que la quantité E_{HF} est nécessairement supérieure à l'énergie exacte de l'état fondamental. En effet, la théorie de *Hartree-Fock* ne tient pas compte de tous les effets de corrélation entre les mouvements des électrons au sein d'un système moléculaire. La corrélation entre deux électrons de spins parallèles (dite de *Fermi*) est en partie décrite dans les méthodes de *Hartree-Fock*. Outre cette corrélation de *Fermi*, il existe, par ailleurs, la corrélation de Coulomb due à la répulsion électrostatique entre les électrons [149]. La différence entre les résultats obtenus en *HF* et ceux issus de la solution exacte de l'équation de *Schrödinger* est appelée énergie de corrélation, définie par :

$$E_{corr} = E_0 - E_{HF} < 0 \quad 2.20$$

E_{corr} est une mesure de l'erreur introduite par l'approximation de HF et elle est principalement due à la répulsion quasi instantanée des électrons dont ne tient pas compte le potentiel effectif de HF : V_{eff} . Le terme de répulsion interélectronique est donc trop grand et l'énergie E_{HF} est plus grande que l'énergie exacte E_0 .

Cet écart pouvant être d'une grande importance, il est nécessaire de pouvoir le prendre en compte pour le calcul des propriétés d'un système moléculaire contenant, en particulier, des ions métalliques et de pouvoir l'intégrer au sein d'un calcul de structure électronique. Avant de présenter les différentes approches permettant de tenir compte de ces effets de corrélation électronique, il est utile d'introduire les concepts de corrélation dynamique et de corrélation statique.

Le terme de corrélation dynamique est employé pour évoquer la répulsion entre deux électrons lors de leurs déplacements respectifs. Le terme de corrélation statique est quant à lui relié à l'existence des déterminants de Slater dégénérés en énergie. Cet effet est présent lorsque l'état fondamental d'un système électronique ne peut être décrit par un seul déterminant de Slater, cas rencontré par exemple lors de la séparation dans l'espace d'une paire d'électrons, notamment lors de processus dissociatifs entre deux atomes. Pour remédier à ce problème que pose la méthode HF , plusieurs méthodes introduisant les effets de corrélation ont été développées. Elles sont connues sous le nom de méthodes « *post Hartree – Fock* », parmi lesquelles on cite : la méthode Møller Plesset d'ordre n (MP n), méthodes d'interaction de configurations (CI), méthodes MCSCF/MRCI, méthodes Coupled-Cluster (CCSD ou CCSD(T)), etc.

2.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

2.2.1. Cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité

Les méthodes de *Hartree-Fock* et *post Hartree – Fock* conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde ψ multiélectronique. Cette fonction d'onde multiélectronique qui dépend de $3N$ variables d'espace et de N variables de spin pour un système à N électrons est très lourde voire impossible à appliquer pour de grands systèmes. Avec la naissance de la DFT dans les années 60, ce problème a commencé à être résolu. L'objectif de cette dernière qui tire ses origines des travaux de Thomas et Fermi en 1927 et de Dirac en 1930 [150-152], est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité

électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Cette densité électronique ne dépend que de trois variables d'espace quelle que soit la taille du système.

2.2.2. Densité électronique

Par définition, pour un système possédant N électrons, se trouvant dans un état représenté par une fonction d'onde ψ , la densité électronique noté $n(\vec{r})$ est la probabilité de trouver l'un des N électrons dans un élément de volume d^3r , centré sur la position \vec{r} quel que soit son spin et quelle que soit la position de ses $N-1$ autres électrons. Cette densité électronique ou encore densité de probabilité est donnée par l'équation suivante :

$$n(\vec{r}) = N \int \dots \int |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N \quad 2.21$$

L'intégrale multiple ici est due au fait que les électrons sont indiscernables. La densité électronique $n(\vec{r})$ qui est nulle à l'infini :

$$n(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad 2.22$$

et dont son intégrale sur tout l'espace, nous donne le nombre total d'électrons,

$$\int n(\vec{r}) d\tau = N \quad 2.23$$

contient toute l'information nécessaire pour établir la structure atomique telle qu'on la dessine usuellement :

- Le type d'atome : la taille des maxima observés est directement reliée au type de noyau.
- La position des atomes : les électrons, chargés négativement, se concentrent autour des noyaux, chargés positivement, ce qui se traduit par un maximum local de la densité électronique au voisinage des noyaux.

Il est donc possible de reconstruire complètement l'assemblage d'atomes observé uniquement à partir de la densité électronique. La théorie de la fonctionnelle de la densité se propose donc d'exprimer les propriétés des systèmes à partir de leur densité ceci par le biais d'une fonctionnelle (quantité qui ne dépend pas d'une variable, mais d'une fonction).

2.2.3. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Dans leur théorie conduisant à l'élaboration de la DFT, *Thomas* (1927) et *Fermi* (1927 et 1928) ont montré que l'énergie d'un système de N électrons en interaction dans un potentiel

externe créé par les noyaux peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique. Ce modèle a connu très peu de succès, ceci dû au fait que :

- L'énergie cinétique des électrons est estimée à partir de celle d'un gaz homogène d'électrons sans interaction.
- Les termes d'échanges et de corrélations décrivant l'interaction entre les électrons sont négligés.

S'inspirant du modèle de *Thomas et Fermi*, *P. Hohenberg et W. Kohn* en 1964 [153], à travers leurs théorèmes prouvent qu'il est possible d'obtenir en principe l'énergie de l'état fondamental (c'est-à-dire l'état possédant l'énergie la plus basse) d'un système d'électrons en ne connaissant que la densité électronique. A travers leurs deux théorèmes, ces derniers ont donc posé les bases théoriques exactes de la DFT.

Dans cette partie, toutes les équations sont écrites en unité atomique (u.a), c'est-à-dire $\hbar = m = e = 1$, avec m la masse de l'électron, e la charge élémentaire de l'électron (un électron aura donc une charge égale à -1)

2.2.3.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Citant directement leur article, le premier théorème stipule ce qui suit : « le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ est (à une constante additive près) une fonctionnelle unique de la densité $n(\vec{r})$; dès lors que, en retour, $V_{ext}(\vec{r})$ permet de déterminer le Hamiltonien \hat{H} , l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité $n(\vec{r})$ » [154]. Dans ce cas, la fonction d'onde est déterminée de manière unique par la densité d'un électron, c'est-à-dire est une fonctionnelle de la densité. L'énergie totale et ses composantes sont donc des fonctionnelles de la densité. D'après ce théorème, une fois que nous avons défini le potentiel externe, on a en principe défini de manière unique la densité de charge du niveau fondamental de notre système. Ainsi l'énergie totale du système peut s'écrire comme suit :

$$E[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + V_{e-e}[n(\vec{r})] + V_{e-N}[n(\vec{r})] \quad 2.24$$

Avec

$$V_{e-N}[n(\vec{r})] = \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \quad 2.25$$

Ayant établi que la seule connaissance de la densité électronique est suffisante pour l'obtention de toutes les propriétés qui nous intéressent, comment être sûr que la densité donnée

est la vraie densité de l'état fondamental dont on a besoin ? La réponse à cette question se trouve dans le second théorème de *HK*.

2.2.3.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Provenant directement du premier par application du principe variationnel, ce théorème stipule que : « la fonctionnelle $F_{HK}[n(\vec{r})]$ qui produit l'énergie de l'état fondamental du système, donne la plus basse énergie si et seulement si, la densité d'entrée est la densité réelle de l'état fondamental n_0 ». Cette fonctionnelle universelle de la densité est indépendante du potentiel extérieur et peut être définie par :

$$F_{HK}[n(\vec{r})] = \langle \psi[n(\vec{r})] | T + V_{ee} | \psi[n(\vec{r})] \rangle = T[n(\vec{r})] + V_{ee}[n(\vec{r})] \quad 2.26$$

avec T , V_{ee} et ψ qui représentent respectivement l'opérateur énergie cinétique, l'opérateur d'interaction électrons-électrons, et la fonction d'onde associée à l'état fondamentale. En se servant de (2.25) et (2.26) l'énergie totale devient :

$$E[n(\vec{r})] = F_{HK}[n(\vec{r})] + \int V_{ext}(r)n(\vec{r}) d\vec{r} \quad 2.27$$

Le terme $\int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r}) d\vec{r}$ représente l'interaction électrons-noyaux. Lorsque $n(\vec{r})$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental, la fonctionnelle $E[n(\vec{r})]$ est minimale : c'est le principe variationnel de *Hohenberg et Kohn (HK)*.

Ces théorèmes de *HK* font cependant face à un problème : ils ne disent pas comment construire l'application $n(\vec{r}) \rightarrow \psi[n(\vec{r})]$ qui permet de déterminer la fonctionnelle $F_{HK}[n(\vec{r})]$ et en plus, ne donne pas une méthodologie permettant de résoudre les équations de Schrödinger. Il existe cependant une autre approche qui s'est imposée grâce à son efficacité.

2.2.4. Les équations de Kohn-Sham

En 1965, *Kohn et Sham* mettent sur pied une méthode pratique permettant de trouver l'énergie de l'état fondamental [155]. Cette méthode s'est avérée être la meilleure car le seul terme que celle-ci laisse indéterminée est la plus petite valeur de l'énergie totale : ici le terme d'échange-corrélation. Soit :

$$T[n(\vec{r})] = T_S[n(\vec{r})] + (T[n(\vec{r})] - T_S[n(\vec{r})]) \quad 2.28$$

$T_S[n(\vec{r})]$ étant une bonne approximation de $T[n(\vec{r})]$, est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction. On définit :

$$T_S[n(\vec{r})] = \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(\vec{r}) \left[-\frac{\nabla^2}{2} \right] \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad 2.29$$

De même on a :

$$V_{ee}[n(\vec{r})] = E_H[n(\vec{r})] + (V_{ee}[n(\vec{r})] - E_H[n(\vec{r})]) \quad 2.30$$

$E_H[n(\vec{r})]$ étant l'énergie d'interaction coulombienne électron-électron, ou encore l'énergie de *Hartree* qui s'écrit :

$$E_H[n(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad 2.31$$

Finalement, $F_{HK}[n(\vec{r})]$ se sépare en trois parties :

$$F_{HK}[n(\vec{r})] = T_S[n(\vec{r})] + E_H[n(\vec{r})] + E_{XC}[n(\vec{r})] \quad 2.32$$

avec

$$E_{XC}[n(\vec{r})] = \{V_{ee}[n(\vec{r})] - E_H[n(\vec{r})]\} + \{T[n(\vec{r})] - T_S[n(\vec{r})]\} \quad 2.33$$

Ce terme contient la correction de l'énergie cinétique pour un gaz d'électron en interaction et une correction de l'énergie de *Hartree* dans l'interaction électron-électron. Et la fonctionnelle décrite à l'équation (2.27) prend la forme :

$$E[n(\vec{r})] = T_S[n(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r}) d\vec{r} + E_{XC}[n(\vec{r})] \quad 2.34$$

Par application du principe variationnel, cette équation devient :

$$\frac{\delta E[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T_S[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{XC}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad 2.35$$

et la détermination de l'état fondamental du système s'obtient après résolution des équations de *Kohn et Sham* données par :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr' + V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{XC}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad 2.36$$

La différence entre ce terme et celui de *Hartree* repose sur la présence du terme

$$\frac{\delta E_{XC}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = V_{XC}(\vec{r}) \quad 2.37$$

encore appelé potentiel d'échange-corrélation. Ces équations de *KS* peuvent être réécrites sous la forme :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad 2.38$$

avec

$$V_{eff}(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ext}(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \quad 2.39$$

La densité électronique est ensuite obtenue par sommation :

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad 2.40$$

L'énergie de l'état fondamental prend donc la forme :

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \int V_{ext} n(\vec{r})d\vec{r} + E_{XC}[n(\vec{r})] \quad 2.41$$

L'équation (2.38) peut être vue comme une équation de Schrödinger à une particule où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif défini en (2.39). Ces équations doivent être résolues de façon itérative et permettent d'établir une correspondance entre le problème à N électrons interagissant et évoluant dans un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ et le problème fictif beaucoup plus simple de N électrons n'interagissant pas et évoluant dans un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$. Du point de vue pratique, on part d'un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$, on calcule les fonctions $\psi_i(\vec{r})$ en résolvant l'équation (2.38). Ensuite, on déduit la densité $n(\vec{r})$ à partir de (2.40), puis un nouveau potentiel effectif à partir de (2.39), qui est en général différente du potentiel d'entrée. Ce procédé est répété jusqu'à ce que l'auto-cohérence soit atteinte ($V_{eff}(\vec{r})$ ne varie plus). La connaissance de l'expression exacte de $E_{XC}[n(\vec{r})]$ permettrait de connaître l'expression exacte de $n(\vec{r})$ et l'énergie totale E . Malheureusement, il est impossible de donner une expression exacte de $E_{XC}[n(\vec{r})]$, puisqu'on a aucune indication sur la forme explicite du potentiel d'échange-corrélation $V_{XC}(\vec{r})$. Il est donc indispensable de

recourir à une approximation qui nous permettra de définir la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}[n(\vec{r})]$.

2.2.5. La fonctionnelle d'échange et de corrélation

Vu l'absence d'information sur la fonctionnelle de l'énergie d'échange – corrélation, il est nécessaire d'utiliser des approximations aussi précises que possible afin de pouvoir résoudre de manière efficace les équations de *Kohn – Sham*. En 1995, *T. Ziegler* a classé les fonctionnelles d'énergies d'échange – corrélation en trois catégories [156] :

2.2.5.1. Approximation de la densité locale (LDA)

Celle-ci fut la première fonctionnelle d'énergie d'échange – corrélation à être proposée en 1927 par *Dirac* [154]. En ce qui concerne l'énergie de corrélation (qui n'est pas connue analytiquement), certains paramètres ont été proposés à partir des années 1970. Les formules proposées par *Vosko et al.* [157], *Perdew et Zunger* [158] ou encore *Perdew et Wang* [159] au début des années 1980 peuvent être considérés comme la limite de ce qu'on peut obtenir à ce niveau d'approximation. Dans l'approximation de la densité locale (LDA « Local Density Approximation »), on suppose que la densité électronique varie suffisamment lentement à l'intérieur du système pour que l'on puisse écrire [160] :

$$E_{XC}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] n(\vec{r}) d\vec{r} \quad 2.42$$

où

$$\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] = \varepsilon_x[n(\vec{r})] + \varepsilon_c[n(\vec{r})] \quad 2.43$$

est l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz homogène d'électrons de densité $n(\vec{r})$. Avec :

$$\varepsilon_x[n(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} (n(\vec{r}))^{\frac{1}{3}} \quad 2.44$$

L'idée de base de la LDA est qu'il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système homogène d'électrons de densité égale à la densité locale du système inhomogène. Cette approximation permet d'obtenir pour des systèmes faiblement inhomogènes, des approximations raisonnables. Il existe une variante de la LDA très utile en pratique car prenant en compte les effets de spin dénommée LSDA (Local Spin Density Approximation). En effet, la plupart (si non tous) des problèmes nécessite son utilisation. Par exemple, la LDA donne des

mauvais résultats lorsque le nombre total d'électrons est impair, puisqu'elle ne fait aucune différence entre les densités polarisées et les densités non polarisées.

2.2.5.2.Approximation du gradient généralisé (GGA)

La plupart des corrections apportées à la LDA sont nées de l'idée consistant à prendre en compte les variations locales de la densité $n(\vec{r})$, à travers son gradient $\nabla n(\vec{r})$, dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système. Dans l'approximation du gradient généralisé, l'énergie d'échange-corrélation est une fonctionnelle de la densité des charges locales et de leurs gradients et s'écrit sous la forme (2.34) :

$$E_{XC}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})]n(\vec{r})d\vec{r} \quad 2.45$$

$$\varepsilon_{xc}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] = \varepsilon_x[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] + \varepsilon_c[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] \quad 2.46$$

En pratique, l'approximation GGA donne de meilleurs résultats que l'approximation LDA notamment en ce qui concerne l'estimation de l'énergie totale, l'énergie d'atomisation et les barrières d'énergie. De manière générale, elle réduit les erreurs commises sur le calcul des énergies de cohésion. En outre, elle donne une meilleure représentation des systèmes et des phénomènes étudiés. Toutefois les résultats obtenus pour le calcul du potentiel d'ionisation et de l'affinité électronique sont identiques. Parmi les fonctionnelles les plus utilisées, on peut citer comme fonctionnelle d'échange celle de : *Perdew – Wang (PW86)* [161], *Becke (B88)* [162] et *Perdew – Wang (PW91)* [163]. Comme fonctionnelle de corrélation, nous avons parmi les plus utilisés celle de : *Lee, Yang, Parr (LYP)* [164], de *Perdew 86 (P86)* [165] et de *Perdew – Wang (PW91)* [163].

2.2.5.3.Les fonctionnelles hybrides

Une fonctionnelle hybride est un élément d'une classe d'approximations à la fonctionnelle d'échange-corrélation, introduite en 1993 par *A. D. Becke* [166], utilisé au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Se basant sur un schéma simple d'amélioration [167], elles sont considérées comme les fonctionnelles les plus précises disponibles, car ces dernières sont meilleures dans la description des structures électroniques des molécules et des propriétés associées. La particularité de ces fonctionnelles hybrides est qu'elles font intervenir à la fois la fonctionnelle d'échange calculée dans la méthode de *HF* et les fonctionnelles locales et non locales d'échange et de corrélation de la DFT au travers de la combinaison linéaire suivante [167] :

$$E_{xc}^{hybride} = E_{xc}^{LSDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LSDA}) + a_1(E_x^{GGA} - E_x^{LSDA}) + a_2(E_c^{GGA} - E_c^{LSDA}) \quad 2.47$$

avec $a_0 = 0.20$, $a_1 = 0.72$, $a_2 = 0.81$.

$$E_x^{HF} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \iint \frac{\psi_i(\vec{r})\psi_j(\vec{r}')\psi_j(\vec{r})\psi_i(\vec{r}')}{\vec{r} - \vec{r}'} d\vec{r}d\vec{r}' \quad 2.48$$

Parmi les fonctionnelles hybrides les plus connues et utilisées dans cette thèse, on peut citer :

- La fonctionnelle B3LYP [168]

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_1\Delta E_x^{B88} + a_2E_c^{LYP} + (1 - a_2)E_c^{VWN} \quad 2.49$$

- La fonctionnelle B3PW91 [168]

$$E_{xc}^{BPW91} = (1 - a_0)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_1\Delta E_x^{B88} + E_c^{LSDA} + a_2\Delta E_c^{PW91} \quad 2.50$$

La partie non fonctionnelle de Coulomb des fonctions d'échange disparaît généralement trop rapidement et devient très imprécise sur de grandes distances, ce qui les rend inadaptées aux processus de modélisation tels que les excitations électroniques vers les hautes orbitales. Divers systèmes ont été conçus pour traiter de tels cas. Gaussian 09 [169] offre les fonctionnalités suivantes, qui incluent des corrections à longue portée. Il s'agit notamment de :

- La fonctionnelle CAM – B3LYP (Coulomb – attenuating method)

Ici la fonctionnelle hybride B3LYP prend en le compte le potentiel de la Méthode d'Atténuation de Coulomb donnée par l'équation (2.51) [170] pour un mélange des énergies d'échanges de *Becke* 1988 et de *HF* :

$$\frac{1}{\vec{r} - \vec{r}'} = \frac{1 - [\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\mu(\vec{r} - \vec{r}'))]}{\vec{r} - \vec{r}'} + \frac{\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\mu(\vec{r} - \vec{r}'))}{\vec{r} - \vec{r}'} \quad 2.51$$

avec μ décrivant la conversion de l'un à l'autre à travers cette équation (2.51). Ce potentiel est bien défini pour les valeurs suivantes : $\alpha = 0.19$, $\alpha + \beta = 0.65$ et $\mu = 0.33$ [170] ; $\text{erf}(x)$ qui est la fonction d'erreur de Gauss est définie comme suit :

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad 2.52$$

- La fonctionnelle wB97XD

La fonctionnelle wB97XD est la dernière fonctionnelle de Head-Gordon et al. [171,172], qui inclut les fonctions de dispersions. La première fonctionnelle de *Head – Gordon* est définie par :

$$E_{xc}^{wB97} = E_x^{LR-HF} + E_x^{SR-B97} + E_C^{B97} \quad 2.53$$

La seconde par :

$$E_{xc}^{wB97X} = E_x^{LR-HF} + a_0 E_x^{SR-HF} + E_x^{SR-B97} + E_C^{B97} \quad 2.54$$

Avec *LR* et *SR* sont des opérateurs de longue portée respectivement de courte portée utilisée pour partitionner l'opérateur de Coulomb. *w* est un coefficient qui prend respectivement les valeurs de 0.4 bohr⁻¹ pour la fonctionnelle wB97 et 0.3 bohr⁻¹ pour la fonctionnelle wB97X [171].

2.2.5.4. Les fonctions de bases

Une base en chimie quantique est un ensemble de fonctions mathématiques utilisées afin de modéliser des orbitales moléculaires au sein d'un système dans l'espace. Les orbitales atomiques les plus utilisées sont :

- Les orbitales de type Slater ou STO (*Slater type orbital*) [173]

$$S_{nlm}^{STO}(r, \theta, \varphi) = N r^{n-1} \exp(\zeta r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad 2.55$$

N est le coefficient de normalisation de la fonction ; *n* est le nombre quantique principal, *l* le nombre quantique azimutal et *m* le nombre quantique magnétique ; ζ est l'exposant de *Slater* déterminant la taille de l'orbitale ; $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ sont les harmoniques sphériques décrivant la partie angulaire de la fonction. Les STOs ont un avantage en ce qu'elles ont une interprétation physique directe et sont donc naturellement une bonne base pour les orbitales moléculaires. D'un point de vue computationnel, les STOs ont le sentiment que la plupart des intégrales requises au cours de la procédure SCF doivent être calculées numériquement, ce qui réduit considérablement la vitesse d'un calcul. On préfère donc en général utiliser des fonctions de Gauss cartésiennes. Ces fonctions, proposées par *Pople* [174], sont des puissances de *x*, *y* et *z* multipliées par $e^{-\alpha r^2}$.

- Les orbitales de type Gaussienne ou GTO (*Gaussian type orbital*)

$$G_{lmn}(\alpha, \vec{r}) = N x^l y^m z^n \exp(\alpha r^2) \quad 2.56$$

Dans cette équation, α est une constante déterminant la taille de la fonction, le paramètre $L=l+m+n$ permet de classer les fonctions de bases en différentes symétries et permet aussi de définir le type d'orbitale atomique :

- $L=0$: une fonction de symétrie sphérique \rightarrow elle décrit bien les orbitales de type s .
- $L=1$: trois fonctions, antisymétrique selon les trois axes \rightarrow elles correspondent aux fonctions de symétrie p .
- $L=2$: ici on a six fonctions en tout, avec cinq fonctions de type d .

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

En pratique les orbitales atomiques de Slater sont approchées par une combinaison de plusieurs orbitales atomiques de type gaussienne. La plus simple est la base STO-nG encore appelée base minimale. Ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par n gaussiennes primitives. Dans la base minimale STO-3G, on utilise 3 gaussiennes pour approcher chacune des orbitales de type Slater. Cette base donne une assez bonne description de la densité électronique aux distances éloignées du noyau ($r \rightarrow \infty$), la description du comportement de la fonction d'onde exacte au voisinage du noyau ($r \rightarrow 0$), est assez mauvaise. Pour cette raison, plusieurs bases gaussiennes étendues ont été élaborées.

Il existe de nombreuses bases de Gaussiennes possibles. Les plus populaires et les plus utilisées sont celles proposées par Pople et al. [174]. Ces bases sont caractérisées par les symboles suivants :

- ❖ $n - ijG$ pour les bases DZ (double zêta), celles-ci sont obtenues en doublant le nombre de fonction de base.
- ❖ $n - ijkG$ pour les bases TZ (triple zêta), obtenues en triplant le nombre de fonctions de base.

Ici n représente le nombre de primitives ou de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales de cœur (interne). i , j et k représentent le nombre de gaussiennes pour les orbitales de valences (externes). De la même façon, il existe les bases simple et quadruple zêta. Dans cette thèse, les bases utilisées sont les suivantes : $6-31G$, $6-31+G(d, p)$, $6-311G$, $6-311G(d, p)$ et $6-311++G(d, p)$.

✓6-31G

La base 6-31G est constituée de deux familles de fonctions, une fonction de base approchée par 6 gaussiennes pour décrire les électrons de cœur et deux fonctions de base approchées respectivement par trois gaussiennes « interne » et une gaussienne « externe » pour décrire les électrons de valence.

✓6-311G

Pour la base 6-311G, qui est encore plus étendue, chaque OA de cœur est constitué de 6 gaussiennes et les orbitales de valences sont représentés par 5 gaussiennes réparties en 3 groupes : le premier groupe étant constitué de trois gaussiennes interne et les deux autres étant constitués chacune d'une seule gaussienne.

✓Fonctions de polarisation et de diffusion

Pour une description plus précise de la liaison entre atomes, on peut rajouter les fonctions de polarisation car, la présence d'autres atomes déforme l'environnement des électrons et supprime sa symétrie sphérique. L'ajout d'une fonction de polarisation unique (indiquée par * dans l'ancienne dénomination et par *d* ou *f* dans la désignation plus récente) à 6-311G par exemple (c'est-à-dire 6-311G* ou 6-311G (*d*)) donnera une fonction *d* pour les atomes de première et deuxième rangées et une fonction *f* pour les atomes de première rangée de transition, car les fonctions *d* sont déjà présentes pour les électrons de valence dans ce dernier cas. L'ajout d'un deuxième astérisque (**) signale une polarisation supplémentaire de type *p* pour l'hydrogène (6-311G** ou 6-311G(*d,p*)). Les fonctions de polarisation ajoutent de la flexibilité dans l'ensemble des bases, permettant ainsi aux orbitales moléculaires d'être plus asymétriques par rapport au noyau.

Les bases de *Pople et al.* peuvent également être modifiées en laissant l'électron se déplacer loin du noyau, créant ainsi les orbitales diffuses. Cette modification est recommandée pour les anions ou les composés riches en électrons. Ainsi, l'ajout d'une fonction de diffusion (+) à la base de *Pople*, rajoute les fonctions de diffusion *s* et *p* aux atomes autres que l'hydrogène et l'ajout de (++) , rajoute les fonctions *p* aux atomes d'hydrogène. Il est également possible de combiner les fonctions de polarisation et de diffusion pour une meilleure description du système ; on aura alors dans ce cas pour ne citer que ceux utilisés dans cette thèse (6-31+G (*d,p*) et 6-311++G(*d,p*)).

2.2.6. Algorithme générale de la DFT

Cet algorithme est basé sur un schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn et Sham afin d'obtenir la densité n_0 correspondant au minimum de l'énergie total du champ auto – cohérent de la molécule.

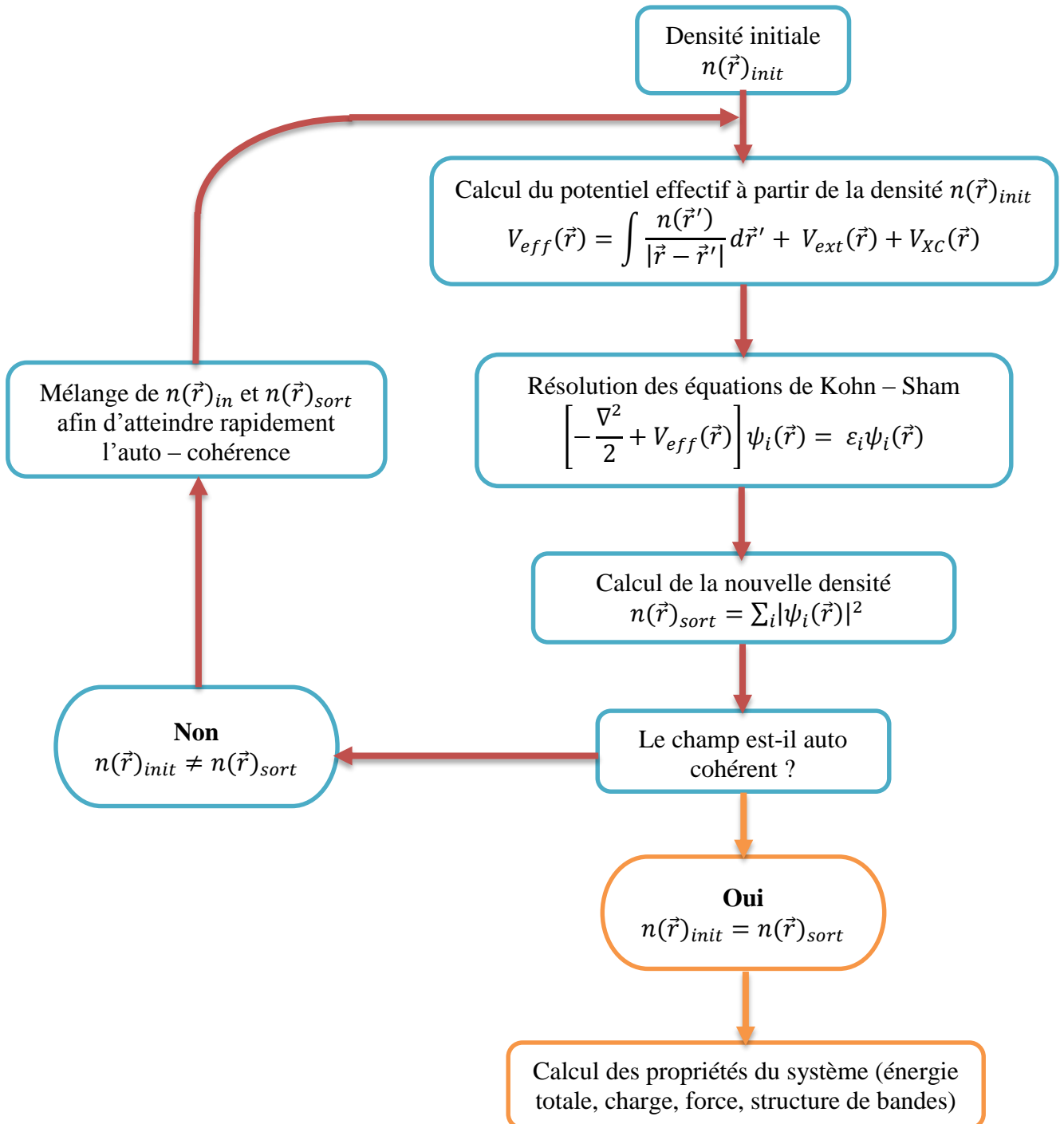


Figure 2.2: Cycle d'auto - cohérence DFT

2.3.Méthodes de distribution de charges

La charge atomique est l'un des concepts les plus importants en chimie car, celle-ci fournit une image simple de la distribution de la densité électronique au sein d'une molécule. Les charges atomiques jouent un rôle central dans de nombreuses théories visant à comprendre la relation structure-propriété des molécules. Plusieurs méthodes permettent de calculer les charges atomiques d'une molécule et celles-ci servent différents objectifs. Parmi ces méthodes on peut citer : les charges qui dérivent d'une séparation des fonctions d'onde moléculaires en utilisant un schéma arbitraire basé sur les orbitales (Mulliken, NBO), les charges dérivées des potentielles (CHELPG, CHELP, MK) et les charges qui sont basées sur une séparation d'une grandeur physique observable dérivant des fonctions d'onde, comme la densité électronique (AIM, Hirshfeld) [175]. Dans la suite, nous décrirons uniquement les méthodes de distribution de charge utilisées dans le cadre de cette thèse.

2.3.1. Méthode de Mulliken

Les charges de Mulliken proviennent de l'analyse de population de Mulliken et fournissent des moyens d'estimation des charges atomiques partielles à partir des calculs menés au moyen des méthodes de chimie numérique, et en particulier celles basées sur la combinaison linéaire d'orbitales atomiques [176,177]. Mathématiquement, les charges de Mulliken peuvent être facilement obtenues en tant que sous-produit d'un calcul de mécanique quantique. Le calcul de la fonction d'onde nécessite une matrice de densité donnée par :

$$D_{ij} = 2 \sum_k C_{ik} C_{jk}^* \quad 2.57$$

C_{ik} et C_{jk}^* sont les coefficients des fonctions de base dans l'orbitale moléculaire pour la $i^{\text{ème}}$ respectivement la $j^{\text{ème}}$ fonction de base dans la $k^{\text{ème}}$ orbitale moléculaire. Pour un système fermé compact dans lequel chaque orbitale moléculaire est doublement occupée, la matrice de population des charges de Mulliken peut être obtenues par une simple multiplication de la matrice de densité D_{ij} et de la matrice de recouvrement des fonctions de bases notée S_{ij} .

$$P_{ij} = D_{ij} S_{ij} \quad 2.58$$

$$N = \int \rho(\vec{r}) dv = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \int |\varphi_i(\vec{r})|^2 dv = Tr(P_{ij}) \quad 2.59$$

$$\rho(\vec{r}) = 2 \left[|\varphi_1(\vec{r})|^2 + |\varphi_2(\vec{r})|^2 + \dots + \left| \varphi_{\frac{N}{2}}(\vec{r}) \right|^2 \right] \quad 2.60$$

$$q_A = Z_A - Tr(P_{ij}) \quad 2.61$$

où N est le nombre total d'électron, $\rho(\vec{r})$ est la densité électronique, Z_A est la charge nucléaire de l'atome A et q_A est la charge de *Mulliken* de l'atome A . L'analyse de population de *Mulliken* vise tout d'abord à répartir les N électrons sur toutes les fonctions de base, les rendant ainsi dépendante de celle-ci. Le changement de la fonction de base pourrait donc entraîner une grande différence de charge sur un même atome [178,179].

2.3.2. Méthode CHELPG

La méthode CHELPG dont le sigle en anglais signifie « CHarges from ELectrostatic Potentials using a Grid-based method », est un système de calcul de charge atomique développé par *Breneman et Wiberg* en 1990 [180], dans lequel les charges atomiques sont ajustées pour reproduire le potentiel électrostatique moléculaire (MESP) en un certain nombre de points autour de la molécule. Cette méthode utilise un ensemble de points équidistants : les dimensions du cube d'échantillonnage sont choisies de manière à ce que la molécule soit située au centre du cube, avec un espace de tête de 2.8 Å sur tous les côtés. Les points d'échantillonnage sont espacés de 0.3 Å dans le cube.

2.3.3. Analyse NBO (Natural Bond Orbital)

Le concept d'orbitales de liaisons naturelles NBO (en anglais « Natural Bond Orbital »), est une autre méthode d'étude des charges atomiques qui fut développé par *Frank Weinhold et al.* dès 1984 [181,182] et dont, l'objectif est de proposer un schéma de partition de l'espace fonctionnel associé à la fonction d'onde permettant de décrire la structure électronique de la molécule à l'aide du formalisme simple proposé par Lewis. Cette méthode utilise la matrice densité pour distribuer les électrons dans des orbitales ceci dans le but de calculer des charges et de caractériser des liaisons. La matrice densité D d'un système à plusieurs centres A, B, C, \dots , s'écrit comme suit :

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho^{AA} & \rho^{AB} & \rho^{AC} & \dots \\ \rho^{AB} & \rho^{BB} & \rho^{BC} & \dots \\ \rho^{AZ} & \rho^{CB} & \rho^{CC} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \quad 2.62$$

Les orbitales naturelles atomiques NAO (Natural Atomic Orbitals) pour l'atome A dans le système moléculaire sont celles qui diagonalisent le bloc ρ^{AA} , les NAO pour l'atome B sont celles qui diagonalisent le bloc ρ^{BB} et ainsi de suite.

L'analyse NBO se déroule en trois étapes [181,182] :

- La première étape consiste à diagonaliser la matrice densité d'ordre un en blocs mono-centriques atomiques sans diagonaliser la matrice dans son entier (orbitales atomiques naturelles NAO), ceci dans le but de produire un jeu de NAO non-orthogonales, souvent notée pré-NAO.
- Dans la deuxième étape, l'élimination du chevauchement interatomique, peut maintenant être envisagée. L'objectif général est d'orthogonaliser l'ensemble complet des orbitales, tout en préservant le plus possible le caractère atomique des pré-NAO. À cette fin, certaines variantes de la procédure d'orthogonalisation symétrique sont suggérées, dans la mesure où il est connu de préserver le caractère des orbitales non orthogonales mères au maximum.
- La dernière étape est une recherche d'orbitales naturelles hybrides, processus qui diagonalise des blocs bicentriques d'orbitales naturelles orthogonalisées.

L'ensemble des NBOs de type Lewis contient les orbitales de cœur mono-centre (CR), les orbitales des paires électroniques de valence (LP) et les orbitales de liaison bi-centriques (BD). Tandis que l'ensemble type non-Lewis contient les orbitales de couches de valence lointaine de Rydberg (RY*) et les orbitales de valence anti-liantes (BD*). Ici, les interactions donneur – accepteur (liant – anti-liant) sont prises en considération en examinant les interactions possibles entre les NBOs occupés (donneurs) de Lewis, les NBOs inoccupés (accepteurs) non-Lewis et l'estimation de leurs énergies par la théorie de la perturbation de deuxième ordre. Pour chaque NBO (i) donneur et NBO (j) accepteur, l'énergie de stabilisation E liée à la délocalisation de i vers j , est explicitement donnée par l'équation suivante :

$$E^2 = \Delta E_{ij} = q_i \frac{F(i,j)^2}{\epsilon_i - \epsilon_j} \quad 2.63$$

Dans cette expression, q_i est l'occupation de l'orbital donneur, $F(i,j)$ est l'opérateur de Fock. ϵ_i et ϵ_j sont les énergies des orbitales NBOs.

2.4.Méthode de calcul de l'énergie d'excitation

Comme pour la détermination de l'énergie de l'état fondamental qui utilise l'équation de Schrödinger indépendante du temps, l'énergie d'excitation est obtenue en utilisant l'équation de Schrödinger dépendant du temps. Plusieurs méthodes peuvent de nos jours être utilisées pour calculer les énergies d'excitation électroniques. Parmi ces méthodes nous pouvons citer les méthodes TD – DFT (Time – Dependent Density Functional Theory) et TD – HF (Time – Dependent Hartree Fock) qui sont celles utilisées dans nos travaux.

2.4.1. TD-HF

Les équations de Hartree – Fock indépendantes du temps, sont une approximation de l'équation de Schrödinger dépendante (TD – HF) du temps [183]. Elles ont été écrites pour la première fois par *Dirac* [145] avec l'hypothèse que le système peut être décrit par un seul déterminant de *Slater* composé de fonctions d'onde à particule unique dépendant du temps. De nos jours, les équations de Hartree-Fock dépendantes du temps se réfèrent à celles obtenues dans la théorie de perturbation dépendant du temps du premier ordre à partir de l'équation de *Dirac*, c'est-à-dire la réponse linéaire.

2.4.2. TD-DFT

L'approche TD – DFT (Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps) est la méthode la plus répandue pour le calcul de l'énergie d'excitation des grandes et moyennes molécules. Cette approche fonctionne très bien pour de nombreux systèmes et est nécessaire pour les études concernant les configurations excitées (énergie d'excitation, polarisabilité et propriétés optiques).

2.5.Méthodes de solvation

La plupart des réactions chimiques et biologiques ont lieu en présence de solvant. Comprendre le comportement des systèmes moléculaires en présence des solvants est très important pour la fabrication et la conception des médicaments. En modélisation moléculaire, il existe deux méthodes permettant de représenter un solvant autour d'un système :

- La première méthode est la méthode explicite. Ici, le solvant est représenté de manière microscopique. Cette méthode de représentation du solvant est très utilisée en dynamique moléculaire classique et quantique. L'avantage de celle-ci est qu'elle permet de rendre compte de l'interaction solvant – soluté mais, souffre du fait qu'il faut plusieurs molécules de solvants pour pouvoir obtenir une description plus réaliste du système.
- La deuxième méthode appelée méthode implicite, est plus connue sous le nom de solvation continuum. Cette méthode est souvent utilisée pour estimer l'énergie libre du soluté dans le solvant et des interactions dans les processus chimiques structuraux, comme le pliage ou les transitions de conformation des protéines, ADN, ARN, et polysaccharides, association de macromolécules biologiques avec des ligands, ou du transport des médicaments à travers des membranes biologiques [184].

Dans cette thèse, nous avons utilisé la méthode de solvation implicite pour l'étude de nos molécules dans différents milieux.

2.5.1. Interaction solvant – soluté

L'idée de modéliser les interactions électrostatiques dues au solvant ceci en plaçant le soluté dans une cavité (portion de l'espace où la densité de solvant est nulle et contenant le soluté) de taille définie, date des travaux de *Kirkwood* [185,186] et *Onsager* sur les effets de solvation des molécules polaires [187]. Dans cette approche, le soluté, traité de manière quantique, est placé dans une cavité sphérique fixe de rayon a_0 entourée de molécules de solvant considérées comme un continuum. Ici, un dipôle dans la molécule va induire un dipôle dans le milieu et le champ électrique appliqué par le dipôle de solvant interagira à son tour avec le dipôle moléculaire conduisant à une nette stabilisation. Ce modèle de type continuum simple est le « modèle de cavité d'Onsager », souvent dénommé « modèle SCRF », pour « Self-Consistent Reaction Field ». Il peut donner des résultats fiables pour certains systèmes mais, son inconvénient majeur est qu'il ne prend pas en compte le solvant lorsque le moment dipolaire du système moléculaire est nul. Dans ce dernier cas, il donne des résultats similaires à ceux obtenus en phase gazeuse.

2.5.2. Modélisation d'un solvant

Pour modéliser un solvant, le soluté doit être entouré d'un très grand nombre de molécules de solvant. La taille du système étant devenu important, il devient donc très difficile de traiter le système complètement de manière quantique. Pour ce faire, trois approches sont nécessaires.

- Dans la première approche, le solvant est considéré comme un champ électrique continu et est traité implicitement en utilisant le modèle de continuum polarisé (en anglais « polarizable continuum model », 'PCM').
- Etant donné que les molécules de solvant de la première couche de solvation ont un effet considérable sur le soluté, ces solvants sont traités explicitement à l'aide de modèle de cluster solvant – soluté.
- Dans la troisième approche, les molécules de solvant de la première couche sont traitées explicitement alors que celles des autres couches sont traitées implicitement.

2.5.3. Applications des méthodes PCMs dans Gaussian

Plusieurs méthodes permettant de décrire implicitement les solvants ont été mises sur pieds par *Jacopo Tomasi et al.* [188] et implémentées dans le code de simulation numérique

Gaussian 09W [169] que nous avons utilisé tout au long de ce travail de thèse. Comme modèle de solvation implicite, on peut citer :

2.5.3.1. Le modèle PCM et IEFPCM

Dans ce modèle PCM (Polarizable Continuum Model) de *Tomasi et al.*, le soluté est placé dans une cavité formée par l'union de sphères centrées sur chaque atome. Le potentiel électrostatique du soluté est décrit par la production d'une charge apparente (de surface) sur la surface de la cavité, ce qui implique un plus grand réalisme pour l'interaction électrostatique. Le traitement par ordinateur divise la surface en de petits morceaux sur lesquels la charge (et sa contribution au gradient) est évaluée. Sur la base de différentes études, on a défini la taille de ces sphères comme ayant un rayon équivalent à environ 1.2 fois le rayon de Van der Waals [188,189].

Dans le modèle IEFPCM (Integral Equation Formalism Polarizable Continuum Model) le calcul du champ de réaction est effectué à l'aide du modèle de formalisme d'équation intégrale. Le modèle de solvation IEFPCM est mieux adapté pour le calcul de l'énergie libre de solvation.

2.5.3.2. Le modèle CPCM

Dans le cas de solvants très polaires, il est possible de faire une approximation supplémentaire en considérant que le milieu environnant est conducteur (la constante diélectrique tend vers l'infini), nous permettant ainsi de définir les conditions aux limites initiales. En principe, les méthodes dites C-PCM (*Conductor-like Polarizable Continuum Model*) permettent de simplifier le calcul des densités de charge à la surface de la cavité car, les conditions aux limites sont exprimées en termes de potentiel électrostatique et non plus en termes de champ électrique. Dans ce modèle, les erreurs de cavité sont plus faibles que dans la méthode PCM seule [190].

2.5.3.3. Le modèle IPCM et SCIPCM

Le modèle PCM d'iso-densité (IPCM) définit la cavité comme une surface d'iso-densité de la molécule. Une surface d'iso-densité est une forme très naturelle et intuitive de la cavité, car elle correspond autant que possible à la forme réactive de la molécule (plutôt qu'une simple forme prédéfinie telle qu'une sphère ou un ensemble de sphères). Cette iso-densité est déterminée par un processus itératif dans lequel un cycle SCF est exécuté et converge à l'aide de la cavité d'iso-densité actuelle. La fonction d'onde résultante est ensuite utilisée pour calculer

et mettre à jour la surface d'iso-densité et le cycle est répété jusqu'à ce que la forme de la cavité cesse de varier après que l'auto-cohérence a été atteinte [191].

Cependant, une cavité définie comme une iso-surface et la densité électronique sont nécessairement couplées. Le modèle continuum de polarisation d'iso-densité auto-cohérente (SCI-PCM), en anglais « Self-consistent isodensity polarized continuum model » a été conçu pour prendre pleinement en compte cet effet. Ceci inclut l'effet de la solvation sur la résolution du problème SCF. Cette procédure résout la densité électronique qui minimise l'énergie, y compris l'énergie de solvation, qui dépend elle-même de la cavité et qui dépend de la densité électronique. Le modèle SCI-PCM prend en compte le couplage complet entre la cavité et la densité électronique et inclut des termes de couplage négligés par l'IPCM [191].

Les modèles de solvations continuum diffèrent au niveau de la cavité. La *figure 2.3* suivante nous donne quelques représentations des modèles de solvation PCM présent dans Gaussian.

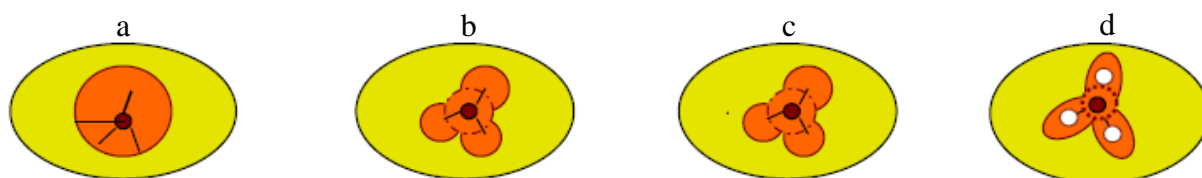


Figure 2.3: Méthode de solvation : a) Modèle de Onsager ; b) - Modèle PCM ou IEFPCM ; c) - Modèle CPCM et d) - Modèle SCI-PCM

Ces modèles de solvations implicites utilisées dans cette thèse ont de nombreuses limites ; la plus importante étant que ces méthodes ne tiennent pas compte de l'aspect dynamique des effets entre le soluté et le solvant. Cependant, ils peuvent (approche du continuum ; méthodes SCRF et PCM) être utilisés afin d'améliorer les énergies et les géométries des espèces chimiques intervenant dans les mécanismes réactionnels par exemple.

2.6. Présentation de code de simulation Gaussian 09w et GaussView 05

2.6.1. Gaussian

Le code Gaussian est un code de simulation numérique très utilisé en chimie quantique qui fut créé à l'origine par *John Pople* en 1970 et qui implémente les méthodes de mécanique moléculaire, DFT et ab initio. Son nom vient du fait qu'il utilise des fonctions de bases de type Gaussienne. Ce code de simulation numérique permet à partir des lois fondamentales de mécanique classique ou quantique pour les systèmes atomiques et moléculaires, de :

- Prédire l'énergie par utilisation des méthodes de mécanique moléculaire, sémi-empiriques, Hartree – Fock, post Hartree – Fock et DFT ;

- Faire l'optimisation de la géométrie à travers un calcul SCF (self consistent field) ;
- Faire l'analyse vibrationnelle qui permet la détermination des paramètres tels que : l'intensité infra rouge, l'activité Raman, le moment dipolaire, les composantes de la polarisabilité et de l'hyper polarisabilité et le calcul des propriétés thermochimiques (capacité calorifique à volume constant, l'énergie thermique, l'entropie, la masse réduite, les constantes de force, la masse moléculaire, la correction d'énergie thermique (ZPE, ...)) ceci à des températures et pressions spécifiées.
- Déterminer les propriétés moléculaires parmi lesquelles : la résonance magnétique nucléaire (RMN), la distribution de charge électronique (NBO, Mulliken, CHELP, CHELPG, AIM, ...), les énergies HOMO et LUMO, l'énergie du gap, l'affinité électronique, le potentiel d'ionisation, le potentiel électrostatique et la densité électronique.
- Déterminer les conditions aux limites périodiques en abrégé « PBC » qui signifie en anglais : *Periodic Boundary Conditions*.
- De faire l'étude des systèmes moléculaires dans des solvants en utilisant les méthodes d'Onsager, SCRF et PCMs.

Ce code de simulation numérique peut être utilisé par des chimistes, des ingénieurs chimistes, des biochimistes, des physiciens et plusieurs autres scientifiques travaillant dans un domaine d'intérêt chimique.

Pour lancer un calcul Gaussian, les paramètres suivants sont indispensables :

- Le nombre de processeur ;
- La mémoire ;
- Le type de calcul : qui consiste à spécifier le type de calcul souhaité, la méthode et l'ensemble de base, ainsi que d'autres options ;
- Le titre du calcul qui est en général fonction du type de calcul ;
- La charge totale et la multiplicité du système moléculaire ;
- Le type et les coordonnées de chaque atome.

Avant toute détermination des propriétés d'un système moléculaire, il est important de commencer par trouver la forme optimale du système et cela passe par une optimisation géométrique. L'optimisation géométrique est le nom de la procédure qui tente de trouver la configuration d'énergie minimale de la molécule. La procédure calcule la fonction d'onde et l'énergie à une géométrie de départ, puis passe à la recherche d'une nouvelle géométrie d'énergie inférieure. Ceci est répété jusqu'à ce que la géométrie d'énergie la plus basse soit trouvée. La

procédure calcule la force exercée sur chaque atome en évaluant le gradient (dérivée première) de l'énergie par rapport aux positions atomiques. Des algorithmes sophistiqués sont ensuite utilisés à chaque étape pour sélectionner une nouvelle géométrie, visant une convergence rapide vers la géométrie de plus basse énergie. Dans la dernière géométrie d'énergie minimale, la force exercée sur chaque atome est égale à zéro. Il est important de reconnaître que cette procédure ne trouvera pas nécessairement le minimum global, c'est-à-dire la géométrie dont l'énergie est la plus basse. De par sa nature, une recherche successive d'un minimum trouve un minimum local mais pas nécessairement le plus bas. En fait, la procédure d'optimisation s'arrête lorsqu'elle trouve un point stationnaire, c'est-à-dire un point où les forces exercées sur les atomes sont nulles, ce qui peut également être un point d'équilibre (c'est-à-dire une structure de transition) [192]. Une fois l'optimisation géométrique terminée, la stabilité de cette dernière (forme optimale) peut être testée à l'aide d'un calcul de fréquence (dérivée seconde de l'énergie). La molécule sera dite stable s'il n'y a pas de fréquence imaginaire (fréquence négative).

2.6.2. GaussView

GaussView est une interface utilisateur graphique conçue dans le but de faciliter la préparation d'un fichier d'entrée Gaussian et aider à examiner graphiquement un fichier de sortie Gaussian. Ce logiciel de visualisation GaussView n'est pas intégré dans le code de simulation numérique Gaussian, mais constitue plutôt un processeur frontal / principal pour faciliter l'utilisation de Gaussian. Il offre trois avantages principaux aux utilisateurs de Gaussian :

- Grâce à sa fonction de visualisation avancée, GaussView permet d'esquisser rapidement des molécules même très grandes, puis de les faire pivoter, de les déplacer et de zoomer sur ces molécules à l'aide de simples opérations à la souris. Il peut également importer des formats de fichier moléculaire standard tel que les fichiers PDB et aussi de modifier les paramètres structuraux de la molécule.
- Il facilite la préparation d'un fichier d'entrée de calcul Gaussian et peut également permettre de lancer des calculs si le code Gaussian est installé sur le même ordinateur.
- Enfin, GaussView permet d'examiner les résultats de calculs Gaussian à l'aide de diverses techniques graphiques.

Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé GaussView principalement comme logiciel de visualisation et de modélisation.

2.7.Détails de calculs

Les structures et les géométries des molécules de Rubescin D et E, d'heptacène et d'heptacène dopée, ont été complètement optimisées en utilisant les méthodes ab-initio Hartree-Fock et DFT telles que implémentées dans le code de simulation numérique Gaussian 09W [169]. Aucune contrainte de symétrie n'a été utilisée au cours de cette optimisation.

En ce qui concerne les molécules de Rubescin D et E, nous avons utilisé comme fonctionnelle DFT, la B3PW91, la B3LYP et La CAM-B3LYP. Cette dernière étant employée uniquement sur la Rubescin D. Pour l'optimisation géométrique ainsi que pour la détermination des différentes propriétés de nos molécules, nous avons utilisé la 6-311++G(d,p) et 6-311G(d,p) comme base. Le critère de convergence utilisé lors de l'optimisation géométrique est ceux pour lesquels la force maximale restante sur un atome du système, la force moyenne sur d'autres atomes, le changement structurel maximal d'une coordonnée et le changement moyen sur tous les paramètres des deux dernières itérations soient plus petites que 0,000015 ; 0,000010 ; 0,000060 et 0,000040 respectivement. Après l'optimisation de nos systèmes, nous avons calculé les fréquences IR et Raman en utilisant la matrice Hésienne qui est la matrice des dérivées secondes de l'énergie liée à la molécule. Au regard du fait que la phase gazeuse ne permet pas de prédire le comportement des molécules en solution, l'effet de solvation des molécules a été ensuite étudié dans de nombreux solvants parmi lesquels l'eau, l'éthanol, le chloroforme, le DMSO et le n-octanol, ceci dans le but de prédire la réactivité et la solubilité de nos molécules. Pour cette solvation, nous avons utilisé le modèle IEFPCM (Integral Equation Formalism Polarizable Continuum Model).

Pour les molécules d'heptacène $C_{30}H_{18}$ et $C_{30}H_9K_9$, nous avons utilisé comme fonctionnelle DFT, La UB3LYP et la UwB97XD avec les bases 6-31G et 6-31+G(d,p) pour le $C_{30}H_{18}$ et les bases 6-31G et 6-311G pour le $C_{30}H_9K_9$. Ceci est dû au fait que la présence de la fonction de diffusion ainsi que la fonction de polarisation n'était pas favorable pour les méthodes utilisées. L'absence de fréquences imaginaires sur nos différents systèmes moléculaires nous a permis de conclure qu'un minimum d'énergie potentiel a été trouvé.

Les développements théoriques basés sur la résolution des systèmes à plusieurs corps ont permis de faire de la physique quantique appliquée à la chimie un outil indispensable associé à la chimie expérimentale. La résolution de tels systèmes étant assez complexe, cela a progressivement conduit à la mise sur pieds des méthodes et logiciels de calculs numériques de plus en plus performants. Dans ce chapitre, nous avons constaté qu'au cours des années de développement de la chimie quantique, deux méthodes permettant la résolution des systèmes à

plusieurs corps se sont dégagées notamment : les méthodes dite ab initio qui abordent les problèmes en décrivant les systèmes par la fonction d'onde et l'autre DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité) qui est de nos jours la plus utilisée dans de nombreux logiciels de calcul numérique et de simulation, aborde le problème par le biais de la densité électronique. Cette dernière est basée sur la résolution des équations de Kohn – Sham. Ces deux méthodes ont été décrites dans ce chapitre ainsi que les quelques fonctionnelles et bases car, elles sont implémentées dans le code de simulation numérique Gaussian 09W que nous avons utilisé tout au long de cette thèse. Ce code Gaussian 09W ainsi que GaussView 05 ont été présentés dans la dernière partie de ce chapitre. La partie suivante nous permettra de présenter les résultats obtenus en utilisant ces méthodes.

**CHAPITRE III :
RÉSULTATS ET DISCUSSION**

Il sera question pour nous dans ce chapitre, de présenter les résultats de l'étude de la structure électronique des molécules de substances thérapeutiques (Rubescin D et E) et des molécules d'heptacène ($C_{30}H_{18}$) et d'heptacène dopée au potassium ($C_{30}H_9K_9$). Pour y parvenir, nous allons subdiviser ce chapitre en trois parties. Dans la première partie, nous allons présenter les résultats du calcul de structure électronique des molécules de Rubescin D ($C_{26}H_{30}O_5$) et E ($C_{31}H_{36}O_7$). Il s'agira principalement ici de faire ressortir les paramètres géométriques (distances et angles), la constante de couplage, les propriétés électroniques, optoélectroniques, d'optique non linéaire et les propriétés spectroscopiques (IR, Raman, UV-vis et RMN) de ces molécules. Dans la seconde partie, nous analyserons la réactivité et la solubilité de ces deux molécules. Dans la troisième partie, nous allons présenter les résultats du calcul des propriétés électroniques, optoélectroniques, d'optique linéaire et non linéaire des molécules $C_{30}H_{18}$ et $C_{30}H_9K_9$.

3.1. Etude ab-initio et DFT de la structure électronique des molécules de Rubescin D et E

3.1.1. Etude des propriétés structurales

3.1.1.1. Structures optimisées des molécules de Rubescin D et E

La *figure 3.1* ci-dessous présente la forme la plus stable de la molécule de Rubescin D, obtenue en utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base 6-311++G(d,p). Sur cette figure, les atomes d'oxygène sont représentés en rouge, les atomes de carbone en gris foncé et les atomes d'hydrogène en gris clair. L'énergie totale de cette molécule obtenue en utilisant les méthodes RHF/6-311++G(d,p), B3LYP/6-311++G(d,p), B3PW91/6-311++G(d,p) et CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) est respectivement de $-863,797 \cdot 10^3$, $-869,213 \cdot 10^3$, $-868,888 \cdot 10^3$ et $-868,787 \cdot 10^3$ kcal/mol.

Pour l'optimisation géométrique de la molécule de Rubescin E, nous avons utilisé les méthodes RHF/6-311++G(d,p), B3LYP/6-311++G(d,p) et B3PW91/6-311++G(d,p). L'énergie totale obtenue pour chaque méthode est respectivement de $-1078,785 \cdot 10^3$, $-1085,483 \cdot 10^3$ et $-1085,074 \cdot 10^3$ kcal/mol en phase gazeuse et respectivement de $-1078,798 \cdot 10^3$, $-1085,494 \cdot 10^3$ et $-1085,085 \cdot 10^3$ kcal/mol dans une solution de chloroforme. Le modèle de solvatation utilisé ici est le CPCM (méthodes continuum du conducteur polarisé). Comme pour la molécule de Rubescin D, nous observons que l'énergie la plus basse est obtenue au niveau B3LYP/6-311++G(d,p) que nous soyons en phase gazeuse ou dans le chloroforme. Les différences d'énergie observées entre la phase gazeuse et la phase solvatée pour cette molécule sont de 0,48eV, 0,49eV et 0,57eV obtenues respectivement en utilisant la B3PW91, B3LYP et RHF.

La *figure 3.2* nous donne la représentation de la forme la plus stable de la molécule de Rubescin E.

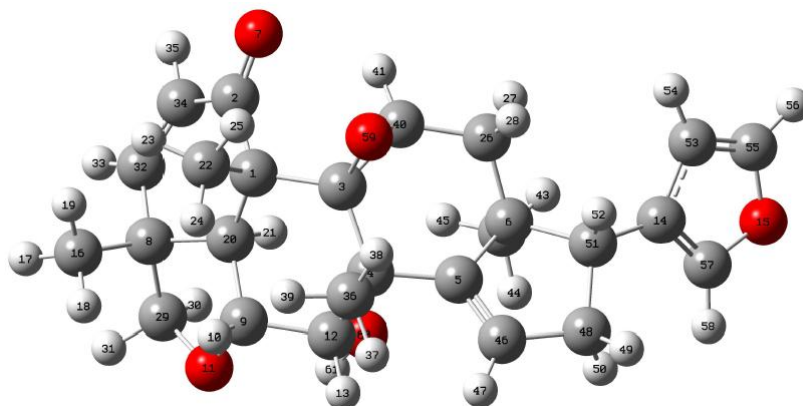


Figure 3.1: Représentation graphique de la forme optimisée de la molécule de Rubescin D.

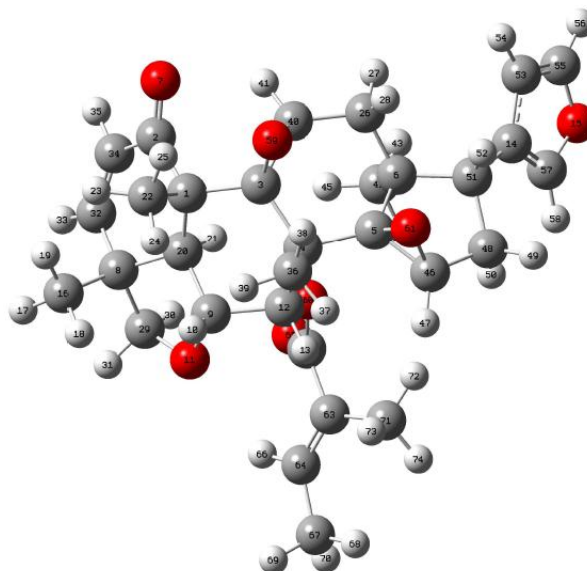


Figure 3.2: Représentation graphique de la forme optimisée de la molécule de Rubescin E.

3.1.1.2. Paramètres géométriques de la molécule de Rubescin D

Le *tableau 3.1* suivant présente les distances C-C, C-O, C=C et C=O de la molécule de Rubescin D obtenue en phase gazeuse en utilisant les méthodes ab initio RHF et DFT/(B3LYP, B3PW91 et CAM-B3LYP) avec la base 6-311++G(d,p). Le schéma de numérotation des atomes adopté correspond à celui de la *figure 3.1*. Nous observons du *tableau 3.1* que les valeurs des longueurs de liaison C-C varient légèrement lorsqu'on passe d'une méthode à l'autre. Cette différence est comprise entre 0,0040 et 0,0099 Å, entre 0,0010 et 0,0124 Å et entre 0,0001 et 0,0036 Å lorsqu'on passe de la B3LYP à la B3PW91, puis de la B3LYP à la RHF et en enfin de la B3LYP à la CAM-B3LYP respectivement.

Tableau 3.1: Distances interatomiques de la molécule de Rubescin D obtenues en phase gazeuse en utilisant la 6-311++G(d,p).

Distances entre atomes	RHF (Å)	B3PW91 (Å)	B3LYP (Å)	CAM-B3LYP (Å)	Calculs théoriques (Å) ^a [195], ^b [193], ^c [194]
R1 (C ₁ -C ₂)	1,5496	1,5588	1,5506	1,5476	
R2 (C ₁ -C ₃)	1,5747	1,5829	1,5736	1,5711	
R3 (C ₁ -C ₂₀)	1,5173	1,5222	1,5155	1,5146	
R4 (C ₁ -C ₂₂)	1,5488	1,5512	1,5441	1,5437	
R5 (C ₂ =O ₇)	1,1898	1,2163	1,2148	1,21	
R6 (C ₂ -C ₃₄)	1,5061	1,4982	1,4937	1,4972	
R7 (C ₃ -C ₄)	1,5797	1,586	1,5761	1,5755	
R8 (C ₃ -C ₄₀)	1,4775	1,4924	1,4884	1,486	1,462 ^a
R9 (C ₃ -O ₅₉)	1,4006	1,4315	1,4241	1,4214	1,428 ^a
R10 (C ₄ -C ₅)	1,5379	1,5358	1,5288	1,5289	
R11 (C ₄ -C ₁₂)	1,5645	1,5723	1,5645	1,5617	
R12 (C ₄ -C ₃₆)	1,5498	1,5545	1,5471	1,5459	
R13 (C ₅ -C ₆)	1,5346	1,5362	1,529	1,5294	
R14 (C ₅ =C ₄₆)	1,3218	1,3369	1,3366	1,33	
R15 (C ₆ -C ₂₆)	1,5305	1,5355	1,529	1,5278	
R16 (C ₆ -C ₄₂)	1,5394	1,5432	1,5362	1,5354	
R17 (C ₆ -C ₅₁)	1,5653	1,5774	1,5684	1,5648	
R18 (C ₈ -C ₁₆)	1,542	1,5474	1,5402	1,5386	
R19 (C ₈ -C ₂₀)	1,5246	1,5338	1,5269	1,5246	1,536 ^b
R20 (C ₈ -C ₂₉)	1,5431	1,5496	1,5431	1,5413	1,536 ^b
R21 (C ₈ -C ₃₂)	1,5037	1,5018	1,4966	1,498	
R22 (C ₉ -O ₁₁)	1,42	1,4509	1,4426	1,4399	1,428 ^b
R23 (C ₉ -C ₁₂)	1,5221	1,5296	1,5251	1,5221	
R24 (C ₉ -C ₂₀)	1,4981	1,5024	1,4978	1,4966	1,536 ^b
R25 (O ₁₁ -C ₂₉)	1,4246	1,4531	1,4441	1,4444	1,428 ^b
R26 (C ₁₂ -O ₆₀)	1,3982	1,422	1,4137	1,4139	
R27 (C ₁₄ -C ₅₁)	1,5035	1,5006	1,4956	1,4961	
R28 (C ₁₄ -C ₅₃)	1,4498	1,4432	1,439	1,4395	
R29 (C ₁₄ =C ₅₇)	1,3412	1,362	1,3614	1,3543	
R30 (O ₁₅ -C ₅₅)	1,3382	1,3611	1,3549	1,3534	1,362 ^c
R31 (O ₁₅ -C ₅₇)	1,3473	1,3665	1,3597	1,3596	
R32 (C ₂₆ -C ₄₀)	1,5123	1,514	1,509	1,5085	
R33 (C ₃₂ =C ₃₄)	1,3271	1,3429	1,3421	1,3353	
R34 (C ₄₀ -O ₅₉)	1,4032	1,438	1,4305	1,4278	1,428 ^a
R35 (C ₄₆ -C ₄₈)	1,5049	1,5053	1,5003	1,502	
R36 (C ₄₈ -C ₅₁)	1,5349	1,5426	1,5361	1,535	
R37 (C ₅₃ =C ₅₅)	1,3381	1,3568	1,356	1,3503	

En comparant nos valeurs à celles obtenues par *Geise et al.* [193] et celles de *Liescheski et al.* [194], une légère différence qui varie entre 0.0022 à la B3PW91 à 0.0394 Å à la CAM-B3LYP est observée. Pour ce qui est des liaisons C-O, nous constatons que les valeurs obtenues en utilisant les méthodes DFT sont supérieures à celles obtenues en utilisant la RHF. Ce qui nous permet de conclure que l'introduction de corrélation électronique conduit à l'augmentation de la longueur de ces liaisons. Nos valeurs des liaisons C-O sont très proches des valeurs de la

littérature [193, 194]. Celles-ci varient entre 0.0025 et 0.0161 Å, 0.0009 et 0.0251 Å, 0.0002 et 0.0164 Å puis entre 0.0034 et 0.0274 Å, respectivement lorsqu'on utilise la B3LYP, B3PW91, CAM-B3LYP et RHF. Les liaisons C=C varient très peu lorsqu'on va d'une méthode à une autre, les valeurs les plus importantes étant celles situées sur le groupement furanne. Les valeurs de la liaison C=O sont quant à elle comprises entre 1.1898 et 1.2163 Å. La plus petite valeur étant celle obtenue par la RHF et la plus grande celle obtenue par la B3PW91.

La figure 3.3 ci-dessous nous donne un aperçu des différences entre les longueurs des liaisons de la molécule de Rubescin D. Au regard de cette figure, il ressort que la B3PW91/6-311++G(d,p) donne les valeurs les plus élevées des longueurs de liaisons, les plus petites valeurs étant celles obtenues en utilisant la RHF.

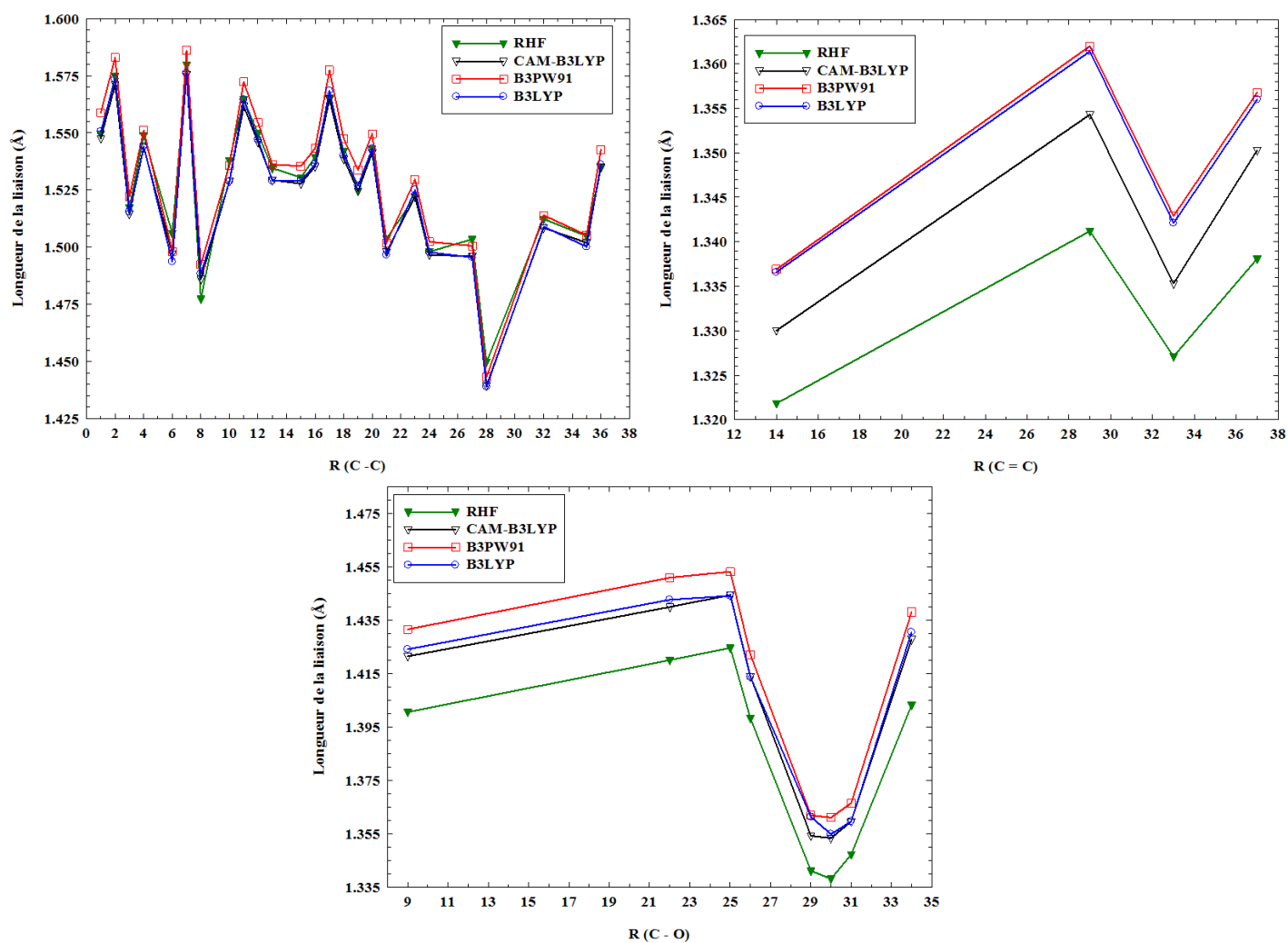


Figure 3.3: Représentation graphique des longueurs de liaison de la molécule de Rubescin D en phase gazeuse.

Le tableau 3.2 nous donne les valeurs des angles C-C-C, C-O-C et C-C-O de la molécule de Rubescin D obtenues en utilisant la base et les méthodes citées plus haut. D'après ce tableau,

les valeurs des angles de valence sont similaires quelle que soit la méthode utilisée. Ces angles sont compris entre 96,4081 et 129,0858° ; 96,7137 et 128,6347° ; 96,5442 et 128,5684° et entre 96,6930 et 128,5506° pour les angles de liaisons C-C-C ; entre 102,8740 et 123,0785° ; 103,0285 et 122,8210° ; 103,0880 et 122,8321° et entre 102,8962 et 122,7998° pour C-C-O obtenues respectivement en utilisant la RHF, B3PW91, B3LYP et la CAM-B3LYP. Les angles C-O-C obtenus en utilisant ces méthodes sont très proches des valeurs de la littérature. Pour C₉-O₁₁-C₂₉, la différence est de 0,4537° ; 0,7830° ; 0,8370° et 0,6273° respectivement pour la RHF, B3PW91, B3LYP et CAM-B3LYP. La différence est nettement plus petite pour l'angle C₅₅-O₁₅-C₅₇. Elle varie entre 0,132° obtenu pour la B3PW91 et 0,4822° pour la RHF.

Tableau 3.2: Angles de valence de la molécule de Rubescin D obtenues en phase gazeuse en utilisant la base 6-311++G(d,p).

Angles de valences	RHF (°)	B3PW91 (°)	B3LYP (°)	CAM-B3LYP (°)	Valeurs théoriques (°) ^a [193], ^b [194]
A1 (C ₂ -C ₁ -C ₃)	115,5667	115,3331	115,2550	115,3310	
A2 (C ₂ -C ₁ -C ₂₀)	104,6084	104,8467	104,9788	104,8894	
A3 (C ₂ -C ₁ -C ₂₂)	104,3130	104,6042	104,5329	104,5828	
A4 (C ₃ -C ₁ -C ₂₀)	105,9064	106,0913	106,0149	106,0238	
A5 (C ₃ -C ₁ -C ₂₂)	110,3411	109,7140	109,8394	109,8650	
A6 (C ₂₀ -C ₁ -C ₂₂)	116,3428	116,5201	116,4831	116,4089	
A7 (C ₁ -C ₂ -O ₇)	123,0785	122,8210	122,8321	122,7998	
A8 (C ₁ -C ₂ -C ₃₄)	118,6283	118,4839	118,4478	118,5568	
A9 (O ₇ -C ₂ -C ₃₄)	118,0873	118,5037	118,5141	118,4499	
A10 (C ₁ -C ₃ -C ₄)	117,5391	117,5921	117,5259	117,4778	
A11 (C ₁ -C ₃ -C ₄₀)	120,6075	120,5197	120,4922	120,5258	
A12 (C ₁ -C ₃ -O ₅₉)	112,9410	112,7954	112,8133	112,7917	
A13 (C ₄ -C ₃ -C ₄₀)	119,5335	119,4802	119,5708	119,6342	
A14 (C ₄ -C ₃ -O ₅₉)	111,3194	111,2029	111,2992	111,2333	
A15 (C ₃ -C ₄ -C ₅)	111,1527	111,2304	111,2322	111,2318	
A16 (C ₃ -C ₄ -C ₁₂)	115,4284	115,5061	115,7413	115,6348	
A17 (C ₃ -C ₄ -C ₃₆)	107,2629	107,2979	107,2823	107,2046	
A18 (C ₅ -C ₄ -C ₁₂)	107,6663	107,7886	107,6235	107,5727	
A19 (C ₅ -C ₄ -C ₃₆)	108,0791	108,2299	108,1711	108,267	
A20 (C ₁₂ -C ₄ -C ₃₆)	106,9602	106,4796	106,4679	106,6293	
A21 (C ₄ -C ₅ -C ₆)	124,5690	124,4602	124,4899	124,3674	
A22 (C ₄ -C ₅ -C ₄₆)	124,7580	124,8523	124,872	124,9084	
A23 (C ₆ -C ₅ -C ₄₆)	110,6199	110,6101	110,5362	110,6247	
A24 (C ₅ -C ₆ -C ₂₆)	111,0827	111,2834	111,3738	111,3713	
A25 (C ₅ -C ₆ -C ₄₂)	112,0310	111,8441	111,6933	111,6507	
A26 (C ₅ -C ₆ -C ₅₁)	100,7203	100,8686	100,8516	100,8938	
A27 (C ₂₆ -C ₆ -C ₄₂)	108,6639	108,8926	108,9300	108,9007	
A28 (C ₂₆ -C ₆ -C ₅₁)	112,4863	112,3481	112,4334	112,4350	
A29 (C ₄₂ -C ₆ -C ₅₁)	111,7516	111,4788	111,4271	111,4620	
A30 (C ₁₆ -C ₈ -C ₂₀)	117,8698	117,3926	117,2700	117,1495	
A31 (C ₁₆ -C ₈ -C ₂₉)	108,3932	108,5037	108,6082	108,5117	
A32 (C ₁₆ -C ₈ -C ₃₂)	109,6224	109,6238	109,7578	109,7538	

A33 (C ₂₀ -C ₈ -C ₂₉)	96,4081	96,7137	96,54420	96,6930	101,5 ^a
A34 (C ₂₀ -C ₈ -C ₃₂)	106,4137	106,5846	106,5790	106,6379	
A35 (C ₂₉ -C ₈ -C ₃₂)	118,0536	117,9263	117,9381	117,9615	
A36 (O ₁₁ -C ₉ -C ₁₂)	112,3177	111,7515	111,6309	111,7428	
A37 (O ₁₁ -C ₉ -C ₂₀)	102,8740	103,0285	103,0880	102,8962	104,0 ^a
A38 (C ₁₂ -C ₉ -C ₂₀)	108,7782	108,8245	108,5316	108,6461	
A39 (C ₉ -O ₁₁ -C ₂₉)	111,0537	109,817	109,7630	109,9727	110,6 ^a
A40 (C ₄ -C ₁₂ -C ₉)	110,9638	110,9716	110,8195	110,9293	
A41 (C ₄ -C ₁₂ -O ₆₀)	110,9461	111,1580	111,4273	111,175	
A42 (C ₉ -C ₁₂ -O ₆₀)	109,2033	109,0004	108,8477	108,7881	
A43 (C ₅₁ -C ₁₄ -C ₅₃)	126,3401	126,3527	126,5111	126,4083	
A44 (C ₅₁ -C ₁₄ -C ₅₇)	129,0858	128,6347	128,5684	128,5506	
A45 (C ₅₃ -C ₁₄ -C ₅₇)	104,5557	105,0106	104,9199	105,0397	
A46 (C ₅₅ -O ₁₅ -C ₅₇)	107,0822	106,7320	106,7883	106,8045	106,6 ^b
A47 (C ₁ -C ₂₀ -C ₈)	121,4792	121,2051	121,2778	121,1654	
A48 (C ₁ -C ₂₀ -C ₉)	118,9515	118,8747	118,7892	118,7024	
A49 (C ₈ -C ₂₀ -C ₉)	103,8334	104,2091	104,0444	104,0140	104,4 ^a
A50 (C ₆ -C ₂₆ -C ₄₀)	114,0548	114,0138	113,8841	113,8841	
A51 (C ₈ -C ₂₉ -O ₁₁)	105,0969	105,4268	105,4623	105,3101	107,5 ^a
A52 (C ₈ -C ₃₂ -C ₃₄)	120,5600	120,5862	120,4335	120,4844	
A53 (C ₂ -C ₃₄ -C ₃₂)	125,5690	125,7003	125,6613	125,5463	
A54 (C ₃ -C ₄₀ -C ₂₆)	125,0303	124,6421	124,5619	124,5349	
A55 (C ₂₆ -C ₄₀ -O ₅₉)	115,0677	115,1456	115,1033	115,0209	
A56 (C ₅ -C ₄₆ -C ₄₈)	112,7776	112,6911	112,4896	112,4996	
A57 (C ₄₆ -C ₄₈ -C ₅₁)	101,6831	102,0514	101,9521	101,9093	
A58 (C ₆ -C ₅₁ -C ₁₄)	117,2730	116,9872	116,7024	116,6179	
A59 (C ₆ -C ₅₁ -C ₄₈)	104,1433	104,0065	104,0512	104,0752	
A60 (C ₁₄ -C ₅₁ -C ₄₈)	115,9781	116,2162	116,2530	116,1067	
A61 (C ₁₄ -C ₅₃ -C ₅₅)	106,1890	106,8287	106,6978	106,6602	
A62 (O ₁₅ -C ₅₅ -C ₅₃)	110,7597	110,3306	110,4215	110,4102	110,7 ^b
A63 (C ₁₄ -C ₅₇ -O ₁₅)	111,4121	111,0972	111,1717	111,0847	

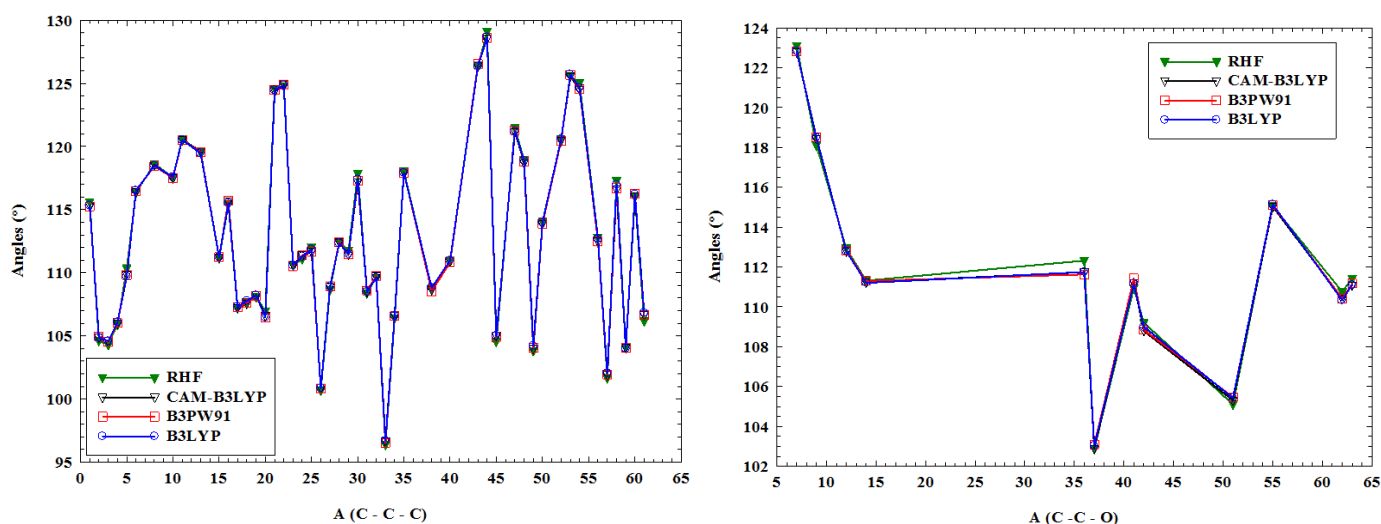


Figure 3.4: Représentation graphique des liaisons C-C-C et C-C-O de la molécule de Rubescin D obtenues en utilisant la base 6-311++G(d,p).

La figure 3.4 nous donne la représentation graphique des angles de valence de la molécule de Rubescin D obtenus en utilisant la RHF, B3LYP, B3PW91 et CAM-B3LYP, avec

la base 6-311++G(d,p). Les valeurs des angles de liaison obtenues en utilisant les fonctionnelles B3LYP, CAM-B3LYP et B3PW91 sont similaires et légèrement différentes des valeurs obtenues en utilisant la méthode Hartree-Fock. Cette différence est facile à observer pour les angles C-O-C, la coïncidence étant beaucoup plus forte pour les angles C-C-C. Ceci peut être dû au fait que la corrélation numérique a plus d'impact sur les atomes d'oxygène que sur les atomes de carbone.

3.1.1.3. Paramètres géométriques de la molécule de Rubescin E

Les paramètres géométriques de la molécule de Rubescin E obtenus en phase gazeuse et dans une solution de chloroforme sont consignés dans les *tableaux 3.3 et 3.4* et sont comparés aux valeurs expérimentales trouvées dans la littérature pour certains groupes de composés présents dans notre molécule tels que : le furanne [194], l'éthylène oxyde [195] et le tétrahydrofuranne [195]. La numérotation adoptée dans ces tableaux correspond à celle de la *figure 3.2*. La différence d'énergie observée entre les deux phases en ce qui concerne cette molécule, augmente lorsqu'on va de la B3PW91 à la B3LYP, puis de cette dernière à la RHF.

D'après les données du *tableau 3.3*, nous observons que les valeurs des longueurs de liaisons obtenues en utilisant la B3LYP/6-311++G(d,p) sont légèrement supérieures à celles obtenues par la B3PW91/6-311++G(d,p). Ces différences sont comprises entre 0,0034 et 0,0107 Å pour la liaison C – C, entre 0,0061 et 0,0095 Å pour la liaison C – O et entre 0,0007 et 0,0013 Å pour la liaison C = C en phase gazeuse. Nous avons également constaté que les méthodes DFT nous donnent de meilleures valeurs pour la liaison C = O car, celles-ci sont plus proches de la valeur 1,25 Å obtenue par *Wiberg et Wang* en 2011 [196]. En plus, quelle que soit la méthode utilisée, les valeurs des distances interatomiques sont proches de celles de la littérature. La légère différence observée ici varie de 0,0012 Å en B3LYP à 0,0363 Å en RHF, puis de 0,0002 Å en B3PW91 à 0,0288 Å en B3LYP et enfin de 0,0019 Å en B3LYP à 0,0259 Å en RHF pour les liaisons C – C, C – O et C = C en phase gazeuse et dans le chloroforme respectivement.

Tableau 3.3: Distances interatomiques de la molécule de Rubescin E obtenues en phase gazeuse et dans le chloroforme.

Distances entre atomes	RHF/6-311++G(d,p)		B3LYP/6-311++G(d,p)		B3PW91/6-311++G(d,p)		Valeurs théoriques ^a [194], ^b [195], ^c [193]
	Gaz	Chloroforme	Gaz	Chloroforme	Gaz	Chloroforme	
R1 (C ₁ -C ₂)	1,5503	1,5490	1,5603	1,5583	1,5521	1,5500	
R2 (C ₁ -C ₃)	1,5698	1,5672	1,5811	1,5777	1,5719	1,5684	
R3 (C ₁ -C ₂₀)	1,5167	1,5157	1,5221	1,5215	1,5153	1,5147	

R4 (C ₁ -C ₂₂)	1,5474	1,5481	1,5510	1,5509	1,5439	1,5438	
R5 (C ₂ =O ₇)	1,1900	1,1948	1,2167	1,2213	1,2152	1,2197	1,25 ^b
R6 (C ₂ -C ₃₄)	1,5041	1,4992	1,4966	1,4910	1,4920	1,4867	
R7 (C ₃ -C ₄)	1,5898	1,5887	1,5973	1,5968	1,5866	1,5860	
R8 (C ₃ -C ₄₀)	1,4814	1,4800	1,4972	1,4958	1,4931	1,4918	1,462 ^b
R9 (C ₃ -O ₅₉)	1,3994	1,4024	1,4311	1,4335	1,4236	1,4256	1,428 ^b
R10 (C ₄ -C ₅)	1,5515	1,5518	1,5549	1,5548	1,5473	1,5471	
R11 (C ₄ -C ₁₂)	1,5707	1,5733	1,5756	1,5787	1,5676	1,5707	
R12 (C ₄ -C ₃₆)	1,5501	1,5503	1,5543	1,5543	1,5471	1,5472	
R13 (C ₅ -C ₆)	1,5428	1,5442	1,5477	1,5487	1,5401	1,5410	
R14 (C ₅ -C ₄₆)	1,4556	1,4553	1,4720	1,4717	1,4686	1,4684	1,462 ^b
R15 (C ₅ -O ₆₁)	1,4206	1,4235	1,4568	1,4590	1,4473	1,4492	1,428 ^b
R16 (C ₆ -C ₂₆)	1,5259	1,5260	1,5306	1,5307	1,5246	1,5248	
R17 (C ₆ -C ₄₂)	1,5352	1,5350	1,5373	1,5373	1,5298	1,5298	
R18 (C ₆ -C ₅₁)	1,5703	1,5708	1,5810	1,5814	1,5724	1,5728	
R19 (C ₈ -C ₁₆)	1,5423	1,5424	1,5477	1,5481	1,5405	1,5408	
R20 (C ₈ -C ₂₀)	1,5256	1,5244	1,5348	1,5335	1,5276	1,5264	1,536 ^c
R21 (C ₈ -C ₂₉)	1,5405	1,5402	1,5479	1,5468	1,5416	1,5406	1,536 ^c
R22 (C ₈ -C ₃₂)	1,5036	1,5036	1,5010	1,5010	1,4958	1,4960	
R23 (C ₉ -O ₁₁)	1,4120	1,4133	1,4389	1,4411	1,4304	1,4324	1,428 ^c
R24 (C ₉ -C ₁₂)	1,5288	1,5302	1,5357	1,5373	1,5311	1,5329	
R25 (C ₉ -C ₂₀)	1,4997	1,4993	1,5044	1,5042	1,4999	1,4998	1,536 ^c
R26 (O ₁₁ -C ₂₉)	1,4261	1,4287	1,4530	1,4551	1,4438	1,4457	1,428 ^c
R27 (C ₁₂ -O ₆₀)	1,4104	1,4131	1,4339	1,4369	1,4255	1,4283	
R28 (C ₁₄ -C ₅₁)	1,5035	1,5041	1,5003	1,5010	1,4953	1,4959	
R29 (C ₁₄ -C ₅₃)	1,4493	1,4505	1,4428	1,4438	1,4387	1,4397	1,430 ^a
R30 (C ₁₄ =C ₅₇)	1,3411	1,3410	1,3621	1,3619	1,3614	1,3614	1,364 ^a
R31 (O ₁₅ -C ₅₅)	1,3382	1,3412	1,3609	1,3638	1,3548	1,3574	1,364 ^a
R32 (O ₁₅ -C ₅₇)	1,3467	1,3496	1,3659	1,3686	1,3592	1,3616	1,364 ^a
R33 (C ₂₆ -C ₄₀)	1,5162	1,5158	1,5190	1,5181	1,5137	1,5129	
R34 (C ₃₂ =C ₃₄)	1,3270	1,3285	1,3431	1,3445	1,3422	1,3436	
R35 (C ₄₀ -O ₅₉)	1,4010	1,4054	1,4353	1,4395	1,4282	1,4320	1,428 ^b
R36 (C ₄₆ -C ₄₈)	1,5086	1,5076	1,5135	1,5123	1,5088	1,5077	
R37 (C ₄₆ -O ₆₁)	1,4005	1,4051	1,4326	1,4376	1,4254	1,4297	1,428 ^b
R38 (C ₄₈ -C ₅₁)	1,5407	1,5405	1,5478	1,5475	1,5408	1,5405	
R39 (C ₅₃ =C ₅₅)	1,3381	1,3381	1,3567	1,3567	1,3559	1,3559	1,364 ^a
R40 (O ₆₀ -C ₆₂)	1,3485	1,3397	1,3805	1,3700	1,3743	1,3650	
R41 (C ₆₂ -C ₆₃)	1,5033	1,5030	1,4998	1,5000	1,4956	1,4952	
R42 (C ₆₂ =O ₆₅)	1,1810	1,1873	1,2059	1,2113	1,2046	1,2098	
R43 (C ₆₃ =C ₆₄)	1,3222	1,3230	1,3402	1,3403	1,3394	1,3398	
R44 (C ₆₃ -C ₇₁)	1,5153	1,5159	1,5127	1,5135	1,5071	1,5083	
R45 (C ₆₄ -C ₆₇)	1,5001	1,5002	1,4954	1,4959	1,4898	1,4901	

Les angles de valence de la molécule de Rubescin E sont légèrement différents quand on passe d'un milieu à un autre. Les plus grandes valeurs sont obtenues lorsqu'on utilise la méthode RHF/6-311++G(d,p). Ceci nous permet de conclure pour notre molécule que l'introduction de la corrélation électronique conduit à la diminution de la valeur des angles de liaisons. On observe ici que l'angle de liaison C-C-C varie de 96,3773° à 129,3418°, de 96,6032° à 128,8385° et de 96,4146° à 128,7371°, respectivement lorsqu'on utilise la RHF, la B3LYP et la B3PW91 en phase gazeuse. Dans le chloroforme, les valeurs des angles sont similaires à celles obtenues en phase gazeuse. La plus petite valeur de l'angle de liaison C-C-C est obtenue pour C₂₀-C₈-C₂₉ et la plus grande valeur est celle de l'angle C₅₁-C₁₄-C₅₇. Pour C-C-

O, la plus petite valeur est obtenue avec la RHF et vaut $104,4386^\circ$ et la plus grande valeur obtenue à l'aide de la B3LYP est évaluée à $123,4720^\circ$. Les deux étant obtenues en phase gazeuse. La valeur de l'angle C-O-C est comprise entre $107,1084^\circ$ et $123,4264^\circ$, obtenues dans les deux cas en utilisant la RHF. Ces angles de valence comparés aux valeurs connues et trouvées dans la littérature [193, 194, 195] pour des composés spécifiques présents dans notre structure moléculaire, montrent de bonnes similitudes. Les petites différences observées se retrouvent entre $0,0268^\circ$ et $1,5507^\circ$ pour l'angle C-C-C, entre $0,0595$ et $3,0614^\circ$ pour C-C-O et entre $0,0202^\circ$ et $0,781^\circ$ pour C-O-C. Ces différences observées sont dues au fait que ces groupes de composés ne sont pas isolés.

Tableau 3.4: Angles de valences de la molécule de Rubescin E en phase gazeuse et dans le chloroforme.

Angles de valences	RHF/6-311++G(d,p)		B3LYP/6-311++G(d,p)		B3PW91/6-311++G(d,p)		Valeurs théoriques ^a [194], ^b [193]
	Gaz	Chloroforme	Gaz	Chloroforme	Gaz	Chloroforme	
A1 (C ₂ -C ₁ -C ₃)	115,3869	115,1538	115,3519	115,0591	115,3042	114,9661	
A2 (C ₂ -C ₁ -C ₂₀)	104,9116	105,2360	104,8861	105,3058	105,0195	105,4353	
A3 (C ₂ -C ₁ -C ₂₂)	104,6632	104,8093	104,8467	105,0548	104,7619	105,0065	
A4 (C ₃ -C ₁ -C ₂₀)	105,4487	104,9239	106,0693	105,3428	105,9491	105,1727	
A5 (C ₃ -C ₁ -C ₂₂)	110,0598	110,4677	109,3407	109,9326	109,4774	110,1062	
A6 (C ₂₀ -C ₁ -C ₂₂)	116,6507	116,5134	116,6409	116,4160	116,6212	116,4196	
A7 (C ₁ -C ₂ -O ₇)	122,6712	122,1731	122,5890	122,0461	122,6012	122,0599	
A8 (C ₁ -C ₂ -C ₃₄)	118,8294	119,0297	118,5520	118,8580	118,5112	118,8095	
A9 (O ₇ -C ₂ -C ₃₄)	118,3115	118,6060	118,6750	118,9135	118,6899	118,9368	
A10 (C ₁ -C ₃ -C ₄)	117,4677	117,2546	117,5179	117,3499	117,4703	117,2908	
A11 (C ₁ -C ₃ -C ₄₀)	120,4116	120,3391	120,5229	120,3696	120,4781	120,3201	
A12 (C ₁ -C ₃ -O ₅₉)	113,5239	113,6346	113,2288	113,4708	113,2740	113,5007	
A13 (C ₄ -C ₃ -C ₄₀)	119,7989	119,8618	119,6777	119,7275	119,7605	119,8264	
A14 (C ₄ -C ₃ -O ₅₉)	110,9192	111,3348	110,6687	111,0566	110,7288	111,1433	
A15 (C ₃ -C ₄ -C ₅)	108,2815	108,0767	108,5292	108,3020	108,4460	108,1898	
A16 (C ₃ -C ₄ -C ₁₂)	116,9097	116,9148	116,6545	116,8466	116,8336	117,0260	
A17 (C ₃ -C ₄ -C ₃₆)	107,3533	107,5825	107,2145	107,3890	107,2213	107,3820	
A18 (C ₅ -C ₄ -C ₁₂)	110,9502	111,2590	110,8879	111,1131	111,0310	111,3284	
A19 (C ₅ -C ₄ -C ₃₆)	108,2096	108,3900	108,2857	108,5557	108,0890	108,3471	
A20 (C ₁₂ -C ₄ -C ₃₆)	104,7402	104,2361	104,883	104,2585	104,7988	104,1530	
A21 (C ₄ -C ₅ -C ₆)	122,3963	122,5160	122,2095	122,2513	122,2181	122,2697	
A22 (C ₄ -C ₅ -C ₄₆)	126,1434	126,0858	126,2488	126,1993	126,1315	126,0739	
A23 (C ₄ -C ₅ -O ₆₁)	113,7557	113,5947	113,7382	113,6922	114,0173	113,9553	
A24 (C ₆ -C ₅ -C ₄₆)	108,4092	108,4312	108,2407	108,2667	108,2513	108,2900	
A25 (C ₆ -C ₅ -O ₆₁)	109,3436	109,1575	109,7850	109,6384	109,6935	109,5481	
A26 (C ₅ -C ₆ -C ₂₆)	106,9225	107,1323	107,1725	107,3025	107,1359	107,2931	
A27 (C ₅ -C ₆ -C ₄₂)	114,7934	114,8607	114,4807	114,5006	114,5313	114,5541	
A28 (C ₅ -C ₆ -C ₅₁)	101,8612	101,8830	101,9281	102,0115	101,8916	101,9777	
A29 (C ₂₆ -C ₆ -C ₄₂)	108,8679	108,6162	109,1102	108,9149	109,1443	108,9314	
A30 (C ₂₆ -C ₆ -C ₅₁)	113,8205	113,8653	113,9931	114,0014	113,9406	113,9367	
A31 (C ₄₂ -C ₆ -C ₅₁)	110,5307	110,4727	110,1102	110,0888	110,1443	110,1222	
A32 (C ₁₆ -C ₈ -C ₂₀)	117,8467	117,8806	117,5220	117,5381	117,3986	117,3974	

A33 (C ₁₆ -C ₈ -C ₂₉)	108,3950	108,5431	108,4117	108,5195	108,5270	108,6672	
A34 (C ₁₆ -C ₈ -C ₃₂)	109,5455	109,4283	109,5034	109,3293	109,6190	109,4415	
A35 (C ₂₀ -C ₈ -C ₂₉)	96,3773	96,4321	96,6032	96,6193	96,4146	96,4285	101,5 ^b
A36 (C ₂₀ -C ₈ -C ₃₂)	106,3315	106,2487	106,4280	106,3876	106,432	106,3732	
A37 (C ₂₉ -C ₈ -C ₃₂)	118,2843	118,2659	118,3155	118,4200	118,3462	118,4575	
A38 (O ₁₁ -C ₉ -C ₁₂)	113,2108	113,1065	113,2048	113,2060	113,1493	113,1724	
A39 (O ₁₁ -C ₉ -C ₂₀)	103,3360	103,1494	103,8285	103,6622	103,8971	103,7399	104,0 ^b
A40 (C ₁₂ -C ₉ -C ₂₀)	109,2549	109,4574	108,7908	108,9954	108,4814	108,6640	
A41 (C ₉ -O ₁₁ -C ₂₉)	111,1841	111,2217	109,8976	109,9018	109,8190	109,8362	110,6 ^b
A42 (C ₄ -C ₁₂ -C ₉)	110,4259	110,6951	110,0123	110,3980	109,8110	110,1418	
A43 (C ₄ -C ₁₂ -O ₆₀)	111,1499	111,4570	110,9644	111,4849	111,3257	111,9073	
A44 (C ₉ -C ₁₂ -O ₆₀)	109,0864	108,7044	108,7314	108,2508	108,4512	107,9972	
A45 (C ₅₁ -C ₁₄ -C ₅₃)	126,042	126,0928	126,1043	126,1692	126,2986	126,3771	
A46 (C ₅₁ -C ₁₄ -C ₅₇)	129,3418	129,1716	128,8385	128,6558	128,7371	128,5448	
A47 (C ₅₃ -C ₁₄ -C ₅₇)	104,5893	104,7043	105,0493	105,1666	104,9597	105,0728	106,14 ^a
A48 (C ₅₅ -O ₁₅ -C ₅₇)	107,1084	107,1499	106,7602	106,8013	106,8133	106,8678	106,74 ^a
A49 (C ₁ -C ₂₀ -C ₈)	121,1479	121,0073	120,9097	120,7705	120,9914	120,8439	
A50 (C ₁ -C ₂₀ -C ₉)	118,7226	118,5220	118,7478	118,3732	118,6818	118,2898	
A51 (C ₈ -C ₂₀ -C ₉)	103,8120	103,9439	104,2023	104,3600	104,0389	104,2216	104,4 ^b
A52 (C ₆ -C ₂₆ -C ₄₀)	111,4945	111,6304	111,4804	111,5216	111,4199	111,4969	
A53 (C ₈ -C ₂₉ -O ₁₁)	104,4386	104,4819	104,6594	104,594	104,6712	104,6043	107,5 ^b
A54 (C ₈ -C ₃₂ -C ₃₄)	120,4664	120,4528	120,5688	120,4387	120,4312	120,2925	
A55 (C ₂ -C ₃₄ -C ₃₂)	125,2907	124,9802	125,5569	125,2584	125,5114	125,1913	
A56 (C ₃ -C ₄₀ -C ₂₆)	124,7594	125,1561	124,3752	124,7373	124,3541	124,7241	
A57 (C ₂₆ -C ₄₀ -O ₅₉)	116,1404	115,9652	116,0868	116,0753	115,9905	115,9607	
A58 (C ₅ -C ₄₆ -C ₄₈)	110,0006	110,0212	109,8202	109,8537	109,6430	109,6699	
A59 (C ₄₈ -C ₄₆ -O ₆₁)	111,5740	111,5456	111,7313	111,7203	111,8859	111,8641	
A60 (C ₄₆ -C ₄₈ -C ₅₁)	102,6704	102,7788	102,8570	103,0253	102,6915	102,8703	
A61 (C ₆ -C ₅₁ -C ₁₄)	116,8638	116,8705	116,6829	116,6156	116,3993	116,3329	
A62 (C ₆ -C ₅₁ -C ₄₈)	104,4966	104,5425	104,2867	104,3539	104,3511	104,4332	
A63 (C ₁₄ -C ₅₁ -C ₄₈)	114,9685	114,8714	115,2826	115,1809	115,2757	115,1468	
A64 (C ₁₄ -C ₅₃ -C ₅₅)	106,1668	106,2381	106,7966	106,8606	106,6618	106,7168	106,14 ^a
A65 (O ₁₅ -C ₅₅ -C ₅₃)	110,7484	110,6455	110,3339	110,2350	110,4305	110,3331	110,49 ^a
A66 (C ₁₄ -C ₅₇ -O ₁₅)	111,3857	111,2607	111,0591	110,9356	111,1339	111,0086	110,49 ^a
A67 (C ₁₂ -O ₆₀ -C ₆₂)	123,1805	123,4264	122,4520	122,2629	121,8099	121,5920	
A68 (O ₆₀ -C ₆₂ -C ₆₃)	118,3342	119,1473	118,6681	119,4932	118,6273	119,3485	
A69 (O ₆₀ -C ₆₂ -O ₆₅)	118,3753	117,9395	117,5454	117,1467	117,6414	117,2568	
A70 (C ₆₃ -C ₆₂ -O ₆₅)	123,0766	122,6884	123,4720	123,0718	123,4069	123,1015	
A71 (C ₆₂ -C ₆₃ -C ₆₄)	116,9655	117,1950	116,2922	116,7661	116,1754	116,6519	
A72 (C ₆₂ -C ₆₃ -C ₇₁)	117,8479	117,3833	119,4971	118,5815	119,7175	119,0158	
A74 (C ₆₄ -C ₆₃ -C ₇₁)	125,0717	125,2904	124,1105	124,5124	123,9876	124,1815	
A75 (C ₆₃ -C ₆₄ -C ₆₇)	127,2664	127,2197	127,2301	127,2514	126,9123	126,7855	

3.1.1.4. Constante de couplage

La constante de couplage chimique entre deux protons, encore appelée couplage vicinal (proton séparé par trois liaisons), est généralement notée $^3J_{H-H}$. C'est un paramètre très important pour la description de la RMN qui est généralement utilisé pour fournir des informations détaillées sur l'orientation spatiale entre deux protons [197]. La constante de couplage $^3J_{H-H}$ entre deux protons dépend de la valeur de l'angle dièdre entre les liaisons C-H.

Cette dépendance peut être exprimée quantitativement grâce à la formule de Karplus [198] suivante :

$${}^3J_{H-H} = A - B \cos \phi + C \cos(2\phi) \quad 3.1$$

ϕ ici est l'angle dièdre entre les deux liaisons C-H et les constantes A , B et C ont respectivement pour valeur : 7Hz , -1Hz et 5Hz [197]. En se servant de cette équation et des valeurs des angles dièdres obtenues après optimisation pour les molécules de Rubescin D et E, nous avons calculé les constantes de couplage ${}^3J_{H-H}$. Les valeurs de cette constante de couplage sont consignées dans les *tableaux 3.5* et *3.6*, respectivement pour les molécules de Rubescin D (phase gazeuse) et E (phase gazeuse et solvatée) et ceci avec leurs valeurs expérimentales correspondantes [21].

Tableau 3.5: Constantes de couplage ${}^3J_{H-H}$ de la molécule de Rubescin D obtenues en phase gazeuse en utilisant la base 6-311++G(d,p).

Paramètres	RHF		B3LYP		B3PW91		Exp. [21]
	Angles (°)	${}^3J_{H-H}$ (Hz)	Angles (°)	${}^3J_{H-H}$ (Hz)	Angles (°)	${}^3J_{H-H}$ (Hz)	${}^3J_{H-H}$ (Hz)
D1(H ₅₄ -C ₅₃ -C ₅₅ -H ₅₆)	-0,2876	11,00	-0,1927	11,00	-0,2438	11,00	-
D2(H ₃₃ -C ₃₂ -C ₃₄ -H ₃₅)	-0,4816	11,00	-0,7296	11,00	-0,7013	11,00	10,0
D3(H ₂₇ -C ₂₆ -C ₄₀ -H ₄₁)	-15,645	10,31	-15,1434	10,35	-15,01	10,36	15,0
D4(H ₄₉ -C ₄₈ -C ₅₁ -H ₅₂)	-39,7609	7,14	-40,3606	7,04	-40,9951	6,94	8,7
D5(H ₄₇ -C ₄₆ -C ₄₈ -H ₄₉)	-42,8972	6,63	-42,9747	6,62	-42,88	6,64	2,7
D6(H ₁₀ -C ₉ -C ₁₂ -H ₁₃)	46,6207	6,30	45,987	6,13	45,9019	6,15	3,6
D7(H ₄₇ -C ₄₆ -C ₄₈ -H ₅₀)	77,1706	2,27	76,8122	2,29	76,933	2,29	2,7
D8(H ₂₈ -C ₂₆ -C ₄₀ -H ₄₁)	99,2062	2,42	99,8026	2,46	100,0247	2,48	4,0
D9(H ₅₀ -C ₄₈ -C ₅₁ -H ₅₂)	-160,3877	11,82	-160,3302	11,80	-161,0036	11,89	9,8
D10(H ₁₀ -C ₉ -C ₂₀ -H ₂₁)	171,785	12,78	172,0819	12,80	171,7302	12,78	12,0

Il ressort des tableaux 3.5 et 3.6 que les valeurs des constantes de couplage obtenues en utilisant la RHF, la B3LYP et la B3PW91 avec la base 6-311++G(d,p) sont similaires, que l'on soit en phase gazeuse ou dans le chloroforme. Ces valeurs sont également très proches de celles obtenues expérimentalement pour chaque molécule. De manière générale, nous observons pour les molécules de Rubescin D et E que, lorsque les angles entre les deux vecteurs C-H sont assez proches de 0° ou de 180° , la valeur de la constante de couplage est maximale (avec ${}^3J_{180^\circ} > {}^3J_{0^\circ}$) et très petite lorsque cet angle est proche de 90° .

Tableau 3.6: Constantes de couplage $^3J_{H-H}$ de la molécule de Rubescin E en phase gazeuse et dans le chloroforme obtenue en utilisant la 6-311++G(d,p).

Phase gazeuse							
Paramètres	RHF		B3LYP		B3PW91		Exp. [21]
	Angles (°)	$^3J_{H-H}$ (Hz)	Angles (°)	$^3J_{H-H}$ (Hz)	Angles (°)	$^3J_{H-H}$ (Hz)	
H ₁₀ -C ₉ -C ₁₂ -H ₁₃	45,5506	6,20	48,1393	5,79	48,3285	5,76	4,0
H ₁₀ -C ₉ -C ₂₀ -H ₂₁	169,5395	12,65	168,824	12,61	168,5	12,58	12,0
H ₂₇ -C ₂₆ -C ₄₀ -H ₄₁	-11,0718	10,65	-10,1794	10,70	-10,4324	10,69	6,5
H ₂₈ -C ₂₆ -C ₄₀ -H ₄₁	105,3029	2,96	106,3433	3,07	106,1668	3,05	1,3
H ₃₃ -C ₃₂ -C ₃₄ -H ₃₅	-0,2873	11	-0,5893	11	-0,566	11	10,0
H ₄₇ -C ₄₆ -C ₄₈ -H ₄₉	-61,3614	3,82	-61,9356	3,74	-61,5482	3,79	4,2
H ₄₇ -C ₄₆ -C ₄₈ -H ₅₀	58,7437	4,17	58,0428	4,27	58,534	4,20	4,2
H ₄₉ -C ₄₈ -C ₅₁ -H ₅₂	-42,5704	6,69	-43,9616	6,46	-44,5718	6,36	4,2
H ₅₀ -C ₄₈ -C ₅₁ -H ₅₂	-164,093	12,21	-165,22	12,32	-165,874	12,37	11
H ₅₄ -C ₅₃ -C ₅₅ -H ₅₆	-0,3838	11	-0,3275	11	-0,3921	11	-
H ₆₆ -C ₆₄ -C ₆₇ -H ₆₈	-177,906	12,99	178,4674	12,99	178,4147	12,99	-
H ₆₆ -C ₆₄ -C ₆₇ -H ₆₉	-56,9125	4,43	-60,3746	3,95	-60,4007	3,95	7,0
H ₆₆ -C ₆₄ -C ₆₇ -H ₇₀	60,6324	3,91	56,6811	4,47	56,6504	4,47	7,0
Chloroforme							
H ₁₀ -C ₉ -C ₁₂ -H ₁₃	43,8143	6,49	45,9537	6,14	46,1662	6,10	4,0
H ₁₀ -C ₉ -C ₂₀ -H ₂₁	169,8194	12,67	168,658	12,59	168,2201	12,56	12,0
H ₂₇ -C ₂₆ -C ₄₀ -H ₄₁	-12,0311	10,59	-10,89	10,66	-11,298	10,64	6,5
H ₂₈ -C ₂₆ -C ₄₀ -H ₄₁	103,995	2,83	105,3319	2,96	104,964	2,92	1,3
H ₃₃ -C ₃₂ -C ₃₄ -H ₃₅	-0,123	11	-0,366	11	-0,3331	11	10,0
H ₄₇ -C ₄₆ -C ₄₈ -H ₄₉	-61,1286	3,85	-61,8438	3,75	-61,4875	3,80	4,2
H ₄₇ -C ₄₆ -C ₄₈ -H ₅₀	58,7503	4,17	57,8579	4,30	58,3044	4,24	4,2
H ₄₉ -C ₄₈ -C ₅₁ -H ₅₂	-42,1786	6,75	-43,3642	6,56	-43,9227	6,47	4,2
H ₅₀ -C ₄₈ -C ₅₁ -H ₅₂	-163,817	12,18	-164,673	12,27	-165,259	12,32	11
H ₅₄ -C ₅₃ -C ₅₅ -H ₅₆	-0,2856	11	-0,2429	11	-0,3074	11	-
H ₆₆ -C ₆₄ -C ₆₇ -H ₆₈	-177,979	12,99	178,7874	13	178,548	12,99	-
H ₆₆ -C ₆₄ -C ₆₇ -H ₆₉	-56,9428	4,43	-59,9903	4	-60,1923	3,97	7,0
H ₆₆ -C ₆₄ -C ₆₇ -H ₇₀	60,4696	3,94	56,9449	4,42	56,7234	4,46	7,0

3.1.2. Propriétés électroniques

3.1.2.1. Description des charges atomiques

La charge atomique est l'un des paramètres les plus importants de la mécanique quantique qui ne peut être déterminé expérimentalement. Deux fonctionnelles de DFT notamment la B3LYP et la B3PW91, ainsi que la méthode RHF, avec la base 6-311++G(d,p), ont été utilisées pour évaluer les charges atomiques de nos molécules. Les charges calculées ont été déterminées à l'aide de l'analyse de population de Mulliken, des méthodes CHelpG et NBO [199]. Les charges de Mulliken sont obtenues après l'optimisation géométrique de nos molécules, tandis que les charges des potentiels électrostatiques ont été évaluées à l'aide du schéma CHelpG de Breneman sur différentes positions atomiques et la charge atomique naturelle provient de l'analyse NBO (Natural bond orbitals).

➤ Charge de Mulliken

Nous observons selon l'analyse des charges atomiques de Mulliken de la molécule de Rubescin D, que tous les atomes d'hydrogène sont chargés positivement. La charge nette sur les atomes varie de $-1,153e$ à $1,519e$; de $-1,231e$ à $1,069e$ et de $-1,170e$ à $1,088e$ respectivement pour la RHF, B3LYP et B3PW91. Les valeurs les plus positives sont obtenues pour les atomes de C₆, C₅, C₈, H₂₁ et C₅₃, tandis que les valeurs les plus négatives sont observées pour les atomes de C₄₈, C₄₂, C₂₀, C₄₀ et C₂₆. Cela implique que dans notre molécule, certains atomes de carbone agissent en tant que donneurs d'électrons et d'autres en tant qu'accepteurs d'électrons. La *figure 3.5* suivante nous donne une représentation des charges de Mulliken en phase gazeuse de la molécule de Rubescin D obtenues en utilisant les méthodes citées plus haut.

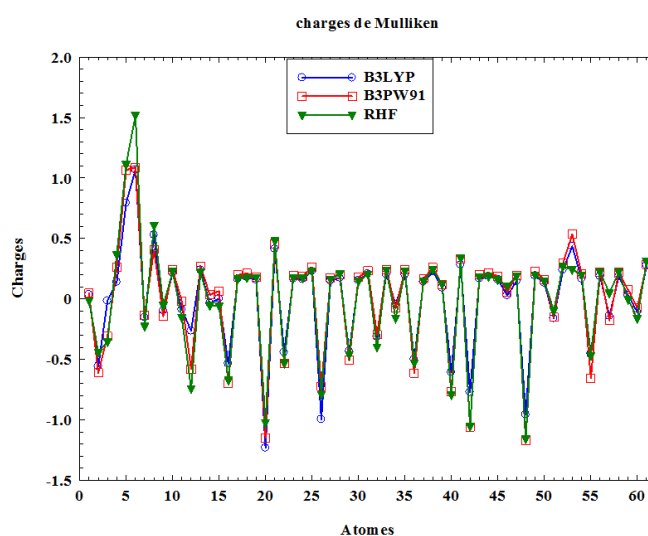


Figure 3.5: Charges de Mulliken de la molécule de Rubescin D en phase gazeuse.

Pour la molécule de Rubescin E, l'analyse des charges atomiques de Mulliken calculées en utilisant les mêmes méthodes et la même base, en phase gazeuse et dans le chloroforme, montrent que tous les atomes d'hydrogène sont chargés positivement. L'évaluation de la charge sur tous les atomes montre que celle-ci varie de $-1,109653e$ à $1,980512e$; de $-1,164916e$ à $1,904034e$ et de $-0,891775e$ à $1,524787e$ en phase gazeuse, lorsqu'on utilise respectivement la RHF, B3PW91 et B3LYP. Dans le chloroforme, les charges totales des atomes sont comprises entre $-1,064962e$ et $1,826589e$; entre $-1,206706e$ et $1,904292e$ puis entre $-0,945041e$ et $1,550492e$. Nous constatons que certains atomes d'oxygène sont chargés positivement, ceci pouvant s'expliquer par le fait que l'oxygène correspondant est lié à des atomes de carbone fortement négatifs. Les atomes ayant les charges positives les plus élevées sont le C₆₃, C₅ et le C₈, tandis que les atomes ayant des charges négatives fortes sont le C₇₁, C₆₂ et le C₆₇. La *figure*

3.6 nous donne la représentation des charges de Mulliken en phase gazeuse et dans le chloroforme pour la molécule de Rubescin E.

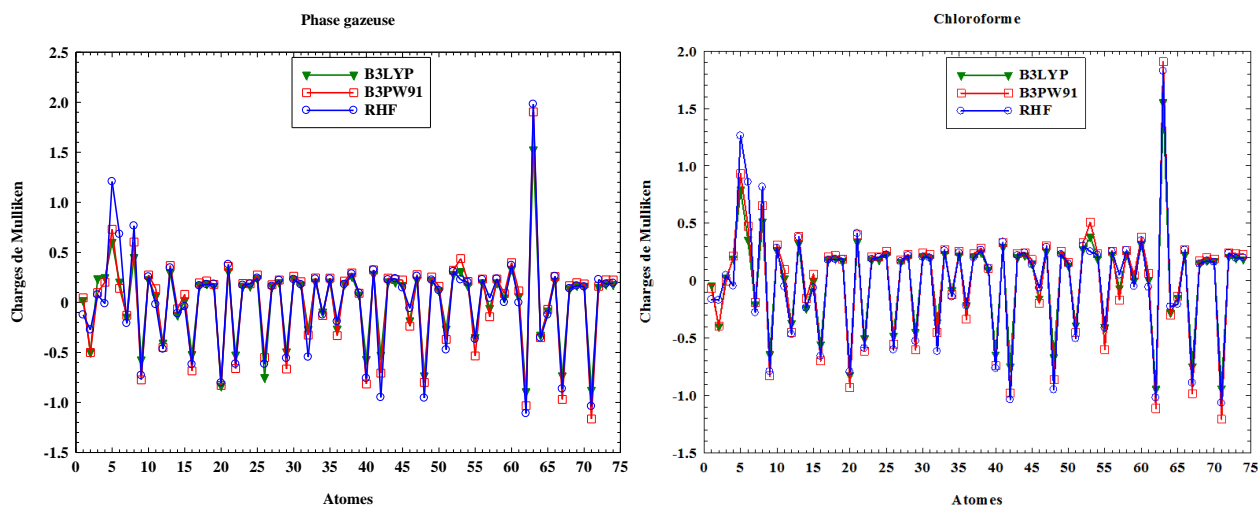


Figure 3.6: Charge de Mulliken de la molécule de Rubescin E en phase gazeuse et dans le Chloroforme.

➤ Charges des potentiels électrostatiques (ESP)

Les charges du potentiel électrostatique, obtenues à l'aide du schéma CHelpG de Breneman, ont également été utilisées pour évaluer la charge atomique de chaque atome de nos molécules. Pour la molécule de Rubescin D, les charges calculées varient entre $-0,613e$ et $0,879e$; $-0,568e$ à $0,7155e$ et $-0,568e$ à $0,790e$, pour à la RHF, B3LYP et B3PW91 respectivement. C₄, C₆, C₂ et H₆₁ sont les atomes de charge les plus positifs tandis que O₆₀, O₇, O₁₁ et C₅ sont les atomes ayant les plus fortes charges négatives. (Voir figure 3.7 pour la représentation).

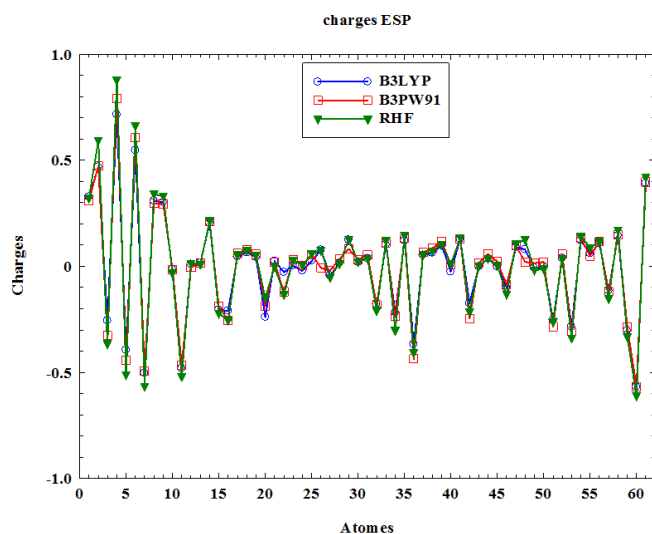


Figure 3.7: Charges des potentiels électrostatiques de la molécule de Rubescin D en phase gazeuse.

Pour la molécule de Rubescin E, nous observons à partir de nos résultats que l'atome ayant la plus forte charge positive est le C₄ suivi de C₆₂ et C₂ et que l'atome le plus fortement négatif est C₁₂ suivi de C₅ et C₇. D'après nos résultats, nous constatons que quelles que soient la méthode et la phase utilisées, les atomes ayant des charges positives élevées sont directement liés aux atomes ayant des charges négatives élevées. Ceci peut être observé à la *figure 3.8*.

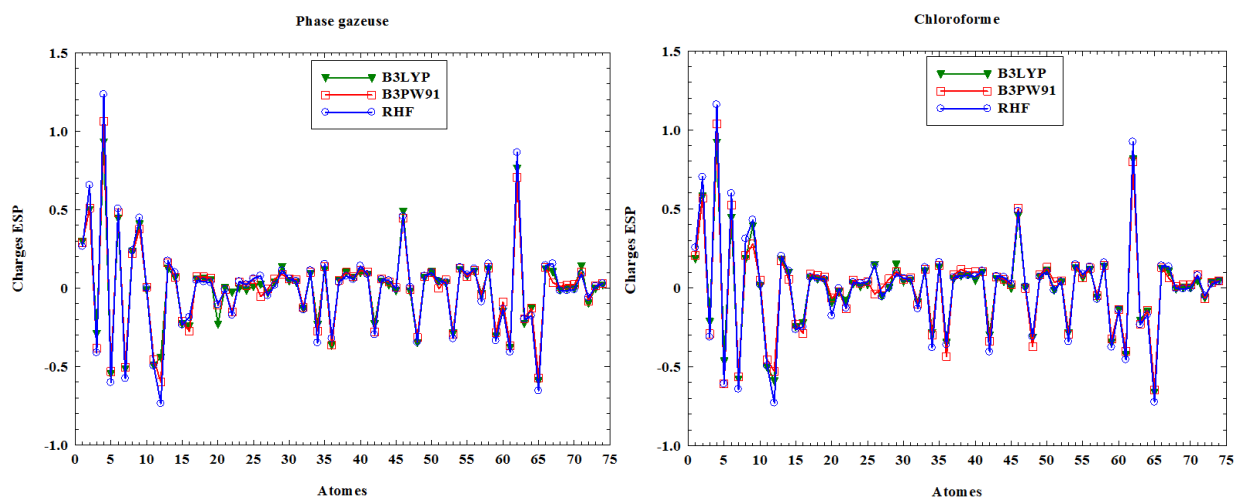


Figure 3.8: Charges des potentiels électrostatiques de la molécule de Rubescin E en phase gazeuse et dans le Chloroforme.

➤ Charge atomique naturelle

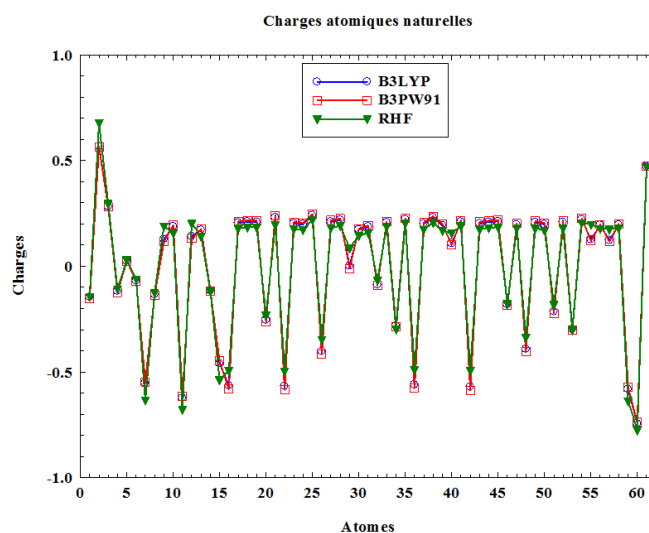


Figure 3.9: Charges atomiques naturelles de la molécule de Rubescin D en phase gazeuse.

Les charges atomiques naturelles, obtenues à partir de l'analyse NBO, ont également été sollicitées pour évaluer la charge atomique des molécules de Rubescin D et E. Il ressort de ce calcul de charge que tous les atomes d'hydrogène sont chargés positivement et tous les atomes d'oxygène sont chargés négativement. Selon cette méthode, tous les atomes de carbone directement liés à des atomes d'hydrogène avaient des charges négatives, à l'exception de ceux

liés à des atomes d'oxygène. Les charges des atomes de la molécule de Rubescin D varient de -0,775e à 0,679e, de -0,744e à 0,567e et de -0,739e à 0,564e à la RHF, B3LYP et B3PW91 respectivement. La *figure 3.9* suivante nous donne une représentation de ces charges.

Dans la molécule de Rubescin E (*figure 3.10*), l'atome de charge le plus négatif a été calculé à l'aide de la méthode HF et a été observé pour O₆₅ (-0,69456e) et O₆₀ (-0,68330e) respectivement dans le chloroforme et en phase gazeuse.

L'atome ayant la plus forte charge positive s'est avéré être le C₆₂. Ses valeurs sont en phase gazeuse de l'ordre de (0,97067e, 0,80601e et 0,81407e obtenues respectivement en utilisant la RHF, B3PW91 et B3LYP) et dans le chloroforme, ses valeurs sont de 0,98887e, 0,81804e et 0,82650e obtenues respectivement à l'aide de la RHF, B3PW91 et B3LYP. Ceci est dû au fait que le C₆₂ est lié aux atomes de charge négative (O₆₅, O₆₀ et C₆₃).

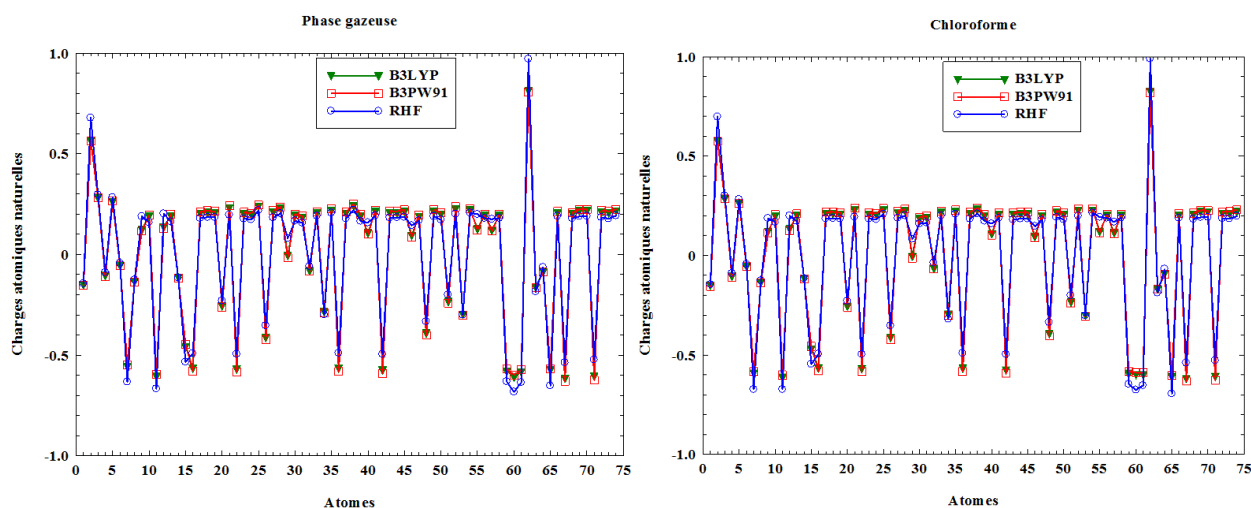


Figure 3.10: Charges atomiques naturelles de la molécule de Rubescin E en phase gazeuse et dans le chloroforme.

Les *figures 3.5 à 3.10* montrent que les charges atomiques naturelles de Mulliken, ESP et NBO correspondent bien aux niveaux B3LYP et B3PW91 et qu'elles sont légèrement différentes de celles de RHF. Cela peut être dû au fait que la RHF ne considère pas la corrélation électronique.

3.1.2.2. Orbitale moléculaire de frontière (FMO)

Le gap énergétique (E_g) est un paramètre qui fournit des informations sur la réactivité d'une molécule ou d'un système moléculaire. Ainsi, les molécules avec un faible gap énergétique sont chimiquement plus réactives, souples, mais ont une faible stabilité chimique. Tandis que celles à fort gap énergétique sont plus dures et présentent une bonne stabilité

chimique [200]. Les orbitales moléculaires de frontière des molécules de Rubescin D et E ont été évaluées en utilisant les méthodes ab initio Hartree-Fock et DFT avec les fonctionnelles B3LYP et B3PW91. Les bases 6-311++G(d,p) et 6-311G(d,p) ont été utilisées pour ces calculs. Il ressort des résultats obtenus que l'énergie du gap électronique diminue lorsque les fonctions de diffusion sont ajoutées sur tous les atomes et aussi que quelle que soit la méthode et la base utilisées, l'énergie du gap reste supérieure à 4 eV. Ceci nous permet de dire que nos molécules sont dures, présentent une bonne stabilité chimique et peuvent être utilisées comme isolant dans de nombreux dispositifs électroniques. Les figures 3.11 et 3.12 nous donnent une représentation 3D en phase gazeuse des orbitales moléculaires HOMO et LUMO, ainsi que le E_g correspondant des molécules de Rubescin D et E.

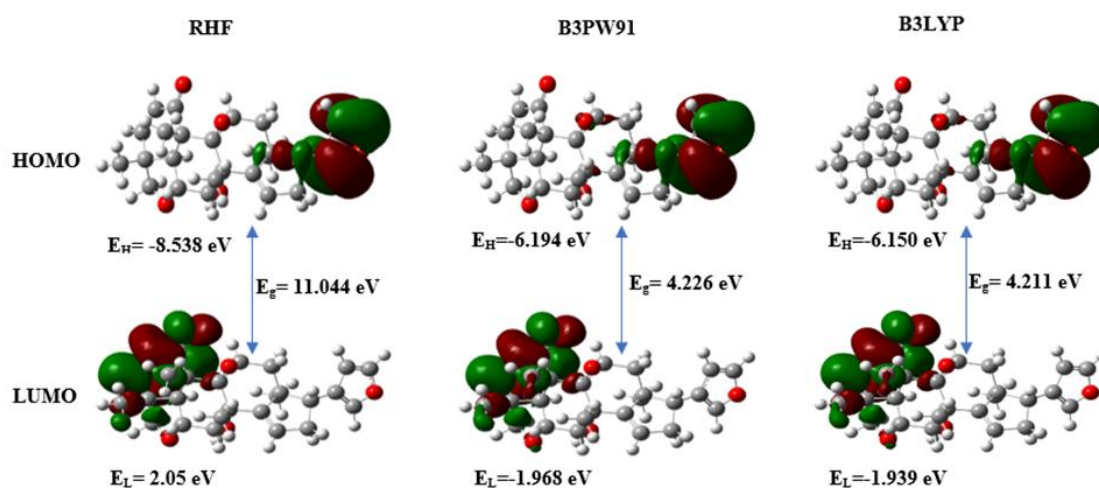


Figure 3.11: Représentation 3D des orbitales HOMO et LUMO de la molécule de Rubescin D obtenues en phase gazeuse en utilisant la base 6-311G(d,p).

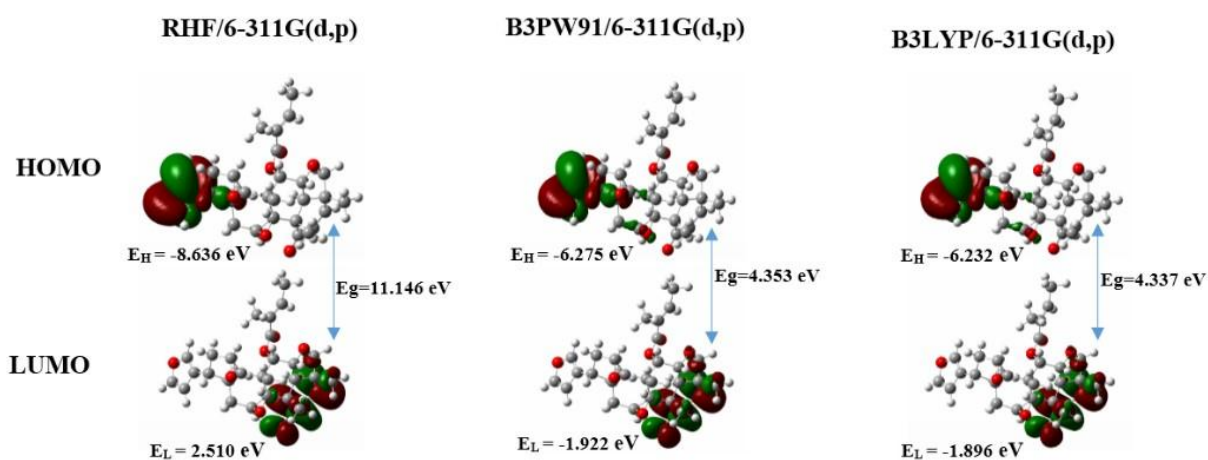


Figure 3.12: Représentation 3D des orbitales HOMO et LUMO de la molécule de Rubescin E en phase gazeuse.

La couleur rouge représente les zones de surface chargées négativement (c'est-à-dire les zones où l'acceptation des électrophiles est la plus favorable), tandis que la couleur verte représente les zones de surface chargées positivement (c'est-à-dire les zones où l'acceptation des nucléophiles est plus favorable). Les observations faites ici nous montrent que le niveau HOMO des deux molécules est situé sur le groupement furanne et également, sur les liaisons C-C et C-O du cyclohexane et de l'oxiranne respectivement. Le niveau LUMO se retrouve quant à lui sur le groupement cyclohex-2-énone et sur les liaisons C-C et C-O du cycle tétrahydrofurane. Nous pouvons donc conclure que pour ces deux molécules, l'électron peut facilement être transféré du cycle furanne vers le cycle tétrahydrofurane.

3.1.2.3. Densité totale d'état électronique

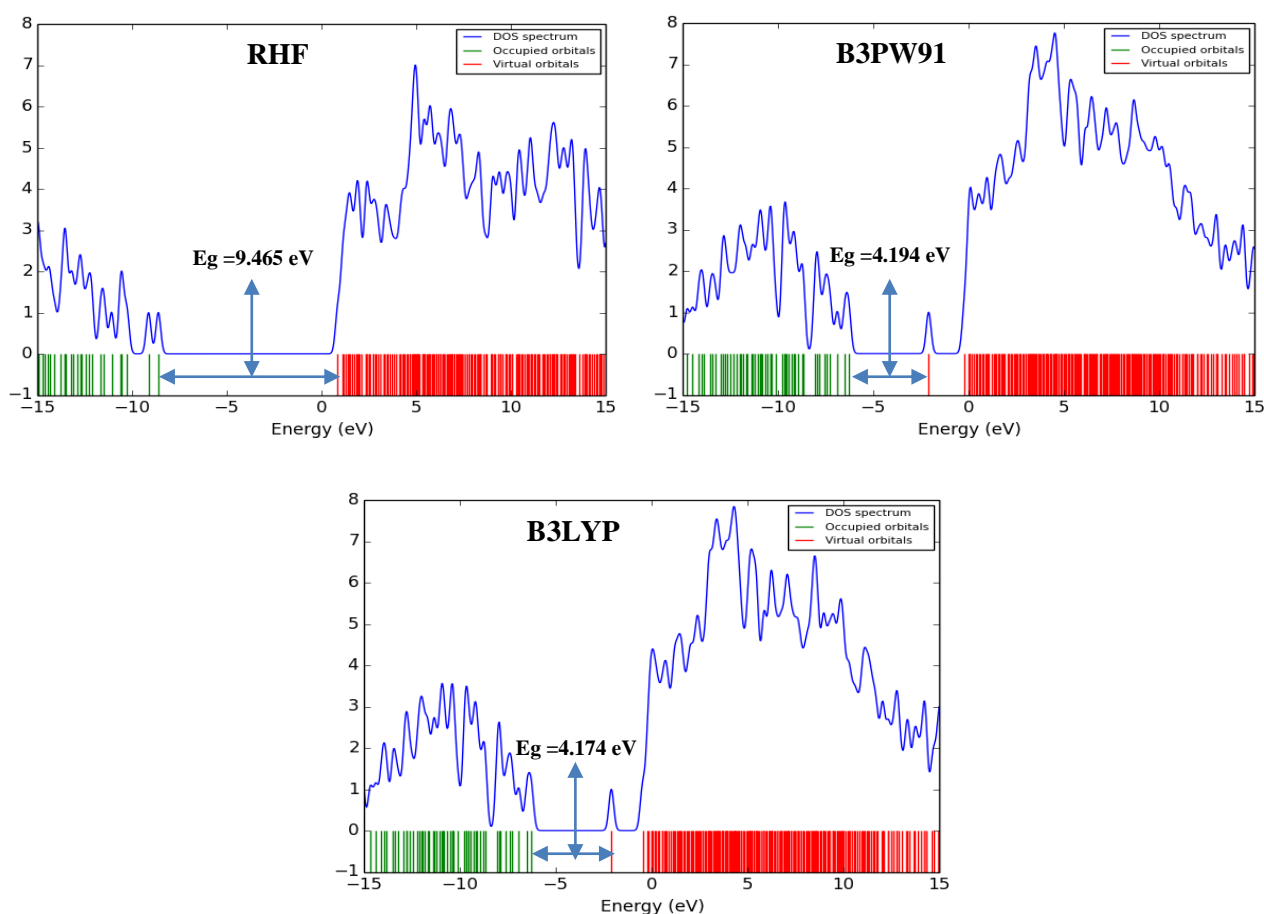


Figure 3.13: Spectre de densité totale d'état de la molécule de Rubescin D obtenue en phase gazeuse en utilisant la base 6-311++G(d,p).

Le spectre de densité totale des molécules de Rubescin D (en phase gazeuse) et de Rubescin E (en phase gazeuse et dans le chloroforme) a été déterminé en utilisant les méthodes RHF/6-311++G(d,p), B3PW91/6-311++G(d,p) et B3LYP/6-311++G(d,p). Les figures 3.13, 3.14 et 3.15 nous donnent les courbes de densité d'état des molécules de Rubescin D et E

respectivement. Ces figures ont été obtenues à partir du programme Gauss-Sum 3.0 [201]. Sur ces figures, la contribution des différents groupes d'orbitales moléculaires (HOMO-LUMO) est représentée : en vert pour l'orbitale HOMO et en rouge pour l'orbitale LUMO. Nous observons sur ces figures que l'introduction des corrélations électroniques influence fortement le gap électronique de la molécule. Ce dernier diminue fortement lorsque nous passons de la RHF à la B3PW91, puis de la B3PW91 à la B3LYP. Des résultats similaires du spectre de densité totale d'état peuvent être observés aux niveaux B3PW91 et B3LYP (le gap électronique varie très peu). La *figure 3.13* nous présente le spectre de densité totale de la molécule de Rubescin D en phase gazeuse.

Le spectre de densité totale d'état de la molécule de Rubescin E en phase gazeuse et dans le chloroforme est donné à la *figure 3.14 et 3.15* respectivement. Sur cette figure, nous observons que le gap d'énergie de la molécule de Rubescin E, comme pour la molécule de Rubescin D, est nettement plus grand au niveau RHF comparé aux valeurs obtenues au niveau B3PW91 et B3LYP que l'on soit en phase gazeuse ou dans une solution de chloroforme. Les plus grandes valeurs du gap étant obtenues en solution (chloroforme).

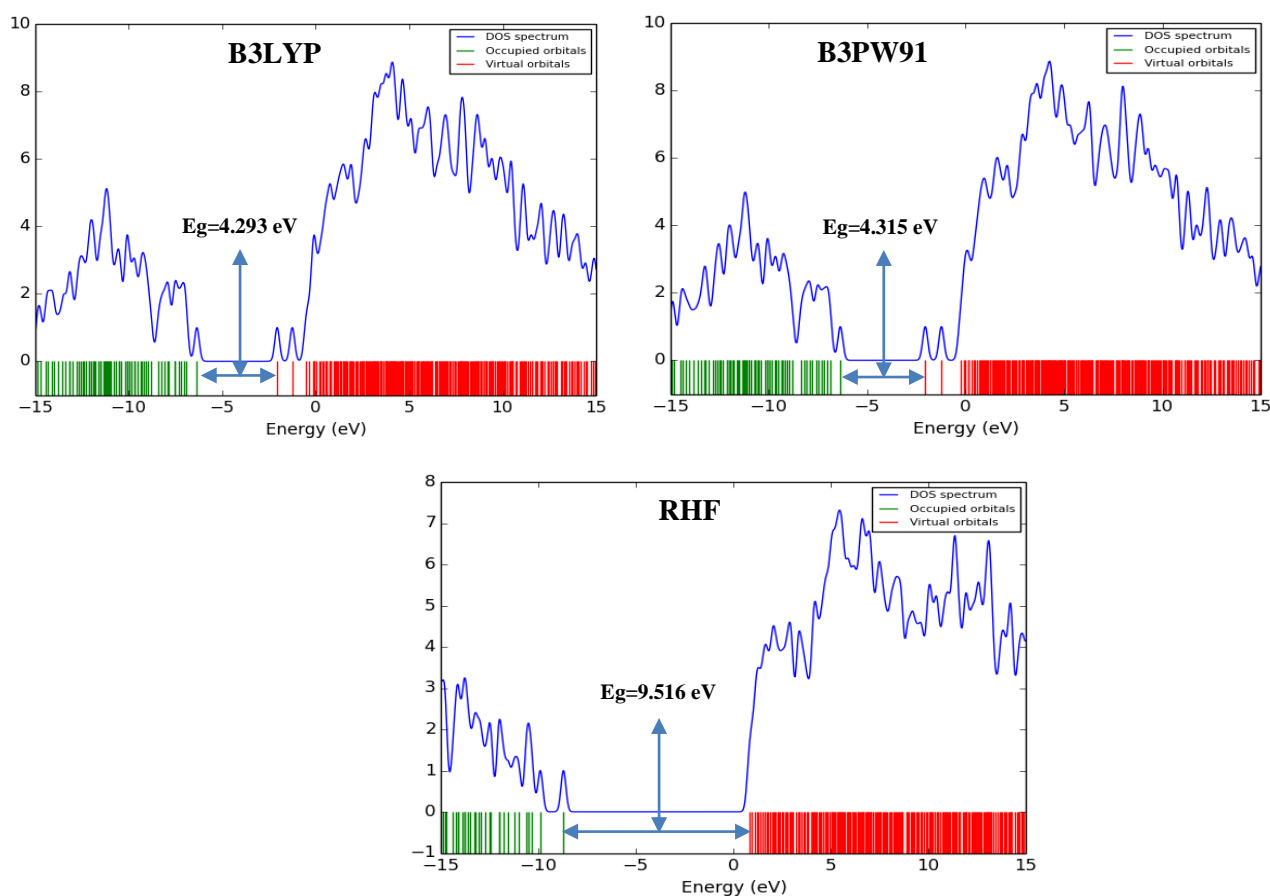


Figure 3.14: Courbe de densité totale d'état de la molécule de Rubescin E obtenue en phase gazeuse en utilisant la base 6-311++G(d,p).

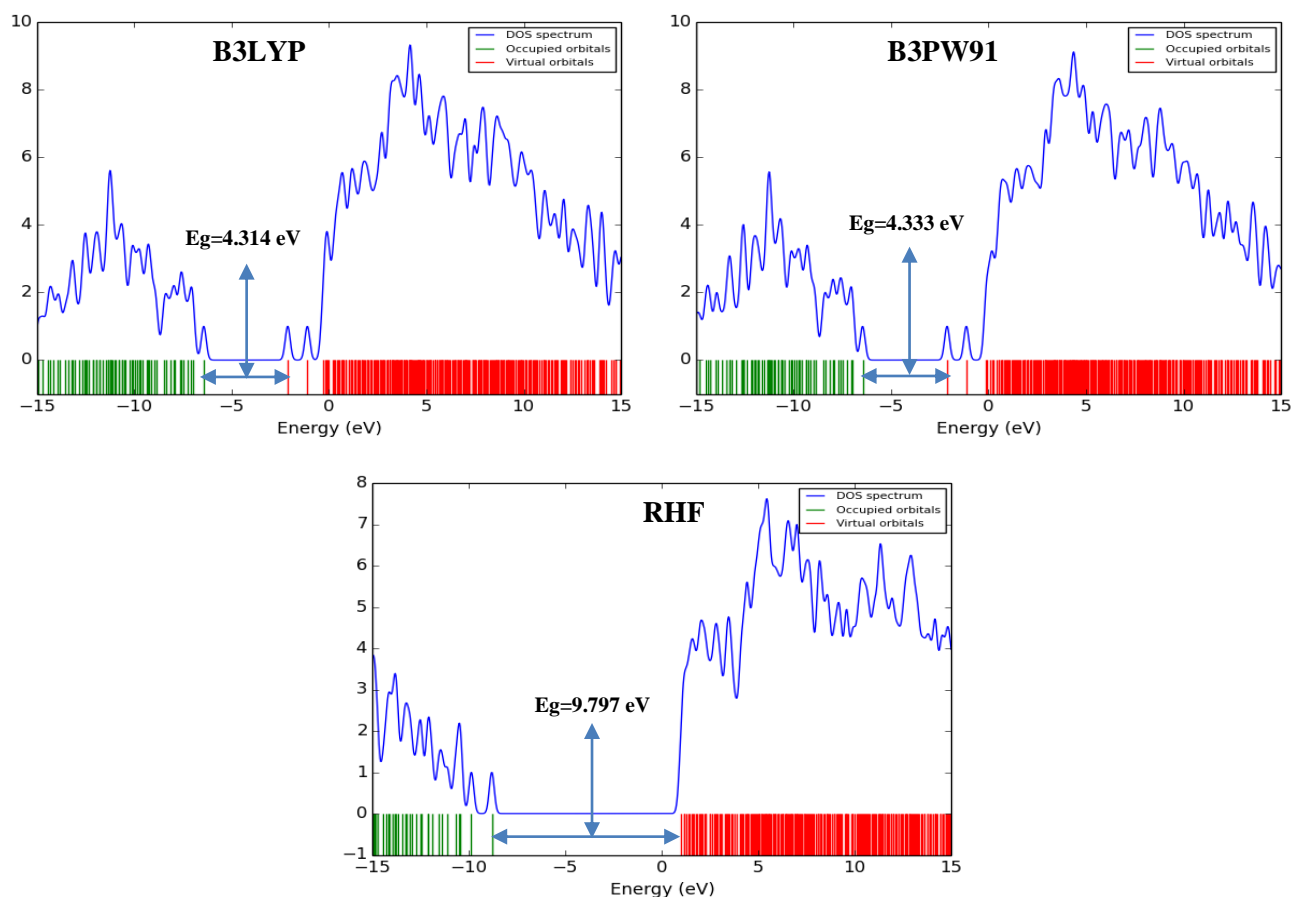


Figure 3.15: Courbe de densité totale d'état de la molécule de Rubescin E obtenue dans une solution de chloroforme en utilisant la base 6-311++G(d,p).

3.1.2.4. Potentiel électrostatique moléculaire

Le potentiel électrostatique moléculaire généré par la densité électronique est un descripteur très utile dans la détection des sites pour des réactions d'attaques électrophile et nucléophile, ainsi que des interactions de liaison hydrogène [202]. Différentes couleurs sont utilisées pour représenter les valeurs de la carte de potentiel électrostatique d'une molécule (rouge, jaune, vert, bleu clair et bleu). Le potentiel électrostatique moléculaire de la molécule de Rubescin D a été évalué en phase gazeuse en utilisant les méthodes RHF/6-311G(d,p), B3PW91/6-311G(d,p) et B3LYP/6-311G(d,p). Les zones en rouge et jaune sont des zones ayant une forte densité électronique, tandis que les zones en bleu et bleu clair sont des zones de faible densité. On peut observer sur la *figure 3.16* que la densité électronique est plus élevée autour des atomes d'oxygène (O), et beaucoup plus intense au niveau de la double liaison C=O. Une faible densité électronique est quant à elle répartie autour des atomes d'hydrogène (H).

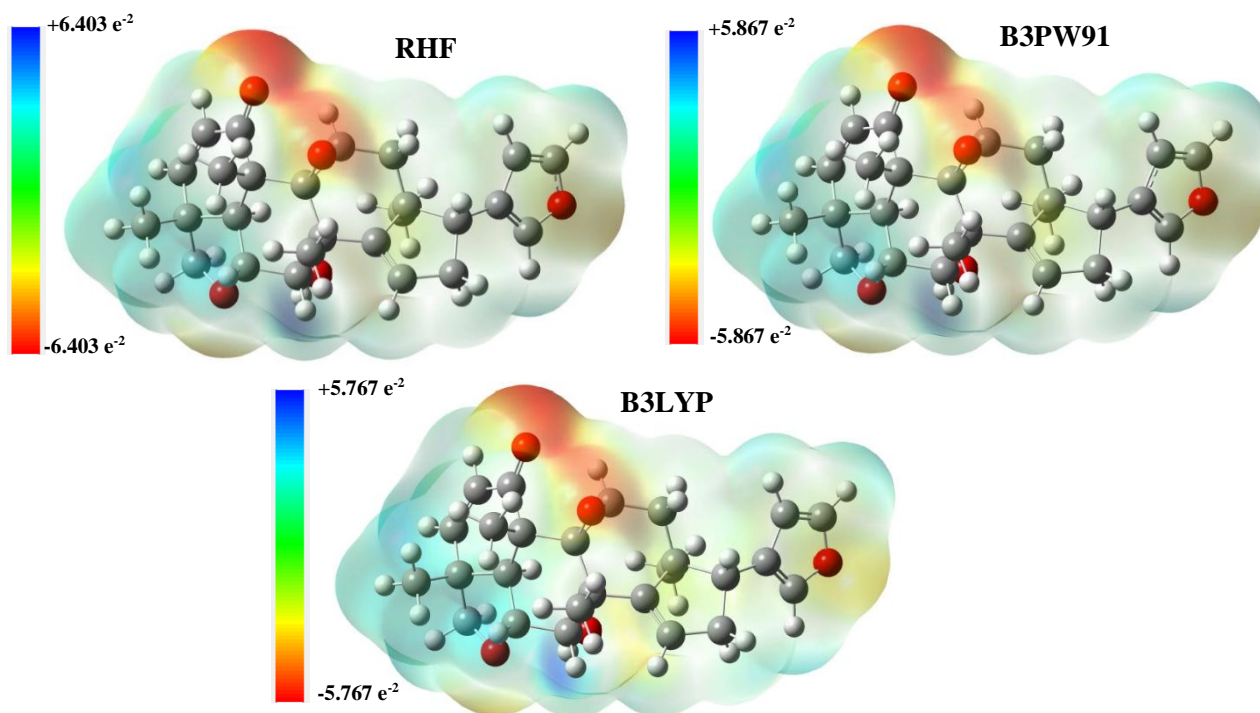


Figure 3.16: Potentiel électrostatique moléculaire du Rubescin D.

3.1.3. Propriétés d'optique non linéaire

Dans le cadre de l'étude des propriétés d'optique non linéaire, le moment dipolaire (μ_{DM}), la polarisabilité moyenne ($\langle\alpha\rangle$), l'hyper-polarisabilité de premier ordre (β), l'anisotropie de la polarisabilité ($\Delta\alpha$), la composante vectorielle de l'hyper-polarisabilité (β_{vec}), ainsi que l'angle (θ) entre la composante vectorielle de l'hyper-polarisabilité et le moment dipolaire de la molécule de Rubescin D (tableau 3.7) en phase gazeuse ont été évaluées en utilisant les méthodes ab initio HF et DFT (B3PW91, B3LYP et CAM-B3LYP) avec la base 6-311++G(d,p). Les équations de 1.37 à 1.42 ont été utilisées pour déterminer ces différents paramètres. Il ressort du tableau 3.7 que les valeurs de $\Delta\alpha$, $\langle\alpha\rangle$, β et β_{vec} augmentent lorsqu'on se déplace de la RHF à la B3LYP en passant respectivement par la CAM-B3LYP et la B3PW91. Le fait que le gap électronique varie en sens inverse nous permet de conclure que l'augmentation de ces paramètres conduit à l'augmentation de la réactivité de notre molécule. L'analyse des valeurs β_x , β_y et β_z , calculées à partir des composantes tensorielles de l'hyper-polarisabilité révèle que β_x , en valeur absolue, est pratiquement le double de β_y et est très largement supérieur à β_z . Ceci suggère que pendant le processus de polarisation de la molécule de Rubescin D, la charge devrait être transférée entre les directions x et y , et être plus proche de x que de y . Les valeurs de la polarisabilité et de l'hyper-polarisabilité obtenues du fichier de sortie du calcul de fréquence Gaussian 09W ont été converties en unité électrostatique (esu), à

des fins de comparaison (pour α : $1 \text{ u.a} = 0,1482 \times 10^{-24} \text{ esu}$ et pour β : $1 \text{ u.a} = 8,6393 \times 10^{-33} \text{ esu}$) [203, 204]. Pour une molécule donnée, lorsque les valeurs de μ_{DM} et β sont supérieures à celles de l'urée ($\mu_{DM} = 3,8851D$ et $\beta = 372,8 \times 10^{-33} \text{ esu}$) [204], on dit de cette molécule qu'elle possède de bonnes propriétés d'optique non linéaire [205]. D'après le *tableau 3.7*, les valeurs de μ_{DM} et β pour la molécule de Rubescin D sont très supérieures à celles de l'urée. La différence est évaluée à 18.99%, 13.17%, 10.05% et 11.46% pour le moment dipolaire et de 101.68%, 259.43%, 426.15% et 453.51% pour l'hyper-polarisabilité respectivement en utilisant la RHF, la CAM-B3LYP, la B3PW91 et la B3LYP avec la base 6-311++G(d,p). Ce résultat nous permet d'affirmer que la molécule de Rubescin D possède de bonnes propriétés d'optique non linéaire. Pour indiquer la direction du transfert de charge dans la molécule de Rubescin D, une comparaison a été faite entre β_{vec} et β . Le transfert est dit unidirectionnel si le rapport β_{vec}/β est proche de 1. Pour la molécule de Rubescin D, ce rapport nous donne des valeurs comprises entre 0.497 et 0.321 respectivement pour la B3LYP et la CAM-B3LYP. Cette dernière nous donne la valeur maximale de θ ; la plus petite valeur étant obtenue en utilisant la B3LYP. Cet angle a été calculé à partir de l'équation 1.43.

Tableau 3.7: Valeurs de μ_{DM} , $\langle\alpha\rangle$, $\Delta\alpha$, β , β_{vec} et θ de la molécule de Rubescin D obtenues en phase gazeuse en utilisant la base 6-311++G(d,p).

Components	RHF	CAM-B3LYP	B3PW91	B3LYP
E_{gap} (eV)	9.465	7.066	4.194	4.174
μ_x	-3,5799	-3,5583	-3,4222	-3,5027
μ_y	-2,5582	-2,2102	-2,2078	-2,2068
μ_z	-1,4177	-1,3357	-1,3021	-1,2699
μ (D)	4,6228	4,3967	4,2757	4,3303
α_{xx}	316,885	337,550	348,270	351,941
α_{xy}	5,97999	7,26092	8,31233	8,3512
α_{yy}	261,448	275,546	279,998	283,197
α_{xz}	1,11971	1,27722	1,708048	1,82629
α_{yz}	-3,37206	-4,05583	-4,21550	-4,34672
α_{zz}	229,780	243,784	248,134	250,996
$\langle\alpha\rangle$ ($\times 10^{-24}$ esu)	39,9209	42,3299	43,2943	43,7751
$\Delta\alpha$ ($\times 10^{-24}$ esu)	11,4573	12,4304	13,3553	13,4627
β_{xxx}	-91,1910	-130,386	-185,696	-191,913
β_{xyy}	56,6031	67,0134	74,8191	76,9319
β_{yyy}	-0,719541	4,15880	-2,45894	-3,15121
β_{yyy}	-54,7672	-16,5075	-13,3952	-13,2713
β_{xxz}	5,57990	-6,42466	-16,61890	-13,0212
β_{xyz}	-5,27403	-0,552841	-0,451957	0,544578
β_{yyz}	-24,4146	-27,7707	-32,1905	-35,94
β_{xzz}	16,8851	4,07507	-14,4507	-17,0719
β_{yzz}	41,1763	45,0004	40,8530	45,6648
β_{zzz}	28,5586	37,7954	42,7726	39,2908

β_x	-75,0254	-122,152	-202,606	-212,136
β_y	43,0121	95,5063	102,277	109,325
β_z	9,72390	3,60004	-6,03687	-9,6704
β (*10 ⁻³³ esu)	751,849	1339,96	1961,47	2063,49
β_{vec} (*10 ⁻³³ esu)	270,548	429,858	960,618	1025,63
β_{vec}/β	0,359844	0,320799	0,489743	0,497035
θ (°)	68,9094	71,2887	60,6763	60,1960

Le moment dipolaire, la polarisabilité moyenne, l'hyper-polarisabilité de premier ordre, ainsi que l'anisotropie de polarisabilité de la molécule de de Rubescin E, sont donnés dans le *tableau 3.8* obtenus en phase gazeuse et dans le chloroforme en utilisant les méthodes RHF/6-311++G(d,p), B3PW91/6-311++G(d,p) et B3LYP/6-311++G(d,p). Nous observons que quelle que soit la méthode utilisée, les valeurs μ_{DM} , $\langle\alpha\rangle$ et β obtenues en phase gazeuse sont inférieures à celles obtenues dans une solution de chloroforme. Cette augmentation est de l'ordre de 31,48%, 30,26% et 29,92% pour le moment dipolaire ; de 25,93%, 27,92% et 27,84% pour la polarisabilité moyenne ; et de 10,09%, 122,95% et 115,86% pour l'hyper-polarisabilité de premier ordre obtenues respectivement à la RHF, B3PW91 et B3LYP. Il ressort donc de cette étude que la solvation améliore les propriétés d'optique non linéaire d'une molécule.

Tableau 3.8: Valeurs de μ_{DM} , $\langle\alpha\rangle$, $\Delta\alpha$ et β de la molécule de Rubescin E obtenues en phase gazeuse et dans le chloroforme la base 6-311++G(d,p).

	RHF		B3LYP		B3PW91	
	Gas	Chloroform	Gas	Chloroform	Gas	Chloroform
μ_{DM} (D)	5,3966	7,0953	5,2074	6,7654	5,1176	6,6663
α_{xx}	352,266	421,425	387,992	470,193	384,258	465,488
α_{xy}	17,3299	24,2341	19,6436	29,6995	19,3544	29,0512
α_{yy}	336,148	424,889	374,795	479,493	371,091	475,445
α_{xz}	1,50612	0,677331	0,715703	-0,411779	0,795242	-0,371934
α_{yz}	3,39268	-1,23142	4,44903	0,0306216	4,53244	0,450373
α_{zz}	278,550	371,379	305,049	415,461	301,619	411,131
$\langle\alpha\rangle$ (*10 ⁻²⁴ esu)	47,7036	60,0729	52,6799	67,3473	52,1438	66,7018
$\Delta\alpha$ (*10 ⁻²⁴ esu)	10,9240	9,8814	12,5387	11,6890	12,4723	11,5857
β_{xxx}	58,5850	116,324	77,8905	117,687	82,0568	124,840
β_{xxy}	-34,3404	-40,3762	-33,9536	-66,5203	-29,0441	-60,4155
β_{xyy}	22,5993	15,4126	-29,6091	-106,843	-36,6541	-122,127
β_{yyy}	92,3349	129,004	27,6922	-58,5834	26,8972	-63,6805
β_{xxz}	-16,3605	-23,5326	-55,0267	-81,7313	-58,0975	-89,6785
β_{xyz}	-8,72859	-0,242861	-11,9414	10,3722	-12,8764	6,24556
β_{yyz}	-38,9332	-65,6523	-107,633	-207,304	-108,216	-214,866
β_{xzz}	-14,4537	-58,3711	-7,34826	-70,3072	-7,94692	-69,1599
β_{yzz}	-50,8004	-109,450	-77,7921	-196,200	-71,2685	-182,588
β_{zzz}	-6,38532	23,9632	-16,7476	-0,675756	-9,68167	5,78764
β (*10 ⁻³³ esu)	787,4783	866,9154	1747,7167	3772,6270	1678,8815	3743,0498

3.1.4. Propriétés optoélectroniques

Afin de reconnaître le caractère optoélectronique des molécules de Rubescin D et E, certains paramètres tels que le champ électrique moyen (E), la densité de polarisation électrique (P), la susceptibilité électrique (χ_e), la constante diélectrique (ϵ), l'indice de réfraction (η_r) et le déplacement électrique (D) ont été calculés à l'aide des équations données dans la littérature [206, 207].

Tableau 3.9: Le champ moyen (E), la densité de polarisation (P), la susceptibilité électrique (χ_e), la constante diélectrique (ϵ), l'indice de réfraction (η_r), le déplacement électrique (D) et la réfractivité molaire (MR) de la Rubescin D obtenue en utilisant la base 6-311++G(d,p).

Paramètres	RHF	B3PW91	B3LYP
E (V.m ⁻¹) * 10 ⁹	3,472	2,961	2,966
P (C.m ⁻²) * 10 ⁻²	7,663	6,472	5,858
χ_e	2,493	2,469	2,231
ϵ * 10 ⁻¹¹	3,093	3,072	2,861
η_r	1,869	1,863	1,797
D (C.m ⁻²) * 10 ⁻²	3,074	2,621	2,625
MR (esu.mol ⁻¹)	100,700	109,209	110,422

Tableau 3.10: Le champ moyen (E), la densité de polarisation (P), la susceptibilité électrique (χ_e), la constante diélectrique (ϵ), l'indice de réfraction (η_r), le déplacement électrique (D) et la réfractivité molaire (MR) de la Rubescin E obtenue en utilisant la base 6-311++G(d,p).

Paramètres	RHF		B3PW91		B3LYP	
	Gaz	Chloroforme	Gaz	Chloroforme	Gaz	Chloroforme
E (V.m ⁻¹) * 10 ⁹	3,3873	3,5365	2,9386	2,9924	2,9597	3,0078
P (C.m ⁻²) * 10 ⁻²	8,3339	10,7944	8,3117	7,9130	7,5778	8,6086
χ_e	2,7787	3,4473	3,1945	2,9865	2,8916	3,2324
ϵ * 10 ⁻¹¹	3,3458	3,9377	3,7139	3,5297	3,4457	3,7475
η_r	1,9439	2,1089	2,0480	1,9966	1,9727	2,0573
D (C.m ⁻²) * 10 ⁻²	0,1133	0,1393	0,1091	0,1056	0,1020	0,1127
MR (esu.mol ⁻¹)	120,3345	151,5366	131,5351	168,2585	132,8875	169,8866

Les paramètres calculés dans les *tableaux 3.9 et 3.10* sont légèrement différents quand on passe d'un niveau à l'autre et aussi quand on change de milieu. Il advient d'après les résultats donnés dans le *tableau 3.9*, que les valeurs de E , P , D , η_r , ϵ et χ_e sont plus grandes au niveau RHF qu'au niveau B3PW91 ou qu'au niveau B3LYP. Les plus petites valeurs étant majoritairement observées au niveau B3LYP. Pour la molécule de Rubescin E (*tableau 3.10*), nous observons que ces paramètres augmentent lorsqu'on passe de la phase gazeuse à la phase solvatée (chloroforme). Ceci est due au fait que la polarisabilité augmente avec la solvation. Nous observons également que les valeurs de l'indice de réfraction des molécules de Rubescin

D et E tournent autour de la valeur 2, ce qui est proche de celle de l'indice de réfraction du verre.

L'un des objectifs centraux de cette étude est de comprendre les relations sous-jacentes structure-propriété qui pourraient constituer la base d'une approche « d'ingénierie moléculaire » dans le domaine de l'électronique, l'optoélectronique et dans le photonique. La réfractivité molaire connue pour être un paramètre important de l'analyse quantitative de la relation structure-propriété, a été calculée à cette fin. La valeur de la réfractivité molaire a été calculée en utilisant la RHF, B3PW91 et la B3LYP en phase gazeuse pour la molécule de Rubescin D et en phase gazeuse et solvatée pour la molécule de Rubescin E, avec la base 6-311++G(d,p). L'équation de Lorenz-Lorentz a été utilisée pour ce calcul [208, 209] et ses résultats sont répertoriés dans les *tableaux 3.9 et 3.10*.

Les valeurs élevées de réfractivité molaire, de polarisabilité moyenne, de l'anisotropie de polarisabilité et de l'hyper-polarisabilité de premier ordre des molécules de Rubescin D et E, montrent que ces molécules sont favorables pour l'analyse quantitative des relations structure-propriété et peuvent donc constituer la base d'une approche « d'ingénierie moléculaire » pour des applications en électronique, en optoélectronique et en photonique.

3.1.5. Etude spectroscopique de la molécule de Rubescin D et E

3.1.5.1.L'ultraviolet

La théorie fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) a été utilisée en phase gazeuse aux deux niveaux B3PW91 et B3LYP, avec la base 6-311++G(d,p), afin de déterminer les six premiers états excités permettant d'étudier le spectre d'absorption du rayonnement ultraviolet de la molécule de Rubescin E. L'énergie d'excitation (E), la longueur d'onde (λ) et la force de l'oscillateur (f) ainsi que leurs contributions majeures sont présentées dans le *tableau 3.11* et leurs résultats sont comparés à l'expérience [21].

Deux transitions électroniques intenses ont été prédites à 4,4934 eV (275,92 nm) et 3,4415 eV (360,27 nm) avec des forces d'oscillateurs de 0,0043 et 0,0014 respectivement, au niveau B3PW91 et à 4,5123 eV (274,77 nm) et 3,4603 eV (358,31 nm), avec des forces d'oscillateurs de 0,0041 et 0,0014 respectivement, au niveau B3LYP. Nous avons observé dans les spectres que la longueur d'onde d'absorption maximale correspond à la transition électronique de HOMO à LUMO + 1 avec une contribution de 100% suivie par la transition électronique de HOMO à LUMO avec une contribution de 99% aux niveaux B3PW91 et B3LYP. Les spectres d'absorption expérimentaux de la molécule de Rubescin E prédisent deux bandes d'absorptions à 254 nm et 365 nm. L'erreur relative entre les résultats théoriques et

expérimentaux varie de 1,296% à 8,630% pour la B3PW91 et de 1,833% à 8,177% au niveau B3LYP. Ces erreurs sont dues au fait qu'une seule molécule a été considérée pour la simulation. Les spectres d'absorption ultraviolet théorique de la Rubescin E en phase gazeuse sont représentés sur la *figure 3.17*.

Tableau 3.11: Longueur d'onde d'absorption (λ), énergie d'excitation (E) et forces d'oscillateur de la molécule de Rubescin E.

États excités	Exp. [21]	B3PW91				B3LYP			
	λ (nm)	λ (nm)	E (eV)	f	Contributions majeure	λ (nm)	E (eV)	f	Contributions majeure
1	365	360,27	3,4415	0,0014	H-1 \rightarrow L (93%)	358,31	3,4603	0,0014	H-1 \rightarrow L (93%)
2		312,18	3,9715	0,0000	H \rightarrow L (99%)	313,69	3,9524	0,0000	H \rightarrow L (99%)
3	254	275,92	4,4934	0,0043	H-4 \rightarrow L (24%)	274,77	4,5123	0,0041	H-4 \rightarrow L (28%)
4		272,66	4,5473	0,0006	H-4 \rightarrow L (50%)	272,27	4,5538	0,0004	H-4 \rightarrow L (44%)
5		269,56	4,5994	0,0001	H-4 \rightarrow L (19%)	268,47	4,6182	0,0001	H-4 \rightarrow L (20%)
6		261,21	4,7465	0,0000	H \rightarrow L+1 (100%)	263,16	4,7113	0,0000	H \rightarrow L+1 (100%)

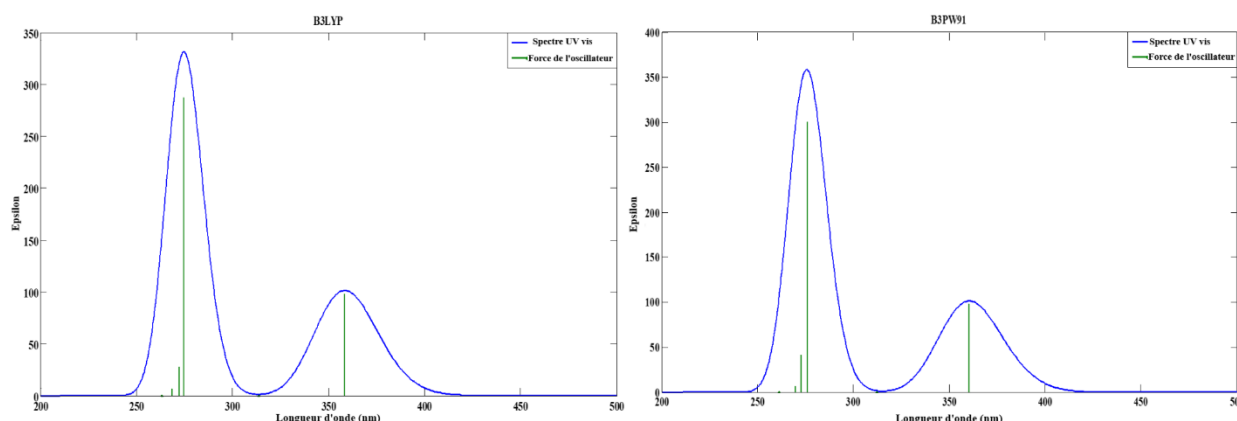


Figure 3.17: Spectre d'absorption de la molécule de Rubescin E obtenue en utilisant la B3PW91 et la B3LYP avec la base 6-311++G(d,p).

3.1.5.2. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Après l'optimisation des molécules de Rubescin D et E, les déplacements chimiques ^1H et ^{13}C ont été calculés en utilisant les méthodes ab initio RHF et DFT (B3LYP et B3PW91) avec la base 6-311++G(d,p). Afin de comparer les valeurs calculées des déplacements chimiques de ^1H et ^{13}C de ces molécules aux résultats expérimentaux, nous avons également calculé les paramètres RMN de ^1H et ^{13}C pour le tétraméthylsilane (TMS) en utilisant les mêmes méthodes que celles appliquées sur nos molécules. L'approche GIAO (Gauge Invariant Atomic Orbitals) connue pour fournir des déplacements chimiques satisfaisants pour différents noyaux

avec des molécules plus grosses [210], a été utilisée à cet effet et l'équation suivante nous a donc permis de déterminer le déplacement chimique de ^1H et ^{13}C de nos différentes molécules :

$$\delta_i = \text{isotropic}(TMS_i) - \text{isotropic}(i) \quad 3.2$$

où i est le type d'atome utilisé pour convertir le blindage chimique en déplacements chimiques. Le *tableau 3.12* énumère les déplacements chimiques en ppm expérimentaux et théoriques de ^1H pour la molécule de Rubescin D et le *tableau 3.13* nous donne ces déplacements chimiques pour la molécule de Rubescin E. Il en ressort que les valeurs obtenues par simulation numérique sont toutes très proches entre elles et très proches des valeurs expérimentales [21].

Tableau 3.12: Valeurs expérimentales et théoriques de la RMN ^1H de la molécule de Rubescin D obtenues en utilisant la base 6-311++G(d,p).

Atomes	Déplacement chimique δ (ppm)			Exp. δ (ppm) [21]	Atomes	Déplacement chimique δ (ppm)			Exp. δ (ppm) [21]
	RHF	B3PW91	B3LYP			RHF	B3PW91	B3LYP	
H10	3,7598	4,6327	4,6114	4,44	H37	1,1066	1,2895	1,2297	-
H13	3,4564	4,1404	4,1283	4,02	H38	1,0748	1,6437	1,6124	-
H17	1,4763	1,3281	1,3522	1,35	H39	1,3559	1,4914	1,4027	1,44
H18	1,1725	1,6627	1,6709	-	H41	3,2846	3,7509	3,8104	3,69
H19	0,9417	1,0102	1,0205	-	H43	0,0820	0,0533	0,0883	-
H21	2,2617	3,3228	3,2141	3,04	H44	0,5911	0,7399	0,7351	0,86
H23	0,7334	1,0045	0,9671	-	H45	1,2829	1,6864	1,6540	-
H24	1,0466	1,1721	1,1661	1,4	H47	5,9089	6,0971	6,0604	5,7
H25	1,7191	1,8329	1,8229	-	H49	2,3326	2,4472	2,4274	2,44
H27	1,9044	2,1730	2,2131	1,99	H50	2,1789	2,6413	2,6058	-
H28	1,5763	1,8356	1,8426	1,89	H52	2,4482	2,9934	2,9769	2,89
H30	3,2272	3,7190	3,7656	3,84	H54	6,5277	6,5699	6,5366	6,29
H31	3,5116	3,8017	3,8238	3,73	H56	7,6360	7,6583	7,6832	7,36
H33	7,3922	7,5069	7,4487	7,02	H58	7,4098	7,6274	7,6465	7,24
H35	5,9602	5,9664	5,8927	5,89	H61	1,2175	1,8561	1,9048	2,29

Tableau 3.13: Valeurs expérimentales et théoriques de la RMN ^1H de la molécule de Rubescin E obtenues en utilisant la base 6-311++G(d,p).

Atomes	Déplacement chimique δ (ppm)			Exp. δ (ppm) [21]	Atomes	Déplacement chimique δ (ppm)			Exp. δ (ppm) [21]
	RHF	B3PW91	B3LYP			RHF	B3PW91	B3LYP	
H10	3,6354	4,5162	4,4787	4,44	H41	3,2764	3,7375	3,8070	3,97
H13	3,7599	4,4656	4,5046	5,5	H43	0,0206	0,1217	0,1390	-
H17	1,1735	1,2850	1,3264	-	H44	0,5304	0,6653	0,6752	0,65
H18	1,4006	1,5205	1,4842	1,34	H45	1,1410	1,2916	1,2581	-
H19	0,8843	0,9055	0,9632	-	H47	2,9441	3,3665	3,4299	3,45
H21	2,2212	3,2220	3,1228	2,9	H49	1,8799	2,0578	2,0794	2,11
H23	0,7480	0,8499	0,8702	-	H50	1,6401	2,0019	2,0098	1,51
H24	0,9682	1,2747	1,2471	1,43	H52	2,1382	2,6453	2,6231	2,52
H25	1,6905	1,7225	1,7201	-	H54	6,4241	6,5064	6,4756	6,23
H27	1,7833	1,9975	2,0352	1,9	H56	7,6008	7,6347	7,6737	7,34
H28	1,7575	2,1319	2,1239	1,9	H58	7,2432	7,1892	7,2352	7,24
H30	3,1956	3,7158	3,7283	3,77	H66	6,5053	6,7294	6,5963	6,73
H31	3,3513	3,5410	3,5791	3,55	H68	1,9939	2,0556	2,0486	-
H33	7,4298	7,5055	7,4428	7,07	H69	1,6905	1,9108	1,8891	1,82
H35	5,9894	6,1740	6,1274	5,95	H70	1,7037	1,8560	1,8508	-
H37	0,3741	0,4827	0,4953	-	H72	1,3371	1,5006	1,5726	-
H38	1,4776	1,8632	1,8588	1,22	H73	1,7489	1,8340	1,8289	1,87
H39	0,7281	1,3276	1,2414	-	H74	2,1737	2,2408	2,2617	-

Afin de comparer les résultats expérimentaux et théoriques des molécules de Rubescin D et E, une corrélation linéaire des déplacements chimiques de la RMN du proton ^1H a été établie et présentée à la *figure 3.18 et 3.19* respectivement. Les courbes de régression ont été tracées à l'aide des équations suivantes : $\delta_{cal} = +1,09\delta_{exp} - 0,566$; $\delta_{cal} = +1,08\delta_{exp} - 0,192$ et $\delta_{cal} = +1,10\delta_{exp} - 0,302$ respectivement aux niveaux RHF, B3PW91 et B3LYP. Les résultats théoriques obtenus en utilisant la base 6-311++G(d,p) montrent une bonne corrélation avec l'expérience car, les valeurs de R^2 sont très proches de 1, quelle que soit la méthode.

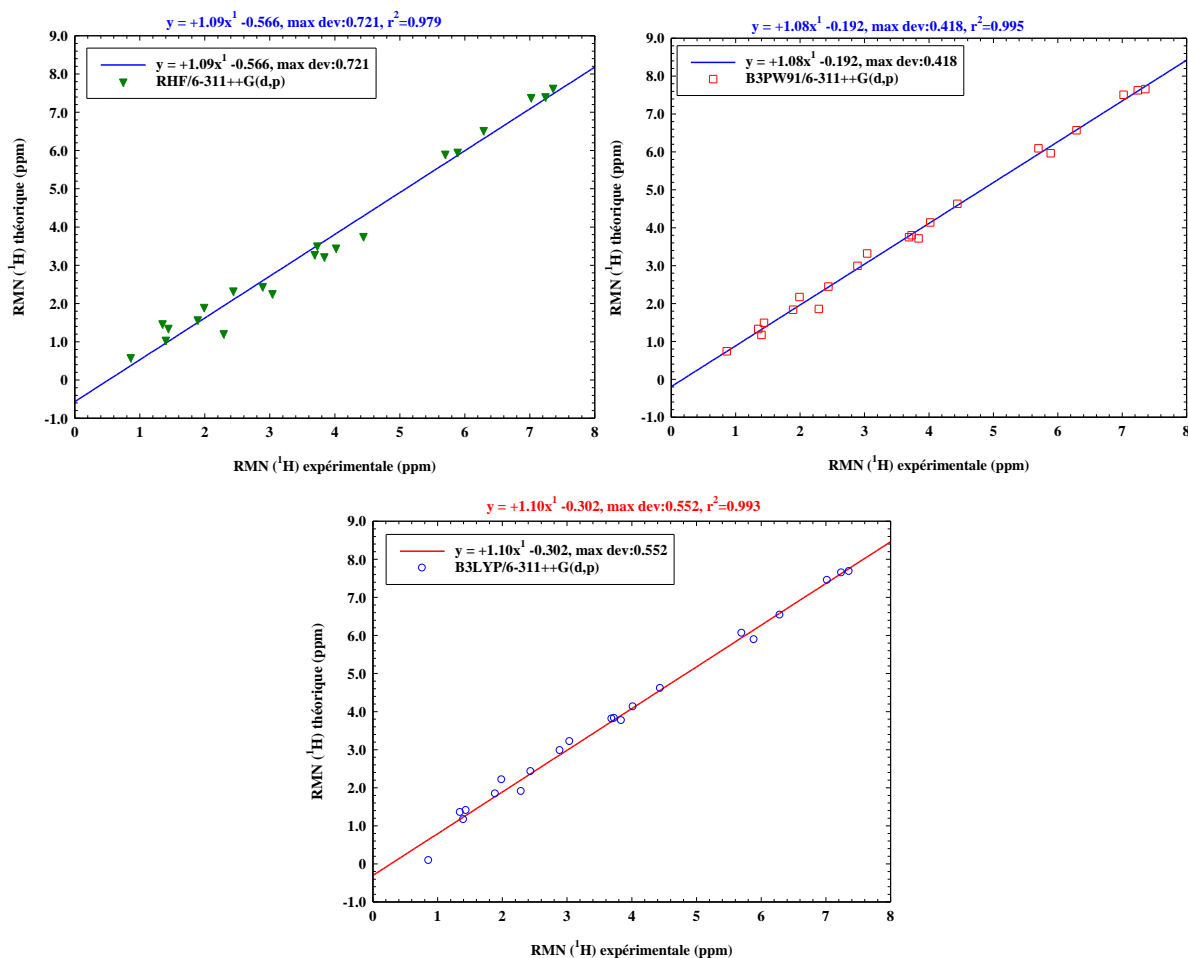


Figure 3.18: Comparaison du déplacement chimique expérimental et théorique du proton ^1H de la molécule de Rubescin D.

Pour la molécule de Rubescin E, les courbes de régression ont été tracées à l'aide des équations suivantes : $\delta_{cal} = +0,98880\delta_{exp} - 0,17198$; $\delta_{cal} = +0,97379\delta_{exp} + 0,18796$ et $\delta_{cal} = +0,97069\delta_{exp} + 0,19387$ respectivement aux niveaux RHF, B3PW91 et B3LYP. Les résultats théoriques obtenus en utilisant la base 6-311++G(d,p) sont également similaires à ceux de l'expérience car, les valeurs de R^2 sont également très proches de 1, quelle que soit la méthode utilisée.

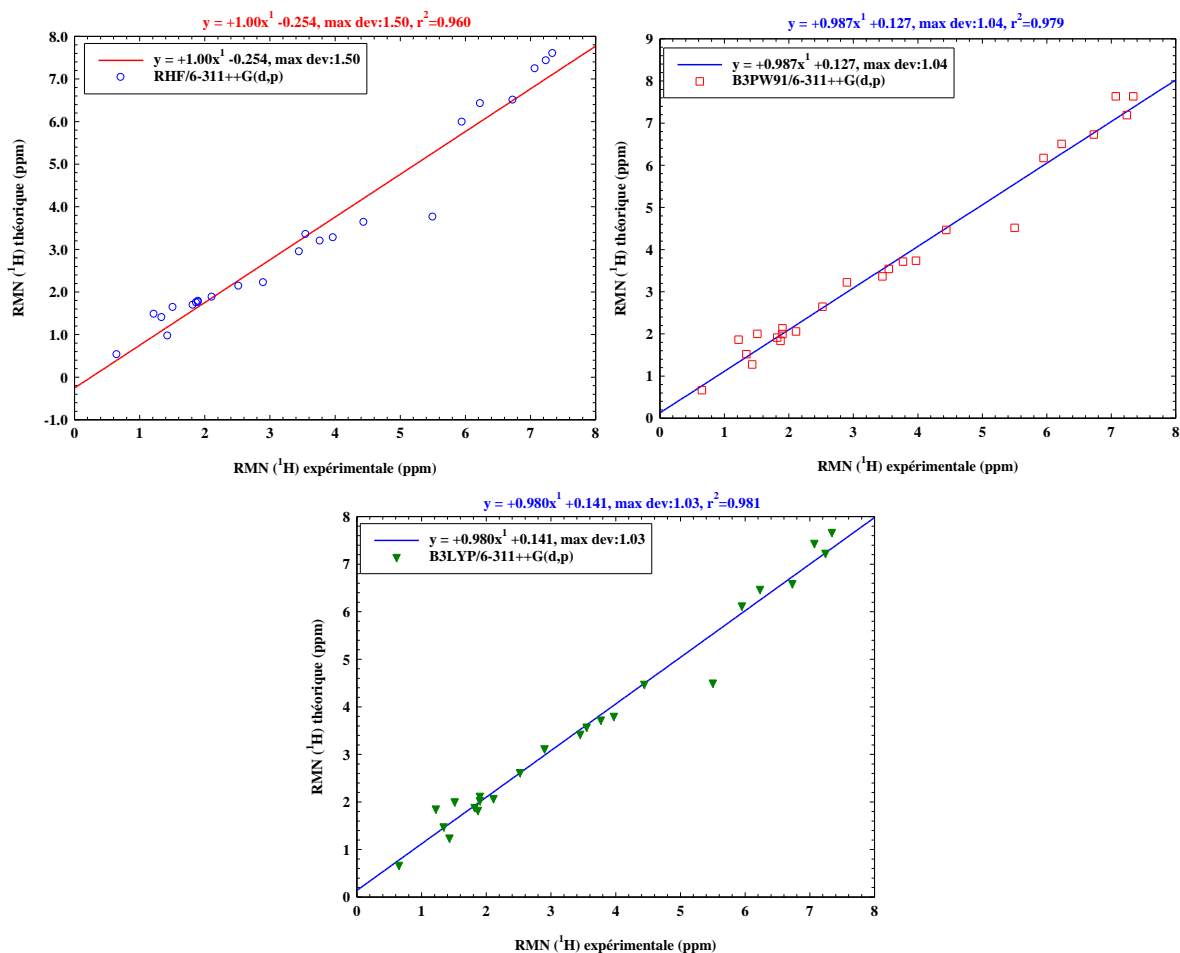


Figure 3.19: Comparaison du déplacement chimique expérimental et théorique du proton 1H de la molécule de Rubescin E.

Les déplacements chimiques théoriques et expérimentaux de la RMN du ^{13}C de nos molécules sont donnés dans les *tableaux 3.14 et 3.15* respectivement pour la molécule de Rubescin D et la molécule de Rubescin E. La comparaison de ceux-ci avec les valeurs expérimentales est présentée à la *figure 3.20 et 3.21*. Les courbes de régression linéaire obtenues pour ces deux molécules, montrent que les résultats théoriques obtenus en utilisant la RHF, B3LYP et la B3PW91 sont en bon accord avec l'expérience. Ceci est confirmé par le coefficient de corrélation linéaire évalué pour nos différentes molécules avec la base 6-311++G(d,p). Ces coefficients de regression linéaire sont de 0,995 ; 0,999 et 0,999 pour la molécule de Rubescin D et de 0,994 ; 0,998 et 0,998 pour la molécule de Rubescin E, obtenus respectivement en utilisant la RHF, B3PW91 et la B3LYP. Pour le tracé des courbes de regression linéaire de la RMN du ^{13}C , nous avons utilisé les équations $\delta_{cal} = +1,08\delta_{exp} - 5,74$, $\delta_{cal} = +1,04\delta_{exp} + 2,56$ et $\delta_{cal} = +1,05\delta_{exp} + 3,97$ pour la Rubescin D et $\delta_{cal} = +1,07\delta_{exp} - 5,17$, $\delta_{cal} = +1,05\delta_{exp} + 2,38$ et

$\delta_{cal} = +1,05\delta_{exp} + 3,54$ pour la molécule de Rubescin E, respectivement au niveau RHF, B3PW91 et B3LYP.

Tableau 3.14: Valeurs expérimentales et théoriques de la RMN du ^{13}C de la molécule de Rubescin D obtenues en utilisant la base 6-311++G(d,p).

Atomes	Déplacement chimique δ (ppm)			Exp. δ (ppm) [21]	Atomes	Déplacement chimique δ (ppm)			Exp. δ (ppm) [21]
	RHF	B3PW91	B3LYP			RHF	B3PW91	B3LYP	
C1	44,3852	53,3421	56,3694	47,4	C26	39,2861	45,0625	46,6260	38,5
C2	206,6464	210,1578	212,5596	200,2	C29	73,1724	82,6178	84,6995	76,6
C3	56,0513	69,7595	72,8380	64,5	C32	164,2033	164,4049	165,3004	151,6
C4	43,3421	51,7208	54,6922	46,6	C34	134,3505	137,1858	137,9280	131,1
C5	163,3031	165,4107	167,2525	154,1	C36	24,2387	27,6483	27,5827	24,9
C6	42,9462	50,8886	53,3117	44,4	C40	51,8590	63,7125	65,3171	59,3
C8	39,1166	49,2472	51,5909	42,3	C42	24,0680	25,0537	25,5303	22,8
C9	67,2785	77,9319	80,0347	73,7	C46	132,5248	134,4306	134,5324	125,6
C12	71,4190	83,0449	85,4202	77,3	C48	32,7990	38,4375	39,1797	34,7
C14	131,8110	133,2512	135,3733	124,5	C51	47,9971	56,8437	58,7486	50,6
C16	21,6203	23,1398	23,7189	21,3	C53	117,1689	117,8442	118,7899	111,1
C20	43,0620	51,1391	52,3322	47,5	C55	149,6861	149,4108	151,2950	142,6
C22	17,3213	19,8149	20,0327	18,2	C57	144,6485	146,7747	148,5407	139,7

Tableau 3.15: Valeurs expérimentales et théoriques de la RMN du ^{13}C de la molécule de Rubescin E obtenues en utilisant la base 6-311++G(d,p).

Atomes	Déplacement chimique δ (ppm)			Exp. δ (ppm) [21]	Atomes	Déplacement chimique δ (ppm)			Exp. δ (ppm) [21]
	RHF	B3LYP	B3PW91			RHF	B3LYP	B3PW91	
C1	44,2179	56,6671	53,8050	47,5	C34	134,3417	139,3836	138,5161	131,3
C2	206,5493	213,0706	210,6262	200,3	C36	21,5452	24,4543	24,2335	22,7
C3	56,3933	73,4591	70,5402	64,6	C40	53,1243	65,7238	64,2164	60,3
C4	43,8541	56,3247	52,8369	44,9	C42	22,4685	24,4954	24,17450	21,5
C5	60,1036	77,2939	74,3093	68,3	C46	48,9232	61,5404	59,5352	55,2
C6	39,1157	49,8681	47,2335	41,3	C48	29,5111	34,7069	33,3339	31,1
C8	39,0203	51,5690	49,31467	41,3	C51	38,2724	48,0033	46,3804	38,8
C9	65,9518	79,3647	77,3846	71,4	C53	117,3474	119,5740	118,5770	110,8
C12	72,7637	87,3700	84,6338	74,7	C55	149,8151	151,6804	149,7120	142,9
C14	130,6507	133,7679	131,7379	123,1	C57	144,5281	147,7089	145,9119	139,2
C16	21,6412	23,5229	22,8828	21,1	C62	178,4758	182,8881	180,3303	167,4
C20	44,5046	54,2620	53,1691	50,6	C63	132,9862	138,2814	136,4776	128,8
C22	16,6806	18,5856	18,7244	17,5	C64	148,2216	150,6980	151,1167	138,3
C26	34,9890	41,1619	39,9907	35,4	C67	15,2758	17,0965	17,5198	14,6
C29	71,8165	83,4260	81,3580	79,5	C71	13,5184	15,4001	15,4716	12,6
C32	164,4159	166,1723	165,1752	151,6					

D'après les résultats du ^{13}C pour des molécules de Rubescin D et E, il en ressort que les valeurs obtenues en utilisant la RHF sont nettement plus proches des valeurs expérimentales que celles de la DFT, exception faite des atomes de carbone directement liés aux atomes d'oxygène appartenant à un cycle. En utilisant la formule $\left(\left|\frac{\delta_{\text{cal.}} - \delta_{\text{exp.}}}{\delta_{\text{exp.}}}\right| \times 100\right)$, nous constatons que la différence entre les valeurs théoriques et expérimentales est comprise entre 1,50% et 13,10%, 4,64% et 17,05% et entre 5,21% et 21,96% pour la Rubescin D ; entre 1,16% et 12,05%, 2,34% et 22,79% et entre 4,93% et 25,44% pour la Rubescin E obtenues respectivement en utilisant la RHF, B3PW91 et la B3LYP. Nous pouvons donc dire que contrairement au calcul du déplacement chimique du proton ^1H , la méthode DFT est moins adaptée que la RHF pour le calcul du déplacement chimique du ^{13}C en ce qui concerne nos molécules.

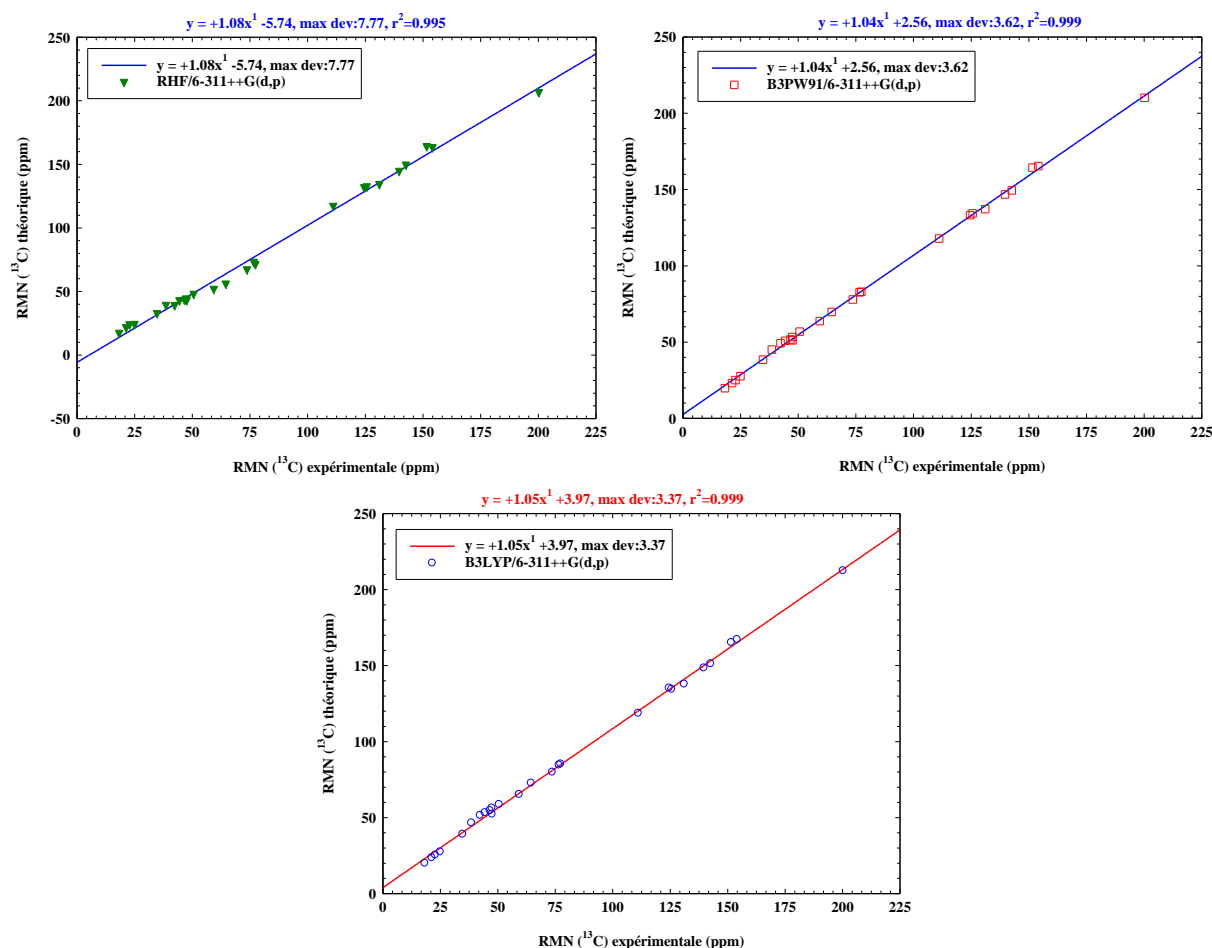


Figure 3.20: Comparaison du déplacement chimique expérimental et théorique du carbone ^{13}C de la molécule de Rubescin D.

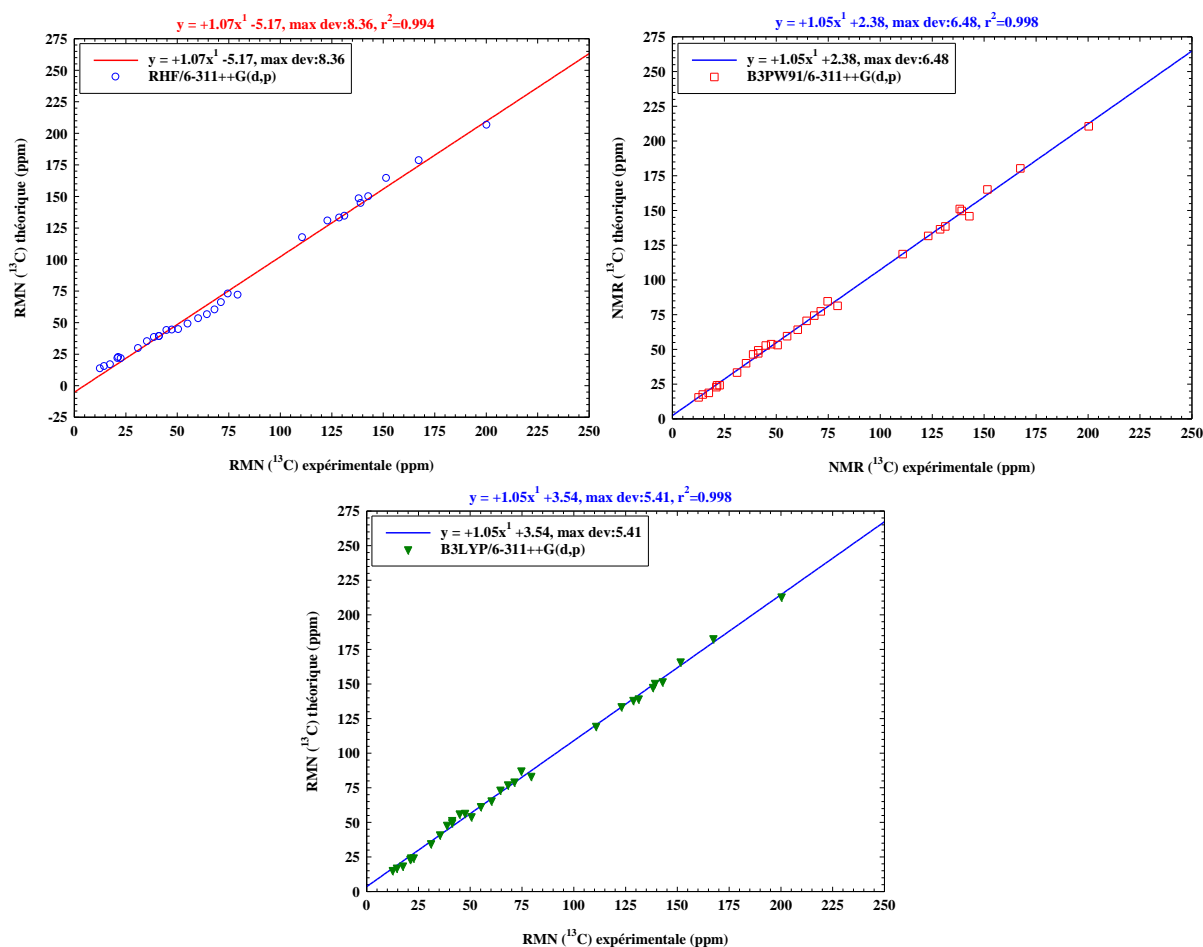


Figure 3.21: Comparaison du déplacement chimique expérimental et théorique du carbone ^{13}C de la molécule de Rubescin E.

3.1.5.3. Analyse de fréquence vibrationnelle

L'analyse de fréquence vibrationnelle d'un système moléculaire est une méthode de caractérisation très utile qui fournit des informations sur la stabilité moléculaire ainsi que sur le mouvement d'un atome ou groupe d'atomes, dans un système donné et pour une fréquence donnée. Un système moléculaire sans fréquence imaginaire ou négative est considéré comme stable. Dans le but de comprendre comment vibrent les atomes dans la molécule de Rubescin D, une analyse vibrationnelle des fréquences IR et Raman a été effectuée en utilisant la RHF, B3PW91 et B3LYP. La base utilisée pour cette analyse vibrationnelle IR et Raman est la 6-311++G(d,p). Les fréquences vibrationnelles obtenues du code de simulation numérique Gaussian 09W, ainsi que l'intensité IR et Raman sont données et décrites dans le *tableau 3.16*. L'analyse du spectre IR expérimental de la Rubescin D a permis de suggérer l'existence d'un groupe hydroxyle O-H à 3495 cm^{-1} et d'un groupe C=O à 1660 cm^{-1} [21]. De l'analyse des fréquences vibrationnelles de la molécule de Rubescin D, nous avons observé une forte vibration d'étirement de O-H à $3515,602\text{ cm}^{-1}$, $3541,491\text{ cm}^{-1}$ et à $3554,493\text{ cm}^{-1}$ respectivement

aux niveaux RHF, B3PW91 et B3LYP et à $1650,214\text{ cm}^{-1}$, $1638,526\text{ cm}^{-1}$ et $1632,673\text{ cm}^{-1}$ pour la liaison C=O. Les coefficients de corrélation nous ayant permis d'obtenir ces valeurs de fréquences ont été obtenus en calculant la valeur moyenne du coefficient de corrélation qui correspond correctement à l'étirement O-H et C=O et la valeur expérimentale donnée. Ces coefficients sont de 0,8454, 0,9346 et 0,9421 respectivement pour la RHF, B3PW91 et B3LYP.

Tableau 3.16: Quelques fréquences vibrationnelles (cm^{-1}), IR (km.mol^{-1}) et l'activité Raman ($\text{Å}^4.\text{amu}^{-1}$) de la molécule de Rubescin D obtenues en phase gazeuse en utilisant 6-311++G(d,p).

Fréquences vibrationnelles			IR			RAMAN			Interprétations
RHF	B3PW91	B3LYP	RHF	B3PW91	B3LYP	RHF	B3PW91	B3LYP	
4158,5067	3789,5152	3772,9471	83,2306	55,5322	52,9387	53,386	67,1972	69,482	ν (O ₆₀ -H ₆₁)
3436,8129	3285,7648	3278,2464	0,2185	0,2023	0,3337	84,6584	140,4703	119,2979	ν_s (CH) sur le furanne
3429,4575	3280,9826	3272,8518	2,582	0,9249	0,7443	82,7742	62,6336	88,461	ν_{as} (CH) sur le furanne
3391,6748	3249,8975	3239,356	1,3012	1,0519	0,8295	36,9809	46,3263	41,3567	ν_{as} (C ₅₃ H ₅₄ et C ₅₅ H ₅₆) sur le furanne
3377,5607	3187,2326	3178,7655	4,9438	20,7875	3,5876	52,3826	104,9872	77,8655	ν (C ₄₀ H ₄₁) sur l'oxiranne
3338,35	3183,7468	3178,2132	11,2382	9,4393	22,6119	155,0509	189,3998	99,5795	ν (C ₄₆ H ₄₇) sur le cyclopentène
3336,5967	3181,6946	3173,2004	24,9661	4,6851	10,2653	92,6839	69,7912	189,4198	ν_s (C ₃₄ H ₃₅ et C ₃₂ H ₃₃) sur le cyclohex-2-ène
3300,0286	3158,6488	3145,2279	23,2421	8,2828	11,0777	57,0228	47,831	52,6382	ν_{as} (CH ₃ et CH ₂) sur le cyclohexane
3292,9598	3154,1603	3140,8086	6,7456	6,337	8,8362	5,2075	14,2877	17,3186	ν_{as} (CH ₃) sur le cyclohexane et sur le tétrahydrofuranne
3292,1037	3152,5753	3139,2461	15,1073	10,6019	8,4035	117,8471	30,9692	24,593	ν_{as} (CH ₃) sur le cyclohexane et sur le tétrahydrofuranne
3289,2365	3140,0093	3129,6369	19,1022	15,0849	16,6229	31,4906	147,1115	153,5425	ν_{as} (C ₃₄ H ₃₅ et C ₃₂ H ₃₃) sur le cyclohex-2-ène
3273,9776	3137,5624	3123,6188	30,0675	25,8988	17,4126	54,5928	10,6019	31,9672	ν_{as} (CH ₃)
3267,3066	3136,5471	3122,8768	37,1314	6,9759	20,1406	47,8654	27,0271	47,6086	ν_{as} (CH ₃) sur le cyclopentène
3256,9185	3129,9708	3115,4657	55,6705	39,5103	43,3508	53,7743	62,6575	64,2354	ν_{as} (CH ₃ et CH ₂) sur le cyclopentène
3248,3235	3121,5319	3107,0456	28,019	16,0022	18,1329	41,6395	38,3568	39,4015	ν_{as} (CH ₃) sur le cyclopentène
3244,8298	3109,4337	3092,7446	61,8655	20,378	25,8982	148,734	71,8735	84,54	ν_{as} (CH ₃) sur le tétrahydrofuranne
3233,2632	3096,1037	3086,9191	60,2559	38,0079	37,3492	90,4623	151,0126	147,3767	ν_{as} (CH ₂) sur le tétrahydrofuranne
3222,7419	3079,8009	3063,6924	26,2874	14,9641	44,0312	69,7752	45,379	262,9716	ν_s (CH ₃ et CH) sur le cyclohexane
3216,4328	3069,4616	3062,9395	30,1184	31,5524	25,7219	45,4106	150,1268	46,3059	ν_{as} (CH ₂) sur le cyclohexane
3210,6493	3067,2114	3055,7059	14,2521	50,0852	6,9185	108,2093	258,4692	41,5327	ν_{as} (CH ₃) sur le cyclohexane
3201,4085	3059,8922	3052,5399	10,8453	9,9901	36,6293	50,3245	73,7308	169,4389	ν_{as} (CH ₂ et CH) sur le cyclopentène
3199,4677	3048,5583	3044,171	47,2205	22,5252	20,8801	134,9926	31,5331	20,2944	ν (C ₉ H ₁₀) + ν_{as} (CH ₃) sur le cyclohexane
3185,4494	3044,1675	3039,09	38,5269	17,9863	19,5208	208,0787	215,331	170,0903	ν_s (CH ₃) sur le cyclopentène
3182,6911	3043,8073	3035,5803	23,4945	20,8934	21,4826	48,9056	105,4337	145,4884	ν_s (CH ₃) sur le tétrahydrofuranne

3179,5874	3034,1752	3023,9126	55,6954	28,7672	29,5465	153,3194	80,8232	85,6202	ν_s (CH ₂ et C ₅₁ H ₅₂) sur le cyclohexane et le cyclopentène
3178,4617	3022,2466	3016,0661	24,5722	32,4363	48,3692	21,143	18,8876	100,9521	ν_s (CH ₂) sur le tetrahydrofuranne
3172,5863	3021,0785	3011,3733	27,4017	42,9342	25,2796	70,3386	104,0372	22,1006	ν (C ₅₁ H ₅₂), ν_s (CH ₂) sur le cyclopentène et le cyclohexane
3168,9266	3009,6533	3007,6722	8,9458	35,682	30,2625	8,7646	72,8118	59,7162	ν (C ₁₂ H ₁₃), ν_s (C ₉ H ₁₀ et C ₂₀ H ₂₁) sur le cyclohexane
3167,0134	3005,8074	2994,5836	23,7696	20,5727	24,2347	25,5445	131,8626	145,4935	ν_s (CH ₂), ν (C ₅₁ H ₅₂) _m sur le cyclopentène
3154,1432	2987,9531	2987,362	35,2904	1,8517	1,7078	106,8281	35,4348	25,9401	ν_s (C ₂₀ H ₂₁ et C ₉ H ₁₀) sur le cyclohexane
1951,992	1753,2778	1733,0146	311,4946	201,7471	207,5454	43,0543	46,1115	39,4278	ν (C=O) + δ (C ₁ -C ₂ =O ₇ et H ₃₅ -C ₃₄ -C ₂)
1834,5196	1689,1645	1677,9329	2,717	2,1366	2,236	50,6862	46,1115	46,2636	ν (C ₅ =C ₄₆) + δ (C ₄ C ₅ C ₆ et H ₄₇ C ₄₆ C ₄₈)
1808,9562	1663,0966	1650,4821	8,9634	20,7456	20,4237	77,1388	64,7571	65,0534	ν (C ₃₂ =C ₃₄) + δ (H ₃₃ C ₃₂ C ₈ and H ₃₅ C ₃₄ C ₂)
1784,2914	1634,5276	1621,8982	0,2821	1,122	0,8667	6,1632	11,5212	11,1986	ν_{as} (C=C) + δ (H ₅₄ C ₅₃ C ₁₄ et H ₅₈ C ₅₇ O ₁₅) sur le furanne
1680,7506	1540,4802	1527,7051	36,8278	19,6835	18,9997	80,5306	69,8284	5,7359	ν_s (C=C) + δ (H ₅₆ C ₅₅ O ₁₅ et H ₅₈ C ₅₇ O ₁₅) sur le furanne
1657,6488	1519,2899	1526,5408	1,1362	1,8862	1,4275	4,9048	5,7206	5,7359	δ (CH ₂ , H ₂₁ C ₂₀ C ₁ et H-C-H), δ (CH ₃) sur le tétrahydrofuranne
1642,8717	1508,4499	1518,0337	6,1098	8,1076	7,4122	8,7827	9,0402	8,5221	δ (H-C-H) du CH ₃ sur le cyclohex-2-ène et sur le cyclohexane
1622,3371	1486,6443	1495,9057	3,6507	12,3378	11,9183	7,0179	4,9267	4,1029	δ_{as} (CH ₂) et le δ (H-C-H) du CH ₃ sur le cyclopentène et le cyclohexane
1616,4485	1484,1545	1494,4131	3,9726	6,7679	6,026	2,4332	3,9282	8,8614	δ_s (CH ₂) et le δ (H-C-H) du CH ₃ sur le cyclopentène et le cyclohexane
1614,4654	1477,9165	1488,9179	4,4909	5,5288	5,2321	3,9428	2,1323	1,8771	δ (H-C-H) de tous les CH ₃ et δ (H ₂₁ C ₂₀ C ₁)
1612,3401	1476,3158	1487,3331	3,5995	3,1259	2,3314	6,4	11,1648	11,8021	δ (CH ₂) et δ (H-C-H) du CH ₃ sur le cyclopentène
1607,7757	1469,5084	1480,4568	1,4715	1,9658	1,6024	8,1856	6,4202	6,5982	δ (CH ₂) et δ (H-C-H) du CH ₃ sur le cyclohexane
1604,5315	1451,9622	1459,1027	1,8453	7,0734	1,6151	2,5769	9,2692	1,2871	τ (H ₁₀ C ₉ C ₂₀ H ₂₁), δ (H-C-H) du CH ₃ et δ (H ₃₀ C ₂₉ H ₃₁) sur le tétrahydrofuranne et le cyclohex-2-ène
1600,7634	1450,1306	1444,0606	12,8807	2,1058	4,6269	2,7529	1,4549	7,8664	ν (C ₄₀ C ₃), δ (H ₄₁ C ₄₀ C ₃), τ (H ₁₀ C ₉ C ₂₀ H ₂₁) et wagg. (CH ₃)
1578,0102	1427,4626	1433,5051	4,327	1,9695	4,6657	3,364	0,9633	0,5577	ν (C ₄₀ C ₃), δ (H ₄₁ C ₄₀ C ₂₆), τ (H ₁₀ C ₉ C ₂₀ H ₂₁), τ (H ₁₃ C ₁₂ O ₆₀ H ₆₁)
1556,7418	1423,3487	1423,322	1,5182	3,4253	9,9327	3,9194	11,8901	4,6961	wagg.s du (CH ₃) sur le cyclohexane et sur le cyclohex-2-ène, τ (H ₁₀ C ₉ C ₂₀ H ₂₁), τ (H ₁₃ C ₁₂ O ₆₀ H ₆₁)
1545,7431	1416,4643	1416,6309	17,4403	6,5905	13,2483	0,4685	5,1491	1,7703	wagg. du (CH ₃) sur le cyclopentène
1544,4243	1407,012	1415,2309	5,6698	21,9881	7,6635	0,6029	2,9303	2,9342	wagg. des (CH ₃), δ (H ₃₅ C ₃₄ C ₂ et δ (H ₃₃ C ₃₂ C ₈)
1542,3911	1404,5862	1413,7347	0,6579	6,004	1,3172	10,0333	2,6149	13,7793	ν (C ₁₄ C ₅₃), β (H ₅₂ C ₅₁ C ₆ C ₂₆), δ (H ₅₄ C ₅₃ C ₁₄)

1539,7995	1397,9988	1406,7532	8,592	13,2324	12,2942	6,5826	1,6824	2,6852	wagg.-s du (CH ₃) sur le cyclohexane, τ (H ₁₀ C ₉ C ₂₀ H ₂₁), γ (H ₁₃ C ₁₂ O ₆₀ H ₆₁)
1527,9726	1393,2569	1401,2441	2,1073	18,6028	6,3196	0,7344	2,72	1,0898	wagg.-as des (CH ₃) sur le cyclohexane, δ (H ₃₅ C ₃₄ C ₂) et δ (H ₃₃ C ₃₂ C ₈)
1519,8646	1372,975	1375,4174	6,7789	3,3574	4,1927	2,2563	2,4316	2,9234	wagg. du (CH ₂) sur le tétrahydrofurane, τ (H ₁₀ C ₉ C ₂₀ H ₂₁), τ (H ₁₃ C ₁₂ O ₆₀ H ₆₁)
1506,9787	1369,5654	1369,232	3,7896	4,5366	3,4194	8,134	15,225	9,0745	wagg.-as des (CH ₂), β (H ₅₂ C ₅₁ C ₆ C ₄₂), δ (H ₅₄ C ₅₃ C ₁₄ et δ (H ₅₆ C ₅₅ O ₁₅)
1498,7632	1365,734	1366,8308	6,7269	8,4826	7,7394	2,51	0,8187	1,5904	wagg. du (CH ₂) sur le tétrahydrofurane, τ (H ₁₃ C ₁₂ O ₆₀ H ₆₁)
1493,9825	1359,0295	1359,1918	3,92	6,087	3,7183	10,2536	7,831	9,9669	wagg.-as des (CH ₂) sur le cyclopentène et sur le cyclohexane, β (H ₅₂ C ₅₁ C ₆ C ₄₂), δ (H ₅₄ C ₅₃ C ₁₄) et δ (H ₅₆ C ₅₅ O ₁₅)
1486,5771	1349,9907	1358,6308	9,6772	4,2874	4,7884	3,762	5,1958	5,5193	τ (H ₁₀ C ₉ C ₂₀ H ₂₁), τ (H ₁₃ C ₁₂ O ₆₀ H ₆₁)
1464,1586	1335,4833	1331,7107	0,3496	1,486	0,4908	6,9979	3,9368	7,0445	β (H ₄₁ C ₄₀ C ₂₆ H ₂₈), τ (H ₅₂ C ₅₁ C ₄₈ H ₅₀)
1443,7268	1320,2042	1314,0557	10,219	19,3655	16,7147	8,8963	10,0378	8,3155	ν_s (C ₄₀ C ₃ et C ₆ C ₅), δ (H ₄₁ C ₄₀ C ₂₆), δ (C ₁₂ O ₆₀ H ₆₁), δ (H ₄₇ C ₄₆ C ₅)
1423,0786	1299,7307	1302,3654	2,5802	0,9595	3,6148	3,7975	6,205	2,8833	wagg. des (CH ₂), τ (H ₅₂ C ₅₁ C ₆ C ₂₆)
1411,5639	1299,2141	1285,4433	4,0594	2,5278	1,9108	6,3003	5,1703	9,2082	ν (C ₂₀ C ₈), twist. du (CH ₂) sur le tétrahydrofurane, δ (H ₃₃ C ₃₂ C ₈) et δ (H ₃₅ C ₃₄ C ₂)
1396,7951	1277,6808	1276,8226	23,7287	9,0381	8,9284	5,5077	12,2511	11,185	twist. des (CH ₂) sur le cyclohexane, δ (H ₄₇ C ₄₆ C ₅), δ (C ₁₂ O ₆₀ H ₆₁)
1385,6488	1273,4882	1271,225	17,1839	5,4666	2,9245	11,9591	18,4243	16,1157	δ (H ₅₈ C ₅₇ C ₁₄) δ (H ₅₄ C ₅₃ C ₁₄)
1350,0588	1245,1841	1244,7985	3,6038	6,6218	4,2613	4,2796	1,7643	3,3071	ν (C ₃₂ C ₈), twist. des (CH ₂), τ (H ₁₀ C ₉ C ₂₀ H ₂₁), δ_{as} (CH ₃) sur le tétrahydrofurane
1346,7073	1239,15	1234,4627	3,3723	2,9384	1,8168	5,5153	4,7145	4,6471	ν (O ₁₅ C ₅₇), δ (H ₅₄ C ₅₃ C ₁₄), β (H ₅₂ C ₅₁ C ₄₈ H ₅₀), β (H ₃₉ C ₃₆ C ₄ H ₅), τ (H ₄₁ C ₄₀ C ₃ H ₁)
1291,7247	1189,4829	1179,6959	25,4257	7,3209	14,2479	3,1637	1,321	0,7275	ν (C ₁₆ C ₈), rock. des (CH ₂), β (C ₂₉ C ₈ C ₂₀ C ₁)
1275,7428	1168,1004	1161,1234	17,7016	3,8955	2,598	7,4091	5,535	7,8724	ν (C ₆ C ₄₂), β (C ₄₈ C ₅₁ C ₆ C ₂₆)
1214,5525	1112,3504	1106,3593	1,3218	2,159	2,3976	4,6481	5,2161	6,5079	β (C ₃ C ₁ C ₂₀ C ₈), δ_{as} (CH ₃) sur le cyclohex-2-ène
1201,9215	1101,0524	1093,2657	61,3997	11,6306	18,1969	0,4772	1,4544	0,3679	ν (O ₁₅ C ₅₇), δ (H ₅₄ C ₅₃ C ₁₄) et δ (H ₅₆ C ₅₅ O ₁₅), β (C ₅ C ₄ C ₁₂ O ₆₀), δ_{as} (CH ₃) sur le cyclohexane
1189,578	1096,8926	1087,8291	22,5212	31,4902	8,9579	5,1572	2,0556	3,1361	ν (O ₁₅ C ₅₇), δ (H ₅₄ C ₅₃ C ₁₄ et δ (H ₅₆ C ₅₅ O ₁₅), β (C ₃ C ₄ C ₁₂ C ₉)
1178,9753	1092,5369	1083,7726	69,4504	16,8668	20,3511	4,0597	3,4448	2,5561	ν (C ₂ C ₃₄), δ (H ₃₃ C ₃₂ C ₈ et δ (H ₃₅ C ₃₄ C ₂), δ_{as} (CH ₃) sur le cyclohex-2- ène

1174,8111	1081,6671	1077,7433	17,1617	39,7153	59,115	7,5402	4,2007	2,5849	v (O ₁₅ C ₅₅), v (C ₄₈ C ₅₁), δ (H ₂₇ C ₂₆ C ₆), β (C ₅ C ₄ C ₁₂ C ₉)
1167,9333	1074,5434	1062,292	4,3189	22,2567	11,9831	1,8294	5,4486	5,51	v (O ₁₅ C ₅₅), v (C ₂₆ C ₄₀), δ _{as} des (CH ₃)
1152,6783	1061,5543	1051,9178	38,9904	18,0584	29,9124	1,2322	8,1281	8,3606	τ (H ₃₅ C ₃₄ C ₃₂ H ₃₃)
1124,1964	1022,2271	1022,1028	7,3103	17,222	2,1006	3,3635	3,6858	2,9872	δ (C ₁₄ C ₅₃ C ₅₅), et δ (C ₁₄ C ₅₇ O ₁₅), β (C ₄₆ C ₄₈ C ₅₁ C ₁₄)
1087,2909	1008,6689	1007,2133	0,6278	5,5571	3,9446	3,3019	4,1364	4,2568	v (C ₁ C ₃), β (48C ₅₁ C ₆ C ₂₆), δ _{as} des (CH ₃)
1080,3276	1000,6433	996,0421	11,4808	32,1291	34,1743	3,7907	4,0566	3,5448	v (O ₁₁ C ₂₉), rock. des (CH ₂) sur le tétrahydrofuranne
1052,2818	963,6786	957,0723	35,09	10,7051	21,1954	3,0445	1,9635	1,9864	v (C ₂₉ C ₈), δ _{as} (CH ₃) sur le tétrahydrofuranne
1039,0698	960,1379	953,7917	23,193	32,3631	17,7042	2,6432	2,2543	3,5994	δ (C ₅₅ O ₁₅ C ₅₇) sur le furanne
978,6796	894,4526	892,9256	9,2395	13,9723	31,5094	1,7913	1,5462	0,4738	twist. de (C ₅₃ H ₅₄ et C ₅₅ H ₅₆) sur le furanne
962,4616	874,8723	867,0426	27,8042	13,9723	11,0438	1,953	8,3822	7,6934	wagg. de (C ₃₂ H ₃₃ et C ₃₄ H ₃₅), β (C ₂ C ₁ C ₂₀ H ₂₁) sur le cyclohex-2-ènone
950,7572	865,1121	866,0013	14,4196	1,4868	3,6402	6,7132	1,7843	3,587	β (H ₄₇ C ₄₆ C ₅ C ₆), rock. des (CH ₂) sur le cyclopentène
925,9496	844,8315	840,9783	36,2983	19,359	20,5158	2,3256	0,9599	1,202	wagg. des (CH) sur le furanne, β (C ₁₄ C ₅₁ C ₆ C ₂₆)
920,1413	838,6556	836,6709	30,1856	5,6024	10,476	2,3256	2,4545	2,2473	wagg. des (CH) sur le furanne, β (C ₅₁ C ₆ C ₅ C ₄), β (C ₁ C ₂₀ C ₉ O ₁₁)
897,9268	805,6204	803,0577	10,435	24,317	26,3903	6,9814	1,3774	1,0469	v (C ₅ C ₆), β (C ₂₆ C ₄₀ C ₃ C ₁), β (C ₅ C ₄ C ₁₂ C ₉), β (C ₂ C ₃₄ C ₃₂ C ₈)
846,2981	770,6955	767,3315	4,2245	4,4807	2,6316	5,4493	3,2892	2,7462	twist. des (CH) sur le furanne
828,3535	736,9250	734,6385	3,522	17,4409	17,3203	4,2295	0,827	0,9276	β (C ₂ C ₃₄ C ₃₂ C ₈)
787,1046	729,1610	725,9436	4,3444	4,9853	4,7879	3,1367	1,9864	2,1862	twist. des (CH) sur le furanne, β (C ₁₄ C ₅₁ C ₆ C ₄₂), β (C ₅ C ₄ C ₁₂ C ₉)
759,3386	704,0341	701,408	1,8943	2,3684	1,9081	1,9346	2,3134	2,1688	β (H ₄₇ C ₄₆ C ₅ C ₄), β (O ₆₀ C ₁₂ C ₉ O ₁₁), β (O ₁₁ C ₂₉ C ₈ C ₃₂)
752,4398	696,6420	692,0156	42,0665	27,7181	29,0397	1,1015	0,6762	0,8339	twist. des (CH) sur le furanne, β (H ₄₇ C ₄₆ C ₅ C ₆)
743,2318	683,6692	683,1767	9,6475	16,0154	15,8069	1,1256	1,7059	1,7003	β (H ₅₆ C ₅₅ C ₅₃ C ₁₄) et β (H ₅₆ C ₅₅ O ₁₅ C ₅₇)
662,6513	620,1636	616,4903	6,6847	14,4886	11,2524	5,0173	2,3586	3,3033	β (O ₁₅ C ₅₇ C ₁₄ C ₅₁)
651,9623	616,3937	613,1377	19,7386	5,1914	8,1481	1,8657	3,5926	2,4136	β (H ₄₇ C ₄₆ C ₅ C ₄)
642,2416	596,9647	594,3794	9,1382	7,0039	6,841	6,2764	5,8246	6,3165	β (O ₅₉ C ₄₀ C ₂₆ C ₆), β (C ₃₄ C ₃₂ C ₈ C ₂₉)
600,2489	556,8352	554,0426	0,1292	1,4527	4,094	1,9511	2,0264	3,1371	β (C ₁ C ₂ C ₃₄ C ₃₂), β (H ₆₁ O ₆₀ C ₁₂ C ₄)
536,3555	501,2843	500,0954	0,9484	1,2226	0,4493	7,7327	6,1893	7,3913	δ (C ₁₆ C ₈ C ₂₉)
512,2583	476,3916	477,8427	0,0777	11,1658	3,2434	4,7701	3,0667	2,6567	δ (O ₆₀ H ₆₁), δ (C ₄ C ₁₂ O ₆₀), τ(H ₃₃ C ₃₂ C ₃₄ C ₂)
499,4895	470,4795	466,7622	7,5541	51,8469	45,3205	2,3603	3,5515	4,0843	δ (O ₆₀ H ₆₁), δ (C ₄ C ₁₂ O ₆₀), β (H ₃₃ C ₃₂ C ₃₄ C ₂), rock. des (CH ₂) sur le cyclohexane

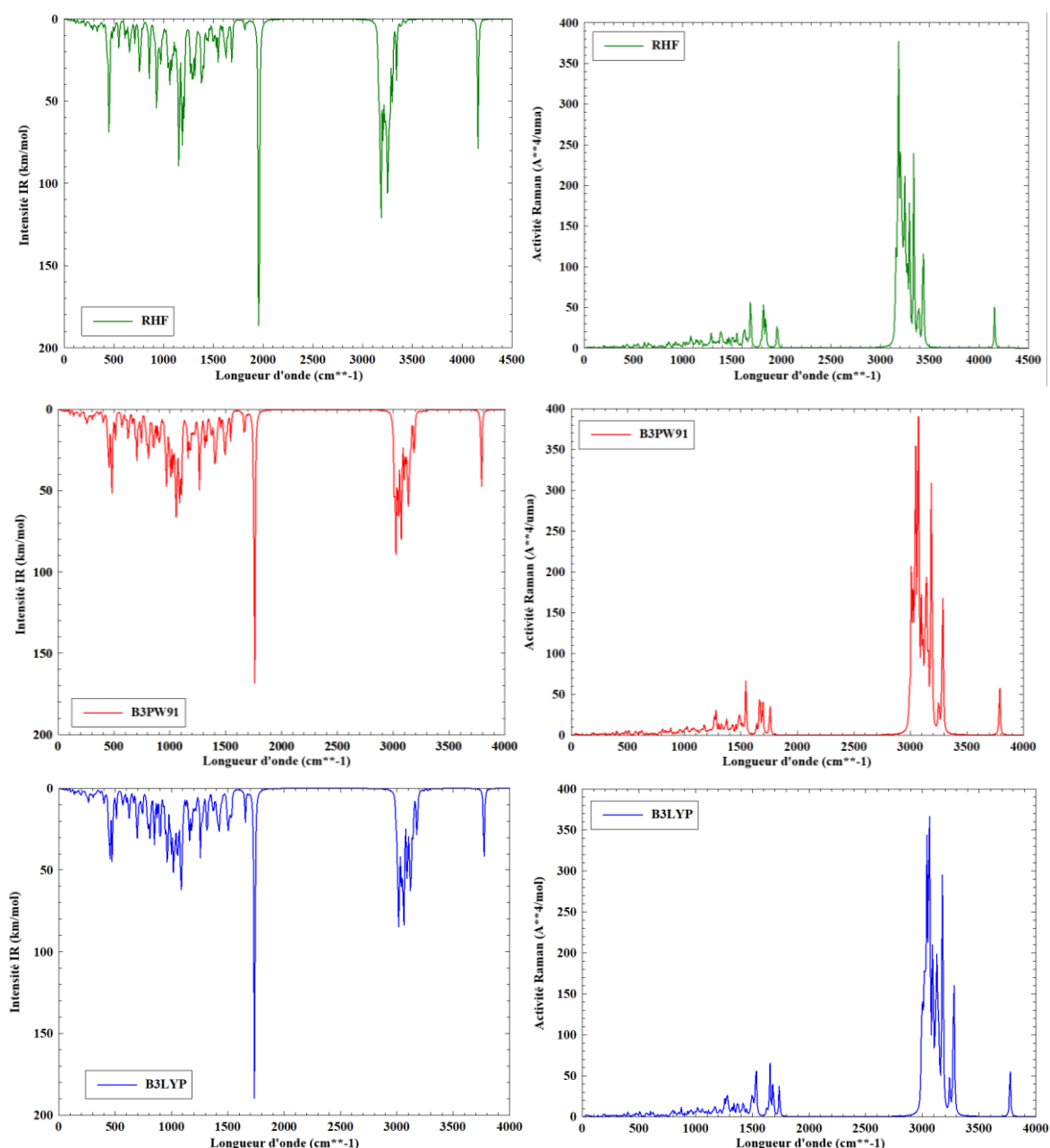


Figure 3.22: Intensité IR et activité Raman de la molécule de Rubescin D obtenues en phase gazeuse en utilisant la base 6-311++G(d,p).

Les fréquences vibrationnelles de la molécule de Rubescin E ont été calculées en utilisant la méthode B3LYP/6-311G(d,p) dans le chloroforme et en phase gazeuse. Les fréquences de vibration corrélées et non corrélées, les intensités IR et Raman, avec leurs interprétations, sont données dans le *tableau 3.17*. Le coefficient de corrélation utilisé ici a été déterminé comme étant la valeur moyenne des corrélations correspondant parfaitement à l'étirement C = O et à la valeur expérimentale donnée. Le coefficient de corrélation obtenu est de 0,9706. Aucune fréquence imaginaire n'a été trouvée montrant que la molécule de Rubescin

E est stable dans les deux environnements (gaz et chloroforme). La *figure 3.23* donne la représentation de l'intensité de l'IR et de l'activité Raman de la molécule de Rubescin E.

La double liaison C = O donne lieu à une bande d'absorption très intense dans le spectre IR. La position et l'intensité de cette bande varient de 1870 cm^{-1} à 1540 cm^{-1} , en fonction de l'état physique, des effets électroniques et de masse des substituants voisins, des interactions intra- et intermoléculaires [211]. Les spectres d'absorption ont été observés expérimentalement à 1720 cm^{-1} et 1664 cm^{-1} [21]. Dans cette étude, les vibrations d'étirement de la liaison C = O ont été observées à $1726,20\text{ cm}^{-1}$ et $1690,57\text{ cm}^{-1}$ en phase gazeuse et à $1701,01\text{ cm}^{-1}$ et $1667,59\text{ cm}^{-1}$ dans le chloroforme. Il existe donc un bon accord entre les fréquences de vibrations expérimentales et théoriques.

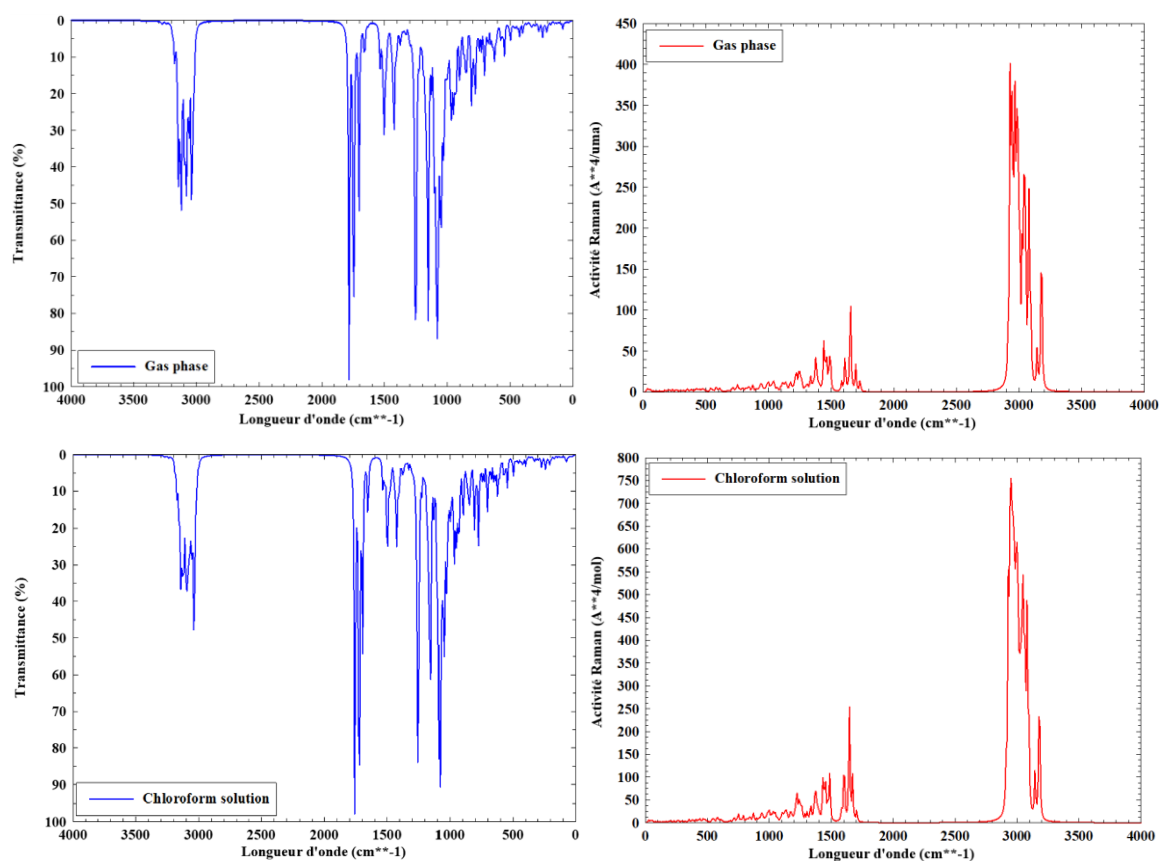


Figure 3.23: Spectre IR (bleu) et Raman (rouge) de la molécule de Rubescin E en phase gazeuse (en haut) et dans le chloroforme (en bas) obtenu en utilisant la B3LYP/6-311G(d,p).

Tableau 3.17: Quelques fréquences vibrationnelles (cm^{-1}), IR (km.mol^{-1}) et l'activité Raman ($\text{Å}^4.\text{amu}^{-1}$) de la molécule de Rubescin E obtenues en phase gazeuse et dans le chloroforme en utilisant la B3LYP avec la base 6-311G(d,p).

Phase gazeuse				Chloroforme				Interprétations
Féquences vibrationnelles		IR	Raman	Féquences vibrationnelles		IR	Raman	
Non corrélé	corrélé			Non corrélé	corrélé			
3277,8244	3179,489668	0,1483	154,454	3277,3381	3179,017957	0,2265	260,5952	ν_s des (C-H) sur le furanne
3272,9127	3174,725319	1,6469	66,8185	3272,4528	3174,279216	1,0819	83,7804	ν_{as} des (C-H) sur le furanne
3240,2105	3143,004185	0,9505	45,7116	3240,612	3143,39364	1,6053	100,3155	ν_{as} de (C ₅₃ -H ₅₄ ; C ₅₅ -H ₅₆)
3189,511	3093,82567	3,5332	66,4094	3189,3244	3093,644668	8,3712	160,0412	ν (C ₄₀ -H ₄₁)
3175,4637	3080,199789	11,8025	201,1091	3175,3082	3080,048954	19,8811	372,2174	ν_s (C ₃₄ -H ₃₅ ; C ₃₂ -H ₃₃)
3172,7225	3077,540825	4,8286	43,2929	3170,4225	3075,309825	12,9561	111,1091	ν_{as} du CH ₃ (C ₃₆)
3164,5342	3069,598174	5,4628	42,0037	3160,4647	3065,650759	13,1398	103,7241	ν C ₆₄ -H ₆₆
3140,7401	3046,517897	10,7253	48,1146	3141,8739	3047,617683	28,9110	111,4035	ν_{as} du CH ₃ (C ₃₆ et C ₂₂)
3096,4047	3003,512559	37,8710	128,8493	3103,9325	3010,814525	53,3513	256,448	ν_{as} du (C ₂₉ -H ₃₀ ; C ₂₉ -H ₃₁)
3087,0614	2994,449558	18,8484	62,1458	3094,289	3001,46033	37,2141	110,584	ν_{as} du CH ₃ (C ₇₁); ν C ₁₂ -H ₁₃
3056,0169	2964,336393	13,0488	74,2148	3062,0737	2970,211489	17,9489	162,7148	ν_s du CH ₃ (C ₂₂)
3055,6408	2963,971576	14,4803	142,8654	3056,849	2965,14353	21,0392	234,8621	ν_{as} de (C ₆₇ -H ₆₉ ; C ₆₇ -H ₇₀)
3023,1661	2932,471117	14,1323	120,9272	3029,0714	2938,199258	23,4132	269,1079	ν_s de CH ₃ (C ₇₁)
3016,7818	2926,278346	23,9892	318,0136	3018,0608	2927,518976	25,8983	486,6073	ν_s de CH ₃ (C ₆₇)
2999,7383	2909,746151	1,0004	31,9507	2998,9246	2908,956862	3,4528	89,9972	ν du C ₂₀ -H ₂₁
1779,5912	1726,203464	172,5832	16,0679	1753,6214	1701,012758	326,2675	24,7567	ν du C ₆₂ =O ₆₅ et β (C ₆₂ -C ₆₃ =C ₆₄ -C ₆₇)

1742,8596	1690,573812	191,5410	32,6047	1719,1678	1667,592766	374,9763	96,2937	v du C ₂ =O ₇ et β (C ₁ -C ₂ -C ₃₄ -H ₃₅)
1699,8624	1648,866528	90,7515	127,5998	1692,7491	1641,966627	159,0973	264,4437	v du C ₆₃ =C ₆₄ ; β (H ₆₆ -C ₆₄ -C ₆₇ -H ₆₈) et β (C ₆₂ -C ₆₃ -C ₇₁ -H ₇₂)
1655,4051	1605,742947	20,9946	48,7257	1648,5716	1599,114452	54,0221	158,0979	v du C ₃₄ =C ₃₂ ; δ (H ₃₃ -C ₃₂ -C ₈) et δ (H ₃₅ -C ₃₄ -C ₂)
1627,2588	1578,441036	1,1593	11,251	1625,9499	1577,171403	1,4847	24,0532	v _{as} du C=C sur le furanne
1532,8277	1486,842869	17,3545	52,0428	1530,1712	1484,266064	23,5845	101,1704	v _s du C=C sur le furanne
1531,0536	1485,121992	4,3738	6,1013	1522,5028	1476,827716	5,4574	13,4777	scis. de (C ₂₉ -H ₃₀ ; C ₂₉ -H ₃₁)
1518,4514	1472,897858	13,9129	13,9129	1514,0912	1468,668464	12,9483	27,3727	τ de CH ₃ (C ₂₂ ; C ₁₆) et scis. de (C ₂₉ -H ₃₀ ; C ₂₉ -H ₃₁)
1503,6728	1458,562616	9,8386	5,7612	1498,5877	1453,630069	19,7850	13,2898	τ de CH ₃ (C ₁₆ ; C ₂₂ ; C ₃₆)
1499,3956	1454,413732	5,1940	7,4533	1492,6161	1447,837617	9,3270	17,4033	τ de CH ₃ (C ₄₂); scis. de (C ₂₆ -H ₂₇ ; C ₂₆ -H ₂₈) et scis. de (C ₄₈ -H ₄₉ ; C ₄₈ -H ₅₀)
1488,4029	1443,750813	0,9776	2,8672	1485,682	1441,11154	6,7043	7,8167	τ de CH ₃ (C ₁₆ ; C ₂₂ ; C ₃₆) et δ (C ₂₀ -H ₂₁)
1485,5561	1440,989417	2,9100	5,2938	1481,7402	1437,287994	4,3280	14,1082	scis. de (C ₄₈ -H ₄₉ ; C ₄₈ -H ₅₀) et τ de CH ₃ (C ₄₂)
1483,6563	1439,146611	0,4862	7,8554	1478,0624	1433,720528	1,4889	21,2082	scis. de (C ₂₆ -H ₂₇ ; C ₂₆ -H ₂₈) et τ de CH ₃ (C ₄₂)
1479,4465	1435,063105	7,9832	38,0149	1470,3189	1426,209333	12,7942	58,6094	τ de CH ₃ (C ₆₇ ; C ₇₁)
1463,5075	1419,602275	2,5457	1,0126	1459,7847	1415,991159	4,0997	2,0734	τ de H ₂₁ -C ₂₀ -C ₉ -H ₁₀ et τ de CH ₃ (C ₂₂)
1442,8169	1399,532393	5,3126	6,5726	1441,0254	1397,794638	8,4482	14,8596	v du C ₃ -C ₄₀ ; v du C ₅ -C ₄₆ ; rock. de (C ₂₆ -H ₂₇ ; C ₄₀ -H ₄₁) et τ de H ₁₀ -C ₉ -C ₂₀ -H ₂₁
1422,4074	1379,735178	42,8712	4,011	1420,5762	1377,958914	63,3216	10,8875	v _s CH ₃ mode parapluie
1418,7082	1376,146954	0,6510	1,2396	1416,3711	1373,879967	0,6332	11,5796	v _{as} CH ₃ mode parapluie; rock. de (C ₃₄ -H ₃₅ ; C ₃₂ -H ₃₃); δ C ₅₁ -H ₅₂
1417,9087	1375,371439	6,7934	3,5193	1414,8341	1372,389077	5,2808	12,6492	v du C ₁₄ -C ₅₃ ; δ de H ₅₂ -C ₅₁ et v _s CH ₃ mode parapluie
1411,6946	1369,343762	3,6967	24,766	1405,5801	1363,412697	6,3221	38,7377	v _{as} CH ₃ mode parapluie (C ₆₇ ; C ₇₁) et δ de H ₆₆ -C ₆₄
1404,0182	1361,897654	5,7921	1,3462	1402,0625	1360,000625	12,7684	4,8755	rock. de (H ₃₅ -C ₃₄ ; C ₃₂ -H ₃₃); CH ₃ mode parapluie (C ₂₂ ; C ₁₆) and τ de H ₂₁ -C ₂₀ -C ₉ -H ₁₀
1399,4114	1357,429058	7,3054	2,6928	1399,317	1357,33749	5,4113	6,6084	τ de H ₁₀ -C ₉ -C ₂₀ -H ₂₁ ; rock. de (H ₃₅ -C ₃₄ ; C ₃₂ -H ₃₃) et δ de H ₁₃ -C ₁₂ -O ₆₀
1392,7814	1350,997958	4,4872	7,7674	1393,9199	1352,102303	8,7259	13,1186	τ de H ₁₀ -C ₉ -C ₂₀ -H ₂₁ ; rock. de (H ₃₅ -C ₃₄ ; C ₃₂ -H ₃₃) et δ de H ₁₃ -C ₁₂ -O ₆

1381,3486	1339,908142	0,8619	1,6091	1378,5237	1337,167989	2,7575	3,5116	wagg. de (C ₂₉ -H ₃₀ ; C ₂₉ -H ₃₁); τ de H ₁₀ -C ₉ -C ₂₀ -H ₂₁ ; δ de H ₁₃ -C ₁₂ -C ₉ et CH ₃ mode parapluie (C ₁₆)
1373,7055	1332,494335	4,3307	9,0916	1371,0783	1329,945951	5,0163	17,666	v de C ₆₃ -C ₇₁ ; CH ₃ mode parapluie (C ₆₇ ; C ₇₁); δ de C ₆₄ -H ₆₆ et τ de H ₁₀ -C ₉ -C ₂₀ -H ₂₁
1368,9888	1327,919136	4,4971	10,4931	1367,4102	1326,387894	5,4518	20,2257	rock. de (H ₅₆ -C ₅₅ ; C ₅₃ -H ₅₄); δ de C ₅₁ -H ₅₂ ; wagg. de (C ₄₈ -H ₄₉ ; C ₄₈ -H ₅₀) et wagg. de (C ₂₆ -H ₂₇ ; C ₂₆ -H ₂₈)
1365,648	1324,67856	4,2088	1,0219	1364,8154	1323,870938	6,4354	2,7506	τ de H ₁₀ -C ₉ -C ₁₂ -H ₁₃ ; δ de C ₆₄ -H ₆₆ ; rock. de (H ₃₅ -C ₃₄ ; C ₃₂ -H ₃₃); wagg. de (C ₂₉ -H ₃₀ ; C ₂₉ -H ₃₁) et CH ₃ mode parapluie (C ₁₆ ; C ₃₆)
1351,6819	1311,131443	2,3942	1,8233	1351,4078	1310,865566	3,8793	2,9367	wagg. de (C ₂₆ -H ₂₇ ; C ₂₆ -H ₂₈); δ de C ₅₁ -H ₅₂
1343,0612	1302,769364	0,8245	6,8235	1343,2284	1302,931548	0,0396	7,8405	τ de H ₁₀ -C ₉ -C ₂₀ -H ₂₁ ; δ de C ₁₂ -H ₁₃ ; δ de C ₅₁ -H ₅₂
1326,3406	1286,550382	6,0965	5,2766	1322,4392	1282,766024	7,9781	13,8929	v de C ₃ -C ₄₀ ; δ de C ₄₀ -H ₄₁
1301,2149	1262,178453	4,1883	6,2643	1301,7097	1262,658409	7,1261	6,9678	v de C ₅ -C ₆ ; twist. de (C ₂₆ -H ₂₇ ; C ₂₆ -H ₂₈); wagg. de (C ₄₈ -H ₄₉ ; C ₄₈ -H ₅₀); δ de H ₄₇ -C ₄₆ -C ₅ ; rock. de (H ₅₆ -C ₅₅ ; C ₅₃ -H ₅₄)
1297,0244	1258,113668	1,7948	7,1956	1297,4084	1258,486148	1,3878	21,5171	v de C ₉ -C ₁₂ ; wagg. de (C ₄₈ -H ₄₉ ; C ₄₈ -H ₅₀); δ de H ₄₇ -C ₄₆ -C ₄₈ ; δ de C ₅₁ -H ₅₂ ; twist. de (C ₂₆ -H ₂₇ ; C ₂₆ -H ₂₈)
1288,4675	1249,813475	3,5313	1,5262	1287,909	1249,27173	1,5765	14,1367	δ de C ₄₆ -H ₄₇ ; δ de C ₁₂ -H ₁₃ ; τ de H ₁₀ -C ₉ -C ₂₀ -H ₂₁ de twist. de (C ₂₆ -H ₂₇ ; C ₂₆ -H ₂₈)
1278,2074	1239,861178	1,4763	18,6173	1278,0044	1239,664268	2,9774	29,5326	v de C ₁₄ -C ₅₁ ; δ de C ₅₇ -H ₅₈ ; twist. de (C ₄₈ -H ₄₉ ; C ₄₈ -H ₅₀) et δ de C ₅₁ -H ₅₂
1273,4643	1235,260371	3,1680	10,1375	1271,8325	1233,677525	4,2401	20,9966	δ de C ₄₆ -H ₄₇ ; δ de C ₁₂ -H ₁₃ ; δ de C ₅₇ -H ₅₈ ; τ de H ₁₀ -C ₉ -C ₂₀ -H ₂₁ et twist. de (C ₂₆ -H ₂₇ ; C ₂₆ -H ₂₈)
1266,8541	1228,848477	3,8717	5,3878	1266,4233	1228,430601	6,8831	16,4996	τ de H ₁₀ -C ₉ -C ₂₀ -C ₈ et δ de C ₃₂ -H ₃₃
1253,2129	1215,616513	59,1657	19,3282	1253,6896	1216,078912	120,7089	57,0914	scis. de (C ₃₂ -H ₃₃ ; C ₃₄ -H ₃₅) et τ de C ₂ -C ₁ -C ₂₀ -C ₉
1252,2694	1214,701318	0,7185	4,8164	1251,9233	1214,365601	0,6008	8,7087	δ de CH sur le furanne; twist. de (C ₄₈ -H ₄₉ ; C ₄₈ -H ₅₀); twist. de (C ₂₆ -H ₂₇ ; C ₂₆ -H ₂₈) et τ de H ₅₂ -C ₅₁ -C ₆ -C ₄₂

1245,9092	1208,531924	177,9705	5,7457	1246,65	1209,2505	254,8417	9,1404	v et C ₆₂ C ₆₃ ; τ et H ₆₆ -C ₆₄ -C ₆₇ -H ₆₈ ; twist. de (C ₂₉ -H ₃₀ ; C ₂₉ H ₃₁)
1237,0891	1199,976427	12,8957	8,0876	1236,5792	1199,481824	11,7625	18,8578	twist. de (C ₂₉ -H ₃₀ ; C ₂₉ -H ₃₁); τ et H ₂₁ -C ₂₀ -C ₈ -C ₁₆ et rock. de (C ₃₂ -H ₃₃ ; C ₃₄ -H ₃₅)
1220,0711	1183,468967	14,9312	3,1637	1219,3148	1182,735356	19,5929	7,8591	twist. de (C ₂₆ -H ₂₇ ; C ₂₆ -H ₂₈) et de (C ₄₈ -H ₄₉ ; C ₄₈ -H ₅₀); δ de C ₅₁ -H ₅₂ ; δ_m de C ₅₅ -H ₅₆ et τ de C ₆ -C ₅ -C ₄ -C ₃₆
1201,9071	1165,849887	3,4760	6,7455	1199,1897	1163,214009	8,0422	13,5718	δ de C ₄₀ -H ₄₁ ; δ de C ₄₆ -H ₄₇ et τ de H ₁₃ -C ₁₂ -C ₄ -C ₃
1185,406	1149,84382	15,4074	0,3306	1180,1007	1144,697679	18,7873	1,4104	twist. de (C ₄₈ -H ₄₉ ; C ₄₈ -H ₅₀); τ de H ₅₂ -C ₅₁ -C ₁₄ -C ₅₇ ; scis. de (C ₅₅ -H ₅₆ ; C ₅₃ -H ₅₄)
1179,6911	1144,300367	1,9628	1,119	1178,2209	1142,874273	2,8925	1,7435	twist. de (C ₄₈ -H ₄₉ ; C ₄₈ -H ₅₀); τ de H ₂₈ -C ₂₆ -C ₄₀ -H ₄₁ ; δ de C ₅₁ -H ₅₂ de τ de C ₄₂ -C ₆ -C ₅ -C ₄
1166,7314	1131,729458	14,6259	5,1602	1164,8183	1129,873751	9,3342	9,3366	τ C ₁ -C ₂₀ -C ₈ -C ₃₂ twist. de (C ₂₉ -H ₃₀ ; C ₂₉ -H ₃₁); τ C ₃ -C ₄ -C ₁₂ -C ₉
1157,5523	1122,825731	15,5290	4,7107	1156,1874	1121,501778	28,1722	11,6347	Scis. de (C ₃₂ -H ₃₃ ; C ₃₄ -H ₃₅); δ de C ₉ -H ₁₀ et τ C ₁₂ -C ₄ -C ₅ -C ₆
1148,5582	1114,101454	146,5450	3,5872	1149,5402	1115,053994	200,0358	6,6811	v de C ₆₂ -O ₆₀ et β C ₆₃ -C ₆₄ -C ₆₇ -H ₆₈
1144,341	1110,01077	178416	3,5877	1144,4015	1110,069455	27,0332	7,8819	twist. de (C ₂₆ -H ₂₇ ; C ₂₆ -H ₂₈); τ C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₄ ; τ C ₁₀ -C ₉ -C ₂₀ -C ₈
1136,9705	1102,861385	1,6907	9,6148	1134,337	1100,30689	2,0658	19,6536	τ H ₂₈ -C ₂₆ -C ₄₀ -H ₄₁ ; τ H ₃₇ -C ₃₆ -C ₄₆ -C ₄₇ ; scis. (C ₃₂ -H ₃₃ ; C ₃₄ -H ₃₅)
1122,8634	1089,177498	21,5468	4,0892	1120,5923	1086,974531	35,6177	10,2656	τ H ₃₃ -C ₃₂ -C ₈ -C ₂₀ ; τ C ₉ -C ₁₂ -C ₄ C ₃₆ ; τ C ₄₁ -C ₄₀ -C ₂₆ -C ₂₈ et τ C ₄₂ C ₆ C ₅₁ C ₄₈
1099,4941	1066,509277	48,0338	2,0757	1096,2182	1063,331654	62,1695	5,261	v C ₁₂ -O ₆₀ ; δ of C ₄₆ -H ₄₇ ; δ de C ₅₁ -H ₅₂ ; τ C ₉ -C ₂₀ -C ₁ -C ₂₂ et twist. de (C ₄₈ -H ₄₉ ; C ₄₈ -H ₅₀)
1091,4985	1058,753545	28,1743	1,6861	1085,2223	1052,665631	29,9371	3,0875	v C ₅₇ -O ₁₅ et scis. de (C ₅₃ -H ₅₄ ; C ₅₅ -H ₅₆)
1080,7072	1048,285984	92,4087	0,7097	1080,9064	1048,479208	144,3970	1,9949	v C ₁₂ -O ₆₀ ; δ_s CH ₃ ; scis. de (C ₃₂ -H ₃₃ ; C ₃₄ -H ₃₅) et τ C ₂ -C ₁ -C ₃ -C ₄₀
1071,7177	1039,566169	123,1938	6,7128	1073,0176	1040,827072	197,5919	15,9455	v C ₆₂ -O ₆₀ ; δ C ₄₆ -H ₄₇ et δ_{as} de CH ₃ (C ₇₁)
1068,3452	1036,294844	9,8016	1,8104	1067,1028	1035,089716	24,1877	5,7115	τ C ₆₇ C ₆₄ C ₆₃ C ₇₁
1050,9373	1019,409181	13,3402	0,7713	1048,853	1017,38741	37,6705	1,8533	δ de C ₄₆ -H ₄₇ ; δ de C ₆₄ -H ₆₆ ; τ C ₆₇ -C ₆₄ -C ₆₃ -C ₇₁
1045,5983	1014,230351	69,2901	6,619	1044,7341	1013,392077	62,2356	12,9459	twist. (C ₇₁ -H ₇₃ ; C ₇₁ -H ₇₄); δ de C ₂₆ -H ₂₇ ; δ de C ₅₃ -H ₅₄ ; δ de C ₄₈ -H ₅₀ twist. (C ₃₄ H ₃₅ ; C ₃₂ H ₃₃)

1027,1407	996,326479	1,7797	5,289	1027,2885	996,469845	30,2585	3,8663	v de C ₄₈ -C ₅₁ ; δ_{as} de CH ₃ ; β H ₆₆ -C ₆₄ -C ₆₃ -C ₆₂ et τ H ₁₃ -C ₁₂ -C ₄ -C ₅
1022,4549	991,781253	0,9472	2,7037	1020,7406	990,118382	6,3182	4,1772	δ_{as} de CH ₃ ; rock. de (C ₂₉ -H ₃₀ ; C ₂₉ -H ₃₁); τ C ₉ -C ₂₀ -C ₁ -C ₃
1017,7638	987,230886	30,0425	3,9798	1015,3161	984,856617	43,5319	8,8798	β C ₅₁ -C ₁₄ -C ₅₃ -H ₅₄ ; δ_{as} de CH ₃ (C ₄₂); β H ₅₈ -C ₅₇ -O ₁₅ -C ₅₅
1011,5509	981,204373	4,8801	6,6943	1009,814	979,51958	6,3114	13,7312	v de C ₄₆ -C ₄₈ ; τ H ₄₇ -C ₄₆ -C ₄₈ -C ₄₉ ; β C ₁ -C ₃ -C ₄₀ -C ₂₆
1002,0581	971,996357	12,1626	2,5574	998,7131	968,751707	27,5923	6,2284	δ_{as} des CH ₃ ; τ C ₃ -C ₄ -C ₅ -C ₄₆ ; τ C ₄₈ -C ₅₁ -C ₆ -C ₂₆
994,6222	964,783534	14,7581	1,7537	993,1115	963,318155	22,8186	4,3633	τ C ₃₂ -C ₈ -C ₂₉ -H ₃₁ ; δ_{as} des CH ₃ ; τ H ₁₃ -C ₁₂ -C ₉ -H ₁₀
984,7888	955,245136	9,9824	2,1081	982,8653	953,379341	23,0630	4,4849	rock. de (C ₂₆ -H ₂₇ ; C ₂₆ -H ₂₈); δ_{as} de CH ₃ ; τ C ₄₀ -C ₃ -C ₁ -C ₂₂
935,5082	907,442954	21,5974	1,5821	933,456	905,45232	35,1689	4,3679	twist. (C ₆₇ -H ₆₉ ; C ₆₇ -H ₇₀) et δ C ₆₄ -H ₆₆
894,4122	867,579834	6,7651	6,1001	892,2404	865,473188	16,1490	13,2213	δ C ₆₄ -H ₆₆ ; rock. (C ₄₈ -H ₄₉ ; C ₄₈ -H ₅₀); twist. (C ₆₇ -H ₆₉ ; C ₆₇ -H ₇₀)
888,7652	862,102244	7,1646	2,8098	886,3304	859,740488	9,5352	6,1863	twist. de (C ₅₃ -H ₅₄ ; C ₅₅ -H ₅₆)
866,5271	840,531287	1,1709	0,6223	870,9888	844,859136	1,8110	2,3985	τ H ₅₂ -C ₅₁ -C ₄₈ -H ₄₉ ; rock. (C ₂₆ -H ₂₇ ; C ₂₆ -H ₂₈); rock. (C ₂₂ -H ₂₃ ; C ₂₂ -H ₂₄);
863,4892	837,584524	11,2475	6,7108	862,9942	837,104374	10,4041	13,1553	τ H ₄₅ -C ₄₂ -C ₆ -H ₅
843,0488	817,757336	17,4461	2,5204	843,0694	817,777318	32,2094	5,1332	wagg. (C ₃₄ -H ₃₅ ; C ₃₂ -H ₃₃) et τ O ₇ =C ₂ -C ₁ -C ₂₂
834,8182	809,773654	8,7574	3,1907	831,3156	806,376132	15,1706	6,936	τ H ₄₇ -C ₄₆ -C ₅ -C ₄ ; τ C ₄₈ -C ₅₁ -C ₆ -H ₄₂
813,7477	789,335269	1,0138	6,0149	810,0882	785,785554	0,7347	13,0197	τ C ₂₆ -C ₄₀ -C ₃ -C ₄
801,2001	777,164097	32,6376	0,9129	802,8851	778,798547	51,1580	3,2321	δ_s des C-H sur le furanne
772,7524	749,569828	40,1779	4,4199	769,619	746,53043	62,4072	8,3682	τ de C ₇₁ -C ₆₃ -C ₆₂ -O ₆₀ ; τ de H ₆₆ -C ₆₄ -C ₆₇ -H ₆₉
765,4691	742,505027	7,1326	7,398	765,0018	742,051746	11,7201	14,1992	δ_s CH sur le furanne et τ C ₄₂ -C ₆ -C ₅₁ -C ₄₈
751,3513	728,810761	2,6045	2,4905	750,9877	728,458069	5,0319	4,4818	τ C ₅ -C ₄ -C ₁₂ -C ₉ et τ C ₃₄ -C ₃₂ -C ₈ -C ₂₉
738,9121	716,744737	11,6448	0,2055	739,1239	716,950183	16,1963	0,0788	δ_{as} CH sur le furanne
722,1832	700,517704	12,3489	2,6117	723,4458	701,742426	18,8683	4,4984	τ C ₁ -C ₂ -C ₃₄ -C ₃₂ ; τ C ₄ -C ₁₂ -O ₆₀ -C ₆₂
686,9578	666,349066	5,4224	1,4738	685,8912	665,314464	10,7183	2,8493	τ H ₅₈ -C ₅₇ -C ₁₄ -C ₅₃ et τ C ₄₈ -C ₅₁ -C ₆ -C ₄₂
668,865	648,79905	12,8788	0,9188	667,6324	647,603428	18,4726	1,8119	τ C ₉ -C ₁₂ -C ₄ -C ₃₆
646,4378	627,044666	11,8100	0,5746	646,7719	627,368743	21,9688	1,442	β C ₆₇ -C ₆₄ -C ₆₃ -C ₇₁
619,5628	600,975916	14,5359	2,821	617,9459	599,407523	19,3158	4,5248	τ C ₅₃ -C ₅₅ -O ₁₅ -C ₅₇

616,8961	598,389217	4,4856	1,6795	615,6735	597,203295	10,3745	2,8885	τ C ₅₇ -C ₁₄ -C ₅₁ -C ₄₈
590,7602	573,037394	2,2255	8,0984	590,8644	573,138468	4,8686	15,7435	τ O ₆₀ -C ₆₂ -C ₆₃ -C ₇₁ ; τ C ₂₆ -C ₆ -C ₅ -C ₄₆
545,9651	529,586147	0,9299	3,7502	549,5733	533,086101	3,8923	7,7962	τ C ₆₂ -C ₆₃ -C ₆₄ -C ₆₇ ; δ of CH ₃ (C ₇₁)
538,3894	522,237718	17,1612	0,4714	536,6383	520,539151	25,1977	1,1212	τ C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₅₁
508,9443	493,675971	1,2889	2,069	507,5983	492,370351	1,4410	4,1594	τ C ₃ -C ₄ -C ₅ -C ₄₆ ; rock. (C ₂₆ -H ₂₇ ; C ₂₆ -H ₂₈)
475,643	461,37371	1,2962	4,5398	474,4059	460,173723	2,4947	10,7229	δ C ₁₆ -C ₈ -C ₂₉
461,5318	447,685846	2,3465	0,597	461,4543	447,610671	4,0236	0,9512	τ C ₄₈ -C ₄₆ -C ₅ -C ₄
451,0159	437,485423	2,9275	4,0628	448,867	435,40099	4,9702	8,8493	δ C ₃₂ -H ₃₃ ; τ C ₂₉ -C ₈ -C ₃₂ -C ₃₄
437,1112	423,997864	1,4877	1,6801	437,3603	424,239491	4,9702	2,869	τ O ₆₀ -C ₆₂ -C ₆₃ -C ₆₄ et rock. (C ₂₆ -H ₂₇ ; C ₂₆ -H ₂₈)
416,2717	403,783549	7,0349	2,9785	413,098	400,70506	9,3286	5,9324	τ C ₆₂ -C ₆₃ -C ₆₄ -C ₆₇
376,4872	365,192584	0,6057	1,5014	375,9518	364,673246	0,8549	2,7432	δ C ₃₆ -C ₄ -C ₁₂
359,436	348,65292	1,0513	0,2212	357,6319	346,902943	0,4099	3,4574	τ C ₂₂ -C ₁ -C ₃ -C ₄₀
347,1844	336,768868	0,2931	1,3363	346,0298	335,648906	0,6318	1,8682	δ_{as} des CH ₃
309,437	300,15389	1,4908	0,891	306,2399	297,052703	1,5054	1,1169	β C ₆₇ -C ₆₄ -C ₆₃ -C ₇₁
231,0043	224,074171	3,5498	0,8619	229,9752	223,075944	7,8008	1,6674	β O ₆₀ -C ₆₂ -C ₆₃ -C ₆₄
42,7727	41,489519	0,3353	1,5162	39,5275	38,341675	0,5007	4,2131	twist. de (C ₁₄ -C ₅₇ ; C ₁₄ -C ₅₃)

3.2. Etude de la réactivité et de la solubilité des molécules de Rubescin D et E

3.2.1. Descripteurs de la réactivité globale

Les paramètres descripteurs de la réactivité globale tels que le potentiel d'ionisation (IP), l'affinité électronique (EA), le potentiel chimique (μ), l'électronégativité (χ), la dureté (η), la souplesse (S), l'indice d'électrophilicité (ω), l'indice de nucléophilie (ν), le transfert de charge maximal (ΔN_{max}), la nucléofugalité (ΔE_n) et l'électrofugalité (ΔE_e) des molécules de Rubescin D et E ont été évalués en utilisant la RHF, B3PW91 et B3LYP avec la base 6-311++G(d,p) en phase gazeuse, dans le chloroforme, le n-octanol, l'éthanol, le DMSO et l'eau. Les résultats de ces paramètres sont donnés dans le *tableau 3.18*.

Tableau 3.18: Paramètres de descripteurs de réactivités globale tels que IP , EA , μ , χ , η , ω , ν , S , ΔN_{max} , ΔE_n , ΔE_e de la molécule de Rubescin D et E en phase gazeuse et solvatée obtenus en utilisant la RHF, B3PW91 et B3LYP avec la base 6-311++G(d,p).

	Rubescin D						Rubescin E					
	RHF											
	Gaz	CDCl ₃	n-octanol	Ethanol	DMSO	Eau	Gaz	CDCl ₃	n-octanol	Ethanol	DMSO	Eau
IP (eV)	7,074	5,622	5,405	5,283	5,245	5,227	7,151	5,674	5,449	5,323	5,284	5,266
EA (eV)	- 0,876	0,602	0,851	0,995	1,041	1,062	- 0,841	0,633	0,886	1,036	1,084	1,106
ΔE (eV)	7,950	5,020	4,554	4,287	4,203	4,165	7,992	5,041	4,563	4,287	4,200	4,160
μ (eV)	- 3,099	- 3,112	- 3,128	- 3,139	- 3,143	- 3,145	- 3,155	- 3,154	- 3,168	- 3,179	- 3,184	- 3,186
χ (eV)	3,099	3,112	3,128	3,139	3,143	3,145	3,155	3,154	3,168	3,179	3,184	3,186
η (eV)	3,975	2,510	2,277	2,144	2,102	2,082	3,996	2,520	2,282	2,144	2,100	2,080
ω (eV)	1,208	1,929	2,148	2,298	2,350	2,374	1,246	1,973	2,199	2,358	2,413	2,440
ν (eV) ⁻¹	0,828	0,518	0,466	0,435	0,426	0,421	0,803	0,507	0,455	0,424	0,414	0,410
S (eV) ⁻¹	0,216	0,398	0,439	0,466	0,476	0,480	0,250	0,397	0,438	0,466	0,476	0,481
ΔN_{max}	0,780	1,240	1,374	1,464	1,495	1,510	0,790	1,251	1,389	1,483	1,516	1,532
ΔE_n (eV)	0,097	- 0,072	- 0,159	- 0,231	- 0,258	- 0,271	0,088	- 0,080	- 0,172	- 0,250	- 0,280	- 0,294
ΔE_e (eV)	6,295	6,296	6,414	6,509	6,544	6,560	6,399	6,387	6,508	6,609	6,647	6,666
	B3PW91											
IP (eV)	7,797	6,701	6,535	6,441	6,411	6,398	7,861	6,817	6,628	6,510	6,473	6,456
EA (eV)	0,372	1,772	2,003	2,136	2,178	2,198	0,450	1,781	2,021	2,162	2,207	2,228
ΔE (eV)	7,425	4,929	4,533	4,305	4,233	4,200	7,411	5,036	4,607	4,348	4,266	4,227
μ (eV)	-4,085	-4,236	- 4,269	- 4,289	- 4,295	- 4,298	- 4,156	- 4,299	- 4,325	- 4,336	- 4,340	- 4,342
χ (eV)	4,085	4,236	4,269	4,289	4,295	4,298	4,156	4,299	4,325	4,336	4,340	4,342
η (eV)	3,712	2,464	2,266	2,153	2,117	2,100	3,705	2,518	2,304	2,174	2,133	2,114
ω (eV)	2,247	3,641	4,020	4,272	4,358	4,398	2,330	3,670	4,059	4,324	4,416	4,460

ν (eV) ⁻¹	0,445	0,275	0,249	0,234	0,229	0,227	0,429	0,272	0,246	0,231	0,226	0,224
S (eV) ⁻¹	0,269	0,406	0,441	0,465	0,472	0,476	0,270	0,397	0,434	0,460	0,469	0,473
ΔN_{\max}	1,100	1,719	1,884	1,992	2,029	2,047	1,122	1,707	1,877	1,994	2,035	2,054
ΔE_n (eV)	- 0,019	-0,637	-0,885	- 1,060	- 1,121	- 1,150	- 0,027	- 0,630	- 0,886	- 1,075	- 1,142	- 1,175
ΔE_c (eV)	8,188	9,110	9,423	9,637	9,711	9,746	8,339	9,229	9,535	9,747	9,822	9,859
	B3LYP											
IP (eV)	7,804	6,694	6,526	6,430	6,400	6,387	7,875	6,817	6,629	6,511	6,474	6,457
EA (eV)	0,374	1,750	1,977	2,109	2,151	2,170	0,461	1,762	1,998	2,137	2,181	2,201
ΔE (eV)	7,430	4,945	4,548	4,321	4,250	4,217	7,414	5,055	4,631	4,374	4,293	4,256
μ (eV)	- 4,089	- 4,222	- 4,252	- 4,270	- 4,276	- 4,278	- 4,168	- 4,290	- 4,313	- 4,324	- 4,327	- 4,329
χ (eV)	4,089	4,222	4,252	4,270	4,276	4,278	4,168	4,290	4,313	4,324	4,327	4,329
η (eV)	3,715	2,472	2,274	2,161	2,125	2,108	3,707	2,527	2,315	2,187	2,146	2,128
ω (eV)	2,250	3,605	3,974	4,219	4,302	4,341	2,343	3,640	4,018	4,274	4,362	4,403
ν (eV) ⁻¹	0,444	0,277	0,252	0,237	0,232	0,230	0,427	0,275	0,249	0,234	0,229	0,227
S (eV) ⁻¹	0,269	0,404	0,440	0,463	0,471	0,474	0,270	0,396	0,432	0,457	0,466	0,470
ΔN_{\max}	1,101	1,708	1,870	1,976	2,012	2,029	1,124	1,697	1,863	1,977	2,016	2,034
ΔE_n (eV)	- 0,019	- 0,619	- 0,860	- 1,029	- 1,088	- 1,117	- 0,029	- 0,614	- 0,862	- 1,044	- 1,108	- 1,138
ΔE_c (eV)	8,197	9,063	9,363	9,569	9,640	9,673	8,365	9,193	9,489	9,691	9,762	9,796

3.2.1.1. Potentiel chimique (μ)

Le potentiel chimique électronique (μ) d'un système moléculaire est défini comme la tendance à la fuite des électrons d'un système moléculaire stable [212]. Ce paramètre a été calculé ici en phase gazeuse et dans certains solvants non polaires (CDCl₃), protiques polaires (eau, éthanol, n-octanol) et aprotiques polaires (DMSO), à l'aide de l'équation (1.15), afin d'étudier la réactivité des molécules de Rubescin D et E. Il a été prouvé que la réactivité d'une molécule augmente lorsque μ diminue [212, 213]. La *figure 3.24* montre que la réactivité de nos composés augmente lorsque nous passons de RHF à B3LYP et à B3PW91.

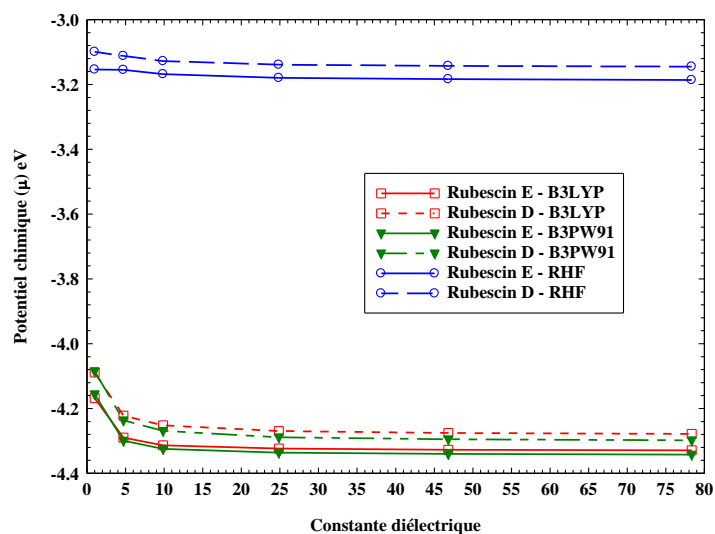


Figure 3.24: Potentiel chimique des molécules de Rubescin D et E obtenu en phase gazeuse et dans différents solvants en utilisant la base 6-311++G(d,p).

A partir de cette *figure 3.24*, on peut également observer que la réactivité des molécules de Rubescin D et E augmente dans l'ordre suivant : gaz < chloroforme < n-octanol < éthanol < DMSO < eau. On peut également noter que la molécule de Rubescin E est plus réactive que la molécule de Rubescin D car, elle a des valeurs de potentiel chimique plus faibles. Cela peut s'expliquer par le fait que la Rubescin E possède plus de doubles liaisons et plus d'atomes d'oxygène que la Rubescin D.

3.2.1.2. Dureté chimique (η)

La dureté chimique (η) est un paramètre très utile qui est généralement utilisé pour décrire la stabilité chimique et la réactivité d'un composé. Ce paramètre a été calculé à l'aide de l'équation (1.18). Plus la dureté chimique est grande, plus le système moléculaire est stable. Les molécules de faible dureté chimique sont plus réactives. Dans le *tableau 3.18*, nous avons observé que la dureté chimique diminue dans l'ordre suivant : gaz > chloroforme > n-octanol > éthanol > DMSO > eau. La plus petite valeur de η a été obtenue dans l'eau et la plus grande

valeur obtenue en phase gazeuse. Ainsi, les molécules de Rubescin D et E sont plus réactives dans l'eau et chimiquement stables en phase gazeuse. La *figure 3.25* présente la dureté chimique des molécules de Rubescin D et E obtenues aux niveaux RHF, B3LYP et B3PW91 en utilisant la base 6-311++G(d,p) en phase gazeuse et dans différents solvants.

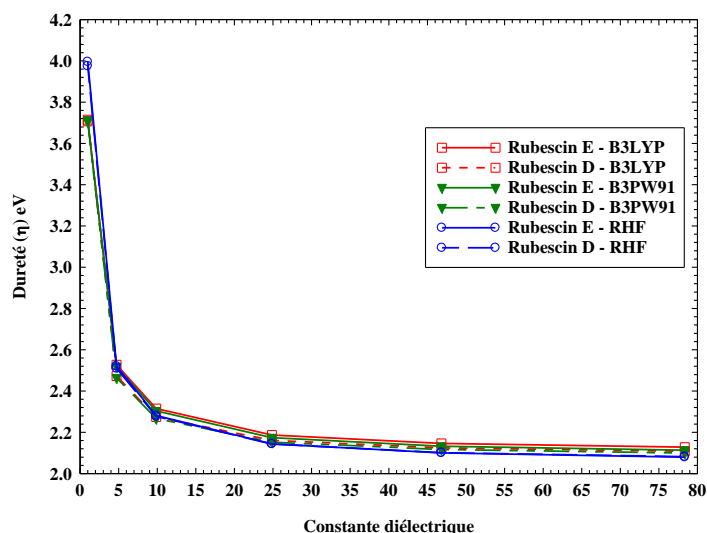


Figure 3.25: Dureté chimique des molécules de Rubescin D et E obtenue en phase gazeuse et dans différents solvants au niveau du RHF, du B3LYP et du B3PW91 en utilisant la base 6-311G (d, p).

3.2.1.3. Transfert de charge maximal (ΔN_{max})

Le transfert de charge maximal d'un système moléculaire représente la propension maximale d'un système à acquérir une charge électronique supplémentaire de l'environnement. Il a été calculé ici en utilisant l'équation (1.23). Le *tableau 3.18* montre que ΔN_{max} augmente avec la constante diélectrique du solvant. Pour les deux molécules, la réactivité est élevée dans l'eau. Les ΔN_{max} des molécules de Rubescin D et E augmentent lorsque nous passons de RHF à B3LYP et de B3LYP à B3PW91. La *figure 3.26* montre que la différence de ΔN_{max} pour les deux molécules est légèrement supérieure au niveau de RHF. Les différences observées varient de 0,0091% à 0,0142%, de 0,0010% à 0,0189% et de 0,0004% à 0,0210% respectivement aux niveaux de RHF, B3PW91 et B3LYP.

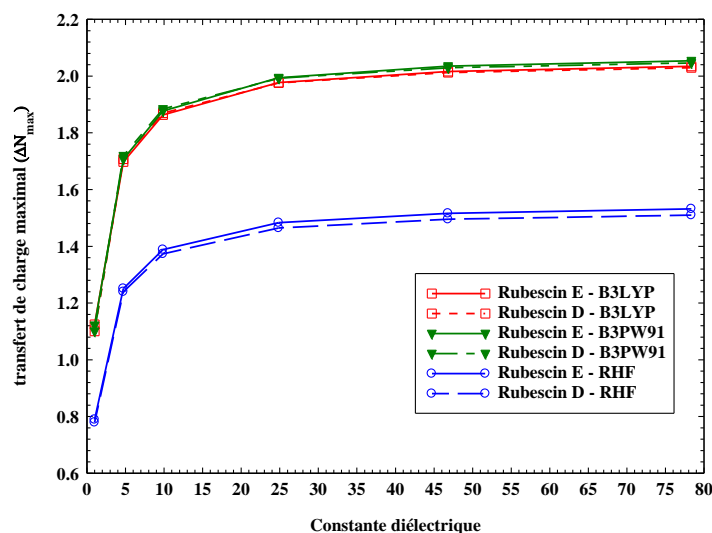


Figure 3.26: ΔN_{max} des molécules de Rubescin D et E obtenu en phase gazeuse et dans différents solvants en utilisant la RHF, B3LYP et B3PW91 avec la base 6-311 ++ G (d, p).

3.2.1.4. Indice d'électrophilicité (ω)

L'indice d'électrophilicité (ω) a été calculé dans ce travail avec le potentiel chimique, la dureté chimique et le transfert de charge maximal, afin d'étudier la réactivité globale des molécules de Rubescin D et E. Calculé en utilisant l'équation (1.20), l'indice d'électrophilicité (ω) mesure la capacité d'un système moléculaire à accepter des électrons. Ainsi, une molécule à indice d'électrophilicité élevé suggère que la molécule peut être considérée comme un bon électrophile, alors qu'une molécule à faible valeur de ω suggère que la molécule est un bon nucléophile. Comme observé pour ΔN_{max} , l'indice d'électrophilicité augmente lorsque nous passons du niveau de RHF à B3LYP et du niveau B3LYP au niveau B3PW91 pour les deux molécules. La *figure 3.27* montre que les valeurs de l'indice d'électrophilicité de la molécule de Rubescin E sont supérieures à celles de la molécule de Rubescin D à tous les niveaux. Les différences observées sont comprises entre 0,0222% et 0,0301% ; 0,0079% à 0,0396% et entre 0,0097% et 0,0396% respectivement aux niveaux RHF, B3PW91 et B3LYP. Pour les deux molécules, l'indice d'électrophilicité augmente dans l'ordre suivant : gaz < chloroforme < n-octanol < éthanol < DMSO < eau. La valeur la plus élevée de l'indice d'électrophilicité a été obtenue dans l'eau et la plus petite valeur en phase gazeuse. Ces résultats ont révélé que les molécules de Rubescin D et E peuvent accepter facilement les électrons dans l'eau et sont donc plus réactifs dans ce solvant.

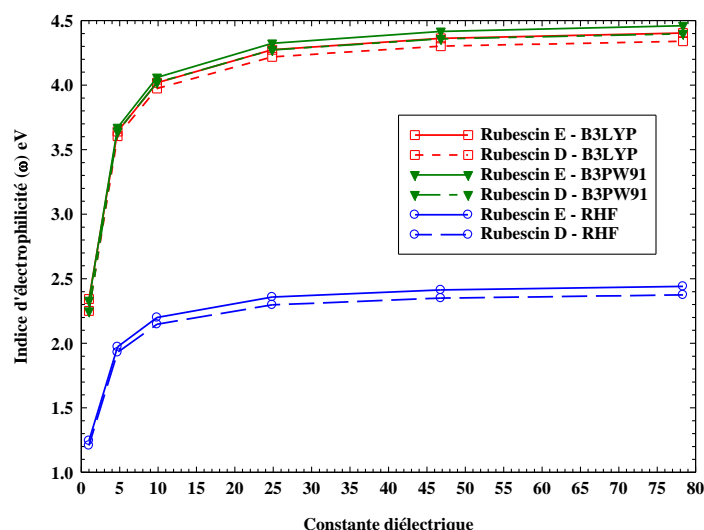


Figure 3.27: Indice d'électrophilicité (ω) des molécules de Rubescin D et E obtenue en phase gazeuse et dans différents solvants aux niveaux RHF, B3LYP et B3PW91 en utilisant la bases 6-311++G (d,p).

Les résultats des descripteurs de réactivité globale présentés dans le *tableau 3.18* montrent que l'indice d'électrophilicité (ω), l'électronégativité (χ), le transfert de charge maximal (ΔN_{\max}) et l'électrofuge (ΔE_e) suivent les relations inverses avec le gap d'énergie (ΔE); tandis que le potentiel chimique (μ), la dureté chimique (η), l'indice de nucléophilie (ν) et le nucléofuge (ΔE_n) varient de la même manière que le gap d'énergie (ΔE). Le *tableau 3.18* montre que les plus petites valeurs de μ , η , ν et ΔE_n et les plus grandes valeurs de χ , ΔN_{\max} , ΔE_e pour les molécules de Rubescin D et E sont obtenues dans l'eau, ce qui nous permet de conclure que les molécules réagissent plus facilement dans l'eau que dans les autres solvants utilisés.

3.2.2. Descripteurs de réactivité locale

La fonction de Fukui condensée (FF) a été utilisée dans ce travail afin de déterminer les atomes les plus réactifs dans nos systèmes moléculaires nommés Rubescin D et E. Cette FF a été évaluée à l'aide des équations (1.29 à 1.32). L'analyse de charge NBO de la géométrie optimisée des formes neutres, cationiques et anioniques des deux molécules en phase gazeuse et en milieu solvatée a été utilisée pour ces calculs, car cette méthode s'est avérée efficace pour l'analyse des charges de nos molécules [214]. Tous les calculs ont été effectués aux niveaux RHF, B3PW91 et B3LYP en utilisant la base 6-311++G(d,p).

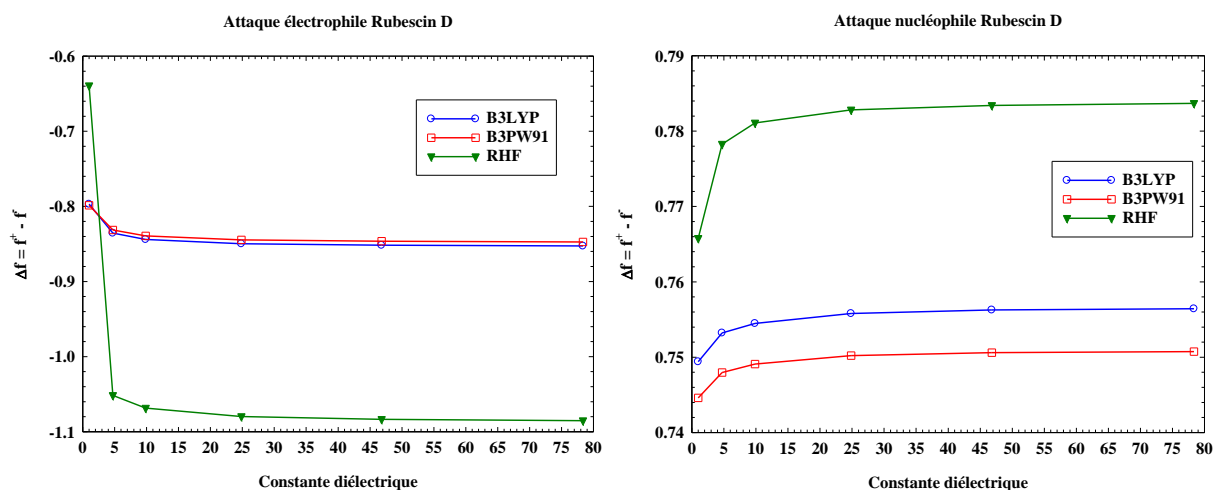


Figure 3.28: Variation de Δf de la molécule de Rubescin D en phase gazeuse, dans le chloroforme, le n-octanol, l'éthanol, le DMSO et dans l'eau obtenue en utilisant la RHF, B3PW91 et B3LYP avec la base 6-311++G(d,p).

Comme on peut le voir dans les *tableaux 1 à 6 de l'annexe 1*, C₂ a la plus petite valeur de Δf et f^+ et la plus grande valeur de f^- , tandis que O₆₀ a la plus grande valeur de Δf et de f^+ et la plus petite valeur de f^- . C₂ et O₆₀ sont donc les sites les plus favorables pour les attaques électrophiles et nucléophiles respectivement. Nous avons constaté que la réactivité de C₂ et O₆₀ augmentait dans l'ordre suivant : gaz < chloroforme < n-octanol < éthanol < DMSO < eau, quelles que soient les méthodes utilisées. Ceci est visible à la *figure 3.28*. L'attaque électrophile varie de 64,47% dans le chloroforme à 69,74% dans l'eau pour RHF ; de 4,11% dans le chloroforme à 6,1% dans l'eau pour B3PW91 ; de 4,84% dans le chloroforme à 6,99% dans l'eau pour B3LYP. L'attaque nucléophile varie dans le même ordre que l'attaque électrophile, mais est très petite comparée à cette dernière. Les résultats présentés dans les *tableaux 1 à 6 de l'annexe 1* permettent de conclure que les atomes C₅₇ du cycle furanne et C₃₂ du cycle cyclohex-2-énone sont les sites les plus favorables pour les attaques de radicaux libres, car les deux atomes ont des valeurs plus élevées de f^0 .

L'analyse de la réactivité locale de la molécule de Rubescin E nous a amené à conclure que les sites favorables aux attaques électrophiles sont C₂ et C₆₂, comme le montre la *figure 3.29*. Cette observation peut s'expliquer par le fait que ces deux atomes sont directement liés aux atomes d'oxygène. Comme dans la molécule de Rubescin D, tous les atomes d'oxygène de la molécule de Rubescin E ainsi que tous les atomes de carbone liés à deux ou trois atomes d'hydrogène et qui ne sont pas directement liés à l'oxygène sont extrêmement favorables aux attaques nucléophiles. Les atomes C₅₅, C₅₇ et C₃₂ sont des sites favorables pour l'attaque des

radicaux libres. Les paramètres calculés de f^+ , f^- , f^0 et Δf peuvent être consultés dans les tableaux 1 à 6 de l'annexe 2 pour la molécule de Rubescin E.

Pour les molécules de Rubescin D et E, nous avons observé que la solvation affecte la sélectivité de site de nos systèmes. Nous avons observé pour les deux molécules que la réactivité de la sélectivité de site augmentait dans l'ordre suivant : gaz < chloroforme < n-octanol < éthanol < DMSO < eau.

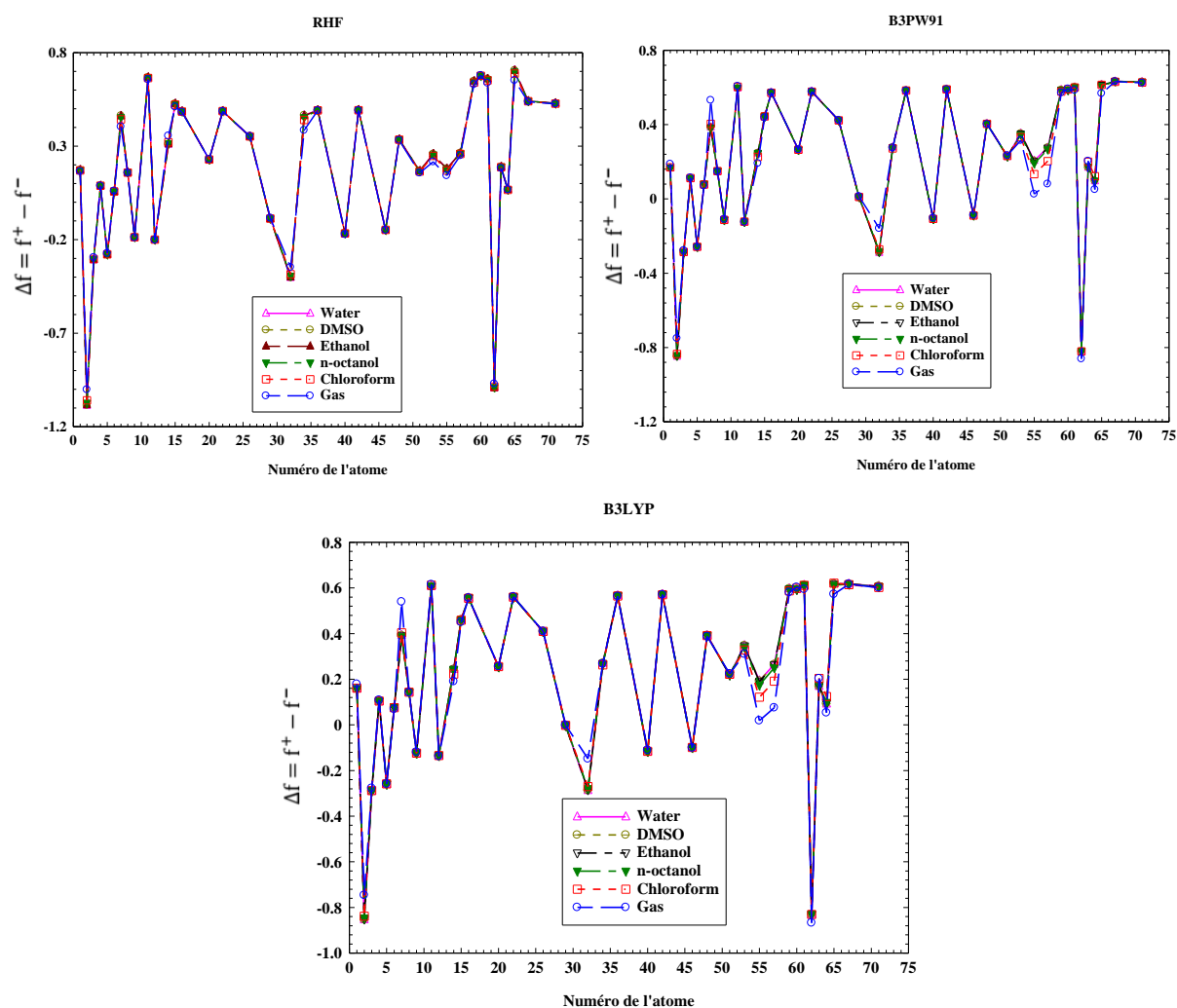


Figure 3.29: Electrophilicité / nucléophilicité de la molécule de Rubescin E obtenue en utilisant la RHF, B3PW91 et B3LYP avec la base 6-311++G(d,p), en phase gazeuse et en milieu solvatée.

3.2.3. Énergie libre de solvation (ΔG_s) et énergie de solvation (ΔE_s)

L'énergie libre de solvation ΔG_s ainsi que l'énergie de solvation ΔE_s des molécules de Rubescin D et E ont été évaluées et leurs résultats ont été représentés graphiquement aux figures 3.30 et 3.31. Les figures 3.30 et 3.31 des molécules Rubescin D et E permettent de conclure que les structures sont thermodynamiquement plus stables dans l'eau que dans tous les autres solvants utilisés, car la différence d'énergie et d'énergie libre est la plus élevée dans l'eau.

Les valeurs de l'énergie libre de solvation et de l'énergie de solvation sont similaires pour les fonctionnelles B3PW91 et B3LYP pour les deux molécules. La différence d'énergie de solvation entre la B3LYP et B3PW91 varie dans l'ordre suivant : 0,908%, 1,011%, 1,082%, 1,109%, 1,122% et dans l'ordre suivant 14,109%, 13,755%, 13,529%, 13,449%, 13,410% entre B3LYP et RHF respectivement dans le chloroforme, le n-octanol, l'éthanol, le DMSO et dans l'eau pour Rubescin D. Ces différences sont plus importantes dans la molécule de Rubescin E. La différence dans ce cas entre la B3LYP et B3PW91 se trouve entre 1.885% dans le chloroforme et 2,187 % dans l'eau et la différence entre la B3LYP et RHF est comprise entre 16,415% dans le chloroforme et 15,837% dans l'eau. Nous pouvons conclure de nos résultats que la stabilité des molécules de Rubescin D et E augmente lorsque nous passons du chloroforme au n-octanol, du n-octanol à l'éthanol, de l'éthanol au DMSO et du DMSO à l'eau.

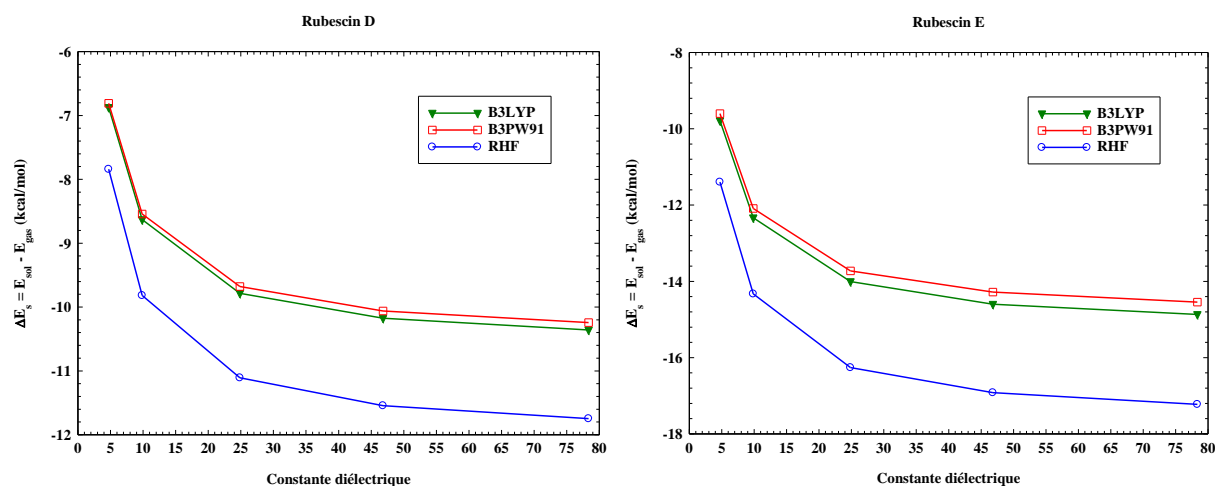


Figure 3.30: Energie de solvation (ΔE_s) en (kcal/mol) pour les molécules de Rubescin D et E.

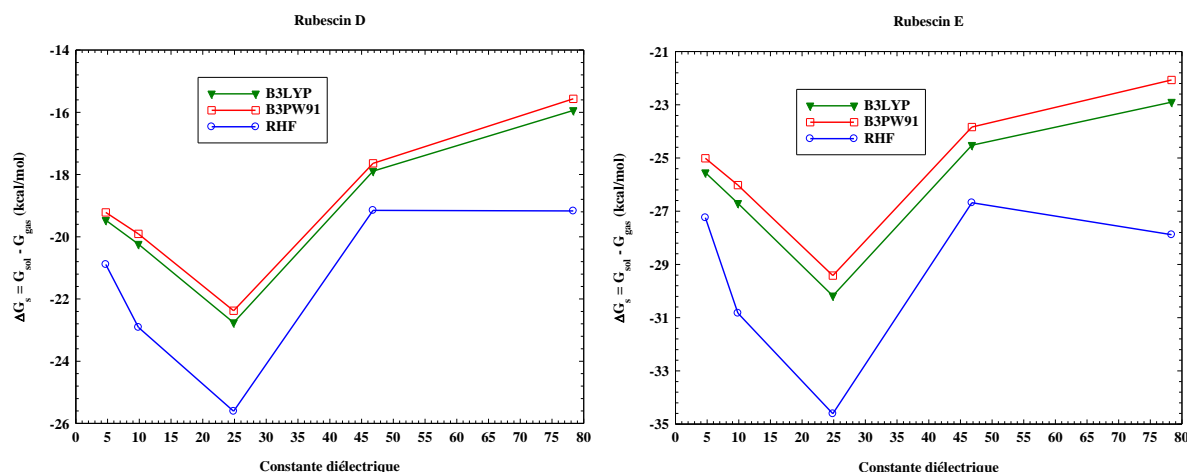


Figure 3.31: Energie libre de solvation (ΔG_s) en (kcal/mol) pour les molécules de Rubescin D et E.

3.2.4. Coefficient de partition ($\log P$) et solubilité ($\log S$) des molécules de Rubescin D et E

Le coefficient de partage ($\log P_{o/w}$) entre le n-octanol et l'eau a été évalué à l'aide de l'équation (1.34). En utilisant l'équation (1.34), le coefficient de partage s'est révélé être pour Rubescin D : 2,825 ; 3,255 et 3,229; et pour Rubescin E : 2,332 ; 3,050 et 2,936 respectivement aux niveaux RHF, B3PW91 et B3LYP. Selon la règle de Lipinski [130], les médicaments administrés par voie orale doivent avoir une valeur de $\log P$ comprise entre -2 et 5. Selon les résultats des coefficients de partage, les Rubescin D et E en tant que molécules lipophiles peuvent être délivrés par voie orale car, le coefficient de partage de chaque composé est positif et inférieur à 5, quelle que soit la méthode utilisée. D'après la valeur observée de $\log P$, nous pouvons conclure que les molécules de Rubescin D et E sont plus solubles dans le n-octanol que dans l'eau.

En ce qui concerne la solubilité, Yalkowsky a noté que $\log S$ était proportionnel à $\log P$, avec un terme supplémentaire impliquant le point de fusion (PF) [129], qui a été trouvé expérimentalement et varie entre 260 et 262 °C pour la Rubescin D et entre 258 et 260 °C pour la Rubescin E [21]. L'équation (1.33) a été utilisée pour calculer $\log S$ aux niveaux RHF, B3PW91 et B3LYP en utilisant la 6-311++G(d,p). Jorgensen en 2002, mentionnait que, pour passer à travers les membranes biologiques, les médicaments devaient être solubles dans l'eau [215]. Le résultat obtenu montre que $\log S$ de la molécule de Rubescin D varie de -4,375 à -4,395 pour la RHF, de -4,805 à -4,825 pour la B3PW91 et de -4,779 à -4,799 pour la B3LYP ; tandis que la solubilité de la molécule de Rubescin E varie de -3,853 à -3,873 pour la RHF, de -4,580 à -4,600 pour la B3PW91 et de -4,466 à -4,486 pour la B3LYP. Ces valeurs de $\log S$ se

trouvent dans la plage de -5 à -1, quelle que soit la méthode utilisée avec la base 6-311++G(d,p). On peut donc en conclure que les molécules de Rubescin D et E reflètent un compromis entre la polarité nécessaire pour une solubilité aqueuse raisonnable et le caractère hydrophobe nécessaire pour un passage acceptable de la membrane [215].

3.3. Etude des propriétés électroniques, optoélectroniques, d'optiques linéaires et non linéaires des molécules d'heptacène ([7] acène) ($C_{30}H_{18}$) et d'heptacène dopée au potassium ($C_{30}H_9K_9$)

3.3.1. Structure moléculaire

Les structures moléculaires optimisées de $C_{30}H_{18}$ et $C_{30}H_9K_9$, obtenue en utilisant la UB3LYP avec les bases 6-31G+(d,p) et 6-311G respectivement sont représentées à la *figure 3.32 et 3.33*. Sur ces figures, les atomes d'hydrogène sont de couleur blanche, le carbone est de couleur gris foncé et le potassium est de couleur violette.

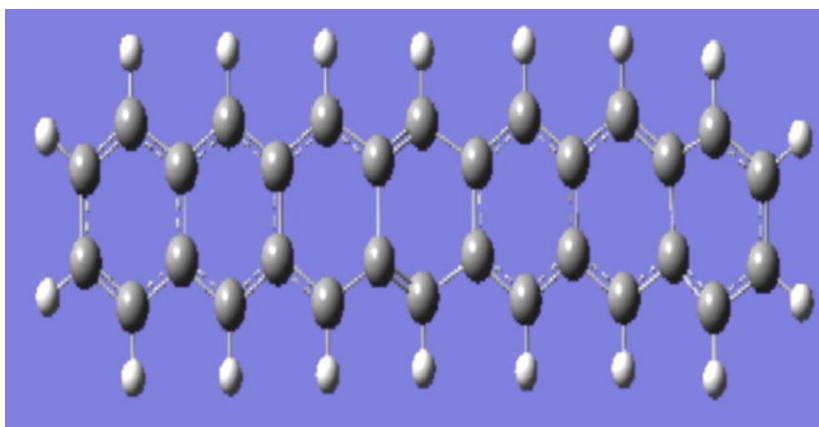


Figure 3.32: Structure optimisée de la molécule d'heptacène.

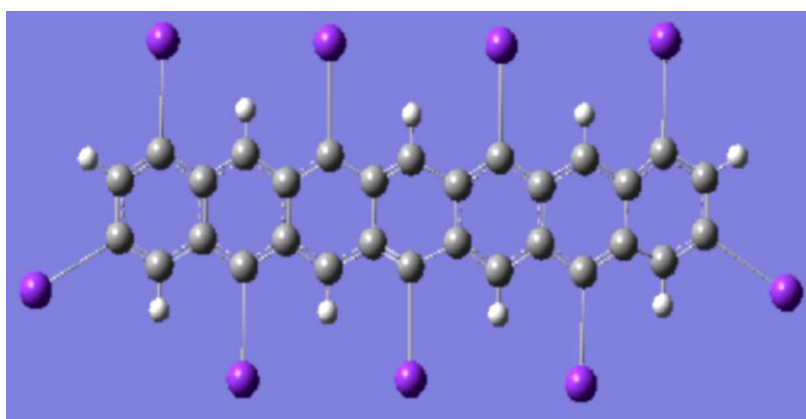


Figure 3.33: Structure optimisée de la molécule d'heptacène dopée au potassium.

3.3.2. Moment dipolaire, polarisabilité, hyper-polarisabilité et réfractivité molaire

Les mesures expérimentales et les calculs théoriques de l'hyper-polarisabilité moléculaire sont devenues l'un des facteurs clés de la conception des matériaux d'optique non linéaire de second ordre. La détermination théorique de l'hyper-polarisabilité est très utile car, elle permet de comprendre la relation entre la structure moléculaire et les propriétés d'optique non linéaire [216]. Pour cette raison, nous avons calculé hyper-polarisabilité moléculaire de premier ordre des molécules de $C_{30}H_{18}$ et de $C_{30}H_9K_9$. D'après le *tableau 3.19*, nous constatons que les valeurs de l'hyper-polarisabilité moléculaire de premier ordre pour la molécule de $C_{30}H_9K_9$, sont très largement supérieures à celles de la molécule de $C_{30}H_{18}$. Toujours pour cette molécule de $C_{30}H_9K_9$, il en ressort que les valeurs de l'hyper-polarisabilité augmentent largement lorsqu'on utilise la base 6-311G au lieu de la 6-31G. Cette observation reste valable lorsque nous passons de la base 6-31+G(d,p) à la base 6-31G pour la molécule de $C_{30}H_{18}$. Cela est dû au fait que l'hyper-polarisabilité est très sensible à la structure moléculaire et dépend fortement du choix de la base [217, 218]. L'effet inverse a quant à lui été observé pour la UHF car pour cette dernière, l'hyper-polarisabilité diminue lorsqu'on passe de la 6-31G à la 6-31+G(d,p) pour la molécule de $C_{30}H_{18}$. Les valeurs de la polarisabilité moyenne et de l'hyper-polarisabilité moléculaire de premier ordre de l'heptacène obtenues en utilisant les trois méthodes avec les différentes bases sont supérieures à leurs valeurs rapportées dans la littérature qui ont été déterminées en utilisant la méthode semi-empirique MNDO avec le logiciel MOPAC [17,18,217]. La différence entre nos résultats et ceux de la méthode MNDO est trop grande.

Le moment dipolaire est plus grand au niveau de la UHF, comparé à sa valeur correspondante obtenue en utilisant les fonctionnelles UWB97XD et UB3LYP. Le moment dipolaire de la molécule de $C_{30}H_9K_9$ obtenu au niveau UHF/6-311G, est supérieure à celle des autres dérivés d'heptacène donnés dans la littérature [18, 219]. Les valeurs de la réfractivité molaire des molécules ont également été rapportées. Le moment dipolaire, la polarisabilité moyenne, hyper-polarisabilité moléculaire de premier ordre et la réfractivité molaire des molécules sont rapportés dans le *tableau 3.19*. Les valeurs élevées de la réfractivité molaire, de la polarisabilité moyenne, du moment dipolaire et de l'hyper-polarisabilité de cette molécule montrent que cette molécule a une bonne relation quantitative structure-propriété.

Tableau 3.19: Moment dipolaire (μ_{DM}), polarisabilité moyenne ($\langle \alpha \rangle$), hyper-polarisabilité moléculaire de premier ordre (β_{mol}) et réfractivité molaire des molécules d'heptacène $C_{30}H_{18}$ et d'heptacène dopée ($C_{30}H_9K_9$).

Molécules	Propriétés de la molécule	RHF/ 6-31G	RHF/ 6-31+G(d,p)	B3LYP/ 6-31G	B3LYP/ 6-31+G(d,p)	wB97XD/ 6-31G	wB97XD/ 6-31+G(d,p)
$C_{30}H_{18}$	μ_{DM} (Cm) x 10^{-30}	2,91	2,61	2,36	2,47	2,22	2,35
	$\langle \alpha \rangle$ ($C^2m^2J^{-2}$) x 10^{-41}	808,44	835,42	837,25	872,54	811,06	811,06
	β_{mol} ($C^3m^2J^{-2}$) x 10^{-50}	8,41	7,66	30,153	88,45	62,84	62,84
	MR x 10^{-14}	2,04	2,11	2,11	2,20	2,05	2,05
	Propriétés de la molécule	RHF / 6-31G	RHF / 6-311G	B3LYP / 6-31G	B3LYP / 6-311G	wB97XD/ 6-31G	wB97XD/ 6-311G
$C_{30}H_9K_9$	μ_{DM} (Cm) x 10^{-30}	21,79	50,90	9,04	8,13	18,34	17,57
	$\langle \alpha \rangle$ ($C^2m^2J^{-2}$) x 10^{-41}	8344,52	7222,48	4933,31	6782,97	3305,21	5188,88
	β_{mol} ($C^3m^2J^{-2}$) x 10^{-50}	12685,12	65079,16	789,68	19720,96	1192,40	50008,84
	MR x 10^{-14}	21,05	18,22	12,45	17,11	8,34	13,09

En raison des grandes valeurs de l'hyper-polarisabilité de ces molécules de $C_{30}H_{18}$ et $C_{30}H_9K_9$, nous pensons que ces dernières ont des potentielles applications dans le domaine de l'optoélectronique telles que : la communication optique, l'informatique optique, la commutation optique et le traitement dynamique de l'image.

3.3.3. Energies et analyse des orbitales moléculaires de frontières

Nous avons effectué le calcul de l'énergie totale des molécules de $C_{30}H_{18}$ et $C_{30}H_9K_9$ en utilisant la UHF, UwB97XD et UB3LYP avec les bases 6-31G, 6-31+G(d,p) et 6-311G. Les résultats obtenus sont donnés dans le *tableau 3.20*. D'après ce *tableau 3.20*, les valeurs de l'énergie obtenues sont de l'ordre de -1146,44 ; -1146,38 ; -1153,99 ; -1154,27 ; -1153,24 et -1153,55 u.a pour la molécule de $C_{30}H_{18}$, obtenues respectivement au niveaux UHF/6-31G, UHF/6-31+G(d,p), UB3LYP/6-31G, UB3LYP/6-31+G(d,p), UwB97XD/6-31G et UwB97XD/6-31+G(d,p). Pour la molécule de $C_{30}H_9K_9$, l'énergie électronique totale calculée en utilisant la UHF/6-31G, UHF/6-311G, UB3LYP/6-31G, UB3LYP/6-311G, UwB97XD/6-31G et UwB97XD/6-311G est de -6532,22 ; -6532,71 ; -6546,87 ; -6547,48 ; -6546,28 et -6546,74 u.a, respectivement. L'énergie totale calculée au niveau UHF/6-31+G(d,p) diffère de celle obtenue à l'aide de UwB97XD/6-31+G(d,p) et de UB3LYP/6-31+G(d,p) pour la molécule de $C_{30}H_{18}$, de 0,62% et 0,68% respectivement. Cette différence est de l'ordre de 0,59% et 0,65% lorsque nous passons de la UHF/6-31G à la UwB97XD/6-31G puis de la UHF/6-31G à la UB3LYP/6-31G respectivement. De la même manière, pour la molécule de $C_{30}H_9K_9$, nous

observons que la différence de l'énergie totale est de l'ordre de 0,21% et 0,23%, lorsque nous passons de la UHF/6-311G à la UwB97XD/6-311G et à la UB3LYP/6-311G respectivement. Pour cette même molécule, nous observons une différence de l'ordre de 0,22% de l'énergie totale entre la UHF/6-31G et la UwB97XD/6-31G puis entre la UHF/6-31G et la UB3LYP/6-31G. L'énergie totale de la molécule d'heptacène obtenue en utilisant les fonctionnelles UwB97XD et UB3LYP est pratiquement égale à la valeur théorique (-1154,0667 u.a) [16] donnée dans la littérature. La valeur la plus proche étant obtenue à l'aide de la méthode UB3LYP/6-31G.

Les propriétés moléculaires d'intérêt telles que : l'affinité électronique, l'énergie d'ionisation, la fonction de travail, les énergies HOMO et LUMO, le gap d'énergie HOMO-LUMO (E_g) et le QPEg (quasi-particle-corrected HOMO–LUMO energy band gaps) des molécules d'heptacène ($C_{30}H_{18}$) et d'heptacène dopée au potassium ($C_{30}H_9K_9$) ont été évaluées. Ces valeurs des propriétés moléculaires sont données dans le *tableau 3.20*. Les calculs indiquent que l'heptacène a 99 orbitales moléculaires occupées contre 180 pour la molécule de $C_{30}H_9K_9$. Ces orbitales moléculaires jouent un rôle important pour les propriétés électriques et optiques, ainsi que dans l'ultraviolet et les réactions chimiques. Dans cette étude, il ressort que les valeurs de l'énergie du gap E_g de la molécule d'heptacène sont de l'ordre de : 3,95 ; 4,44 ; 4,24 ; 4,15 ; 4,09 et 3,87 eV obtenues en utilisant respectivement les méthodes UHF/6-31G, UHF/6-31+G(d,p), UB3LYP/6-31G, UB3LYP/6-31+G(d,p), UwB97XD/6-31G et UwB97XD/6-31+G(d,p). Ces valeurs sont données dans le *tableau 3.20*. En comparant les valeurs de E_g de $C_{30}H_{18}$ obtenues en utilisant la méthode UHF/6-31G avec celles obtenues en utilisant la UwB97XD/6-31G et la UB3LYP/6-31G, il en ressort que ces valeurs décroissent respectivement de 0,14 eV et 0,29 eV. De même, nous observons une décroissance des valeurs de E_g de l'ordre de 0,57 eV et 0,35 eV, lorsqu'on passe des méthodes UHF/6-31+G(d,p) à UwB97XD/6-31+G(d,p) puis de UHF/6-31+G(d,p) à UB3LYP/6-31+G(d,p) respectivement. Cette différence est due à la corrélation électronique qui est absente dans la UHF.

Tableau 3.20: Energie électronique totale (E_0), Gap d'énergie HOMO-LUMO (E_g), potentiel d'ionisation (IP), affinité électronique (EA), $QPEg$ et la fonction de travail (w) des molécules $C_{30}H_{18}$ et $C_{30}H_9K_9$ obtenue en utilisant la UHF, UB3LYP et la UwB97XD.

Molécules	Propriétés de la molécule	RHF / 6-31G	RHF / 6-31+G(d,p)	B3LYP / 6-31G	B3LYP / 6-31+G(d,p)	wB97XD / 6-31G	wB97XD / 6-31+G(d,p)
$C_{30}H_{18}$	E_{LUMO} (eV)	-0,47	-0,99	-1,32	-1,81	-1,59	-1,87
	E_{HOMO} (eV)	-4,42	-5,43	-5,41	-5,68	-5,83	-6,02
	E_g (eV)	3,95	4,44	4,09	3,87	4,24	4,15
	IP (eV)	4,42	5,43	5,41 (5,50)	5,68 (5,99)	5,83 (5,89)	6,02 (6,10)
	EA (eV)	0,47	0,99	3,25 (3,17)	1,81 (1,78)	1,59 (1,55)	1,87 (1,95)
	E_0 (eV)	-1146,44	-1146,38	-1153,99	-1154,27	-1153,24	-1153,55
	$QPEg$	-	-	2,33	4,21	4,34	4,15
	w	-2,45	-3,21	-3,67	-3,75	-3,71	-3,94
	Propriétés de la molécule	RHF / 6-31G	RHF / 6-311G	B3LYP / 6-31G	B3LYP / 6-311G	wB97XD / 6-31G	wB97XD / 6-311G
$C_{30}H_9K_9$	E_{LUMO} (eV)	-0,53	-0,67	-1,67	-1,62	-0,77	-0,68
	E_{HOMO} (eV)	-1,77	-1,70	-2,07	-2,03	-1,47	-1,41
	E_g (eV)	1,24	1,03	0,40	0,41	0,70	0,73
	IP (eV)	1,77	1,70	2,07 (2,14)	2,03 (2,12)	1,47 (1,55)	1,41 (1,50)
	EA (eV)	0,53	0,67	1,67 (1,63)	1,62 (1,57)	0,77 (0,72)	0,68 (0,65)
	E_0 (eV)	-6532,22	-6532,71	-6546,87	-6547,48	-6546,28	6546,74
	$QPEg$	-	-	0,51	0,55	0,83	0,85
	w	-1,15	-1,19	-1,87	-1,78	-1,12	1,05

Les valeurs du gap de la molécule d'heptacène dopé ($C_{30}H_9K_9$) obtenues en utilisant la UHF/6-31G, UHF/6-311G, UB3LYP/6-31G, UB3LYP/6-311G, UwB97XD/6-31G et la UwB97XD/6-311G sont respectivement de l'ordre de 1,24 ; 1,03 ; 0,40 ; 0,41 ; 0,70 et 0,73 eV. En comparant la valeur de E_g obtenue en utilisant la UHF/6-31G à celle obtenue en utilisant la UwB97/6-31G et la UB3LYP/6-31G, nous constatons que celle-ci décroît de 0,54 eV et 0,84 eV respectivement. De même, nous observons une décroissance de l'ordre de 0,3 eV et 0,62 eV lorsque nous passons de la UHF/6-311G à la UwB97XD/6-311G puis de la UHF/6-311G à la UB3LYP/6-311G respectivement. Il en ressort d'après le *tableau 3.20*, que les valeurs du gap de la molécule de $C_{30}H_{18}$ sont largement supérieures à celle de $C_{30}H_9K_9$. Cette différence est comprise entre 2,71 eV et 3,69 eV quelles que soient la méthode et la base utilisées. En comparant nos résultats de E_g avec ceux d'autres acènes (tétracène, anthracène, pentacène et hexacène) [15-18, 219, 220], nous pouvons dire que lorsque le nombre de cycles benzéniques augmente, E_g diminue considérablement et par conséquent, leur réactivité augmente. Cette

propriété a été exploitée dans les transistors organiques à effet de champ (OFET) et dans les cellules solaires organiques. De plus, nous avons comparé notre résultat de l'heptacène avec d'autres isomères de $C_{30}H_{18}$ ([7] phénacène et le 1,2 :8,9-dibenzopentacène) dans lesquels les sept cycles benzéniques ne sont pas linéaires. Il en ressort que la valeur de E_g pour l'heptacène est supérieure aux valeurs théoriques et expérimentales rapportées dans la littérature pour le [7] phénacène et le 1,2:8,9-dibenzopentacène [221-224]. Ces valeurs diffèrent d'environ 0.4 à 1 eV [219, 225].

Nous avons également comparé les valeurs de E_g et IP de $C_{30}H_{18}$ avec d'autres dérivés [7] acènes trouvés dans la littérature et comprenant de très forts donneurs et accepteurs d'électrons. On observe que nos valeurs de E_g et IP sont trop faibles comparées à celles d'autres dérivés de [7] acènes rapportés dans la littérature [17,18]. Ceci est dû à la grande polarisabilité de la molécule et à sa réactivité.

Selon le théorème de Koopmans, le potentiel d'ionisation IP et l'affinité électronique EA correspondent approximativement aux énergies HOMO et LUMO respectivement [226]. Comme indiqué dans la littérature, pour presque toutes les fonctionnelles couramment utilisées, les niveaux HOMO et LUMO ne sont respectivement pas proches des valeurs exactes de IP et EA, mais, il existe une excellente relation entre l'énergie du niveau HOMO et le IP_v (potentiel d'ionisation vertical). De même, il existe une excellente relation entre le niveau LUMO et le EA_v (affinité électronique verticale). Sur la base de ces relations, le E_g calculé peut être utilisé pour estimer quantitativement le IP et le AE [227]. À cet égard et en raison du temps de calcul dû à la taille des molécules, certaines des valeurs de IP et EA ont été obtenues en utilisant le théorème de Koopmans. En comparant nos valeurs de IP et EA avec celles des résultats théoriques rapportés dans la littérature, il en ressort que les valeurs EA obtenues en utilisant la UHF/6-31G, UHF/6-31+G(d,p) et UwB97XD étaient approximativement égales à celles données dans [228, 229], alors que les valeurs de IP étaient inférieures à celles données dans [228].

Pour le calcul de l'affinité électronique et le potentiel d'ionisation verticale et adiabatique obtenues par différence d'énergie totale, nous avons utilisé les fonctionnelles UwB97XD et UB3LYP avec les bases 6-31G et 6-31+G(d,p) pour la molécule d'heptacène et les bases 6-31G et 6-311G pour la molécule d'heptacène dopée au potassium. Les valeurs de EA et IP obtenues pour ces molécules sont données entre parenthèse dans le *tableau 3.20*. À partir des relaxations structurelles réalisées à la fois pour les systèmes neutres et chargés, nous avons calculé par différence énergétique totale, les affinités électroniques adiabatiques et les énergies d'ionisation adiabatiques. La géométrie optimisée de la molécule neutre, nous a ensuite

permis d'évaluer l'affinité électronique verticale ($EA_v = E(N+1) - E(N)$) et le potentiel d'ionisation verticale ($IP_v = E(N-1) - E(N)$) [230, 231]. Cela nous a ensuite permis de calculer QPEg ($QPEg = IP_v - EA_v$) [232]. Nos valeurs sont pratiquement égales aux valeurs théoriques rapportées dans la littérature [219, 225]. Comme le montre le *tableau 3.20*, nos valeurs de IP obtenues en utilisant les trois méthodes avec les différentes bases sont assez grandes, ce qui suggère la stabilité thermique de nos molécules. Les valeurs élevées de EA indiquent que la densité électronique du niveau LUMO est élevée. Les valeurs positives de EA, montrent qu'elles contiennent des états d'énergie basse pour l'interaction de résonance, ce qui améliore la non-linéarité. La fonction de travail calculée à partir de l'énergie de Fermi a également été déterminée.

Les diagrammes des orbitales moléculaires HOMO et LUMO ont été générés en commençant par l'état singulet de spin = 1 à l'état de spin = 11. Les valeurs du gap d'énergie HOMO-LUMO correspondante pour chaque spin ont été déterminées. Les diagrammes des orbitales HOMO et LUMO ont été générés à partir des fichiers de sortie B3LYP/6-31G et B3LYP/6-31+G(d,p) pour le $C_{30}H_{18}$ et des fichiers B3LYP/6-31G et B3LYP/6-311G pour le $C_{30}H_9K_9$ et les énergies correspondantes ont été déterminées. Les diagrammes des orbitales HOMO et LUMO sont illustrés aux *figures 3.34, 3.35, 3.36, 3.37, 3.38 et 3.39*, tandis que les différences d'énergie LUMO et HOMO de chaque spin sont présentées dans le *tableau 3.21*. Les diagrammes des orbitales HOMO et LUMO correspondant au singulet sont similaires à ceux rapportés dans la littérature pour l'hexacène et l'undécacène [16]. Les résultats montrent que l'énergie LUMO – HOMO de l'heptacène augmente du spin = 1 au spin = 5 et diminue du spin = 7 au spin = 11 pour chacune des méthodes utilisées. Par contre, pour la molécule de $C_{30}H_9K_9$, on constate que la différence d'énergie LUMO – HOMO décroît du spin = 1 au spin = 5, puis croît du spin = 7 au spin 11 lorsqu'on utilise la UB3LYP/6-311G. Lorsqu'on utilise la UB3LYP/6-31G sur la molécule de $C_{30}H_9K_9$, on constate que la différence d'énergie croît du spin = 1 au spin = 5, décroît fortement pour le spin = 7, croît légèrement pour le spin = 9 et décroît de nouveau pour le spin 11.

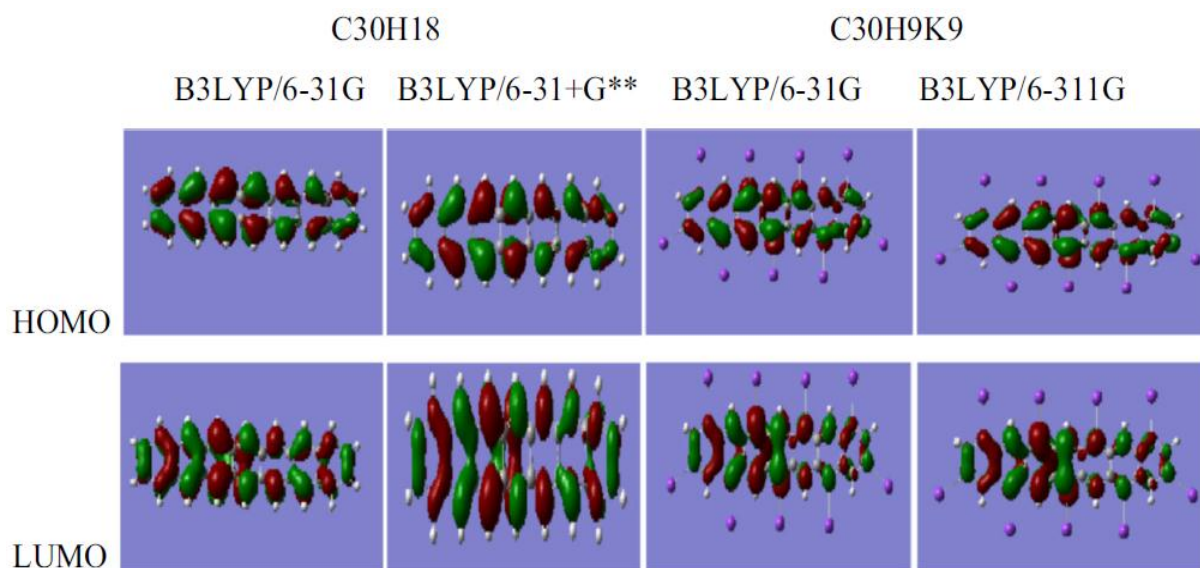


Figure 3.34: Diagramme de spin singulet des orbitales moléculaires HOMO et LUMO des molécules de C30H18 et C30H9K9.

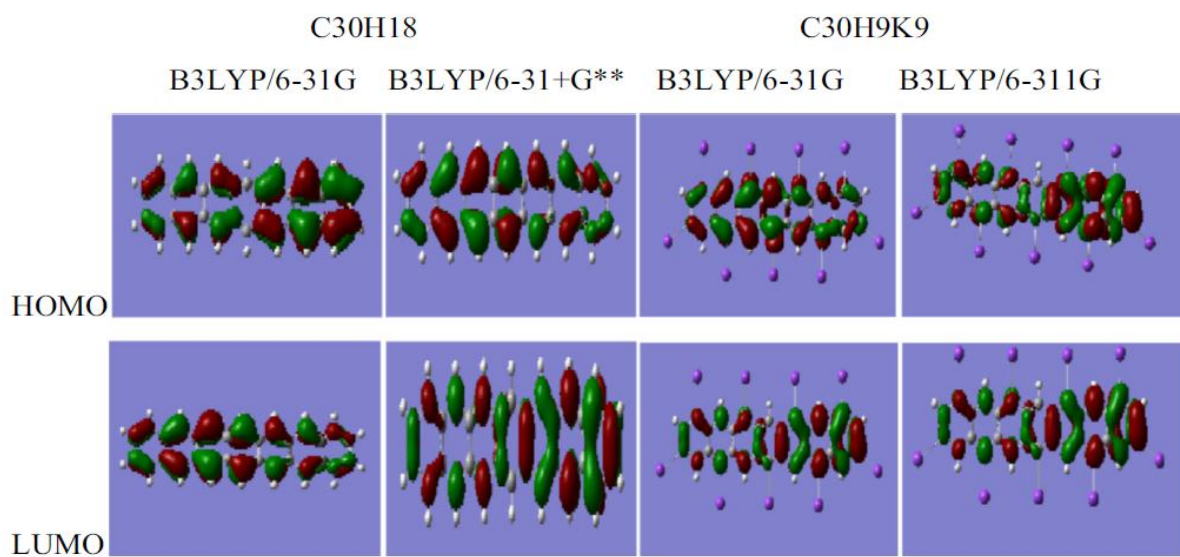


Figure 3.35: Diagramme de spin = 3 des orbitales moléculaires HOMO et LUMO des molécules de C30H18 et C30H9K9.

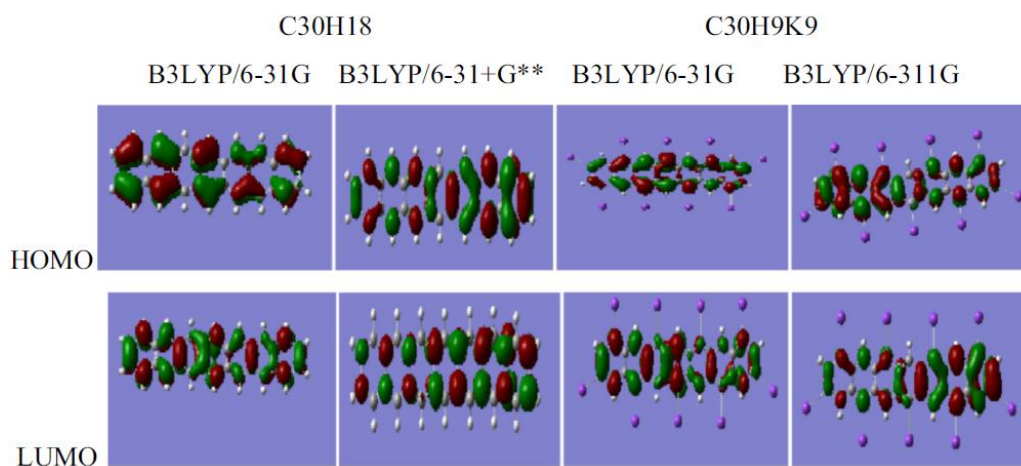


Figure 3.36: Diagramme de spin = 5 des orbitales moléculaires HOMO et LUMO des molécules de C30H18 et C30H9K9.

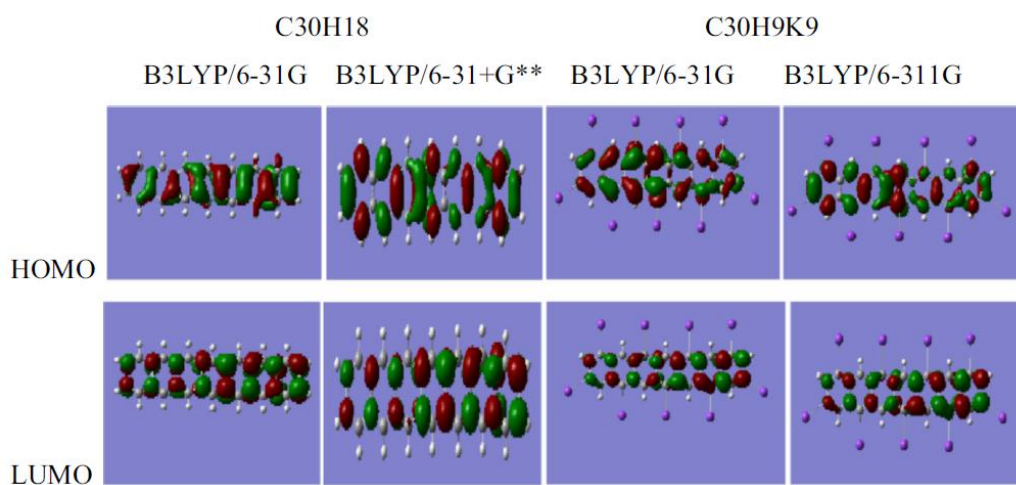


Figure 3.37: Diagramme de spin = 7 des orbitales moléculaires HOMO et LUMO des molécules de C30H18 et C30H9K9.

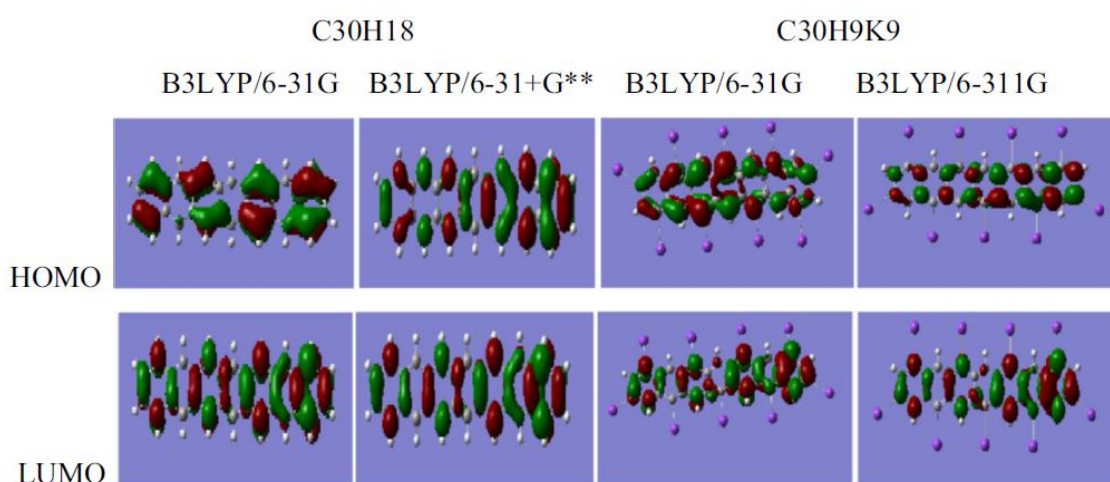


Figure 3.38: Diagramme de spin = 9 des orbitales moléculaires HOMO et LUMO des molécules de C30H18 et C30H9K9.

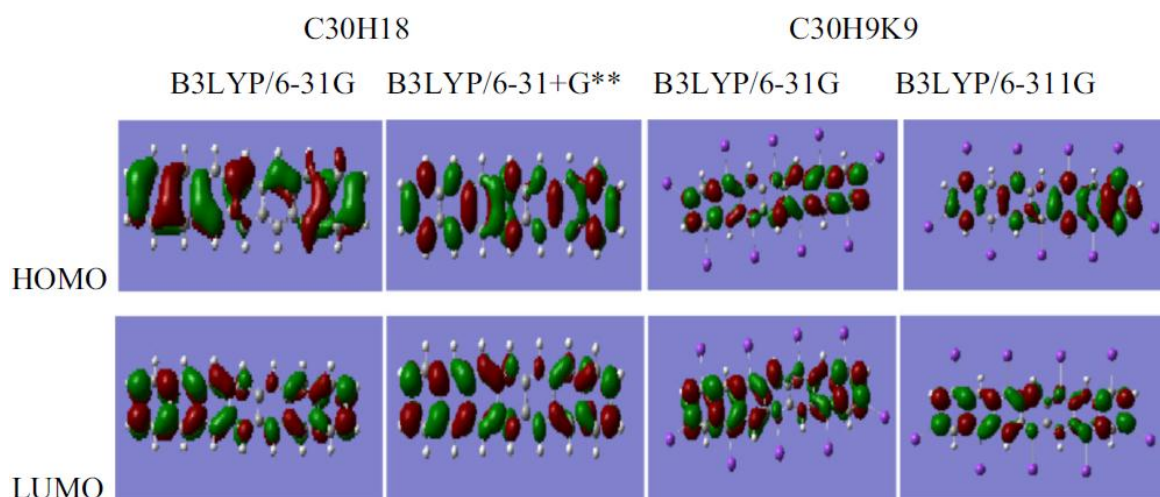


Figure 3.39: Diagramme de spin = 11 des orbitales moléculaires HOMO et LUMO des molécules de C30H18 et C30H9K9.

Tableau 3.21: Différence d'énergie LUMO – HOMO du singulet au 11-tet des molécules C30H18 et C30H9K9 obtenues en utilisant la UB3LYP.

Méthodes/bases et nombre de spin	C30H18		C30H9K9	
	B3LYP/6-31G Egap (eV)	B3LYP/6-31+G(d,p) Egap (eV)	B3LYP/6-31G Egap (eV)	B3LYP/6-311G Egap (eV)
1	0,39	0,44	0,44	0,40
3	0,84	0,85	0,84	0,06
5	0,91	0,91	0,89	0,04
7	0,75	0,43	0,29	0,10
9	0,38	0,34	0,48	0,12
11	0,21	0,24	0,16	0,19

3.3.4. Propriétés électroniques et d'optique non linéaire des molécules

Les valeurs des propriétés électroniques et d'optique non linéaire obtenues en utilisant la UHF, UwB97XD et la UB3LYP en employant les bases 6-31G et 6-31+G(d,p) pour la molécule d'heptacène et les bases 6-31G et 6-311G pour la molécule d'heptacène dopée au potassium sont consignées dans le *tableau 3.22*. D'après nos résultats, nous observons que les valeurs du champ moyen (E) changent considérablement, alors que la densité de polarisation (P) varie légèrement lorsqu'on passe de la UHF à la UwB97XD, puis à la UB3LYP. Les valeurs correspondantes de la susceptibilité électrique (χ_e), de l'indice de réfraction (η_r), de la constante diélectrique (ε) et du déplacement électrique (D) changent légèrement lorsqu'on se déplace du niveau non corrélé au niveau corrélé pour la molécule d'heptacène et changent considérablement pour la C₃₀H₉K₉. Les valeurs de D , η_r , χ_e et ε obtenues en utilisant la UHF

sont supérieures aux valeurs correspondantes obtenues en utilisant la UwB97XD et la UB3LYP, ceci en raison de la grande valeur de la polarisabilité moyenne.

Ces valeurs changent aussi lorsqu'on se déplace de la UwB97XD à la UB3LYP. Les grandes valeurs de χ_e de ces molécules sont dues aux grandes valeurs de la polarisabilité moyenne. En raison des grandes valeurs de l'indice de réfraction de ces molécules, nous pensons que ces molécules ont une application dans les dispositifs d'optique linéaire et non linéaire et dans les dispositifs photoniques. Les valeurs de D , η_r , χ_e et ε de $C_{30}H_9K_9$ sont supérieures à celles obtenues pour la molécule de $C_{30}H_{18}$.

Tableau 3.22: Densité de polarisation (P), champ électrique moyen (E), la susceptibilité électrique (χ), l'indice de réfraction (η), la constante diélectrique (ε) et le déplacement électrique (D) des molécules $C_{30}H_{18}$ et $C_{30}H_9K_9$ obtenues en utilisant la UHF, UwB97XD et la UB3LYP.

Molécules	Bases / paramètres	RHF / 6-31G	RHF / 6-31+G(d,p)	B3LYP / 6-31G	B3LYP / 6-31+G(d,p)	wB97XD / 6-31G	wB97XD / 6-31+G(d,p)
$C_{30}H_{18}$	$P \times 10^{-2} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$	1,59	1,24	1,24	1,45	1,10	1,22
	$E \times 10^8 \text{ (V.m}^{-1}\text{)}$	3,60	3,12	2,82	2,83	2,87	2,90
	χ_e	4,99	4,48	4,97	5,79	4,32	4,76
	$\varepsilon \times 10^{-11}$	5,30	4,86	5,29	6,01	4,71	5,10
	$D \times 10^{-2}$	1,91	1,52	1,49	1,70	1,35	1,48
	η_r	2,45	2,34	2,44	2,61	2,31	2,40
	Propriétés de la molécule	RHF / 6-31G	RHF / 6-311G	B3LYP / 6-31G	B3LYP / 6-311G	wB97XD / 6-31G	wB97XD / 6-311G
$C_{30}H_9K_9$	$P \times 10^{-2} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$	9,06	16,62	2,72	2,77	5,30	5,35
	$E \times 10^8 \text{ (V.m}^{-1}\text{)}$	2,61	7,05	1,83	11,99	5,55	3,39
	χ_e	39,21	26,64	17,20	26,10	10,79	17,85
	$\varepsilon \times 10^{-11}$	35,60	24,47	16,11	24,00	10,44	16,69
	$D \times 10^{-2}$	9,29	17,25	2,95	28,77	5,79	5,66
	η_r	6,34	5,26	4,47	5,21	3,43	4,34

Il était question dans ce chapitre, de présenter les résultats des propriétés électroniques et structurales des molécules de Rubescin D et E d'une part et des molécules d'heptacène et d'heptacène dopé au potassium d'autre part. Nous avons utilisé pour cette étude, les méthodes ab initio HF et DFT avec de nombreuses bases. De cette étude, il ressort que les molécules de Rubescin D et E ont de très bonnes applications dans le domaine de l'optique linéaire et non linéaire et dans le photonique. Les valeurs du gap électronique de ces molécules suggèrent que

celles-ci peuvent être utilisées comme isolant dans de nombreux dispositifs électroniques. L'étude de la réactivité de ces molécules nous a permis de conclure qu'elles sont plus réactives et thermodynamiquement plus stables dans l'eau que dans les autres solvants utilisés. L'analyse de la solubilité des molécules de Rubescin D et E nous montre que celles-ci sont lipophiles et peuvent être délivrées oralement.

Pour les molécules d'heptacène et d'heptacène dopée au potassium, il en ressort que celles-ci peuvent être considérées comme des matériaux photo-actifs dans les dispositifs optoélectroniques tels que les cellules solaires organiques et les transistors organiques à effet de champ. Nous avons également pu observer que le dopage augmente fortement les propriétés d'optique non linéaire, diminue le gap et augmente la conductivité électrique et thermique des molécules.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Le travail soumis à notre étude porte sur les « *Simulations ab initio et DFT des propriétés structurales et électroniques des molécules de l'heptacène et des limonoïdes Rubescin D et E* ». L'idée de base ici est principalement de montrer l'importance des molécules issues des plantes médicinales camerounaises et de faire la lumière sur l'influence du dopage de l'oligo-acène heptacène, à travers l'étude de leurs propriétés électroniques et structurales. Dans le but de résoudre le problème posé, nous avons subdivisé ce travail en trois chapitres.

Dans le premier chapitre, nous avons rappelé les travaux antérieurs sur les molécules antipaludiques de Rubescin D et E et fait une étude bibliographique sur les acènes. Nous avons par la suite présenté quelques méthodes de caractérisation des matériaux moléculaires (diffractométrie des rayons X, spectroscopie IR, Raman, ultraviolet et RMN). Pour terminer, nous avons parlé de la polarisabilité, de l'hyperpolarisabilité et du moment dipolaire qui sont des paramètres clés utilisés en optique non linéaire et en pharmacologie, comme descripteur de la relation quantitative structure/activité ou relation quantitative structure/propriété.

Dans le second chapitre, nous avons présenté et décrit les deux grandes méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger des systèmes à n-corps notamment : les méthodes dites ab initio Hartree-Fock et DFT. Nous avons également décrit les méthodes de distribution de charges (Mulliken, électrostatique et NBO), les méthodes de solvations ainsi que le code de simulation numérique Gaussian 09W que nous avons utilisé pour l'obtention de nos résultats.

Dans le chapitre trois, nous avons effectué l'optimisation géométrique des molécules de Rubescin D et E, en utilisant les méthodes ab initio Hartree-Fock et DFT avec la base 6-311++G(d,p). L'énergie la plus basse pour ces deux molécules a été obtenue en utilisant la B3LYP/6-311++G(d,p). L'analyse vibrationnelle effectuée en phase gazeuse et solvatée, nous a permis de confirmer la stabilité de nos molécules car, aucune fréquence négative n'a été observée. Les paramètres géométriques des molécules de Rubescin D et E (distance interatomique et angle de valence), ont ensuite été déduits et un bon accord a été trouvé entre nos valeurs et quelques valeurs théoriques rapportées dans la littérature, pour certains groupes de composés présents dans ces molécules. Les valeurs des constantes de couplage chimique ($^3J_{H-H}$) ainsi que celles de la RMN (1H et ^{13}C) nous ont permis de confirmer nos modèles de calculs car, nos résultats étaient à chaque fois très proches des résultats expérimentaux. Les valeurs du gap d'énergie HOMO-LUMO étaient toutes supérieures à 4 eV, quelle que soit la méthode utilisée ; ce qui indique que nos molécules sont dures chimiquement et peuvent être utilisées comme isolants, pour la conception de nombreux dispositifs électroniques. A partir de

l'analyse 3D des orbitales moléculaires HOMO et LUMO, il ressort que l'électron peut facilement être transféré du groupement furanne (C_4H_4O) vers le groupement tétrahydrofuranne (C_4H_8O). L'analyse des charges effectuée en utilisant les méthodes de population de Mulliken, CHELPG et NBO, montre que tous les atomes d'hydrogène sont chargés positivement et que les atomes ayant de fortes charges négatives sont directement liés aux atomes ayant de fortes charges positives et réciproquement. Les valeurs du moment dipolaire et de l'hyperpolarisabilité des molécules de Rubescin D et E sont très largement supérieures à celle de l'urée, preuve que nos molécules possèdent de très bonnes applications en optique non linéaire. Le calcul des paramètres optoélectroniques de ces molécules nous a donné des valeurs élevées de l'indice de réfraction, de la constante diélectrique et de la susceptibilité électrique, ce qui suggère qu'elles ont également de fortes applications en optique et en photonique. Pour la molécule de Rubescin D, il en ressort que lors du processus de polarisation, la charge devrait être transférée entre les directions X et Y en étant plus proche de X que de Y. Le spectre ultraviolet de la molécule de Rubescin E montre que la longueur d'onde d'absorption maximale correspond à la transition électronique HOMO à LUMO + 1, suivie de HOMO à LUMO avec des contributions de 100% et de 99% respectivement.

Dans la suite, nous avons calculé les paramètres de la réactivité globale (les indices d'électrophilicité et de la nucléophilicité, du potentiel chimique, de la dureté et de la souplesse, de l'électronégativité, du transfert de charge maximal, de l'électrofugalité, de la nucléofugalité et du gap énergétique) des molécules de Rubescin D et E, dans le but de décrire leur comportement dans différent milieux. De ces calculs, nous remarquons que les plus grandes valeurs des paramètres de la réactivité de la molécule de Rubescin E sont principalement observées avec la B3PW91/6-311++G(d,p) ; cette observation étant due au fait que la molécule de Rubescin E possède plus d'oxygène que la molécule de Rubescin D. L'analyse de l'indice d'électrophilicité montre que les molécules de Rubescin D et E peuvent facilement accepter les électrons dans l'eau que dans les autres solvants, ce qui suggère que la réactivité de ces deux molécules est plus élevée dans l'eau. D'après nos résultats, nous pouvons conclure que la réactivité d'un système moléculaire augmente avec la diminution du potentiel chimique, la dureté chimique, l'indice de nucléophilicité, la nucléofugalité et le gap énergétique. Par contre, elle augmente lorsque l'électronégativité, le transfert de charge maximal, l'électrofugalité et l'indice d'électrophilicité augmentent. En utilisant la fonction de Fukui, nous avons constaté que l'atome C_2 de la molécule de Rubescin D et les atomes C_2 et C_{62} de la Rubescin E, sont des sites favorables aux attaques électrophiles. Les atomes C_{52} et C_{32} sont les sites les plus

favorables aux attaques de radicaux libres. Pour ces deux molécules, nous avons trouvé que tous les atomes de carbone liés à deux ou trois atomes d'hydrogène et qui ne sont pas directement liés à l'oxygène, sont les sites les plus favorables aux attaques nucléophiles. L'analyse de l'énergie libre de solvatation ΔG_s et l'énergie de solvatation ΔE_s des molécules de Rubescin D et E, montre qu'elles sont thermodynamiquement plus stables dans l'eau que dans les autres solvants utilisés. Selon la règle de Lipinski, nous pouvons conclure que les molécules de Rubescin D et E sont lipophiles et peuvent être délivrées par voie orale. Afin de prédire la solubilité des molécules de Rubescin D et E, nous avons évalué $\log S$ et ses valeurs varient de -4,395 à -4,375, de -4,825 à -4,805 et de -4,799 à -4,779 pour la Rubescin D ; de -3,873 à -3,853, de -4,600 à -4,580 et de -4,486 à -4,466 pour la Rubescin E, respectivement aux niveaux RHF, B3PW91 et B3LYP. Ces valeurs sont toutes comprises entre -5 et -1, quelle que soit la méthode utilisée, ce qui suggère que les molécules de Rubescin D et E peuvent traverser les barrières hémato encéphaliques.

Le code Gaussian 09W a aussi été utilisé sur les molécules d'heptacène ($C_{30}H_{18}$) et d'heptacène dopé au potassium ($C_{30}H_9K_9$), dans leur état de charge +1, 0 et -1, afin d'évaluer leurs propriétés optoélectroniques et d'optique non linéaire en phase gazeuse. A partir de la relaxation de la structure de l'état fondamental, effectuée en utilisant les méthodes UHF/6-31+G(d,p), UB3LYP/6-31+G(d,p), UwB97XD/6-31+G(d,p), UHF/6-31G, UB3LYP/6-31G et UwB97XD/6-31G pour le $C_{30}H_{18}$ et UHF/6-311G, UB3LYP/6-311G, UwB97XD/6-311G, UHF/6-31G, UB3LYP/6-31G et UwB97XD/6-31G pour le $C_{30}H_9K_9$, nous avons calculé le moment dipolaire, la polarisabilité moyenne, l'hyperpolarisabilité moléculaire de premier ordre, la réfractivité molaire, l'affinité électronique, le potentiel d'ionisation, la fonction de travail, le gap d'énergie HOMO-LUMO (E_g), la susceptibilité électrique, l'indice de réfraction, la constante diélectrique et le déplacement électrique. De même, l'affinité électronique et le potentiel d'ionisation vertical ainsi que le QPEg (quasi-particle-corrected HOMO-LUMO energy band gaps) ont été déterminés en utilisant la UB3LYP/6-31+G(d,p), UwB97XD/6-31+G(d,p), UB3LYP/6-31G et UwB97XD/6-31G pour $C_{30}H_{18}$ et la UB3LYP/6-311G, UwB97XD/6-311G, UB3LYP/6-31G et UwB97XD/6-31G pour $C_{30}H_9K_9$. Une bonne corrélation entre nos valeurs de l'affinité électronique avec les résultats théoriques antérieurs pour l'heptacène a été obtenue en utilisant les méthodes UB3LYP/6-31G, UwB97XD/6-31G, UB3LYP/6-31+G(d,p) et UwB97XD/6-31+G(d,p). L'utilisation des méthodes UB3LYP/6-31+G(d,p), UwB97XD/6-31+G(d,p), UB3LYP/6-31G et UwB97XD/6-31G pour la $C_{30}H_{18}$ et UB3LYP/6-311G, UwB97XD/6-311G, UB3LYP/6-31G et UwB97XD/6-31G pour $C_{30}H_9K_9$,

nous a fourni des résultats similaires pour ces molécules ($C_{30}H_{18}$ et $C_{30}H_9K_9$), qui peuvent être utilisées comme matériaux photo-actifs dans les dispositifs optoélectroniques tels que les cellules solaires organiques et les transistors organiques à effet de champ. Les études menées en utilisant les méthodes UHF et DFT ont montré que le dopage augmente fortement les propriétés d'optique non linéaire, diminue le gap énergétique et augmente la conductivité électrique et thermique de la molécule d'heptacène. Selon nos résultats, il existe une bonne relation entre les résultats de cette étude et les fonctionnalités attendues de la structure moléculaire.

Enfin, il est judicieux de conclure que l'étude des propriétés structurales et électroniques nous a donné de nombreuses informations et nous a permis de répondre à certaines de nos interrogations concernant les différentes applications de nos molécules. Plusieurs questions sont cependant restées en suspens au cours et même au terme de cette recherche. Dans la suite de nos travaux de recherche, il sera question pour nous :

- De faire une étude thermodynamique complète de nos molécules, afin de ressortir l'influence de la température sur leurs propriétés ;
- De fonctionnaliser celles-ci en utilisant les nanostructures de carbone, afin de les rendre plus efficaces.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, R. H. Friend, P. L. Burn et A. B. Holmes, «Light-emitting diodes based on conjugated polymers,» *Nature*, vol. 347, p. 539–541, 1990.
- [2] Y. Kan, L. Wang, L. Duan, Y. Hu, G. Wu et Y. Qiu, «Highly-efficient blue electroluminescence,» *Applied Physics Letters*, vol. 84, p. 1513–1515, 2004.
- [3] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, T. Kriem, G. Schmid, W. Radlik et K. Wussow, «Fully patterned of all-organic thin films transistors,» *Applied Physics Letters*, vol. 81, p. 289–291, 2002.
- [4] S. Yoo, B. Domercq et B. Kippelen, «Efficient thin-film organic solar cells based on pentacene/C60 heterojunctions,» *Applied Physics Letters*, vol. 85, pp. 5427-5429, 2004.
- [5] S. R. Marder et J. W. Perry, «Nonlinear polymers: discovery to the market in 10 years,» *Science*, vol. 263, p. 1706–1707, 1994.
- [6] P. N. Prasad et D. J. WiUiams, «Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers,» *Wiley, New York*, vol. 64, pp. 95-96, 1991.
- [7] K. Ziemelis, «Putting it on plastics,» *Nature*, vol. 393, p. 619–620, 1998.
- [8] J. L. Bredas, C. Adant, P. Tackx, A. Persoons et B. M. Pierce, «Third-order nonunear optical response in organic materials: theoretical and experimental aspects,» *Chemical Reviews*, vol. 94, p. 243–278, 1994.
- [9] G. Mallocci, G. Mulas, G. Cappellini et C. Joblin, «Time-dependent density functional study of the electronic spectra of oligoacenes in the charge states -1, 0, +1, and +2,» *Chemical Physics*, vol. 340, pp. 43-58, 2007.
- [10] G. Cappellinia, G. Mallocci et G. Mulas, «Electronic excitations of oligoacenes: A time dependent density functional theory study,» *Superlattices and Microstructures*, vol. 46, pp. 14-18, 2009.
- [11] A. C. Kraft, A. Grimsdale et B. Holmes, «Electroluminescent conjugated polymers-seeing polymers in a new light,» *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 37, pp. 402-428, 1998.
- [12] C. B. Gorman et S. R. Marder, «Effect of Molecular Polarization on Bond-Length Alternation, Linear Polarizability, First and Second Hyperpolarizability in Donor-Acceptor Polyenes as a Function of Chain Length,» *Chemistry of Materials*, vol. 7, pp. 215-220, 1996.
- [13] S. R. Marder, D. N. Beratan et L. T. Cheng, «Approaches for optimizing the first electronic hyperpolarizability of conjugated organic molecules,» *Science*, vol. 261, pp. 186-189, 1993.

- [14] J. E. Anthony, «Functionalized acenes and heteroacenes for organic electronics,» *Chemical reviews*, vol. 106, pp. 5028-5048, 2006.
- [15] J. E. Anthony, «The Larger Acenes: Versatile Organic Semiconductors,» *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, p. 452 – 483, 2008.
- [16] Y. Yang, E. R. Davidson et W. Yang, «Nature of ground and electronic excited states of higher acenes,» *PNAS Early Edition*, vol. 113, p. 5098–5107, 2016.
- [17] M. B. S. Costa, A. E. A. Machado et A. C. Pavao, «Theoretical assessment of the nonlinear optical properties of substituted oligoacenes,» *Journal of Materials Science*, vol. 48, pp. 192-200, 2013.
- [18] G. Ejuh, S. Nouemo, F. T. Nya et J. M. B. Ndjaka, «Computational determination of the electronic and nonlinear optical properties of the molecules 2-(4-aminophenyl) quinoline, 4-(4-aminophenyl) quinoline, anthracene, anthraquinone and phenanthrene,» *Materials Letters*, vol. 178, pp. 221-226, 2016.
- [19] G. W. Ejuh, «Etude ab initio et DFT des propriétés physico-chimiques des molécules thérapeutiques de pyriméthamine et de sulfadoxine,» *Thèse de doctorat de l'Université de Yaoundé I*, p. 51-98, 2013.
- [20] S. Nouemo, «optimisation par dynamique moléculaire des propriétés structurales des clusters de carbone et de fer, et d'autre part, sur l'étude ab initio et DFT des propriétés électroniques et optoélectroniques des molécules de substances pharmaceutiques,» *Thèse de doctorat de l'Université de Yaoundé I*, p. 80-139, 2019.
- [21] T. A. Tsamo, K. P. Nangmo, P. Mkounga, B. M. Ingrid, M. Kirk, S. Gabriele et A. E. Nkengfack, «Antiplasmodial Limonoids from *Trichilia rubescens* (Meliaceae),» *Medicinal Chemistry*, vol. 12, pp. 1-7, 2016.
- [22] S. J. Vane, «Aspirin and other anti-inflammatory drugs,» *Thorax*, vol. 55, pp. 3-9, 2000.
- [23] D. B. Miller et J. P. O'Callaghan, «Environment-, drug-and stress-induced alterations in body temperature affect the neurotoxicity of substituted amphetamines in the C57BL/6J mouse.,» *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, vol. 270, pp. 752-760, 1994.
- [24] T. K. DeBacker et R. M. Nelson, «Motivation to learn science: Differences related to gender, class type, and ability,» *The Journal of Educational Research*, vol. 93, pp. 245-254, 2000.
- [25] O. T. Soniran, O. A. Idowu, O. L. Ajayi et I. C. Olubi, «Comparative study on the effects of Chloroquine and Artesunate on Histopathological Damages Caused by *Plasmodium berghei* in Four Vital Organs of Infected Albino Mice,» *Material Research and Treatment*, vol. 2012, pp. 1-7, 2012.
- [26] J. Warkany, «Prevention of congenital malformations,» *Taratology*, vol. 23, pp. 175-189, 1881.

- [27] M. Riscoe, J. X. Kelly et R. Winter, «Xanthones as Antimalarial Agents: Discovery, Mode of Action, and Optimization,» *Current Medicinal Chemistry*, vol. 12, pp. 2539-2549, 2005.
- [28] W. H. Organization, «World Malaria Report 2018,» *World Health Organization*, vol. 2018, pp. 1-210, 2018.
- [29] W. H. Organization, «World Malaria Report 2017,» *World Health Organization*, vol. 2017, pp. 1-196, 2017.
- [30] M. S. Organisation, «Rapport sur le paludisme dans le monde 2016,» *Organisation Mondiale de la Santé*, vol. 2016, pp. 1-24, 2016.
- [31] I. Mueller, P. A. Zimmerman et J. C. Reeder, «Plasmodium malariae and Plasmodium ovale – the ‘bashful’ malaria parasites,» *Trends in Parasitology*, vol. 23, pp. 278-283, 2007.
- [32] B. Singh, L. K. Sung, A. Matusop, A. Radhakrishnan, S. S. G. Shamsul, J. Cox-Singh, A. Thomas et D. J. Conway, «A large focus of naturally acquired Plasmodium knowlesi infections in human beings,» *the Lancet*, vol. 363, p. 1017–1024, 2004.
- [33] F. B. K. Fayel, L. Konaté, C. Rogier et J.-F. Trape, «Plasmodium ovale in a highly malaria endemic area of Senegal,» *Transactions of the Royal Society of Tropical Medicine and Hygiene*, vol. 92, pp. 522-525, 1998.
- [34] W. E. Collins et G. M. Jeffery, «Plasmodium ovale: Parasite and Disease,» *Clinical Microbiology Reviews*, vol. 18, p. 570–581, 2005.
- [35] E. N. L. Browne, E. Frimpong, J. Sievertsen, J. Hagen, C. Hamelmann, K. Dietzs, R. D. Horstmann et G. D. Burchard, «Malarimetric update for the rainforest and savanna of Ashanti region, Ghana,» *Annals of Tropical Medicine & Parasitology*, vol. 94, pp. 15-22, 2000.
- [36] J. Cox-Singh, T. M. Davis, K. S. Lee, S. S. Shamsul, A. Matusop, S. Ratnam, R. H. A., C. D. J. et S. B., «Plasmodium knowlesi malaria in humans is widely distributed and potentially life threatening,» *Clinical Infectious Diseases*, vol. 46, pp. 165-171, 2008.
- [37] H. C. Sibley, J. E. Hyde, P. F. Sims, C. V. Plowe, J. G. Kublin, E. K. Mberu, A. F. Cowman, P. A. Winstanley, W. M. Watkins et A. M. Nzila, «Pyrimethamine–sulfadoxine resistance in Plasmodium falciparum: what next?,» *Trends in Parasitology*, vol. 17, pp. 570-571, 2001.
- [38] S. P. Atchadé, «Utilisation de biomarqueurs de plasmodium dans le cadre de la prévention du paludisme transfusionnel au Sud-Bénin,» *Thèse de doctorat Université de Strasbourg*, pp. 1-151, 2014.
- [39] P. Winstanley et S. Ward, «Malaria Chemotherapy,» *Advances in Parasitology*, vol. 61, pp. 47-76, 2006.

- [40] G. D. Shanks, «Treatment of falciparum malaria in the age of drug resistance,» *Journal of Postgraduate Medicine*, vol. 52, pp. 277-280, 2006.
- [41] «<https://www.drugbank.ca/drugs/DB13132>,» [En ligne].
- [42] R. K. Verbeeck, H. E. Junginger, K. K. Midha, V. P. Shah et D. M. Barends, «Biowaiver Monographs for Immediate Release Solid Oral Dosage Forms Based on Biopharmaceutics Classification System (BCS) Literature Data: Chloroquine Phosphate, Chloroquine Sulphate, and Chloroquine Hydrochloride,» *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 94, pp. 1389-1394, 2005.
- [43] A. Nair, B. Abrahamsson, D. M. Barends, D. W. Groot, S. Kopp, J. E. Polli, V. P. Shah et J. B. Dressman, «Biowaiver Monographs for Immediate Release Solid Oral Dosage Forms: Amodiaquine Hydrochloride,» *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 101, pp. 4390-4401, 2012.
- [44] S. Strauch, J. B. Dressman, V. P. Shah, S. Kopp et J. E. B. D. M. Polli, «Biowaiver Monographs for Immediate-Release Solid Oral Dosage Forms: Quinine Sulfate,» *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 101, pp. 499-508, 2012.
- [45] S. Strauch, E. Jantratid, J. Dressman, H. E. Junginger, S. Kopp, K. K. Midha, V. P. Shah, S. Stavchansky et D. M. Barends, «Biowaiver monographs for immediate release solid oral dosage forms: mefloquine hydrochloride,» *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 100, pp. 11-21, 2010.
- [46] V. C. F. Mosqueira, P. M. Loiseau, C. Bories, P. Legrand, J.-P. Devissaguet et G. Barratt, «Efficacy and Pharmacokinetics of Intravenous Nanocapsule Formulations of Halofantrine in Plasmodium berghei-Infected Mice,» *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, vol. 48, pp. 1222-1228, 2004.
- [47] C. Hansch, A. Leo et D. Hoekman, «Exploring QSAR - Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants,» *American Chemical Society*, p. 99, 1995.
- [48] D. G. Sathe, H. K. Mondkar, T. S. Jadhav et N. N. Hagavane, «Process of Preparation of Proguanil,» *US Patent Application Publication*, vol. 2011, pp. 1-8, 2011.
- [49] «<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sulfadoxine>,» [En ligne].
- [50] J. Cota et S. Cotes, «Structure-Antimalarial Activity Study of Artemisinin-Quinine Hybrids,» *Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, vol. 8, pp. 149-154, 2016.
- [51] M. A. Avery, J. D. Bonk, W. K. M. Chong, S. Mehrotra, R. Miller, W. Milhous, D. K. Goins, S. Venkatesan, C. Wyandt, I. Khan et B. A. Avery, «Structure-Activity Relationships of the Antimalarial Agent Artemisinin. 2. Effect of Heteroatom Substitution at O-11: Synthesis and Bioassay of N-Alkyl-11-aza-9-desmethylartemisinins,» *Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 38, pp. 5038-5044, 1995.
- [52] A. M. Lisewski, J. P. Quiros, C. L. Ng, A. K. Adikesavan, K. Miura, N. Putluri, R. T. Eastman, D. Scandfeld, S. J. Regenbogen, L. Altenhofen, M. Llinas, A. Sreekumar, C.

- Long, D. A. Fidock et O. Lichtarge, «Supergenomic network compression and the discovery of EXP1 as a glutathione transferase inhibited by artesunate,» *Cell*, vol. 158, pp. 916-928, 2014.
- [53] M. K. Baatile, I. O. Eugene et M. V. Alvaro, «*Trichilia emetica* (Meliaceae) – A review of traditional uses, biological activities and phytochemistry,» *Phytochemistry Letters*, vol. 4, pp. 1-9, 2011.
- [54] A. Aubreville, «Flore forestière soudano-guinéenne.,» *Société d'éditions géographiques, maritimes et coloniales*, pp. 377-385, 1950.
- [55] A. T. Tsamo, R. Melong, P. Mkounga et A. E. Nkengfack, «Rubescins I and J, further limonoid derivatives from the stem bark of *Trichilia rubescens* (Meliaceae),» *Natural Product Research*, vol. 2018, pp. 1-7, 2018.
- [56] S. Krief, M.-T. Martin, P. Grellier, J. Kasenene et T. Sevenet, «Novel Antimalarial Compounds Isolated in a Survey of Self-Medicative Behavior of Wild Chimpanzees in Uganda,» *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, vol. 48, p. 3196–3199, 2004.
- [57] A. T. Tontsa, P. Mkounga, F. N. Njayou, J. Manautou, M. Kirk, P. G. Hultin et A. E. Nkengfack, «Rubescins A, B and C: New Havanensin Type Limonoids from Root Bark of *Trichilia rubescens* (Meliaceae),» *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, vol. 61, p. 1178–1183, 2013.
- [58] A. Roy et S. Saraf, «Limonoids: Overview of Significant Bioactive Triterpenes Distributed in Plants Kingdom,» *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, vol. 29, p. 191—201, 2006.
- [59] Q.-G. Tan et X.-D. Luo, «Meliaceous Limonoids: Chemistry and Biological Activities,» *Chemical Review*, vol. 111, p. 7437–7522, 2011.
- [60] G. F. Silvia da et O. R. Gottlieb, «Evolution of quassinos and limonoids in the Rutales,» *Biochemical Systematics and Ecology*, vol. 15, pp. 85-103, 1987.
- [61] D. Arigoni, H. R. Barton, J. E. Corey, O. Jeger, L. Caglioti, Sukh Dev, P. G. Ferrini, E. R. Glazier, A. Melera, S. K. Pradhan, K. Schaffner, S. Sternhell, J. F. Templeton et S. Tobinaga, «The Constitution of Limonin,» *Cellular and Molecular Life Science*, vol. 16, p. 41–49, 1960.
- [62] D. G. Guadagni, V. P. Maier et J. H. Turnbaugh, «Effects of some citrus juice constituents on taste thresholds for limonin and naringin bitterness,» *Journal of Science and Food and Agriculture*, vol. 24, pp. 1277-1288, 1973.
- [63] A. T. Tsamo, J. I. Mawouma, P. K. Nagmo, P. Mkounga, H. Laatsch et A. E. Nkengfack, «Rubescins F-H, new vilasinin-type limonoids from leaves of *Trichilia rubescens* (Meliaceae),» *Zeitschrift für Naturforschung*, vol. 2019, pp. 1-8, 2019.

- [64] L. Basco, S. Mitaku, A. Skaltsounis, N. Ravelomanantsoa, R. Tillequin, M. Koch et J. LeBras, «In vitro activities of furoquinoline and acridone alkaloids against *Plasmodium falciparum*.», *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, vol. 38, pp. 1169-1171, 1994.
- [65] M. Bendikov, H. M. Duong, K. Starkey, K. N. Houk, E. A. Carter et F. Wudl, «Oligoacenes: theoretical prediction of open-shell singlet diradical ground states», *Journal of American Chemical Society*, vol. 126, pp. 7416-7417, 2004.
- [66] M. Bendikov et F. Wudl, «Tetrathiafulvalenes, Oligoacenes, and Their Buckminsterfullerene Derivatives: The Brick and Mortar of Organic Electronics», *Chemical Review*, vol. 104, p. 4891-4945, 2004.
- [67] M. A. Wolak, B.-B. Jang, L. C. Palilis et Z. H. Kafafi, «Functionalized Pentacene Derivatives for Use as Red Emitters in Organic Light-Emitting Diodes», *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, pp. 5492-5499, 2004.
- [68] Y. A. Elhassaneen, «The effects of charcoal-broiled meat consumption on antioxidant defense system of erythrocytes and antioxidant vitamins in plasma», *Nutrition research*, vol. 24, p. 435-446, 2004.
- [69] T. Takahashi, T. Takenobu, J. Takeya et Y. Iwasa, «Ambipolar Light-Emitting Transistors of a Tetracene Single Crystal», *Advanced in Functional Matter*, vol. 17, p. 1623-1628, 2007.
- [70] W. E. Moerner et L. Kador, «Optical detection and spectroscopy of single molecules in a solid», *Physical review letters*, vol. 62, pp. 2535-2538, 1989.
- [71] M. Orrit et J. Bernard, «Single pentacene molecules detected by fluorescence excitation in a p-terphenyl crystal», *Physical review letters*, vol. 65, pp. 2716-2719, 1990.
- [72] Y. Durand, A. Bloeb, A. M. van Oijen, J. Kohler, E. J. Groenen et J. Schmidt, «An optical study of single pentacene molecules in tetradecane», *Chemical Physics Letters*, vol. 317, p. 232-237, 2000.
- [73] J. L. Ong, D. J. Sloop et T. S. Lin, «Temperature dependence studies of the paramagnetic properties of the photoexcited triplet states of pentacene in p-terphenyl, benzoic acid, and naphthalene crystals», *Journal of Physical Chemistry*, vol. 97, pp. 7833-7838, 1993.
- [74] R. W. Kramer, E. B. Kujawinski et P. G. Hatcher, «Identification of black carbon derived structures in a volcanic ash soil humic acid by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry», *Environmental Science & Technology*, vol. 38, pp. 3387-3395, 2004.
- [75] J. L. Weisman, A. Mattioda, T. J. Lee, D. M. Hudgins, L. J. Allamandola, C. W. Bauschlicher et M. Head-Gordon, «Electronic transitions in the IR: Matrix isolation spectroscopy and electronic structure theory calculations on polyacenes and dibenzopolyacenes», *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 7, p. 109-118, 2005.

- [76] A. L. Mattioda, D. M. Hudgins et L. J. Allamandola, «Experimental near-infrared spectroscopy of polycyclic aromatic hydrocarbons between 0.7 and 2.5 μm ,» *The Astrophysical Journal*, vol. 629, pp. 1188-1210, 2005.
- [77] Y. C. Cheng, R. J. Silbey, D. A. d. Silva Filho, J. P. Calbert, J. Cornil et J. L. Bredas, «Three-dimensional band structure and bandlike mobility in oligoacene single crystals: A theoretical investigation,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 118, pp. 3764-3774, 2003.
- [78] S. Kivelson et O. L. Chapman, «Polyacene and a new class of quasi-one-dimensional conductors,» *Physical Review B*, vol. 28, pp. 7236-7243, 1983.
- [79] M. Kertesz, Y. S. Lee et J. J. P. Stewart, «Structure and electronic structure of polyacene,» *International Journal of Quantum Chemistry*, pp. 305-313, 1989.
- [80] E. Clar, «Vorschläge zur nomenklatur kondensierter ringsysteme (aromatische kohlenwasserstoffe, XXVI. Mitteil.),» *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, vol. 72, pp. 2137-2139, 1939.
- [81] R. Mondal, R. M. Adhikari, B. K. Shah et D. C. Neckers, «Revisiting the Stability of Hexacenes,» *Organic Letters*, vol. 9, pp. 2505-2508, 2007.
- [82] J. L. Weisman, A. Mattioda, T. J. Lee, D. M. Hudgins, L. J. Allamandola, C. W. Bauschlicher Jr et M. Head-Gordon, «Electronic transitions in the IR: Matrix isolation spectroscopy and electronic structure theory calculations on polyacenes and dibenzopolyacenes,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 7, p. 109 – 118, 2005.
- [83] S. S. Zade et M. Bendikov, «Heptacene and Beyond: The Longest Characterized Acenes,» *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, p. 4012 – 4015, 2010.
- [84] W. J. Bailey et C. -W. Liao, «Cyclic Dienes. XI. New Syntheses of Hexacene and Heptacene 1,2,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 77, pp. 992-993, 1955.
- [85] B. Boggiano et E. Clar, «519. Four higher annellated pyrenes with acene character,» *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pp. 2682-2689, 1957.
- [86] R. Mondal, B. K. Shah et D. C. Neckers, «Photogeneration of Heptacene in a Polymer Matrix,» *Journal of American Chemical Society*, vol. 128, pp. 9612-9613, 2006.
- [87] R. Mondal, C. Tönshoff, D. Khon, D. C. Neckers et H. F. Bettinger, «Synthesis, stability, and photochemistry of pentacene, hexacene, and heptacene: A matrix isolation study,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, p. 14281–14289, 2009.
- [88] M. M. Payne, S. R. Parkin et J. E. Anthony, «Functionalized Higher Acenes: Hexacene and Heptacene,» *Journal of American Chemical Society*, vol. 127, pp. 8028-8029, 2005.
- [89] K. N. Houk, P. S. Lee et M. Nendel, «Polyacene and Cyclacene Geometries and Electronic Structures: Bond Equalization, Vanishing Band Gaps, and Triplet Ground

- States Contrast with Polyacetylene,» *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 66, pp. 5517-5521, 2001.
- [90] S. A. Odom, S. R. Parkin et J. E. Anthony, «Tetracene Derivatives as Potential Red Emitters for Organic LEDs,» *Organic Letters*, vol. 5, pp. 4245-4248, 2003.
- [91] C. D. Dimitrakopoulos et P. R. L. Malenfant, «Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics,» *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 14, pp. 1159-1162, 2002.
- [92] G. T. Kokotailo et C. A. Fyfe, «Zeolite structure analysis with powder X-ray diffraction and solid-state NMR techniques,» *The Rigaku Journal*, vol. 12, pp. 3-10, 1995.
- [93] D. F. Rendle, «X-ray diffraction in forensic science,» *The Rigaku Journal*, vol. 19, pp. 11-22, 2003.
- [94] P. J. Larkin, «Infrared and raman spectroscopy: Principles and spectral interpretation,» *Elsevier*, pp. 13-17, 2011.
- [95] I. Ziemecka, B. Haut et B. Scheid, «Continuous separation, with microfluidics, of the components of a ternary mixture: from vacuum to purge gas pervaporation,» *Microfluid Nanofluid*, pp. 1-13, 2017.
- [96] F. Rouessac, A. Rouessac et D. Cruché, «Analyse Chimique: Méthodes et techniques instrumentales modernes; cours et exercices corrigés, 6th edition,» *Dunod*, vol. 6, pp. 194-216, 2004.
- [97] M. Borella, «Contrôle de la fonctionnalisation de surface de revêtements obtenus par PECVD à partir d'un composé organosilicié cyclique,» *Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine*, pp. 37-40, 2006.
- [98] A. Davantes, «Apport de la spectroscopie infra-rouge in situ à l'étude des réactions de complexation à l'interface solide/solution,» *Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie*, pp. 17-26, 2015.
- [99] K. P. Nangmo, «Métabolites secondaires isolés de *Trichilia monadelpha* (Meliaceae) et de l'un de ses champignons endophytes *colletotrichum gloeosporioides*: structures et évaluation de leurs activités biologiques,» *Thèse de doctorat de l'Université de Yaoundé I*, p. 34, 2018.
- [100] R. Loudon, «The Raman effect in crystals,» *Advances in Physics*, vol. 13, pp. 423-482, 1964.
- [101] P. Colomban, «The on-site/remote Raman analysis with mobile instruments: a review of drawbacks and success in cultural heritage studies and other associated fields,» *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 46, pp. 1529-1535, 2012.

- [102] P. Colombari et J. Corset, «Foreword to the Special Issue on Raman (Micro)Spectrometry and Materials Science,» *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 30, pp. 863-866, 1999.
- [103] C. V. Raman et K. S. Krishnan, «Li. A theory of light-scattering in liquids,» *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 5, pp. 498-512, 1928.
- [104] I. Ibrahim, «La corrosion induite par courant alternatif sur les canalisations enterrées sous protection cathodique,» *Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie*, pp. 55-56, 2008.
- [105] D. A. Long, «Raman spectroscopy,» *Mcgraw-Hill International Book Company*, 1977.
- [106] D. J. Gardiner et P. R. Graves, «Practical Raman spectroscopy,» *Springer-Verlag*, 1989.
- [107] P. Vandenberghe, H. G. M. Edwards et L. Moens, «A Decade of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology,» *Chemical Reviews*, vol. 107, pp. 675-686, 2007.
- [108] M. Zenagui, «la spectroscopie RAMAN une technique d'analyse de choix,» *Thèse de doctorat de l'University of Abou Bekr Belkaïd*, 2005.
- [109] I. Hanane et O. Yasmina, «Utilisation de la spectrophotométrie UV-visible pour l'étude de l'extraction solide-liquide du thym,» *Université A. Mira - Bejaia*, 2014.
- [110] R. K. Roy, S. Krishnamurti, P. Geerlings et S. Pal, «Local Softness and Hardness Based Reactivity Descriptors for Predicting Intra and Intermolecular Reactivity Sequences: Carbonyl Compounds,» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 102, pp. 3746-3755, 1998.
- [111] R. G. Parr et R. G. Pearson, «Absolute Hardness: Companion Parameter to Absolute Electronegativity,» *Journal of American Chemical Society*, vol. 105, pp. 7512-7516, 1983.
- [112] R. G. Parr et P. K. Chattaraj, «Principle of Maximum Hardness,» *Journal of American Chemical Society*, vol. 113, pp. 1854-1855, 1991.
- [113] J. Gazquez, «Activation Energies and Softness Additivity,» *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 101, pp. 8967-8969, 1997.
- [114] L. T. Nguyen, T. Ngoc Le, F. D. Proft, A. K. Chandra, W. Langenaeker, M. T. Nguyen et P. Geerlings, «Mechanism of [2+1] Cycloadditions of Hydrogen Isocyanide to Alkynes: Molecular Orbital and Density Functional Theory Study,» *Journal of American Chemical Society*, vol. 121, pp. 5992-6001, 1999.
- [115] R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy et W. E. Palke, «Electronegativity: The density functional viewpoint,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 68, pp. 3801-3807, 1978.
- [116] R. P. Iczkowski et J. L. Margrave, «Electronegativity,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 83, pp. 3547-3551, 1961.

- [117] R. G. Pearson, «Recent advances in the concept of hard and soft acids and bases,» *Journal of Chemical Education*, vol. 64, pp. 561-567, 1987.
- [118] R. G. Parr, L. Szentpály et S. Liu, «Electrophilicity Index,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 121, pp. 1922-1924, 1999.
- [119] P. K. Chattaraj, U. Sarkar et D. R. Roy, «Electrophilicity Index,» *Chemical reviews*, vol. 106, pp. 2065-2091, 2006.
- [120] P. W. Ayers, J. S. M. Anderson et L. J. Bartolotti, «Perturbative perspectives on the chemical reaction prediction problem,» *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 101, p. 520–534, 2005.
- [121] P. W. Ayers, J. S. M. Anderson, J. I. Rodriguez et Z. Jawed, «Indices for predicting the quality of leaving groups,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 7, pp. 1918-1925, 2005.
- [122] C. J. M. Stirling, «Leaving Groups and Nucleofugality in Elimination and Other Organic Reactions,» *Accounts of Chemical Research*, vol. 12, pp. 198-203, 1979.
- [123] R. K. Pandey, K. Waters, S. Nigam, Haiying He, S. S. Pingale, A. C. Pandey et R. Pandey, «A theoretical study of structural and electronic properties of alkaline-earth fluoride clusters,» *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 1043, p. 24–30, 2014.
- [124] A. Costales, M. A. Blanco, E. Francisco, A. M. Pendas et R. Pandey, «First principles study of neutral and anionic (medium-size) aluminum nitride clusters: Al_nN_n , $n=7-16$,» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 110, p. 4092–4098, 2006.
- [125] W. Yang et R. G. Parr, «Hardness, softness, and the fukui function in the electronic theory of metals and catalysis,» *Proceedings of the National Academy of Science*, vol. 82, pp. 6723-6726, 1985.
- [126] A. Bendjeddou, T. Abbaz, S. Drissi, A. Gouasmia et D. Villemin, «Quantum Chemical Studies on Molecular Structure and Reactivity Descriptors of A Series of Trimethyltetrathiafulvalene Functionalized by Conjugated Substituent,» *Journal of Advanced Chemical Sciences*, vol. 2, p. 318–322, 2016.
- [127] K. V. Balakin, N. P. Savchuk et I. V. Tetko, «In Silico Approaches to Prediction of Aqueous and DMSO Solubility of Drug-Like Compounds: Trends, Problems and Solutions,» *Current Medicinal Chemistry*, vol. 13, pp. 223-241, 2006.
- [128] L. Bondesson, «Microscopic Interpretations of Drug Solubility,» *Theoretical Chemistry Royal Institute of Technology*, 2007.
- [129] W. L. Jorgensen et E. M. Duffy, «Prediction of drug solubility from Monte Carlo simulations,» *Medicinal Chemistry Letters*, vol. 10, p. 1155–1158, 2010.

- [130] C. A. Lipinski, F. Lombardo, B. W. Dominy et P. J. Feeney, «Experimental and computational approaches to estimate solubility and permeability in drug discovery and development settings,» *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 23, pp. 3-25, 1997.
- [131] T. Pieńko, M. Grudzień, P. P. Taciak et A. P. Mazurek, «Cytisine basicity, solvation, log P, and log D theoretical determination as tool for bioavailability prediction,» *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, vol. 63, pp. 15-21, 2016.
- [132] V. R. Murthy, D. V. Raghuram et P. N. Murthy, «Drug, dosage, activity, studies of antimalarials by physical methods-II,» *Bioinformation*, vol. 2, pp. 12-16, 2007.
- [133] M. Masia, «Ab initio based polarizable force field parametrization,» *Journal of chemical physics*, vol. 128, pp. 1841071-1841074, 2008.
- [134] A. Dalgarno, «Atomic polarizabilities and shielding factors,» *Advances in Physics*, vol. 11, pp. 281-315, 1962.
- [135] V. Bernard, N. Kaiser et U. G. Meissner, «Chiral expansion of the nucleon's electromagnetic polarizabilities,» *Physical review letters*, vol. 67, pp. 1515-1518, 1991.
- [136] D. M. Bishop, «Molecular vibration and nonlinear optics,» *Advances in chemical physics*, vol. 108, pp. 1013-1018, 1998.
- [137] A. K. Jeewandara et K. M. N. de Silva, «Are donor–acceptor self organised aromatic systems NLO (non-linear optical) active?,» *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, vol. 686, pp. 131-136, 2004.
- [138] D. A. Kleinman, «Nonlinear dielectric polarization in optical media,» *Physical Review*, vol. 126, pp. 1977-1979, 1962.
- [139] D. R. Kanis, M. A. Ratner et T. J. Marks, «Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities. Quantum chemical aspects,» *Chemical Reviews*, vol. 94, pp. 195-242, 1994.
- [140] R. Misra, «Tuning of Second-Order Nonlinear Optical Response Properties of Aryl-Substituted Boron-Dipyrromethene Dyes: Unidirectional Charge Transfer Coupled with Structural Tailoring,» *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, pp. 5731-5739, 2017.
- [141] E. Schrödinger, «Quantisierung als Eigenwertproblem,» *Annalen, der Physik*, vol. 79, pp. 361-376, 1926.
- [142] L. De Broglie, «Recherches sur la théorie des quanta,» *Annales de Physique*, vol. 3, p. 22, 1925.
- [143] E. Schrödinger, «Der stetige Übergang von der Mikro-zur Makromechanik,» *die Naturwissenschaften*, vol. 14, p. 664, 1926.

- [144] M. Born et R. Oppenheimer, «Zur Quantentheorie der molekeln,» *Annalen der physik*, vol. 84, pp. 457- 484, 1927.
- [145] D. R. Hartree, «The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods,» *Mathematical Proceedings of the cambridge phylosophical society*, vol. 24, pp. 89-110, 1928.
- [146] J. C. Slater, «A simplification of the Hartree-Fock method,» *Physical Review*, vol. 81, pp. 385-390, 1950.
- [147] S. Høst, J. Olsen, B. Jansík, L. Thøgersen, P. Jørgensen et T. Helgaker, «The augmented Roothaan–Hall method for optimizing Hartree–Fock and Kohn–Sham density matrice,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 129, pp. 1-12, 2008.
- [148] J. C. Slater et J. C. Phillips, «Quantum Theory of Molecules and Solids Vol. 4: The Self-Consistent Field for Molecules and Solids,» *Physics Today*, vol. 27, p. 49, 1974.
- [149] I. Ruiz, E. Matito, F. J. Holguín-Gallego, E. Francisco, Á. Martín Pendás et T. Rocha-Rinza, «Fermi andCoulomb correlation effects uponthe interacting quantum atoms energy partition,» *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 135, pp. 1-11, 2016.
- [150] C. Hansch et T. Fujita, «p- σ - π Analysis. A Method for the Correlation of Biological Activity and Chemical Structure,» *Journal of American Chemical Society*, vol. 86, p. 1616–1626, 1964.
- [151] S. M. Free et J. W. Wilson, «A Mathematical Contribution to Structure-Activity Studies,» *Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 7(4), p. 395–399, 1964.
- [152] C. Hansch et E. Lien, «Structure-activity relations in antifungal agents. A survey,» *Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 14(8), p. 653–670, 1971.
- [153] P. Hohenberg et W. Kohn, «Inhomogeneous Electron Gas,» *Physical Review*, vol. 136, pp. 864-871, 1964.
- [154] H. Chermette, «Density functional theory A powerful tool for theoretical studies in coordination chemistry,» *Coordination Chemistry Reviews 178–180 (1998)*, vol. 178–180, p. 699–721, 1998.
- [155] W. Kohn et L. J. Sham, «Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,» *Physical review*, vol. 140, pp. 1133-1138, 1965.
- [156] T. Ziegler, «The 1994 Alcan Award Lecture Density functional theory as a practical tool in studies of organometallic energetics and kinetics. Beating the heavy metal blues with DFT,» *Canadian journal of chemistry*, vol. 73, pp. 743-761, 1995.
- [157] S. H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, «Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis,» *Canadian Journal of Physics*, vol. 58, pp. 1200-1211, 1980.

- [158] J. P. Perdew et A. Zunger, «Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems,» *Physical Review B*, vol. 23, pp. 5048-5079, 1981.
- [159] Perdew et Y. Wang, «Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy,» *Physical Review B*, vol. 45, pp. 244-249, 1992.
- [160] V. Sahni, «Physical interpretation of electron correlation in the local-density,» *New York. NATO ASI Series*, vol. 337, pp. 217-233, 1995.
- [161] J. P. Perdew et Y. Wang, «Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation,» *Physical Review B*, vol. 33, pp. 8800-8802, 1986.
- [162] A. D. Becke, «Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior,» *Physical review A*, vol. 38, pp. 3098-3100, 1988.
- [163] J. P. Perdew, K. Burke et Y. Wang, «Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system,» *Physical Review B*, vol. 54, pp. 16533-16539, 1996.
- [164] C. Lee, W. Yang et R. G. Parr, «Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density,» *Physical review B*, vol. 37, pp. 785-789, 1988.
- [165] J. P. Perdew, «Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas,» *Physical Review B*, vol. 33, pp. 8822-8824, 1986.
- [166] A. D. Becke, «A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, pp. 1372-1377, 1993.
- [167] J. P. Perdew, M. Ernzerhof et K. Burke, «Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 105, pp. 9982-9985, 1996.
- [168] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski et M. J. Frisch, «Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields,» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, pp. 11623-11627, 1994.
- [169] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng et e. al, «Gaussian 09, Revision A.02,» Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [170] T. Yanai, D. P. Tew et N. C. Handy, «A new hybrid exchange–correlation functional using theCoulomb-attenuating method (CAM-B3LYP),» *Chemical Physics Letters*, vol. 393, p. 51–57, 2004.

- [171] J.-D. Chai et M. Head-Gordon, «Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 128, p. 084106, 2008.
- [172] J.-D. Chai et M. Head-Gordon, «Long-Range Corrected Hybrid Density Functionals with Damped Atom-Atom Dispersion Corrections,» *Lawrence Berkeley National Laboratory*, pp. 1-8, 2008.
- [173] E. R. Davidson et D. Feller, «Basis Set Selection for Molecular Calculations,» *Chemical Reviews*, vol. 86, pp. 681-696, 1986.
- [174] J. S. Binkley, J. A. Pople et W. J. Hehre, «Self-consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements,» *Journal of American Chemical Society*, vol. 102, p. 939-947, 1980.
- [175] J. X. Mao, «Atomic Charges in Molecules: A Classical Concept in Modern Computational Chemistry,» *Journal of Postdoctoral Research*, vol. 2, pp. 15-18, 2014.
- [176] R. S. Mulliken, «Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 23, p. 1833-1840, 1955.
- [177] R. S. Mulliken, «Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. III. Effects of Hybridization on Overlap and Gross AO Populations,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 23, p. 2338-2342, 1955.
- [178] L. C. Cusachs et P. Politzer, «On the problem of defining the charge on an atom in a molecule,» *Chemical Physics Letters*, pp. 529-531, 1968.
- [179] C. Kern et M. Karplus, «Analysis of Charge Distributions: Hydrogen Fluoride,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 40, pp. 1374-1389, 1964.
- [180] C. M. Breneman et K. B. Wiberg, «Determining Atom-Centered Monopoles from Molecular Electrostatic Potentials. The Need for High Sampling Density in Formamide Conformational Analysis,» *Journal of Computational Chemistry*, vol. 11, pp. 361-373, 1990.
- [181] A. E. Reed, R. B. Weinstock et F. Weinhold, «Natural population analysis,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 83, pp. 735-746, 1985.
- [182] A. E. Reed, L. A. Curtiss et F. Weinhold, «Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint,» *Chemical Review*, vol. 88, pp. 899-926, 1988.
- [183] X. Li, S. M. Smith, A. N. Markevitch, D. A. Romanov, R. J. Levis et H. B. Schlegel, «A time-dependent Hartree-Fock approach for studying the electronic optical response of molecules in intense fields,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 7, p. 233-239, 2005.

- [184] M. Feig et C. L. Brooks III, «Recent advances in the development and application of implicit solvent models in biomolecule simulations,» *Current opinion in structural biology*, vol. 14, p. 217–224, 2004.
- [185] J. G. Kirkwood, «On the Theory of Strong Electrolyte Solutions,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 2, pp. 767-78, 1934.
- [186] J. G. Kirkwood, «Theory of Solutions of Molecules Containing Widely Separated Charges with Special Application to Zwitterions,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 2, pp. 351-361, 1934.
- [187] L. Onsager, «Electric Moments of Molecules in Liquids,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 58, pp. 1486-1493, 1936.
- [188] J. Tomasi et M. Persico, «Molecular Interactions in Solution: An Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent,» *Chemical Review*, vol. 94, pp. 2027-2094, 1994.
- [189] M. Cossi, V. Barone, R. Cammi et J. Tomasi, «Ab initio study of solvated molecules: a new implementation of the polarizable continuum model,» *Chemical Physics Letters*, vol. 255, pp. 327-335, 1996.
- [190] V. Barone et M. Cossi, «Quantum Calculation of Molecular Energies and Energy Gradients in Solution by aConductor Solvent Model,» *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 102, pp. 1995-2001, 1998.
- [191] J. B. Foresman et A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structures Methods*, Pittsburgh, PA: Gaussian, Inc., 1996.
- [192] D. C. Young, *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems.*, New York,: John Wiley & Sons, Inc, 2001.
- [193] H. J. Geise, W. J. Adams et L. S. Bartell, «Electron diffraction study of gaseous tetrahydrofuran,» *Tetrahedron*, vol. 25, p. 3045–3052, 1969.
- [194] P. B. Liescheski et D. W. H. Rankin, «Molecular structure of furan, determined by combined analyses of data obtained by electron diffraction, rotational spectroscopy and liquid crystal NMRspectroscopy,» *Journal ofMolecular Structure*, vol. 196, pp. 1-19, 1989.
- [195] R. Siegfried et M. Dieter, «Ethylene Oxide,» *Journal of Molecular Structure*, vol. 13, p. 547–572, 2012.
- [196] K. B. Wiberg et Y. Wang, «A comparison of some properties of C= O and C= S bonds,» *Arkivoc*, vol. 45, pp. 45-56, 2011.
- [197] H. J. Reich, «Vicinal Proton–Proton Coupling $3J_{HH}$,» *University of Wisconsin Chemistry*, vol. 14, 2010.

- [198] M. Karplus, «Vicinal proton coupling in nuclear magnetic resonance,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 85, pp. 2870-2871, 1963.
- [199] D. Zeynep, A. K. Çiğdem et B. Orhan, «Theoretical analysis (NBO, NPA, Mulliken Population Method) and molecular orbital studies (hardness, chemical potential, electrophilicity and Fukui function analysis) of (E)-2-((4-hydroxy-2-methylphenylimino)methyl)-3-methoxyphenol,» *Journal of Molecular Structure*, vol. 1091, pp. 183-195, 2015.
- [200] K. Fukui, «Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions,» *American Association for the Advancement of Science*, vol. 218, pp. 747-754, 1982.
- [201] N. M. O'Boyle, A. L. Tenderholt et K. M. Langner, «Software news and updates cclib: a library for package-independent computational chemistry algorithms,» *Journal of Computational Chemistry*, vol. 29, p. 839–845, 2008.
- [202] F. Boukli-Hacene, Etude de l'interaction de quelques sels de métaux avec les sucres en solution aqueuse par modélisation moléculaire, Tlemcen: Université Abou- Bekr Belkaid-Tlemcen, 2016.
- [203] H. Reis, M. Papadopoulos, P. Calaminici, K. Jug et A. Köster, «Calculation of macroscopic linear and nonlinear optical susceptibilities for the naphthalene, anthracene and metanitroaniline crystals,» *Chemical Physics*, vol. 261, p. 359–371, 2000.
- [204] M. Govindarajan et M. Karabacak, «FT-IR Raman and UV spectra investigation; computed frequency estimation analysis and electronic structure calculations on 4-hydroxypteridine,» *Journal of Molecular Structure*, vol. 1038, pp. 114-125, 2013.
- [205] Ö. Tamer, «A unique manganese (II) complex of 4-methoxy-pyridine-2-carboxylate: Synthesis, crystal structure, FT-IR and UV–Vis spectra and DFT calculations,» *Journal of Molecular Structure*, vol. 1144, p. 370–378, 2017.
- [206] D. Freude, «Chapter: Radiation,» *Journal of Spectroscopy*, pp. 1-21, 2006.
- [207] A. Spott, A. Jaron-Becker et A. Becker, «Ab initio and perturbative calculations of the electric susceptibility of atomic hydrogen,» *Physical Review A: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 90, pp. 1-6, 2014.
- [208] R. Carrasco, J. Padron et J. Galvez, «Definition of a novel atomic index for QSAR: the refractopological state,» *Journal of Pharmaceutical Science*, vol. 7, pp. 19-26, 2004.
- [209] J. A. Padron, R. Carasco et R. F. Pellon, «Molecular descriptor based on a molar refractivity partition using Randic-type graph-theoretical invariant,» *Journal of Pharmaceutical Science*, vol. 5, n° 13, pp. 258-265, 2002.
- [210] I. Cakmak, «GIAO calculations of chemical shifts in enantiometrically pure 1-trifluoromethyl tetrahydroisoquinoline alkaloids,» *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, vol. 716, p. 143–148, 2005.

- [211] N. Babu et D. Jayaprakash, «Global and reactivity descriptors studies of cyanuric acid tautomers in different solvents by using of density functional theory (DFT),» *International Journal of Science and Research*, p. 2319, 2013.
- [212] G. Serdaroglu, «A computational study on relationship between quantum chemical parameters and reactivity of the zwitterionic GABA and its agonists: solvent effect,» *Indian Journal of Chemistry*, vol. 56A, pp. 1143-1153, 2017.
- [213] R. A. Yossa Kamsi, G. W. Ejuh, F. Tchoffo et J.-M. B. Ndjaka, «Electronic structure, spectroscopic (IR, Raman, UV–Vis, NMR), optoelectronic, and NLO properties investigations of Rubescin E (C₃₁H₃₆O₇) molecule in gas phase and chloroform solution using Ab Initio and DFT methods,» *Advances in Condensed Matter Physics*, pp. 1-22, 2019.
- [214] W. Jorgensen et E. Duffy, «Prediction of drug solubility from structure,» *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 54, p. 355–366, 2002.
- [215] B. Champagne et M. Spassova, «Theoretical investigation on the polarizability and second hyperpolarizability of polysilole,» *Chemical Physics Letter*, vol. 471, pp. 11-115, 2009.
- [216] J. Kobus, D. Moncrieff et S. Wilson, «Comparison of the polarizabilities and hyperpolarizabilities obtained from finite basis set and finite difference Hartree-Fock calculations for diatomic molecules: II. Refinement of basis sets and grids for hyperpolarizability calculations,» *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 37, pp. 571-585, 2004.
- [217] F. D. Vila, D. A. Strubbe, Y. Takimoto, X. Andrade, A. Rubio, S. G. Louie et J. J. Rehr, «Basis set effects on the hyperpolarizability of CHCl₃: Gaussian-type orbitals, numerical basis sets and real-space grids,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 133, pp. 1-23, 2010.
- [218] M. B. S. Costa, A. E. d. A. Machado et A. C. Pavão, «Theoretical assessment of the nonlinear optical properties of substituted oligoacenes,» *Journal of Materials Science*, vol. 48, pp. 192-200, 2013.
- [219] G. Mallocci, G. Capellini, G. Mulas et A. Mattoni, «Electronic and optical properties of families of polycyclic aromatic hydrocarbons: A systematic (time-dependent) density functional theory study,» *Chemical Physics*, pp. 1-26, 2011.
- [220] A. G. G. M. Tielens, «Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbon molecules,» *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, vol. 46, pp. 289-337, 2008.
- [221] Y. Kubozono, H. Mitamura, X. Lee, X. He, K. Y. Yi Yamanar, T. Kosugi et H. Aoki, «Metalintercalated aromatic hydrocarbons: a new class of carbon-based superconductors,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, p. 6476–16493, 2011.
- [222] H. Okamoto, R. Eguchi, S. Hamao, H. Goto, K. Gotoh, Y. Sakai, M. Izumi, Y. Takaguchi, S. Gohda et Y. Kubozono, «An extended phenacene-type molecule,

- [8]phenacene: synthesis and transistor application,» *Scientific Reports*, vol. 4, pp. 1-8, 2014.
- [223] A. Tovstopyat, E. Zojer et G. Leising, «Electronic properties of 1,2;8,9-dibenzopentacene in solutions, solid matrices, and thin films,» *Journal of Applied Spectroscopy*, vol. 83, pp. 20-26, 2016.
- [224] Y. Shimo, T. Mikami, S. Hamao, H. Goto, H. Okamoto, R. Eguchi, S. Gohda, Y. Hayashil et Y. Kubozono, «Synthesis and transistor application of the extremely extended phenacene molecule, [9]phenacene,» *Scientific Reports*, vol. 6, pp. 1-13, 2016.
- [225] A. A. Khakpoor et B. A. Keshe, «Electronic and optical properties of nanostructures and its relationship with Harari Index,» *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, vol. 3, pp. 1-5, 2015.
- [226] M. J. S. Dewar et W. Thiel, «Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 99, pp. 4899-4907, 1977.
- [227] A. Besheshti, S. Riahti et M. R. Ganjali, «Quantitative structure–property relationship study on first reduction and oxidation potentials of donor-substituted phenylquinolinylethyne and phenylisoquinolinylethyne: Quantum chemical investigation,» *Electrochimica Acta*, vol. 54, pp. 5368-5375, 2009.
- [228] Y.-J. Lu et S.-L. Lee, «Semi-empirical calculations of the nonlinear optical properties of polycyclic aromatic compounds,» *Chemical Physics*, vol. 179, pp. 431-444, 1993.
- [229] E. C. M. Chen et E. S. D. Chen, Electron capture detector and the study of reactions with thermal electrons. In: *Analytical chemistry*, Canada: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2004.
- [230] S. Riahi, F. Faridbod et M. R. Ganjali, «Caffeine sensitive electrode and its analytical applications,» *Sensor Letters*, vol. 7, pp. 42-49, 2009.
- [231] M. W. Wong, K. B. Wiberg et M. J. Frisch, «Solvent effects. 3. Tautomeric equilibria of formamide and 2-Pyridone in the gas phase and solution. An ab Initio SCRF study,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 114, pp. 1645-1652, 1992.
- [232] R. O. Jones et O. Gunnarsson, «The density functional formalism, its applications and prospects,» *Reviews of Modern Physics*, vol. 61, p. 689, 1989.

ANNEXE 1

Tableau 1: Paramètres FF de la molécule de Rubescin D obtenus en utilisant la base 6-311++G(d,p) en phase gazeuse.

RHF					B3PW91					B3LYP				
Atomes	f0	f-	f+	Δf	Atomes	f0	f-	f+	Δf	Atomes	f0	f-	f+	Δf
1C	0,00352	-0,06396	0,071	0,13496	1C	0,008545	-0,08347	0,10056	0,18403	1C	0,00836	-0,0789	0,09562	0,17452
2C	-0,019455	0,30026	-0,33917	-0,63943	2C	0,11731	0,5166	-0,28198	-0,79858	2C	0,11519	0,51365	-0,28327	-0,79692
3C	-0,003045	0,13798	-0,14407	-0,28205	3C	0,00389	0,14067	-0,13289	-0,27356	3C	0,003595	0,14146	-0,13427	-0,27573
4C	0,00122	-0,05059	0,05303	0,10362	4C	0,00243	-0,05807	0,06293	0,121	4C	0,00214	-0,05499	0,05927	0,11426
5C	-0,002295	-0,00167	-0,00292	-0,00125	5C	0,042395	-0,00149	0,08628	0,08777	5C	0,044085	-0,00126	0,08943	0,09069
6C	0,00922	-0,02936	0,0478	0,07716	6C	0,001495	-0,03453	0,03752	0,07205	6C	0,00182	-0,03303	0,03667	0,0697
7O	-0,018205	-0,35281	0,3164	0,66921	7O	0,167475	-0,06646	0,40141	0,46787	7O	0,16321	-0,07321	0,39963	0,47284
8C	0,00644	-0,05067	0,06355	0,11422	8C	0,00072	-0,0687	0,07014	0,13884	8C	-0,001605	-0,07131	0,0681	0,13941
9C	0,000045	0,09605	-0,09596	-0,19201	9C	0,00203	0,06026	-0,0562	-0,11646	9C	0,002845	0,06742	-0,06173	-0,12915
11O	0,00612	-0,32878	0,34102	0,6698	11O	0,014265	-0,29435	0,32288	0,61723	11O	0,013805	-0,29963	0,32724	0,62687
12C	-0,00173	0,09827	-0,10173	-0,2	12C	0,000985	0,06386	-0,06189	-0,12575	12C	0,001765	0,06975	-0,06622	-0,13597
14C	0,11475	-0,06596	0,29546	0,36142	14C	0,019555	-0,06611	0,10522	0,17133	14C	0,02043	-0,06417	0,10503	0,1692
15O	-0,00787	-0,26431	0,24857	0,51288	15O	0,000885	-0,21954	0,22131	0,44085	15O	0,00151	-0,22483	0,22785	0,45268
16C	-0,00669	-0,25921	0,24583	0,50504	16C	0,004575	-0,27984	0,28899	0,56883	16C	0,005555	-0,26994	0,28105	0,55099
20C	-0,00372	-0,12378	0,11634	0,24012	20C	0,00024	-0,13345	0,13393	0,26738	20C	-0,00013	-0,12961	0,12935	0,25896
22C	-0,00482	-0,25696	0,24732	0,50428	22C	0,00498	-0,28436	0,29432	0,57868	22C	0,00481	-0,27616	0,28578	0,56194
26C	-0,002485	-0,17565	0,17068	0,34633	26C	0,001935	-0,21044	0,21431	0,42475	26C	0,002025	-0,2034	0,20745	0,41085
29C	-0,004005	0,0355	-0,04351	-0,07901	29C	0,001575	-0,00072	0,00387	0,00459	29C	0,005275	0,01244	-0,00189	-0,01433
32C	-0,078725	-0,19411	0,03666	0,23077	32C	0,170785	0,28136	0,06021	-0,22115	32C	0,16511	0,27173	0,05849	-0,21324
34C	0,04504	-0,05477	0,14485	0,19962	34C	0,03048	-0,09357	0,15453	0,2481	34C	0,030875	-0,08881	0,15056	0,23937
36C	-0,00061	-0,24518	0,24396	0,48914	36C	-0,00087	-0,28902	0,28728	0,5763	36C	-0,000775	-0,2806	0,27905	0,55965
40C	0,001315	0,08737	-0,08474	-0,17211	40C	0,006735	0,0591	-0,04563	-0,10473	40C	0,006415	0,06277	-0,04994	-0,11271
42C	-0,00211	-0,24634	0,24212	0,48846	42C	0,00297	-0,29348	0,29942	0,5929	42C	0,00294	-0,28457	0,29045	0,57502
46C	0,004855	-0,07225	0,08196	0,15421	46C	0,06529	-0,08021	0,21079	0,291	46C	0,065995	-0,07809	0,21008	0,28817
48C	-0,001445	-0,1712	0,16831	0,33951	48C	-0,00347	-0,20391	0,19697	0,40088	48C	-0,003585	-0,19749	0,19032	0,38781
51C	-0,02121	-0,08865	0,04623	0,13488	51C	-0,00199	-0,10959	0,10561	0,2152	51C	-0,001835	-0,10479	0,10112	0,20591
53C	-0,04839	-0,15494	0,05816	0,2131	53C	0,00703	-0,15484	0,1689	0,32374	53C	0,007825	-0,15147	0,16712	0,31859
55C	0,177185	0,10501	0,24936	0,14435	55C	0,073645	0,06515	0,08214	0,01699	55C	0,07376	0,06906	0,07846	0,0094
57C	0,21688	0,09232	0,34144	0,24912	57C	0,08134	0,0612	0,10148	0,04028	57C	0,08175	0,06436	0,09914	0,03478
59O	0,005895	-0,3118	0,32359	0,63539	59O	0,00721	-0,28019	0,29461	0,5748	59O	0,00707	-0,28448	0,29862	0,5831
60O	-0,00222	-0,38511	0,38067	0,76578	60O	0,00646	-0,36584	0,37876	0,7446	60O	0,005705	-0,369	0,38041	0,74941

Tableau 2: Paramètres FF de la molécule de Rubescin D obtenus en utilisant la base 6-311++G(d,p) dans le chloroforme.

RHF					B3PW91					B3LYP				
Atomes	f0	f-	f+	Δf	Atomes	f0	f-	f+	Δf	Atomes	f0	f-	f+	Δf
1C	-0,011745	-0,09536	0,07187	0,16723	1C	-0,00304	-0,08543	0,07935	0,16478	1C	-0,00304	-0,08112	0,07504	0,15616
2C	0,177435	0,70327	-0,3484	-1,05167	2C	0,12847	0,54415	-0,28721	-0,83136	2C	0,128775	0,54651	-0,28896	-0,83547
3C	0,00315	0,15493	-0,14863	-0,30356	3C	0,00252	0,14532	-0,14028	-0,2856	3C	0,0026	0,14535	-0,14015	-0,2855
4C	0,00132	-0,05128	0,05392	0,1052	4C	0,001125	-0,05914	0,06139	0,12053	4C	0,000855	-0,05606	0,05777	0,11383
5C	-0,0015	0,0042	-0,0072	-0,0114	5C	0,04779	0,00313	0,09245	0,08932	5C	0,049785	0,00327	0,0963	0,09303
6C	0,00787	-0,02944	0,04518	0,07462	6C	0,009605	-0,03455	0,05376	0,08831	6C	0,009555	-0,0335	0,05261	0,08611
7O	0,11225	-0,11112	0,33562	0,44674	7O	0,112295	-0,0796	0,30419	0,38379	7O	0,11067	-0,08326	0,3046	0,38786
8C	-0,01575	-0,09523	0,06373	0,15896	8C	-0,00497	-0,07941	0,06947	0,14888	8C	-0,003715	-0,0749	0,06747	0,14237
9C	-0,000695	0,09321	-0,0946	-0,18781	9C	-0,000065	0,05735	-0,05748	-0,11483	9C	0,00052	0,06381	-0,06277	-0,12658
11O	0,00497	-0,33388	0,34382	0,6777	11O	0,01273	-0,30064	0,3261	0,62674	11O	0,012465	-0,30501	0,32994	0,63495
12C	-0,00094	0,09971	-0,10159	-0,2013	12C	0,003505	0,0642	-0,05719	-0,12139	12C	0,003865	0,06948	-0,06175	-0,13123
14C	0,10432	-0,06055	0,26919	0,32974	14C	0,0345	-0,06142	0,13042	0,19184	14C	0,035335	-0,05936	0,13003	0,18939
15O	-0,009525	-0,27257	0,25352	0,52609	15O	-0,001235	-0,22776	0,22529	0,45305	15O	-0,000495	-0,23376	0,23277	0,46653
16C	0,00448	-0,23859	0,24755	0,48614	16C	0,004715	-0,28145	0,29088	0,57233	16C	0,00473	-0,27332	0,28278	0,5561
20C	0,000865	-0,1145	0,11623	0,23073	20C	-0,00068	-0,1338	0,13244	0,26624	20C	-0,00088	-0,1298	0,12804	0,25784
22C	0,004625	-0,23904	0,24829	0,48733	22C	0,00418	-0,28457	0,29293	0,5775	22C	0,00415	-0,27605	0,28435	0,5604
26C	-0,00196	-0,17492	0,171	0,34592	26C	-0,00091	-0,20987	0,20805	0,41792	26C	-0,00083	-0,20284	0,20118	0,40402
29C	0,00249	0,04741	-0,04243	-0,08984	29C	0,00187	-0,00161	0,00535	0,00696	29C	0,001975	0,00454	-0,00059	-0,00513
32C	0,213025	0,40412	0,02193	-0,38219	32C	0,173745	0,30895	0,03854	-0,27041	32C	0,170515	0,30464	0,03639	-0,26825
34C	-0,057195	-0,27217	0,15778	0,42995	34C	0,01922	-0,11272	0,15116	0,26388	34C	0,01966	-0,10842	0,14774	0,25616
36C	-0,000255	-0,24572	0,24521	0,49093	36C	-0,00085	-0,28986	0,28816	0,57802	36C	-0,000745	-0,28125	0,27976	0,56101
40C	0,00114	0,08311	-0,08083	-0,16394	40C	0,003245	0,05659	-0,0501	-0,10669	40C	0,003105	0,06061	-0,0544	-0,11501
42C	-0,002295	-0,24688	0,24229	0,48917	42C	0,007745	-0,29417	0,30966	0,60383	42C	0,007665	-0,28523	0,30056	0,58579
46C	0,004285	-0,07906	0,08763	0,16669	46C	0,07718	-0,08636	0,24072	0,32708	46C	0,077475	-0,08389	0,23884	0,32273
48C	-0,000555	-0,17072	0,16961	0,34033	48C	-0,00641	-0,20417	0,19135	0,39552	48C	-0,006415	-0,19765	0,18482	0,38247
51C	-0,018485	-0,09076	0,05379	0,14455	51C	-0,003225	-0,11191	0,10546	0,21737	51C	-0,00323	-0,10737	0,10091	0,20828
53C	-0,03288	-0,15266	0,0869	0,23956	53C	0,007945	-0,15411	0,17	0,32411	53C	0,008995	-0,15059	0,16858	0,31917
55C	0,18217	0,09736	0,26698	0,16962	55C	0,088465	0,0583	0,11863	0,06033	55C	0,08807	0,06195	0,11419	0,05224
57C	0,216945	0,08628	0,34761	0,26133	57C	0,11352	0,05661	0,17043	0,11382	57C	0,113175	0,05972	0,16663	0,10691
59O	0,00465	-0,31863	0,32793	0,64656	59O	0,00802	-0,28536	0,3014	0,58676	59O	0,00752	-0,29031	0,30535	0,59566
60O	-0,000655	-0,38979	0,38848	0,77827	60O	0,002845	-0,37114	0,37683	0,74797	60O	0,002345	-0,37427	0,37896	0,75323

Tableau 3: Paramètres FF de la molécule de Rubescin D obtenus en utilisant la base 6-311++G(d,p) dans le n-octanol.

RHF					B3PW91					B3LYP				
Atomes	f0	f-	f+	Δf	Atomes	f0	f-	f+	Δf	Atomes	f0	f-	f+	Δf
1C	-0,012285	-0,09662	0,07205	0,16867	1C	-0,004185	-0,08583	0,07746	0,16329	1C	-0,004	-0,08155	0,07361	0,15516
2C	0,183705	0,71795	-0,35054	-1,06849	2C	0,131355	0,55102	-0,28831	-0,83933	2C	0,13189	0,5539	-0,29012	-0,84402
3C	0,00324	0,15627	-0,14979	-0,30606	3C	0,002295	0,14629	-0,1417	-0,28799	3C	0,00245	0,14638	-0,14148	-0,28786
4C	0,001315	-0,05145	0,05408	0,10553	4C	0,00099	-0,05935	0,06133	0,12068	4C	0,000775	-0,05622	0,05777	0,11399
5C	-0,00113	0,00529	-0,00755	-0,01284	5C	0,04255	0,00396	0,08114	0,07718	5C	0,04534	0,00417	0,08651	0,08234
6C	0,007675	-0,02949	0,04484	0,07433	6C	0,01054	-0,03456	0,05564	0,0902	6C	0,01034	-0,0335	0,05418	0,08768
7O	0,111805	-0,11686	0,34047	0,45733	7O	0,107635	-0,08376	0,29903	0,38279	7O	0,1072	-0,08735	0,30175	0,3891
8C	-0,015845	-0,0955	0,06381	0,15931	8C	-0,005415	-0,08017	0,06934	0,14951	8C	-0,004325	-0,07599	0,06734	0,14333
9C	-0,00063	0,09298	-0,09424	-0,18722	9C	0,000065	0,05708	-0,05695	-0,11403	9C	0,00058	0,06339	-0,06223	-0,12562
11O	0,00446	-0,3356	0,34452	0,68012	11O	0,010325	-0,30241	0,32306	0,62547	11O	0,010185	-0,30678	0,32715	0,63393
12C	-0,000805	0,09996	-0,10157	-0,20153	12C	0,00298	0,06446	-0,0585	-0,12296	12C	0,00298	0,06895	-0,06299	-0,13194
14C	0,102475	-0,05967	0,26462	0,32429	14C	0,04025	-0,06073	0,14123	0,20196	14C	0,04025	-0,05863	0,13913	0,19776
15O	-0,010345	-0,27418	0,25349	0,52767	15O	-0,0027	-0,22936	0,22396	0,45332	15O	-0,00168	-0,23546	0,2321	0,46756
16C	0,00457	-0,23876	0,2479	0,48666	16C	0,004765	-0,28175	0,29128	0,57303	16C	0,004735	-0,27366	0,28313	0,55679
20C	0,00067	-0,11489	0,11623	0,23112	20C	-0,00106	-0,13406	0,13194	0,266	20C	-0,001195	-0,13002	0,12763	0,25765
22C	0,00476	-0,23899	0,24851	0,4875	22C	0,004045	-0,28471	0,2928	0,57751	22C	0,004045	-0,27614	0,28423	0,56037
26C	-0,001905	-0,17478	0,17097	0,34575	26C	-0,00118	-0,20974	0,20738	0,41712	26C	-0,00104	-0,20271	0,20063	0,40334
29C	0,00253	0,04739	-0,04233	-0,08972	29C	0,001955	-0,00177	0,00568	0,00745	29C	0,002045	0,00442	-0,00033	-0,00475
32C	0,214325	0,41065	0,018	-0,39265	32C	0,17464	0,31459	0,03469	-0,2799	32C	0,17155	0,31047	0,03263	-0,27784
34C	-0,06236	-0,28571	0,16099	0,4467	34C	0,017	-0,11787	0,15187	0,26974	34C	0,017515	-0,11366	0,14869	0,26235
36C	-0,00023	-0,24594	0,24548	0,49142	36C	-0,000675	-0,29013	0,28878	0,57891	36C	-0,000605	-0,28147	0,28026	0,56173
40C	0,00142	0,08309	-0,08025	-0,16334	40C	0,003115	0,05644	-0,05021	-0,10665	40C	0,00304	0,06055	-0,05447	-0,11502
42C	-0,002415	-0,24711	0,24228	0,48939	42C	0,00695	-0,29438	0,30828	0,60266	42C	0,00698	-0,28543	0,29939	0,58482
46C	0,00384	-0,08091	0,08859	0,1695	46C	0,06847	-0,08807	0,22501	0,31308	46C	0,06997	-0,08555	0,22549	0,31104
48C	-0,000455	-0,17088	0,16997	0,34085	48C	-0,00561	-0,20442	0,1932	0,39762	48C	-0,00569	-0,19784	0,18646	0,3843
51C	-0,017885	-0,09119	0,05542	0,14661	51C	-0,00381	-0,1123	0,10468	0,21698	51C	-0,003735	-0,10778	0,10031	0,20809
53C	-0,02979	-0,15237	0,09279	0,24516	53C	0,009955	-0,15406	0,17397	0,32803	53C	0,01085	-0,15044	0,17214	0,32258
55C	0,18334	0,09599	0,27069	0,1747	55C	0,099825	0,05708	0,14257	0,08549	55C	0,097385	0,06072	0,13405	0,07333
57C	0,21721	0,08484	0,34958	0,26474	57C	0,1282	0,05544	0,20096	0,14552	57C	0,12535	0,05858	0,19212	0,13354
59O	0,004345	-0,3208	0,32949	0,65029	59O	0,006475	-0,28729	0,30024	0,58753	59O	0,00627	-0,29234	0,30488	0,59722
60O	-0,00026	-0,3908	0,39028	0,78108	60O	0,00209	-0,37246	0,37664	0,7491	60O	0,002	-0,37524	0,37924	0,75448

Tableau 4: Paramètres FF de la molécule de Rubescin D obtenus en utilisant la base 6-311++G(d,p) dans le DMSO.

RHF					B3PW91					B3LYP				
Atomes	f0	f-	f+	Δf	Atomes	f0	f-	f+	Δf	Atomes	f0	f-	f+	Δf
1C	-0,012775	-0,0978	0,07225	0,17005	1C	-0,004535	-0,08621	0,07714	0,16335	1C	-0,004285	-0,08192	0,07335	0,15527
2C	0,189305	0,73107	-0,35246	-1,08353	2C	0,134045	0,55725	-0,28916	-0,84641	2C	0,13476	0,56059	-0,29107	-0,85166
3C	0,003335	0,15752	-0,15085	-0,30837	3C	0,002275	0,14687	-0,14232	-0,28919	3C	0,002405	0,14727	-0,14246	-0,28973
4C	0,00132	-0,05155	0,05419	0,10574	4C	0,00124	-0,05957	0,06205	0,12162	4C	0,00099	-0,05639	0,05837	0,11476
5C	-0,000755	0,0062	-0,00771	-0,01391	5C	0,0321	0,00462	0,05958	0,05496	5C	0,03721	0,00483	0,06959	0,06476
6C	0,007475	-0,02954	0,04449	0,07403	6C	0,01149	-0,03461	0,05759	0,0922	6C	0,01113	-0,0335	0,05576	0,08926
7O	0,111405	-0,1219	0,34471	0,46661	7O	0,106475	-0,08763	0,30058	0,38821	7O	0,106395	-0,09113	0,30392	0,39505
8C	-0,01588	-0,09561	0,06385	0,15946	8C	-0,00571	-0,08065	0,06923	0,14988	8C	-0,00472	-0,07668	0,06724	0,14392
9C	-0,00057	0,09276	-0,0939	-0,18666	9C	0,000155	0,05684	-0,05653	-0,11337	9C	0,00064	0,06308	-0,0618	-0,12488
11O	0,004015	-0,33709	0,34512	0,68221	11O	0,008175	-0,30399	0,32034	0,62433	11O	0,008275	-0,30843	0,32498	0,63341
12C	-0,00068	0,10019	-0,10155	-0,20174	12C	0,002165	0,06471	-0,06038	-0,12509	12C	0,002355	0,06921	-0,0645	-0,13371
14C	0,101165	-0,05901	0,26134	0,32035	14C	0,04659	-0,06025	0,15343	0,21368	14C	0,045325	-0,05812	0,14877	0,20689
15O	-0,01057	-0,27544	0,2543	0,52974	15O	-0,00396	-0,2306	0,22268	0,45328	15O	-0,00259	-0,2368	0,23162	0,46842
16C	0,00464	-0,23889	0,24817	0,48706	16C	0,00479	-0,28202	0,2916	0,57362	16C	0,00473	-0,27395	0,28341	0,55736
20C	0,000325	-0,11588	0,11653	0,23241	20C	-0,001365	-0,13445	0,13172	0,26617	20C	-0,00144	-0,13029	0,12741	0,2577
22C	0,004865	-0,239	0,24873	0,48773	22C	0,003995	-0,28493	0,29292	0,57785	22C	0,00402	-0,2763	0,28434	0,56064
26C	-0,001865	-0,17467	0,17094	0,34561	26C	-0,001565	-0,20964	0,20651	0,41615	26C	-0,001335	-0,2026	0,19993	0,40253
29C	0,002555	0,04741	-0,0423	-0,08971	29C	0,001995	-0,00189	0,00588	0,00777	29C	0,00205	0,0043	-0,0002	-0,0045
32C	0,215325	0,41605	0,0146	-0,40145	32C	0,175515	0,31925	0,03178	-0,28747	32C	0,17247	0,31525	0,02969	-0,28556
34C	-0,066835	-0,29733	0,16366	0,46099	34C	0,01535	-0,12241	0,15311	0,27552	34C	0,015875	-0,11821	0,14996	0,26817
36C	-0,00021	-0,24612	0,2457	0,49182	36C	-0,00061	-0,29039	0,28917	0,57956	36C	-0,000555	-0,28168	0,28057	0,56225
40C	0,001715	0,08331	-0,07988	-0,16319	40C	0,00326	0,05655	-0,05003	-0,10658	40C	0,003195	0,06069	-0,0543	-0,11499
42C	-0,002545	-0,24735	0,24226	0,48961	42C	0,005315	-0,29458	0,30521	0,59979	42C	0,00573	-0,28563	0,29709	0,58272
46C	0,00335	-0,08264	0,08934	0,17198	46C	0,053965	-0,08969	0,19762	0,28731	46C	0,058625	-0,08712	0,20437	0,29149
48C	-0,00039	-0,17104	0,17026	0,3413	48C	-0,0043	-0,20467	0,19607	0,40074	48C	-0,00475	-0,19803	0,18853	0,38656
51C	-0,01744	-0,0915	0,05662	0,14812	51C	-0,004575	-0,11259	0,10344	0,21603	51C	-0,004325	-0,10808	0,09943	0,20751
53C	-0,027575	-0,15218	0,09703	0,24921	53C	0,012685	-0,15405	0,17942	0,33347	53C	0,013115	-0,15034	0,17657	0,32691
55C	0,184275	0,09495	0,2736	0,17865	55C	0,114175	0,05619	0,17216	0,11597	55C	0,10838	0,0598	0,15696	0,09716
57C	0,21728	0,08358	0,35098	0,2674	57C	0,14504	0,05441	0,23567	0,18126	57C	0,138455	0,05759	0,21932	0,16173
59O	0,004045	-0,32298	0,33107	0,65405	59O	0,005665	-0,28941	0,30074	0,59015	59O	0,0056	-0,29443	0,30563	0,60006
60O	0,000085	-0,39162	0,39179	0,78341	60O	0,00171	-0,37359	0,37701	0,7506	60O	0,001795	-0,37634	0,37993	0,75627

Tableau 5: Paramètres FF de la molécule de Rubescin D obtenus en utilisant la base 6-311++G(d,p) dans l'éthanol.

RHF					B3PW91					B3LYP				
Atomes	f0	f-	f+	Δf	Atomes	f0	f-	f+	Δf	Atomes	f0	f-	f+	Δf
1C	-0,01266	-0,09752	0,0722	0,16972	1C	-0,00446	-0,08612	0,0772	0,16332	1C	-0,00422	-0,08183	0,07339	0,15522
2C	0,187885	0,72774	-0,35197	-1,07971	2C	0,13335	0,55565	-0,28895	-0,8446	2C	0,134025	0,55888	-0,29083	-0,84971
3C	0,003315	0,15723	-0,1506	-0,30783	3C	0,002285	0,14664	-0,14207	-0,28871	3C	0,002415	0,14704	-0,14221	-0,28925
4C	0,001325	-0,0515	0,05415	0,10565	4C	0,00114	-0,05953	0,06181	0,12134	4C	0,00091	-0,05635	0,05817	0,11452
5C	-0,000855	0,00598	-0,00769	-0,01367	5C	0,035365	0,00445	0,06628	0,06183	5C	0,03968	0,00466	0,0747	0,07004
6C	0,007525	-0,02953	0,04458	0,07411	6C	0,011225	-0,03461	0,05706	0,09167	6C	0,010915	-0,03351	0,05534	0,08885
7O	0,11151	-0,12062	0,34364	0,46426	7O	0,10667	-0,08667	0,30001	0,38668	7O	0,10653	-0,09017	0,30323	0,3934
8C	-0,015875	-0,09558	0,06383	0,15941	8C	-0,005645	-0,08055	0,06926	0,14981	8C	-0,00463	-0,07653	0,06727	0,1438
9C	-0,000585	0,09281	-0,09398	-0,18679	9C	0,000135	0,0569	-0,05663	-0,11353	9C	0,000625	0,06316	-0,06191	-0,12507
11O	0,00413	-0,33671	0,34497	0,68168	11O	0,008725	-0,3036	0,32105	0,62465	11O	0,00875	-0,30801	0,32551	0,63352
12C	-0,00071	0,10013	-0,10155	-0,20168	12C	0,00241	0,06464	-0,05982	-0,12446	12C	0,00253	0,06914	-0,06408	-0,13322
14C	0,101455	-0,05916	0,26207	0,32123	14C	0,044755	-0,06036	0,14987	0,21023	14C	0,04391	-0,05823	0,14605	0,20428
15O	-0,010515	-0,27513	0,2541	0,52923	15O	-0,0036	-0,23031	0,22311	0,45342	15O	-0,002335	-0,23647	0,2318	0,46827
16C	0,004625	-0,23885	0,2481	0,48695	16C	0,004785	-0,28194	0,29151	0,57345	16C	0,00473	-0,27388	0,28334	0,55722
20C	0,00038	-0,11576	0,11652	0,23228	20C	-0,001295	-0,13437	0,13178	0,26615	20C	-0,00138	-0,13022	0,12746	0,25768
22C	0,00484	-0,23899	0,24867	0,48766	22C	0,004	-0,28488	0,29288	0,57776	22C	0,004025	-0,27625	0,2843	0,56055
26C	-0,00187	-0,17469	0,17095	0,34564	26C	-0,00145	-0,20966	0,20676	0,41642	26C	-0,00125	-0,20262	0,20012	0,40274
29C	0,00255	0,04741	-0,04231	-0,08972	29C	0,001985	-0,00187	0,00584	0,00771	29C	0,00205	0,00433	-0,00023	-0,00456
32C	0,21509	0,41473	0,01545	-0,39928	32C	0,1753	0,3181	0,0325	-0,2856	32C	0,17225	0,31408	0,03042	-0,28366
34C	-0,06571	-0,29442	0,163	0,45742	34C	0,015755	-0,12128	0,15279	0,27407	34C	0,01628	-0,11707	0,14963	0,2667
36C	-0,000215	-0,24608	0,24565	0,49173	36C	-0,000625	-0,29032	0,28907	0,57939	36C	-0,000565	-0,28162	0,28049	0,56211
40C	0,001635	0,08323	-0,07996	-0,16319	40C	0,003205	0,05651	-0,0501	-0,10661	40C	0,00314	0,06063	-0,05435	-0,11498
42C	-0,00251	-0,24728	0,24226	0,48954	42C	0,00583	-0,29454	0,3062	0,60074	42C	0,006115	-0,28557	0,2978	0,58337
46C	0,00348	-0,0822	0,08916	0,17136	46C	0,058425	-0,08927	0,20612	0,29539	46C	0,061985	-0,08671	0,21068	0,29739
48C	-0,000405	-0,171	0,17019	0,34119	48C	-0,00464	-0,2046	0,19532	0,39992	48C	-0,005015	-0,19798	0,18795	0,38593
51C	-0,01755	-0,09143	0,05633	0,14776	51C	-0,004345	-0,11252	0,10383	0,21635	51C	-0,004155	-0,108	0,09969	0,20769
53C	-0,02809	-0,15222	0,09604	0,24826	53C	0,011835	-0,15406	0,17773	0,33179	53C	0,01244	-0,15037	0,17525	0,32562
55C	0,18405	0,0952	0,2729	0,1777	55C	0,109855	0,0564	0,16331	0,10691	55C	0,10519	0,06003	0,15035	0,09032
57C	0,21726	0,0839	0,35062	0,26672	57C	0,140095	0,05467	0,22552	0,17085	57C	0,13474	0,05784	0,21164	0,1538
59O	0,004125	-0,3224	0,33065	0,65305	59O	0,005855	-0,28888	0,30059	0,58947	59O	0,00576	-0,29387	0,30539	0,59926
60O	-0,000005	-0,39141	0,3914	0,78281	60O	0,0018	-0,37331	0,37691	0,75022	60O	0,00184	-0,37606	0,37974	0,7558

Tableau 6: Paramètres FF de la molécule de Rubescin D obtenus en utilisant la base 6-311++G(d,p) dans l'eau.

RHF					B3PW91					B3LYP				
Atomes	f0		f+	Δf	Atomes	f0	f-	f+	Δf	Atomes	f0	f-	f+	Δf
1C	-0,012835	-0,09793	0,07226	0,17019	1C	-0,00456	-0,08624	0,07712	0,16336	1C	-0,004285	-0,0819	0,07333	0,15523
2C	0,18998	0,73265	-0,35269	-1,08534	2C	0,134375	0,55801	-0,28926	-0,84727	2C	0,135115	0,56141	-0,29118	-0,85259
3C	0,003345	0,15766	-0,15097	-0,30863	3C	0,00227	0,14697	-0,14243	-0,2894	3C	0,002435	0,14744	-0,14257	-0,29001
4C	0,00132	-0,05157	0,05421	0,10578	4C	0,001295	-0,05959	0,06218	0,12177	4C	0,00103	-0,05642	0,05848	0,1149
5C	-0,000705	0,00631	-0,00772	-0,01403	5C	0,03038	0,00469	0,05607	0,05138	5C	0,035935	0,00492	0,06695	0,06203
6C	0,00746	-0,02954	0,04446	0,074	6C	0,01162	-0,03462	0,05786	0,09248	6C	0,011235	-0,0335	0,05597	0,08947
7O	0,11136	-0,1225	0,34522	0,46772	7O	0,106405	-0,08807	0,30088	0,38895	7O	0,106385	-0,09149	0,30426	0,39575
8C	-0,01589	-0,09563	0,06385	0,15948	8C	-0,00575	-0,08071	0,06921	0,14992	8C	-0,00477	-0,07676	0,06722	0,14398
9C	-0,00056	0,09274	-0,09386	-0,1866	9C	0,000165	0,05682	-0,05649	-0,11331	9C	0,00017	0,0621	-0,06176	-0,12386
11O	0,00396	-0,33727	0,34519	0,68246	11O	0,00791	-0,30418	0,32	0,62418	11O	0,00815	-0,30844	0,32474	0,63318
12C	-0,00066	0,10022	-0,10154	-0,20176	12C	0,00204	0,06474	-0,06066	-0,1254	12C	0,002285	0,06928	-0,06471	-0,13399
14C	0,10104	-0,05893	0,26101	0,31994	14C	0,04753	-0,06021	0,15527	0,21548	14C	0,04604	-0,05806	0,15014	0,2082
15O	-0,010595	-0,27558	0,25439	0,52997	15O	-0,004145	-0,23074	0,22245	0,45319	15O	-0,002715	-0,23694	0,23151	0,46845
16C	0,004645	-0,23891	0,2482	0,48711	16C	0,004795	-0,28204	0,29163	0,57367	16C	0,004735	-0,27397	0,28344	0,55741
20C	0,0003	-0,11593	0,11653	0,23246	20C	-0,0014	-0,13449	0,13169	0,26618	20C	-0,00135	-0,1301	0,1274	0,2575
22C	0,004875	-0,239	0,24875	0,48775	22C	0,003995	-0,28496	0,29295	0,57791	22C	0,00402	-0,27631	0,28435	0,56066
26C	-0,00186	-0,17466	0,17094	0,3456	26C	-0,00162	-0,20962	0,20638	0,416	26C	-0,001375	-0,20258	0,19983	0,40241
29C	0,002555	0,04741	-0,0423	-0,08971	29C	0,001995	-0,00191	0,0059	0,00781	29C	0,00206	0,0043	-0,00018	-0,00448
32C	0,215425	0,41665	0,0142	-0,40245	32C	0,17561	0,31979	0,03143	-0,28836	32C	0,172565	0,31578	0,02935	-0,28643
34C	-0,06736	-0,29869	0,16397	0,46266	34C	0,01516	-0,12295	0,15327	0,27622	34C	0,015685	-0,11874	0,15011	0,26885
36C	-0,000205	-0,24614	0,24573	0,49187	36C	-0,0006	-0,29042	0,28922	0,57964	36C	-0,00054	-0,28168	0,2806	0,56228
40C	0,00176	0,08336	-0,07984	-0,1632	40C	0,00329	0,05658	-0,05	-0,10658	40C	0,00323	0,06073	-0,05427	-0,115
42C	-0,002565	-0,24738	0,24225	0,48963	42C	0,005035	-0,29461	0,30468	0,59929	42C	0,00553	-0,28565	0,29671	0,58236
46C	0,00328	-0,08286	0,08942	0,17228	46C	0,05162	-0,08989	0,19313	0,28302	46C	0,056895	-0,08732	0,20111	0,28843
48C	-0,000385	-0,17106	0,17029	0,34135	48C	-0,004125	-0,2047	0,19645	0,40115	48C	-0,004615	-0,19805	0,18882	0,38687
51C	-0,01739	-0,09154	0,05676	0,1483	51C	-0,004695	-0,11262	0,10323	0,21585	51C	-0,00441	-0,10811	0,09929	0,2074
53C	-0,027345	-0,15216	0,09747	0,24963	53C	0,01314	-0,15405	0,18033	0,33438	53C	0,013465	-0,15032	0,17725	0,32757
55C	0,184385	0,09484	0,27393	0,17909	55C	0,11643	0,05609	0,17677	0,12068	55C	0,110015	0,05971	0,16032	0,10061
57C	0,21729	0,08344	0,35114	0,2677	57C	0,147595	0,05429	0,2409	0,18661	57C	0,14033	0,05747	0,22319	0,16572
59O	0,00401	-0,32325	0,33127	0,65452	59O	0,005585	-0,28967	0,30084	0,59051	59O	0,00553	-0,29469	0,30575	0,60044
60O	0,00012	-0,39172	0,39196	0,78368	60O	0,001665	-0,37371	0,37704	0,75075	60O	0,001795	-0,37642	0,38001	0,75643

ANNEXE 2

Tableau 1: Paramètres FF de la molécule de Rubescin E obtenues en utilisant la 6-311++G(d,p) en phase gazeuse.

RHF					B3PW91					B3LYP				
Atomes	f0	f-	f+	Δf	Atomes	f0	f-	f+	Δf	Atomes	f0	f-	f+	Δf
1C	-0,01017	-0,09263	0,07229	0,16492	1C	0,010515	-0,08332	0,10435	0,18767	1C	0,01038	-0,07908	0,09984	0,17892
2C	0,160245	0,66102	-0,34053	-1,00155	2C	0,0928	0,46813	-0,28253	-0,75066	2C	0,089515	0,46274	-0,28371	-0,74645
3C	0,002715	0,15007	-0,14464	-0,29471	3C	0,001315	0,14006	-0,13743	-0,27749	3C	0,001025	0,13976	-0,13771	-0,27747
4C	0,001335	-0,04267	0,04534	0,08801	4C	0,005885	-0,0515	0,06327	0,11477	4C	0,005525	-0,04888	0,05993	0,10881
5C	-0,001915	0,13462	-0,13845	-0,27307	5C	-0,00234	0,12707	-0,13175	-0,25882	5C	-0,00235	0,12701	-0,13171	-0,25872
6C	0,008685	-0,0218	0,03917	0,06097	6C	0,007505	-0,02798	0,04299	0,07097	6C	0,00759	-0,02706	0,04224	0,0693
7O	0,11528	-0,08683	0,31739	0,40422	7O	0,15225	-0,11361	0,41811	0,53172	7O	0,14828	-0,12154	0,4181	0,53964
8C	-0,014905	-0,09323	0,06342	0,15665	8C	-0,000845	-0,07436	0,07267	0,14703	8C	-0,00052	-0,07126	0,07022	0,14148
9C	-0,00045	0,0941	-0,095	-0,1891	9C	0,002065	0,0568	-0,05267	-0,10947	9C	0,00157	0,06112	-0,05798	-0,1191
11O	0,006555	-0,32196	0,33507	0,65703	11O	0,01361	-0,28996	0,31718	0,60714	11O	0,012585	-0,29508	0,32025	0,61533
12C	-0,00099	0,09986	-0,10184	-0,2017	12C	0,000825	0,06378	-0,06213	-0,12591	12C	0,00108	0,07013	-0,06797	-0,1381
14C	0,113045	-0,06477	0,29086	0,35563	14C	0,030465	-0,06514	0,12607	0,19121	14C	0,03149	-0,06339	0,12637	0,18976
15O	-0,00827	-0,26342	0,24688	0,5103	15O	-0,00032	-0,21904	0,2184	0,43744	15O	0,00026	-0,22465	0,22517	0,44982
16C	0,00404	-0,23731	0,24539	0,4827	16C	0,002655	-0,28335	0,28866	0,57201	16C	0,002585	-0,27559	0,28076	0,55635
20C	0,001495	-0,113	0,11599	0,22899	20C	-0,00004	-0,13264	0,13256	0,2652	20C	0	-0,12806	0,12806	0,25612
22C	0,004145	-0,23899	0,24728	0,48627	22C	0,003255	-0,2857	0,29221	0,57791	22C	0,00325	-0,27745	0,28395	0,5614
26C	-0,00213	-0,17889	0,17463	0,35352	26C	-0,00175	-0,21372	0,21022	0,42394	26C	-0,001675	-0,20676	0,20341	0,41017
29C	0,001685	0,04371	-0,04034	-0,08405	29C	0,001265	-0,00571	0,00824	0,01395	29C	0,002595	0,00311	0,00208	-0,00103
32C	0,206945	0,38072	0,03317	-0,34755	32C	0,133715	0,21291	0,05452	-0,15839	32C	0,1275	0,20165	0,05335	-0,1483
34C	-0,04627	-0,23883	0,14629	0,38512	34C	0,02098	-0,1165	0,15846	0,27496	34C	0,020605	-0,11317	0,15438	0,26755
36C	-0,00062	-0,24576	0,24452	0,49028	36C	-0,00061	-0,29145	0,29023	0,58168	36C	-0,00027	-0,2819	0,28136	0,56326
40C	0,000075	0,08612	-0,08597	-0,17209	40C	0,00656	0,05784	-0,04472	-0,10256	40C	0,00611	0,06141	-0,04919	-0,1106
42C	-0,00156	-0,24675	0,24363	0,49038	42C	-0,00028	-0,2949	0,29434	0,58924	42C	-0,00034	-0,28558	0,2849	0,57048
46C	0,00212	0,07662	-0,07238	-0,149	46C	0,00233	0,04598	-0,04132	-0,0873	46C	0,00384	0,05432	-0,04664	-0,10096
48C	-0,00161	-0,16758	0,16436	0,33194	48C	-0,000785	-0,20155	0,19998	0,40153	48C	-0,000785	-0,19463	0,19306	0,38769
51C	-0,01962	-0,0979	0,05866	0,15656	51C	-0,00196	-0,11908	0,11516	0,23424	51C	-0,00218	-0,1143	0,10994	0,22424
53C	-0,046425	-0,15468	0,06183	0,21651	53C	0,003795	-0,15397	0,16156	0,31553	53C	0,0047	-0,1507	0,1601	0,3108
55C	0,17714	0,10569	0,24859	0,1429	55C	0,079115	0,06607	0,09216	0,02609	55C	0,07908	0,06969	0,08847	0,01878
57C	0,21638	0,0916	0,34116	0,24956	57C	0,09978	0,05932	0,14024	0,08092	57C	0,09985	0,06232	0,13738	0,07506
59O	0,006095	-0,30892	0,32111	0,63003	59O	0,007315	-0,27848	0,29311	0,57159	59O	0,007275	-0,28281	0,29736	0,58017
60O	-0,00453	-0,344	0,33494	0,67894	60O	0,002465	-0,29407	0,299	0,59307	60O	0,00216	-0,29936	0,30368	0,60304
61O	0,00426	-0,3148	0,32332	0,63812	61O	0,01076	-0,28165	0,30317	0,58482	61O	0,010815	-0,2866	0,30823	0,59483
62C	-0,000825	0,4843	-0,48595	-0,97025	62C	0,019295	0,44952	-0,41093	-0,86045	62C	0,01885	0,45265	-0,41495	-0,8676
63C	-0,009365	-0,10033	0,0816	0,18193	63C	0,02982	-0,07209	0,13173	0,20382	63C	0,03	-0,07156	0,13156	0,20312
64C	0,010175	-0,02349	0,04384	0,06733	64C	0,0746	0,04934	0,09986	0,05052	64C	0,071245	0,04463	0,09786	0,05323
65O	0,00132	-0,32483	0,32747	0,6523	65O	0,032715	-0,25126	0,31669	0,56795	65O	0,03314	-0,25302	0,3193	0,57232
67C	-0,00229	-0,27102	0,26644	0,53746	67C	-0,006555	-0,32277	0,30966	0,63243	67C	-0,006	-0,31421	0,30221	0,61642
71C	0,000925	-0,26208	0,26393	0,52601	71C	-0,002975	-0,31519	0,30924	0,62443	71C	-0,00173	-0,30221	0,29875	0,60096

Tableau 2: Paramètres FF de la molécule de Rubescin E obtenues en utilisant la 6-311++G(d,p) dans le chloroforme.

RHF					B3PW91					B3LYP				
Atomes	f0	f-	f+	Δf	Atomes	f0	f-	f+	Δf	Atomes	f0	f-	f+	Δf
1C	-0,012275	-0,09755	0,073	0,17055	1C	-0,00155	-0,08687	0,08377	0,17064	1C	-0,00194	-0,08247	0,07859	0,16106
2C	0,18115	0,71052	-0,34822	-1,05874	2C	0,13028	0,54758	-0,28702	-0,8346	2C	0,130585	0,54995	-0,28878	-0,83873
3C	0,00287	0,15467	-0,14893	-0,3036	3C	0,00179	0,14456	-0,14098	-0,28554	3C	0,001755	0,14572	-0,14221	-0,28793
4C	0,001205	-0,04303	0,04544	0,08847	4C	0,003555	-0,05235	0,05946	0,11181	4C	0,003465	-0,0488	0,05573	0,10453
5C	-0,001465	0,13752	-0,14045	-0,27797	5C	-0,00078	0,12812	-0,12968	-0,2578	5C	-0,000625	0,12865	-0,1299	-0,25855
6C	0,00732	-0,02153	0,03617	0,0577	6C	0,01124	-0,02751	0,04999	0,0775	6C	0,011415	-0,02616	0,04899	0,07515
7O	0,11319	-0,10861	0,33499	0,4436	7O	0,1233	-0,07868	0,32528	0,40396	7O	0,11978	-0,08196	0,32152	0,40348
8C	-0,01579	-0,09498	0,0634	0,15838	8C	-0,00484	-0,07986	0,07018	0,15004	8C	-0,003785	-0,07542	0,06785	0,14327
9C	-0,000505	0,09283	-0,09384	-0,18667	9C	0,001025	0,05747	-0,05542	-0,11289	9C	0,000875	0,06261	-0,06086	-0,12347
11O	0,00465	-0,32765	0,33695	0,6646	11O	0,011395	-0,29065	0,31344	0,60409	11O	0,01103	-0,2952	0,31726	0,61246
12C	-0,000635	0,09929	-0,10056	-0,19985	12C	0,00015	0,0614	-0,0611	-0,1225	12C	0,00009	0,06722	-0,06704	-0,13426
14C	0,10009	-0,06015	0,26033	0,32048	14C	0,051545	-0,06137	0,16446	0,22583	14C	0,05183	-0,05953	0,16319	0,22272
15O	-0,010425	-0,27148	0,25063	0,52211	15O	-0,00481	-0,22675	0,21713	0,44388	15O	-0,003505	-0,23273	0,22572	0,45845
16C	0,00453	-0,23811	0,24717	0,48528	16C	0,004835	-0,28083	0,2905	0,57133	16C	0,00487	-0,27274	0,28248	0,55522
20C	0,001105	-0,11316	0,11537	0,22853	20C	-0,000665	-0,13286	0,13153	0,26439	20C	-0,000605	-0,12814	0,12693	0,25507
22C	0,00468	-0,23904	0,2484	0,48744	22C	0,00396	-0,28457	0,29249	0,57706	22C	0,00399	-0,276	0,28398	0,55998
26C	-0,00175	-0,17781	0,17431	0,35212	26C	-0,001285	-0,21297	0,2104	0,42337	26C	-0,00121	-0,20595	0,20353	0,40948
29C	0,002305	0,04576	-0,04115	-0,08691	29C	0,00193	-0,00337	0,00723	0,0106	29C	0,00199	0,00301	0,00097	-0,00204
32C	0,212765	0,40518	0,02035	-0,38483	32C	0,17359	0,30975	0,03743	-0,27232	32C	0,170265	0,3054	0,03513	-0,27027
34C	-0,062055	-0,28205	0,15794	0,43999	34C	0,017735	-0,11803	0,1535	0,27153	34C	0,01809	-0,11329	0,14947	0,26276
36C	-0,000455	-0,24626	0,24535	0,49161	36C	-0,0004	-0,2921	0,2913	0,5834	36C	-0,000335	-0,28291	0,28224	0,56515
40C	0,000945	0,08411	-0,08222	-0,16633	40C	0,003905	0,0576	-0,04979	-0,10739	40C	0,00372	0,0616	-0,05416	-0,11576
42C	-0,00207	-0,24819	0,24405	0,49224	42C	-0,001045	-0,29584	0,29375	0,58959	42C	-0,001	-0,28631	0,28431	0,57062
46C	0,001795	0,0756	-0,07201	-0,14761	46C	0,00156	0,04644	-0,04332	-0,08976	46C	0,001295	0,05087	-0,04828	-0,09915
48C	-0,00102	-0,16824	0,1662	0,33444	48C	-0,00043	-0,20233	0,20147	0,4038	48C	-0,00048	-0,19594	0,19498	0,39092
51C	-0,016765	-0,09928	0,06575	0,16503	51C	-0,004235	-0,12008	0,11161	0,23169	51C	-0,004205	-0,11509	0,10668	0,22177
53C	-0,028315	-0,15237	0,09574	0,24811	53C	0,012645	-0,15375	0,17904	0,33279	53C	0,013845	-0,15013	0,17782	0,32795
55C	0,183035	0,09809	0,26798	0,16989	55C	0,125725	0,05908	0,19237	0,13329	55C	0,12339	0,06267	0,18411	0,12144
57C	0,216135	0,08701	0,34526	0,25825	57C	0,158315	0,0567	0,25993	0,20323	57C	0,15577	0,05995	0,25159	0,19164
59O	0,004965	-0,31526	0,32519	0,64045	59O	0,00607	-0,28311	0,29525	0,57836	59O	0,006265	-0,28736	0,29989	0,58725
60O	-0,002205	-0,34043	0,33602	0,67645	60O	-0,001125	-0,29625	0,294	0,59025	60O	-0,00102	-0,30055	0,29851	0,59906
61O	0,00318	-0,32297	0,32933	0,6523	61O	0,00982	-0,29033	0,30997	0,6003	61O	0,010315	-0,29543	0,31606	0,61149
62C	-0,00043	0,49245	-0,49331	-0,98576	62C	-0,00191	0,40841	-0,41223	-0,82064	62C	-0,002145	0,4133	-0,41759	-0,83089
63C	-0,003405	-0,09736	0,09055	0,18791	63C	0,01255	-0,08755	0,11265	0,2002	63C	0,015575	-0,0863	0,11745	0,20375
64C	0,003905	-0,02943	0,03724	0,06667	64C	0,017995	-0,04305	0,07904	0,12209	64C	0,02	-0,04215	0,08215	0,1243
65O	0,00125	-0,34279	0,34529	0,68808	65O	0,009645	-0,29735	0,31664	0,61399	65O	0,011385	-0,29898	0,32175	0,62073
67C	-0,00062	-0,27074	0,2695	0,54024	67C	-0,001375	-0,31672	0,31397	0,63069	67C	-0,001445	-0,30866	0,30577	0,61443
71C	0,000165	-0,26385	0,26418	0,52803	71C	-0,000965	-0,31421	0,31228	0,62649	71C	-0,00112	-0,30244	0,3002	0,60264

Tableau 3: Paramètres FF de la molécule de Rubescin E obtenues en utilisant la 6-311++G(d,p) dans le n-octanol.

RHF					B3PW91					B3LYP				
Atomes	f0	f-	f+	Δf	Atomes	f0	f-	f+	Δf	Atomes	f0	f-	f+	Δf
1C	-0,01274	-0,09872	0,07324	0,17196	1C	-0,00459	-0,08729	0,07811	0,1654	1C	-0,004325	-0,0829	0,07425	0,15715
2C	0,186385	0,72303	-0,35026	-1,07329	2C	0,132735	0,55358	-0,28811	-0,84169	2C	0,133265	0,55646	-0,28993	-0,84639
3C	0,002915	0,15585	-0,15002	-0,30587	3C	0,00171	0,14536	-0,14194	-0,2873	3C	0,001785	0,14614	-0,14257	-0,28871
4C	0,001205	-0,04306	0,04547	0,08853	4C	0,002775	-0,05238	0,05793	0,11031	4C	0,00284	-0,04895	0,05463	0,10358
5C	-0,001305	0,13816	-0,14077	-0,27893	5C	-0,00045	0,12862	-0,12952	-0,25814	5C	-0,00029	0,12915	-0,12973	-0,25888
6C	0,00711	-0,0214	0,03562	0,05702	6C	0,012795	-0,02738	0,05297	0,08035	6C	0,012915	-0,02607	0,0519	0,07797
7O	0,1126	-0,11429	0,33949	0,45378	7O	0,107235	-0,08259	0,29706	0,37965	7O	0,107035	-0,08601	0,30008	0,38609
8C	-0,015855	-0,09517	0,06346	0,15863	8C	-0,00588	-0,08037	0,06861	0,14898	8C	-0,00481	-0,0762	0,06658	0,14278
9C	-0,000465	0,09256	-0,09349	-0,18605	9C	0,000365	0,05713	-0,0564	-0,11353	9C	0,000395	0,06224	-0,06145	-0,12369
11O	0,004155	-0,32902	0,33733	0,66635	11O	0,00654	-0,29202	0,3051	0,59712	11O	0,006985	-0,29664	0,31061	0,60725
12C	-0,000515	0,09915	-0,10018	-0,19933	12C	-0,00024	0,06128	-0,06176	-0,12304	12C	-0,000185	0,06706	-0,06743	-0,13449
14C	0,09782	-0,05933	0,25497	0,3143	14C	0,06221	-0,06067	0,18509	0,24576	14C	0,061615	-0,05881	0,18204	0,24085
15O	-0,010685	-0,27313	0,25176	0,52489	15O	-0,006735	-0,22837	0,2149	0,44327	15O	-0,004955	-0,23444	0,22453	0,45897
16C	0,00461	-0,23833	0,24755	0,48588	16C	0,004885	-0,28118	0,29095	0,57213	16C	0,00486	-0,27313	0,28285	0,55598
20C	0,000915	-0,11326	0,11509	0,22835	20C	-0,0009	-0,13285	0,13105	0,2639	20C	-0,00091	-0,12833	0,12651	0,25484
22C	0,004775	-0,23906	0,24861	0,48767	22C	0,00394	-0,28472	0,2926	0,57732	22C	0,00397	-0,27615	0,28409	0,56024
26C	-0,001695	-0,17749	0,1741	0,35159	26C	-0,001275	-0,21269	0,21014	0,42283	26C	-0,00122	-0,20566	0,20322	0,40888
29C	0,002375	0,04626	-0,04151	-0,08777	29C	0,002005	-0,003	0,00701	0,01001	29C	0,002045	0,00341	0,00068	-0,00273
32C	0,214035	0,41117	0,0169	-0,39427	32C	0,174145	0,315	0,03329	-0,28171	32C	0,171035	0,31081	0,03126	-0,27955
34C	-0,065925	-0,29276	0,16091	0,45367	34C	0,014755	-0,12174	0,15125	0,27299	34C	0,01542	-0,11723	0,14807	0,2653
36C	-0,000435	-0,24639	0,24552	0,49191	36C	-0,00028	-0,29224	0,29168	0,58392	36C	-0,000225	-0,28302	0,28257	0,56559
40C	0,001225	0,08398	-0,08153	-0,16551	40C	0,00332	0,05737	-0,05073	-0,1081	40C	0,003295	0,06144	-0,05485	-0,11629
42C	-0,00229	-0,24865	0,24407	0,49272	42C	-0,0014	-0,29628	0,29348	0,58976	42C	-0,001345	-0,28676	0,28407	0,57083
46C	0,00165	0,07549	-0,07219	-0,14768	46C	0,00141	0,04626	-0,04344	-0,0897	46C	0,001225	0,0507	-0,04825	-0,09895
48C	-0,000975	-0,16848	0,16653	0,33501	48C	-0,000475	-0,20262	0,20167	0,40429	48C	-0,00052	-0,19621	0,19517	0,39138
51C	-0,016195	-0,09945	0,06706	0,16651	51C	-0,005685	-0,12025	0,10888	0,22913	51C	-0,00545	-0,11523	0,10433	0,21956
53C	-0,024975	-0,15206	0,10211	0,25417	53C	0,018775	-0,15376	0,19131	0,34507	53C	0,01984	-0,15004	0,18972	0,33976
55C	0,184345	0,09665	0,27204	0,17539	55C	0,153315	0,05786	0,24877	0,19091	55C	0,148695	0,06143	0,23596	0,17453
57C	0,2161	0,08578	0,34642	0,26064	57C	0,18899	0,05569	0,32229	0,2666	57C	0,18412	0,05901	0,30923	0,25022
59O	0,00463	-0,31747	0,32673	0,6442	59O	0,007655	-0,28506	0,30037	0,58543	59O	0,007695	-0,28956	0,30495	0,59451
60O	-0,001675	-0,33938	0,33603	0,67541	60O	-0,00171	-0,295	0,29158	0,58658	60O	-0,00157	-0,29916	0,29602	0,59518
61O	0,002865	-0,32535	0,33108	0,65643	61O	0,00841	-0,29251	0,30933	0,60184	61O	0,008865	-0,29773	0,31546	0,61319
62C	-0,00047	0,49439	-0,49533	-0,98972	62C	-0,00025	0,40942	-0,40992	-0,81934	62C	-0,00043	0,41441	-0,41527	-0,82968
63C	-0,00227	-0,0967	0,09216	0,18886	63C	-0,00112	-0,08706	0,08482	0,17188	63C	0,000915	-0,08584	0,08767	0,17351
64C	0,002655	-0,03101	0,03632	0,06733	64C	0,003525	-0,04467	0,05172	0,09639	64C	0,00514	-0,04379	0,05407	0,09786
65O	0,00147	-0,34727	0,35021	0,69748	65O	0,002165	-0,30147	0,3058	0,60727	65O	0,00307	-0,30318	0,30932	0,6125
67C	-0,00037	-0,27073	0,26999	0,54072	67C	-0,000415	-0,3168	0,31597	0,63277	67C	-0,00047	-0,3087	0,30776	0,61646
71C	0,00004	-0,26435	0,26443	0,52878	71C	-0,00009	-0,31457	0,31439	0,62896	71C	-0,00019	-0,303	0,30262	0,60562

Tableau 4: Paramètres FF de la molécule de Rubescin E obtenues en utilisant la 6-311++G(d,p) dans l'éthanol.

RHF					B3PW91					B3LYP				
Atomes	f0	f-	f+	Δf	Atomes	f0	f-	f+	Δf	Atomes	f0	f-	f+	Δf
1C	-0,01302	-0,09941	0,07337	0,17278	1C	-0,004765	-0,08757	0,07804	0,16561	1C	-0,00452	-0,08317	0,07413	0,1573
2C	0,189785	0,73117	-0,3516	-1,08277	2C	0,134345	0,55738	-0,28869	-0,84607	2C	0,135035	0,56065	-0,29058	-0,85123
3C	0,00294	0,15659	-0,15071	-0,3073	3C	0,00172	0,14592	-0,14248	-0,2884	3C	0,00182	0,1467	-0,14306	-0,28976
4C	0,00121	-0,04308	0,0455	0,08858	4C	0,00251	-0,05238	0,0574	0,10978	4C	0,002535	-0,04904	0,05411	0,10315
5C	-0,001185	0,13858	-0,14095	-0,27953	5C	-0,000555	0,1289	-0,13001	-0,25891	5C	-0,000415	0,12942	-0,13025	-0,25967
6C	0,007	-0,0213	0,0353	0,0566	6C	0,01204	-0,02729	0,05137	0,07866	6C	0,012275	-0,02606	0,05061	0,07667
7O	0,11219	-0,11807	0,34245	0,46052	7O	0,10646	-0,08532	0,29824	0,38356	7O	0,10633	-0,0887	0,30136	0,39006
8C	-0,01587	-0,09525	0,06351	0,15876	8C	-0,00606	-0,08062	0,0685	0,14912	8C	-0,005075	-0,07656	0,06641	0,14297
9C	-0,00042	0,09241	-0,09325	-0,18566	9C	0,00026	0,05688	-0,05636	-0,11324	9C	0,00034	0,06205	-0,06137	-0,12342
11O	0,003815	-0,32991	0,33754	0,66745	11O	0,00516	-0,293	0,30332	0,59632	11O	0,005305	-0,2976	0,30821	0,60581
12C	-0,00043	0,09905	-0,09991	-0,19896	12C	-0,000395	0,06104	-0,06183	-0,12287	12C	-0,000305	0,06693	-0,06754	-0,13447
14C	0,09672	-0,05885	0,25229	0,31114	14C	0,062965	-0,06028	0,18621	0,24649	14C	0,063215	-0,0584	0,18483	0,24323
15O	-0,01084	-0,27413	0,25245	0,52658	15O	-0,007215	-0,22935	0,21492	0,44427	15O	-0,005495	-0,23549	0,2245	0,45999
16C	0,004655	-0,23848	0,24779	0,48627	16C	0,004885	-0,28141	0,29118	0,57259	16C	0,004835	-0,27337	0,28304	0,55641
20C	0,00076	-0,11337	0,11489	0,22826	20C	-0,001045	-0,13287	0,13078	0,26365	20C	-0,001045	-0,12835	0,12626	0,25461
22C	0,00482	-0,2391	0,24874	0,48784	22C	0,003955	-0,28483	0,29274	0,57757	22C	0,003975	-0,27624	0,28419	0,56043
26C	-0,001665	-0,17728	0,17395	0,35123	26C	-0,00135	-0,21247	0,20977	0,42224	26C	-0,00129	-0,20543	0,20285	0,40828
29C	0,002395	0,04655	-0,04176	-0,08831	29C	0,00202	-0,00274	0,00678	0,00952	29C	0,00206	0,00366	0,00046	-0,0032
32C	0,21483	0,41498	0,01468	-0,4003	32C	0,174905	0,31833	0,03148	-0,28685	32C	0,17181	0,31414	0,02948	-0,28466
34C	-0,068365	-0,29953	0,1628	0,46233	34C	0,01409	-0,12406	0,15224	0,2763	34C	0,01465	-0,1197	0,149	0,2687
36C	-0,00041	-0,24645	0,24563	0,49208	36C	-0,00027	-0,29234	0,2918	0,58414	36C	-0,000235	-0,28311	0,28264	0,56575
40C	0,00144	0,084	-0,08112	-0,16512	40C	0,003305	0,05735	-0,05074	-0,10809	40C	0,003285	0,06144	-0,05487	-0,11631
42C	-0,002455	-0,24899	0,24408	0,49307	42C	-0,001536	-0,29661	0,29354	0,59015	42C	-0,0015	-0,28709	0,28409	0,57118
46C	0,001545	0,07546	-0,07237	-0,14783	46C	0,001335	0,04615	-0,04348	-0,08963	46C	0,00132	0,05092	-0,04828	-0,0992
48C	-0,000965	-0,16866	0,16673	0,33539	48C	-0,00054	-0,20284	0,20176	0,4046	48C	-0,00042	-0,19611	0,19527	0,39138
51C	-0,015865	-0,09953	0,0678	0,16733	51C	-0,006195	-0,12031	0,10792	0,22823	51C	-0,006015	-0,11527	0,10324	0,21851
53C	-0,023175	-0,1519	0,10555	0,25745	53C	0,021575	-0,15379	0,19694	0,35073	53C	0,02298	-0,14999	0,19595	0,34594
55C	0,185135	0,09581	0,27446	0,17865	55C	0,1583	0,05716	0,25944	0,20228	55C	0,15558	0,06072	0,25044	0,18972
57C	0,21609	0,08495	0,34723	0,26228	57C	0,19224	0,05499	0,32949	0,2745	57C	0,18965	0,05836	0,32094	0,26258
59O	0,00438	-0,31911	0,32787	0,64698	59O	0,006785	-0,2865	0,30007	0,58657	59O	0,006975	-0,29112	0,30507	0,59619
60O	-0,001325	-0,33867	0,33602	0,67469	60O	-0,00145	-0,29408	0,29118	0,58526	60O	-0,001425	-0,29816	0,29531	0,59347
61O	0,002635	-0,327	0,33227	0,65927	61O	0,00663	-0,29401	0,30727	0,60128	61O	0,006845	-0,29932	0,31301	0,61233
62C	-0,00053	0,49564	-0,4967	-0,99234	62C	-0,00036	0,40986	-0,41058	-0,82044	62C	-0,00018	0,41521	-0,41557	-0,83078
63C	-0,00158	-0,09624	0,09308	0,18932	63C	-0,000525	-0,08519	0,08414	0,16933	63C	-0,00121	-0,08554	0,08312	0,16866
64C	0,001885	-0,03209	0,03586	0,06795	64C	0,001955	-0,04591	0,04982	0,09573	64C	0,001935	-0,04489	0,04876	0,09365
65O	0,00168	-0,35018	0,35354	0,70372	65O	0,00201	-0,30422	0,30824	0,61246	65O	0,002055	-0,30587	0,30998	0,61585
67C	-0,00023	-0,27072	0,27026	0,54098	67C	-0,00021	-0,31678	0,31636	0,63314	67C	-0,000215	-0,30871	0,30828	0,61699
71C	-0,00004	-0,26472	0,26464	0,52936	71C	-0,000135	-0,3149	0,31463	0,62953	71C	-0,000075	-0,30332	0,30317	0,60649

Tableau 5: Paramètres FF de la molécule de Rubescin E obtenues en utilisant la 6-311++G(d,p) dans le DMSO.

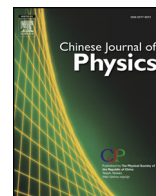
RHF					B3PW91					B3LYP				
Atomes	f0	f-	f+	Δf	Atomes	f0	f-	f+	Δf	Atomes	f0	f-	f+	Δf
1C	-0,01312	-0,09966	0,07342	0,17308	1C	-0,004795	-0,08768	0,07809	0,16577	1C	-0,004535	-0,08325	0,07418	0,15743
2C	0,190915	0,73388	-0,35205	-1,08593	2C	0,134885	0,55866	-0,28889	-0,84755	2C	0,13559	0,562	-0,29082	-0,85282
3C	0,00295	0,15684	-0,15094	-0,30778	3C	0,00173	0,14613	-0,14267	-0,2888	3C	0,00184	0,14689	-0,14321	-0,2901
4C	0,001255	-0,04299	0,0455	0,08849	4C	0,002445	-0,05237	0,05726	0,10963	4C	0,0025	-0,04894	0,05394	0,10288
5C	-0,001165	0,13867	-0,141	-0,27967	5C	-0,000565	0,12899	-0,13012	-0,25911	5C	-0,00041	0,12958	-0,1304	-0,25998
6C	0,00696	-0,02128	0,0352	0,05648	6C	0,01179	-0,02726	0,05084	0,0781	6C	0,012065	-0,0259	0,05003	0,07593
7O	0,112045	-0,11935	0,34344	0,46279	7O	0,106355	-0,08627	0,29898	0,38525	7O	0,10622	-0,08976	0,3022	0,39196
8C	-0,015885	-0,09529	0,06352	0,15881	8C	-0,006095	-0,08068	0,06849	0,14917	8C	-0,00514	-0,07668	0,0664	0,14308
9C	-0,000295	0,09257	-0,09316	-0,18573	9C	0,000255	0,05683	-0,05632	-0,11315	9C	0,000335	0,06199	-0,06132	-0,12331
11O	0,00366	-0,33029	0,33761	0,6679	11O	0,004905	-0,29332	0,30313	0,59645	11O	0,005045	-0,29793	0,30802	0,60595
12C	-0,00035	0,0991	-0,0998	-0,1989	12C	-0,000395	0,06101	-0,0618	-0,12281	12C	-0,00028	0,06693	-0,06749	-0,13442
14C	0,096425	-0,05869	0,25154	0,31023	14C	0,063005	-0,06016	0,18617	0,24633	14C	0,063295	-0,05828	0,18487	0,24315
15O	-0,01089	-0,27445	0,25267	0,52712	15O	-0,00734	-0,22967	0,21499	0,44466	15O	-0,005605	-0,23582	0,22461	0,46043
16C	0,004665	-0,23854	0,24787	0,48641	16C	0,00488	-0,2815	0,29126	0,57276	16C	0,004825	-0,27348	0,28313	0,55661
20C	0,000695	-0,11341	0,1148	0,22821	20C	-0,0011	-0,13287	0,13067	0,26354	20C	-0,00111	-0,12841	0,12619	0,2546
22C	0,004825	-0,23912	0,24877	0,48789	22C	0,003955	-0,28486	0,29277	0,57763	22C	0,00398	-0,27626	0,28422	0,56048
26C	-0,001655	-0,17721	0,1739	0,35111	26C	-0,00137	-0,2124	0,20966	0,42206	26C	-0,001325	-0,20533	0,20268	0,40801
29C	0,00239	0,04664	-0,04186	-0,0885	29C	0,002015	-0,00265	0,00668	0,00933	29C	0,00207	0,00376	0,00038	-0,00338
32C	0,21509	0,41625	0,01393	-0,40232	32C	0,17516	0,31945	0,03087	-0,28858	32C	0,172115	0,3154	0,02883	-0,28657
34C	-0,06916	-0,30175	0,16343	0,46518	34C	0,013895	-0,12483	0,15262	0,27745	34C	0,014485	-0,12042	0,14939	0,26981
36C	-0,00045	-0,24655	0,24565	0,4922	36C	-0,00027	-0,29237	0,29183	0,5842	36C	-0,00023	-0,28316	0,2827	0,56586
40C	0,001515	0,08402	-0,08099	-0,16501	40C	0,00332	0,05736	-0,05072	-0,10808	40C	0,00331	0,06148	-0,05486	-0,11634
42C	-0,00252	-0,24913	0,24409	0,49322	42C	-0,00158	-0,29671	0,29355	0,59026	42C	-0,00153	-0,28725	0,28419	0,57144
46C	0,00151	0,07545	-0,07243	-0,14788	46C	0,00131	0,04612	-0,0435	-0,08962	46C	0,001155	0,05052	-0,04821	-0,09873
48C	-0,000965	-0,16872	0,16679	0,33551	48C	-0,000555	-0,2029	0,20179	0,40469	48C	-0,0006	-0,19652	0,19532	0,39184
51C	-0,015765	-0,09956	0,06803	0,16759	51C	-0,00631	-0,12033	0,10771	0,22804	51C	-0,00615	-0,1153	0,103	0,2183
53C	-0,022645	-0,15185	0,10656	0,25841	53C	0,02239	-0,15379	0,19857	0,35236	53C	0,023785	-0,14998	0,19755	0,34753
55C	0,185385	0,09554	0,27523	0,17969	55C	0,159415	0,05694	0,26189	0,20495	55C	0,15673	0,06052	0,25294	0,19242
57C	0,21609	0,08467	0,34751	0,26284	57C	0,19275	0,05475	0,33075	0,276	57C	0,19021	0,05812	0,3223	0,26418
59O	0,004295	-0,31969	0,32828	0,64797	59O	0,00646	-0,28702	0,29994	0,58696	59O	0,006595	-0,29168	0,30487	0,59655
60O	-0,001015	-0,33801	0,33598	0,67399	60O	-0,00133	-0,29372	0,29106	0,58478	60O	-0,001315	-0,29793	0,2953	0,59323
61O	0,00255	-0,32758	0,33268	0,66026	61O	0,006155	-0,29454	0,30685	0,60139	61O	0,00633	-0,29985	0,31251	0,61236
62C	-0,00056	0,49606	-0,49718	-0,99324	62C	-0,000375	0,41014	-0,41089	-0,82103	62C	-0,0002	0,41529	-0,41569	-0,83098
63C	-0,001355	-0,09606	0,09335	0,18941	63C	-0,00037	-0,08511	0,08437	0,16948	63C	-0,001065	-0,0855	0,08337	0,16887
64C	0,001625	-0,03251	0,03576	0,06827	64C	0,001685	-0,04634	0,04971	0,09605	64C	0,00167	-0,04468	0,04802	0,0927
65O	0,00176	-0,35115	0,35467	0,70582	65O	0,00208	-0,30507	0,30923	0,6143	65O	0,002125	-0,30698	0,31123	0,61821
67C	-0,00019	-0,27071	0,27033	0,54104	67C	-0,00017	-0,31679	0,31645	0,63324	67C	-0,000175	-0,30883	0,30848	0,61731
71C	-0,00006	-0,26485	0,26473	0,52958	71C	-0,00014	-0,31494	0,31466	0,6296	71C	-0,00009	-0,3039	0,30372	0,60762

Tableau 6: Paramètres FF de la molécule de Rubescin E obtenues en utilisant la 6-311++G(d,p) dans l'eau.

RHF					B3PW91					B3LYP				
Atomes	f0	f-	f+	Δf	Atomes	f0	f-	f+	Δf	Atomes	f0	f-	f+	Δf
1C	-0,01316	-0,09977	0,07345	0,17322	1C	-0,00481	-0,08772	0,0781	0,16582	1C	-0,004545	-0,08326	0,07417	0,15743
2C	0,191425	0,73511	-0,35226	-1,08737	2C	0,13514	0,55925	-0,28897	-0,84822	2C	0,13586	0,56264	-0,29092	-0,85356
3C	0,002945	0,15693	-0,15104	-0,30797	3C	0,00173	0,14621	-0,14275	-0,28896	3C	0,00184	0,14697	-0,14329	-0,29026
4C	0,00126	-0,04299	0,04551	0,0885	4C	0,00241	-0,05237	0,05719	0,10956	4C	0,00247	-0,04893	0,05387	0,1028
5C	-0,001145	0,13874	-0,14103	-0,27977	5C	-0,00057	0,12904	-0,13018	-0,25922	5C	-0,000415	0,12964	-0,13047	-0,26011
6C	0,00695	-0,02126	0,03516	0,05642	6C	0,011685	-0,02723	0,0506	0,07783	6C	0,011945	-0,0259	0,04979	0,07569
7O	0,111975	-0,11996	0,34391	0,46387	7O	0,106315	-0,08673	0,29936	0,38609	7O	0,10619	-0,09022	0,3026	0,39282
8C	-0,015885	-0,0953	0,06353	0,15883	8C	-0,00611	-0,08071	0,06849	0,1492	8C	-0,005165	-0,07672	0,06639	0,14311
9C	-0,000285	0,09255	-0,09312	-0,18567	9C	0,000255	0,05681	-0,0563	-0,11311	9C	0,00033	0,06196	-0,0613	-0,12326
11O	0,003605	-0,33044	0,33765	0,66809	11O	0,004795	-0,29348	0,30307	0,59655	11O	0,00493	-0,29808	0,30794	0,60602
12C	-0,00034	0,09906	-0,09974	-0,1988	12C	-0,000395	0,06099	-0,06178	-0,12277	12C	-0,00028	0,0669	-0,06746	-0,13436
14C	0,096365	-0,05863	0,25136	0,30999	14C	0,06301	-0,0601	0,18612	0,24622	14C	0,063315	-0,05822	0,18485	0,24307
15O	-0,010905	-0,2746	0,25279	0,52739	15O	-0,00739	-0,22982	0,21504	0,44486	15O	-0,00566	-0,23598	0,22466	0,46064
16C	0,00467	-0,23857	0,24791	0,48648	16C	0,00488	-0,28154	0,2913	0,57284	16C	0,004825	-0,27351	0,28316	0,55667
20C	0,000665	-0,11344	0,11477	0,22821	20C	-0,001125	-0,13287	0,13062	0,26349	20C	-0,001135	-0,12843	0,12616	0,25459
22C	0,00483	-0,23914	0,2488	0,48794	22C	0,003955	-0,28488	0,29279	0,57767	22C	0,00398	-0,27627	0,28423	0,5605
26C	-0,001655	-0,17719	0,17388	0,35107	26C	-0,00138	-0,21237	0,20961	0,42198	26C	-0,00134	-0,20528	0,2026	0,40788
29C	0,00239	0,04668	-0,0419	-0,08858	29C	0,002015	-0,00261	0,00664	0,00925	29C	0,002065	0,00378	0,00035	-0,00343
32C	0,215225	0,41688	0,01357	-0,40331	32C	0,175285	0,31998	0,03059	-0,28939	32C	0,172235	0,31594	0,02853	-0,28741
34C	-0,06951	-0,30274	0,16372	0,46646	34C	0,013805	-0,12519	0,1528	0,27799	34C	0,014385	-0,1208	0,14957	0,27037
36C	-0,00044	-0,24656	0,24567	0,49223	36C	-0,00027	-0,29238	0,29184	0,58422	36C	-0,000235	-0,2832	0,28273	0,56593
40C	0,001545	0,084	-0,08091	-0,16491	40C	0,00333	0,05737	-0,05071	-0,10808	40C	0,00332	0,06149	-0,05485	-0,11634
42C	-0,002545	-0,24918	0,24409	0,49327	42C	-0,001605	-0,29677	0,29356	0,59033	42C	-0,00155	-0,28733	0,28423	0,57156
46C	0,00149	0,07546	-0,07248	-0,14794	46C	0,001295	0,04611	-0,04352	-0,08963	46C	0,00114	0,05043	-0,04815	-0,09858
48C	-0,000965	-0,16875	0,16682	0,33557	48C	-0,000565	-0,20294	0,20181	0,40475	48C	-0,00061	-0,19656	0,19534	0,3919
51C	-0,015725	-0,09957	0,06812	0,16769	51C	-0,006355	-0,12033	0,10762	0,22795	51C	-0,00621	-0,1153	0,10288	0,21818
53C	-0,02247	-0,15183	0,10689	0,25872	53C	0,022755	-0,1538	0,19931	0,35311	53C	0,02415	-0,14999	0,19829	0,34828
55C	0,185495	0,09543	0,27556	0,18013	55C	0,1599	0,05683	0,26297	0,20614	55C	0,15723	0,06042	0,25404	0,19362
57C	0,216095	0,08454	0,34765	0,26311	57C	0,192955	0,05465	0,33126	0,27661	57C	0,190435	0,05801	0,32286	0,26485
59O	0,004255	-0,31995	0,32846	0,64841	59O	0,00632	-0,28726	0,2999	0,58716	59O	0,00643	-0,29197	0,30483	0,5968
60O	-0,00096	-0,33788	0,33596	0,67384	60O	-0,00127	-0,29354	0,291	0,58454	60O	-0,00125	-0,29793	0,29543	0,59336
61O	0,00252	-0,32785	0,33289	0,66074	61O	0,005955	-0,29478	0,30669	0,60147	61O	0,0061	-0,3001	0,3123	0,6124
62C	-0,00057	0,49627	-0,49741	-0,99368	62C	-0,00038	0,41028	-0,41104	-0,82132	62C	-0,00021	0,41527	-0,41569	-0,83096
63C	-0,00125	-0,09595	0,09345	0,1894	63C	-0,000295	-0,08507	0,08448	0,16955	63C	-0,000995	-0,08549	0,0835	0,16899
64C	0,00151	-0,03272	0,03574	0,06846	64C	0,00157	-0,04654	0,04968	0,09622	64C	0,001565	-0,04437	0,0475	0,09187
65O	0,001805	-0,35161	0,35522	0,70683	65O	0,002115	-0,30547	0,3097	0,61517	65O	0,002155	-0,30756	0,31187	0,61943
67C	-0,00017	-0,27071	0,27037	0,54108	67C	-0,00015	-0,31678	0,31648	0,63326	67C	-0,000155	-0,30894	0,30863	0,61757
71C	-0,00008	-0,26493	0,26477	0,5297	71C	-0,000145	-0,31495	0,31466	0,62961	71C	-0,00009	-0,30427	0,30409	0,60836

LISTE DES PUBLICATIONS ISSUES DE CETTE THÈSE

1. **R. A. Yossa Kamsi**, G. W. Ejuh, P. Mkounga, J. M. B. Ndjaka, « *Study of the molecular structure, electronic and chemical properties of Rubescin D molecule,*» *Chinese Journal of Physics*, vol. 63, pp. 104-121, 2020.
2. **R. A. Yossa Kamsi**, G. W. Ejuh, Y. Tadjouteu Assatse, C.A. Njeumen, F. Tchoffo, J. M. B. Ndjaka, «*Computational study of reactivity and solubility of Rubescin D and E molecules in gas phase and in solvent media using Hartree-Fock and DFT methods,*» *Chinese Journal of Physics*, vol. 60, pp. 1-11, 2019.
3. **R. A. Yossa Kamsi**, G. W. Ejuh, F. Tchoffo, P. Mkounga, J. M. B. Ndjaka, «*Electronic Structure, Spectroscopic (IR, Raman, UV-Vis, NMR), Optoelectronic, and NLO Properties Investigations of Rubescin E (C₃₁H₃₆O₇) Molecule in Gas Phase and Chloroform Solution Using Ab Initio and DFT Methods,*» *Advances in Condensed Matter Physics*, vol. 2019, pp. 1-22, 2019.
4. G. W. Ejuh, F. Tchangnwa Nya, **R. A. Yossa Kamsi**, J. M. B. Ndjaka, «*Investigation of the electronic, optoelectronics, and linear and nonlinear optical properties of the molecules heptacene ([7]acene) (C₃₀H₁₈) and [7]acene doped with potassium atom (C₃₀H₉K₉),*» *Polymer Bulletin*, vol. 75, pp. 637-652, 2018.



Study of the molecular structure, electronic and chemical properties of Rubescin D molecule



R.A. Yossa Kamsi^{a,b,*}, G.W. Ejuh^{b,c,d}, P. Mkounga^e, J.M.B. Ndjaka^{a,b}

^a Department of Physics, Faculty of Science, University of Yaounde I, P.O. Box 812, Yaounde, Cameroon

^b CETIC (Centre d'Excellence Africain en Technologies de l'Information et de la Communication), Université de Yaoundé I, B.P. 8390, Yaoundé, Cameroon

^c Department of Electrical and Electronic Engineering, University of Bamenda, National Higher Polytechnic Institute, P. O. Box 39, Bamili, Cameroon

^d Department of General and Scientific Studies, University of Dschang, IUT Bandjoun, P.O. Box 134, Bandjoun, Cameroon

^e Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Yaounde I, P.O. Box 812, Yaounde, Cameroon

ARTICLE INFO

Keywords:

³ J_{H-H} coupling constant
Charges distributions
Global reactivity descriptors
NLO properties
Spectroscopic (IR, Raman, NMR) properties

ABSTRACT

The electronic structure, spectroscopic (IR, Raman, NMR) and NLOs properties of Rubescin D have been evaluated. Good agreement with experimental results were found for ³ J_{H-H} coupling constant, IR intensity, ¹H NMR, and ¹³C NMR. The IR and Raman vibrational frequencies were interpreted. The global reactivity descriptors were calculated. Hyperpolarizability, polarizability, dipole moment and energy gap values permit us to conclude that Rubescin D, has good linear and nonlinear optical applications and can be used as insulator in many electronics devices. During polarization of Rubescin D, the charge is transfer between the x and y direction.

1. Introduction

Recently, focus on plant research has increased all over the world and a large number of works have been done to show the immense potential of medicinal plants used in various traditional systems [1]. Malaria is one of the leading infectious diseases in many tropical and some temperate regions, caused by a parasite, *Plasmodium falciparum* which is responsible for the most cases of malaria and for the most severe form of this disease [1]. The new limonoid named Rubescin D (C₂₆H₃₀O₅), extracted from the stem bark of *Trichilia Rubescens* of the family of Meliaceae collected from Cameroon, where evaluated against erythrocytic stages of strain 3D7 *Plasmodium falciparum* [1].

In the present study, Hartree-Fock and Density Functional Theory (DFT) methods using the two functional B3LYP and B3PW91, were employed to study the structural, electronic and spectroscopic properties of Rubescin D molecule. The exchange correlation functional named CAM-B3LYP (Coulomb-attenuating method) [2], was added to the above exchanged and correlation functional to study the ground state and Nonlinear Optical properties of the title molecule since this method is more suitable for calculating ground state structure, as well as to study the polarizability and hyperpolarizability of the charge transfer-based molecules [3,4]. These methods have been and continue to be used by scientists [5–11], due to their accuracy in the evaluation of a number of molecular properties such as computational structural characteristics, energies of molecules and vibrational frequencies analysis.

The chemical proton-proton coupling constant ³ J_{H-H} which is an important parameter for NMR description, can be used to provide detailed information about the spatial orientation between two protons [12]. The best-known example of the angular dependence of coupling constant is the dependence of vicinal proton-proton coupling constant on a dihedral angle (φ) of a three-bond fragment,

* Corresponding author at: Department of Physics, Faculty of Science, University of Yaounde I, P.O. Box 812, Yaounde, Cameroon.
E-mail address: richardkamsi@yahoo.fr (R.A. Yossa Kamsi).

<https://doi.org/10.1016/j.cjph.2019.10.016>

Received 21 August 2019; Received in revised form 5 October 2019; Accepted 23 October 2019

Available online 30 October 2019

0577-9073/ © 2019 The Physical Society of the Republic of China (Taiwan). Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

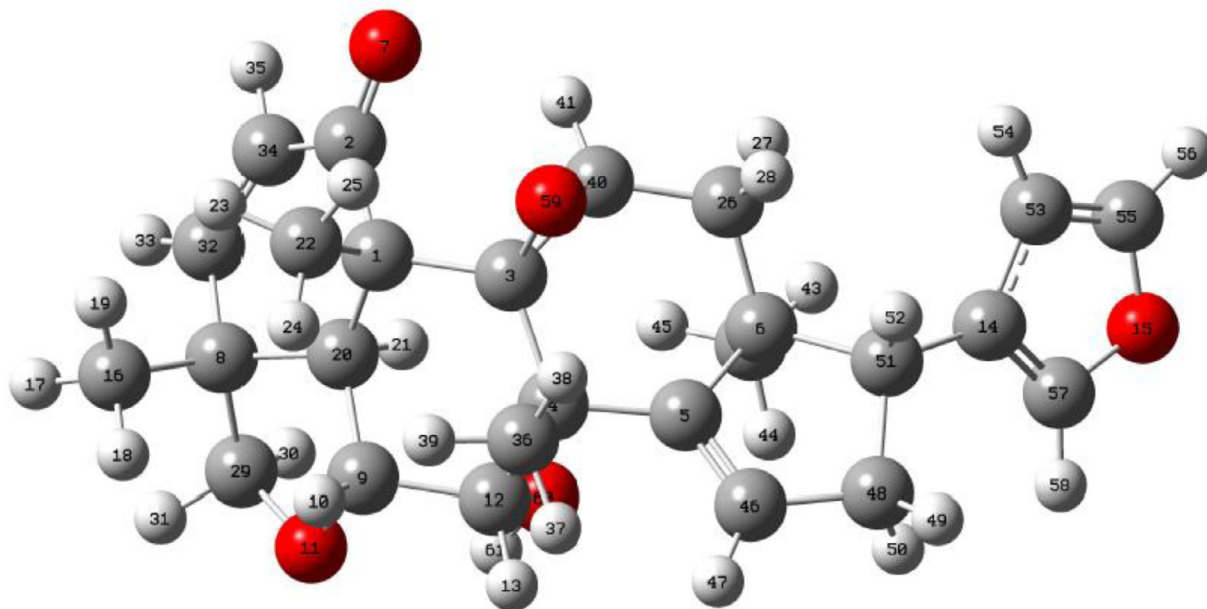


Fig. 1. Ground state geometry of Rubescin D obtained using the B3LYP/6-311++G(d,p) method.

which is exploited in the empirical functions. For example, in the original Karplus equation, the dependence is described by the relation [13,14]:

$${}^3J_{H-H} = A - B\cos(\varphi) + C\cos(2\varphi) \quad (1)$$

where (φ) is the dihedral angle between the two C–H bonds of the ethylene group, and A, B and C are constants with empirical values for hydrocarbons found to be 7 Hz, –1 Hz and 5 Hz, respectively [13]. ${}^3J_{H-H}$ values are greatest when $\varphi = 180^\circ$ or $\varphi = 0^\circ$ (${}^3J_{180} > {}^3J_0$) and very small when $\varphi = 90^\circ$. This parameter was calculated and compared with experimental values given literature [1], in order to validate the optimized form of our molecule and to take out some structural properties. The dipole moments, total energies, molecular geometry, HOMO-LUMO energy gap, Mulliken, electrostatic and NBOs charges have also been computed for the molecule, using RHF, B3LYP and B3PW91 methods with the 6-311++(d, p) basis set.

The electronic properties of Rubescin D were calculated from the total energies, using the finite difference approximation, as given by the definition of the vertical and adiabatic ionization potential (IP) and electron affinity (EA) [7]. The other important quantities which give information about the reactivity and the chemical stability of our molecule, such as electrophilicity index (ω), chemical potential (μ), electronegativity (X), hardness (H) and softness (s) are evaluated from vertical and adiabatic IP and EA. Molar refractivity (MR) and Non-Linear Optical (NLO) properties are also evaluated at the three levels mention above and at the CAM-B3LYP level using the 6-311++G(d,p) basis set. The vibrational frequencies (IR and Raman) were evaluated in this paper to confirm the global stability and to take out the different ways atoms or group of atoms vibrate in the molecule. The DOS spectrum obtained using the 6-311++G(d,p) basis set and the 3D HOMO and LUMO molecular orbital plot along with the molecular electrostatic potential (MEP) maps obtained from total density using the 6-311G(d,p) basis set are describe. The ${}^1\text{H}$ NMR and ${}^{13}\text{C}$ NMR were also evaluated and compared to experiment. The details of the computational methods are given in Section 2. Results are discussed in Section 3 and a summary of the results is given in Section 4.

2. Computational details

In order to obtain the most stable structure and the geometrical parameters of the Rubescin D molecule at the ground state, the RHF/6-311++G(d,p), B3PW91/6-311++G(d,p), B3LYP/6-311++G(d,p) and CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) methods were used. The calculations were performed with the Gaussian 09W [15] program package, invoking gradient geometry optimization [16]. For both Hartree-Fock and DFT methods, the Berny tight convergence criteria were used in order to increase the numerical accuracy and stability in both geometry and normal mode analysis of our molecule [17]. The HOMO-LUMO analysis has been carried out to explain the charge transfer within the molecule. The global hardness (H), softness (s), electronegativity (X), chemical potential (μ) and electrophilicity index (ω), have been calculated using vertical (V) and adiabatic (A) IP and EA [18, 19]. The VEA is defined as the energy difference between the anionic and neutral cluster when both are at the ground state configuration of the neutral ($q = 0$) cluster and VIP is defined as the energy difference between the cationic and neutral clusters, both at the ground state configuration of the neutral ($q = 0$) cluster [7]. If the geometry of the anionic (respectively, cationic) system is optimized and the finite difference equation used, then you obtain the adiabatic EA and IP, respectively. The net charge is calculated with Mulliken population analysis method which is widely used for the calculation of charge distribution in a molecule, ESP, and natural population analysis (NPA)

Table 1
Optimized geometric parameters in gas phase of Rubescin D obtained at the RHF, B3PW91, B3LYP and CAM-B3LYP level using 6-311++G(d,p) basis set ^a[24], ^b[23], ^c[22].

Distances	RHF (Å)	B3PW91 (Å)	B3LYP (Å)	CAM-B3LYP (Å)	Theory (Å)	Angles	RHF (°)	B3PW91 (°)	B3LYP (°)	CAM-B3LYP (°)	Theory (°)
R1 (C ₁ -C ₂)	1.5496	1.5588	1.5506	1.5476		A1 (C ₂ -C ₁ -C ₃)	115.5667	115.3331	115.255	115.331	115.331
R2 (C ₁ -C ₃)	1.5747	1.5829	1.5736	1.5711		A2 (C ₂ -C ₁ -C ₂₀)	104.6084	104.8467	104.9788	104.867	104.8894
R3 (C ₁ -C ₆₀)	1.5173	1.5222	1.5155	1.5146		A3 (C ₂ -C ₁ -C ₂₂)	104.313	104.6042	104.5329	104.5828	104.5828
R4 (C ₁ -C ₂₂)	1.5488	1.5512	1.5441	1.5437		A4 (C ₃ -C ₁ -C ₂₀)	105.9064	106.0913	106.0149	106.0238	106.0238
R5 (C ₂ =O ₇)	1.1898	1.2163	1.2148	1.21		A5 (C ₃ -C ₁ -C ₂₂)	110.3411	109.714	109.8394	109.865	109.865
R6 (C ₂ -C ₃₄)	1.5061	1.4982	1.4937	1.4972		A6 (C ₂₀ -C ₁ -C ₂₂)	116.3428	116.5201	116.4831	116.4089	116.4089
R7 (C ₃ -C ₄)	1.5797	1.586	1.5761	1.5755		A7 (C ₁ -C ₂ -O ₇)	123.0785	122.821	122.8321	122.7998	122.7998
R8 (C ₃ -C ₄₀)	1.4775	1.4924	1.4884	1.486	1.462 ^a	A8 (C ₁ -C ₂ -C ₃₄)	118.6283	118.4839	118.4478	118.5568	118.5568
R9 (C ₃ -O ₅₉)	1.4006	1.4315	1.4241	1.4214	1.428 ^a	A9 (O ₇ -C ₂ -C ₃₄)	118.0873	118.5037	118.5141	118.4499	118.4499
R10 (C ₄ -C ₅)	1.5379	1.5358	1.5288	1.5289		A10 (C ₁ -C ₃ -C ₄)	117.5391	117.5921	117.5259	117.4778	117.4778
R11 (C ₄ -C ₁₂)	1.5645	1.5723	1.5645	1.5617		A11 (C ₁ -C ₃ -C ₄₀)	120.6075	120.5197	120.4922	120.5258	120.5258
R12 (C ₄ -C ₃₆)	1.5498	1.5545	1.5471	1.5459		A12 (C ₁ -C ₃ -O ₅₉)	112.941	112.7954	112.8133	112.7917	112.7917
R13 (C ₅ -C ₆)	1.5346	1.5362	1.529	1.5294		A13 (C ₄ -C ₃ -C ₄₀)	119.5335	119.4802	119.5708	119.6342	119.6342
R14 (C ₅ =O ₄₆)	1.3218	1.3369	1.3366	1.33		A14 (C ₄ -C ₃ -O ₅₉)	111.3194	111.2029	111.2992	111.2333	111.2333
R15 (C ₆ -C ₂₆)	1.5305	1.5355	1.529	1.5278		A15 (C ₃ -C ₄ -C ₅)	111.1527	111.2304	111.2322	111.2318	111.2318
R16 (C ₆ -C ₄₂)	1.5394	1.5432	1.5362	1.5354		A16 (C ₃ -C ₄ -C ₁₂)	115.4284	115.5061	115.7413	115.6348	115.6348
R17 (C ₆ -C ₅₁)	1.5653	1.5774	1.5684	1.5648		A17 (C ₃ -C ₄ -C ₃₆)	107.2629	107.2979	107.2823	107.2046	107.2046
R18 (C ₈ -C ₁₆)	1.542	1.5474	1.5402	1.5386		A18 (C ₃ -C ₄ -C ₁₂)	107.6663	107.7886	107.6235	107.5727	107.5727
R19 (C ₈ -C ₂₀)	1.5246	1.5338	1.5269	1.5246	1.536 ^b	A19 (C ₅ -C ₄ -C ₃₆)	108.0791	108.2299	108.1711	108.267	108.267
R20 (C ₈ -C ₂₉)	1.5431	1.5496	1.5431	1.5413	1.536 ^b	A20 (C ₁₂ -C ₄ -C ₃₆)	106.9602	106.4796	106.4679	106.6293	106.6293
R21 (C ₈ -C ₃₂)	1.5037	1.5018	1.4966	1.498		A21 (C ₄ -C ₅ -C ₆)	124.569	124.4602	124.4899	124.3674	124.3674
R22 (C ₉ -O ₁₁)	1.42	1.4509	1.4426	1.4399	1.428 ^b	A22 (C ₄ -C ₅ -C ₄₆)	124.758	124.8523	124.872	124.9084	124.9084
R23 (C ₉ -C ₁₂)	1.5221	1.5296	1.5251	1.5221		A23 (C ₆ -C ₅ -C ₄₆)	110.6199	110.6101	110.5362	110.6247	110.6247
R24 (C ₉ -C ₂₀)	1.4981	1.5024	1.4978	1.4966	1.536 ^b	A24 (C ₅ -C ₆ -C ₃₆)	111.0827	111.2834	111.3738	111.3713	111.3713
R25 (O ₁₁ -C ₅₉)	1.4246	1.4531	1.4441	1.4444	1.428 ^b	A25 (C ₅ -C ₆ -C ₁₂)	112.031	111.8441	111.6933	111.6507	111.6507
R26 (C ₁₂ -O ₆₀)	1.3982	1.422	1.4137	1.4139		A26 (C ₅ -C ₆ -C ₅₁)	100.7203	100.8686	100.8516	100.8938	100.8938
R27 (C ₁₄ -C ₅₁)	1.5035	1.5006	1.4956	1.4961		A27 (C ₂₆ -C ₆ -C ₄₂)	108.6639	108.8926	108.93	108.9007	108.9007
R28 (C ₁₄ -C ₅₅)	1.4498	1.4432	1.439	1.4395		A28 (C ₂₆ -C ₆ -C ₅₁)	112.4863	112.3481	112.4334	112.435	112.435
R29 (C ₁₄ =C ₅₇)	1.3412	1.362	1.3614	1.3544		A29 (C ₁₂ -C ₆ -C ₅₁)	111.7516	111.4788	111.4271	111.462	111.462
R30 (O ₁₅ -C ₅₅)	1.3382	1.3611	1.3549	1.3534	1.362 ^c	A30 (C ₁₆ -C ₈ -C ₂₀)	117.8698	117.3926	117.27	117.1495	117.1495
R31 (O ₁₅ -C ₅₇)	1.3473	1.3665	1.3597	1.3596		A31 (C ₁₆ -C ₈ -C ₂₉)	108.3932	108.5037	108.6082	108.5117	108.5117
R32 (C ₂₆ -C ₆₀)	1.5123	1.514	1.509	1.5085		A32 (C ₁₆ -C ₈ -C ₃₂)	109.6224	109.6238	109.7578	109.7538	109.7538
R33 (C ₃₂ =C ₅₄)	1.3271	1.3429	1.3421	1.3353		A33 (C ₂₀ -C ₈ -C ₂₉)	96.4081	96.7137	96.5442	96.693	96.693
R34 (C ₄₀ -O ₅₉)	1.4032	1.438	1.4305	1.4278	1.428 ^a	A34 (C ₂₀ -C ₈ -C ₃₂)	106.4137	106.5846	106.579	106.6379	106.6379
R35 (C ₄₆ -C ₄₈)	1.5049	1.5053	1.5003	1.502		A35 (C ₂₉ -C ₈ -C ₃₂)	118.0536	117.9263	117.9381	117.9615	117.9615
R36 (C ₄₈ -C ₅₁)	1.5349	1.5426	1.5361	1.535		A36 (O ₁₁ -C ₉ -C ₁₂)	112.3177	111.7515	111.6309	111.7428	111.7428
R37 (C ₅₃ =C ₅₅)	1.3381	1.3568	1.356	1.3503		A37 (O ₁₁ -C ₉ -C ₂₀)	102.874	103.0285	103.088	102.8962	102.8962
						A38 (C ₁₂ -C ₉ -C ₂₀)	108.7782	108.8245	108.5316	108.6461	108.6461
						A39 (C ₉ -O ₁₁ -C ₂₉)	111.0537	109.817	109.763	109.9727	109.9727
						A40 (C ₄ -C ₁₂ -C ₉)	110.9638	110.9716	110.8195	110.9293	110.9293
						A41 (C ₄ -C ₁₂ -O ₆₀)	110.9461	111.158	111.4273	111.175	111.175
						A42 (C ₉ -C ₁₂ -O ₆₀)	109.2033	109.0004	108.8477	108.7881	108.7881
						A43 (C ₅₁ -C ₁₄ -C ₅₃)	126.3401	126.3527	126.5111	126.4083	126.4083
						A44 (C ₅₁ -C ₁₄ -C ₅₇)	129.0858	128.6347	128.5684	128.5506	128.5506
						A45 (C ₅₃ -C ₁₄ -C ₅₇)	104.5557	105.0106	104.9199	105.0397	105.0397
						A46 (C ₅₅ -O ₁₅ -C ₅₇)	107.0822	106.732	106.7883	106.8045	106.8045
						A47 (C ₁ -C ₂₀ -C ₈)	121.4792	121.2051	121.2778	121.1654	121.1654
						A48 (C ₁ -C ₂₀ -C ₉)	118.9515	118.8747	118.7892	118.7024	118.7024

(continued on next page)

Table 1 (continued)

Distances	RHF (Å)	B3PW91 (Å)	B3LYP (Å)	CAM-B3LYP (Å)	Theory (Å)	Angles	RHF (°)	B3PW91 (°)	B3LYP(°)	CAM-B3LYP (°)	Theory (°)
						A49 (C ₆ -C ₂₀ -C ₉)	103.8334	104.2091	104.0444	104.014	104.4 ^b
						A50 (C ₆ -C ₂₆ -C ₄₀)	114.0548	114.0138	113.8841	113.8841	107.5 ^b
						A51 (C ₈ -C ₂₉ -O ₁₁)	105.0969	105.4268	105.4623	105.3101	
						A52 (C ₈ -C ₃₂ -C ₃₄)	120.56	120.5862	120.4335	120.4844	
						A53 (C ₂ -C ₃₄ -C ₃₂)	125.569	125.7003	125.6613	125.5463	
						A54 (C ₃ -C ₄₀ -C ₂₆)	125.0303	124.6421	124.5619	124.5349	
						A55 (C ₂₆ -C ₄₀ -O ₅₉)	115.0677	115.1456	115.1033	115.0209	
						A56 (C ₅ -C ₄₆ -C ₄₈)	112.7776	112.6911	112.4896	112.4996	
						A57 (C ₄₆ -C ₄₈ -C ₅₁)	101.6831	102.0514	101.9521	101.9093	
						A58 (C ₆ -C ₅₁ -C ₁₄)	117.273	116.9872	116.7024	116.6179	
						A59 (C ₆ -C ₅₁ -C ₄₈)	104.1433	104.0065	104.0512	104.0752	
						A60 (C ₁₄ -C ₅₁ -C ₄₈)	115.9781	116.2162	116.253	116.1067	
						A61 (C ₁₄ -C ₅₃ -C ₅₅)	106.189	106.8287	106.6978	106.6602	
						A62 (O ₁₅ -C ₅₅ -C ₅₃)	110.7597	110.3306	110.4215	110.4102	110.7 ^c
						A63 (C ₁₄ -C ₅₇ -O ₁₅)	111.4121	111.0972	111.1717	111.0847	

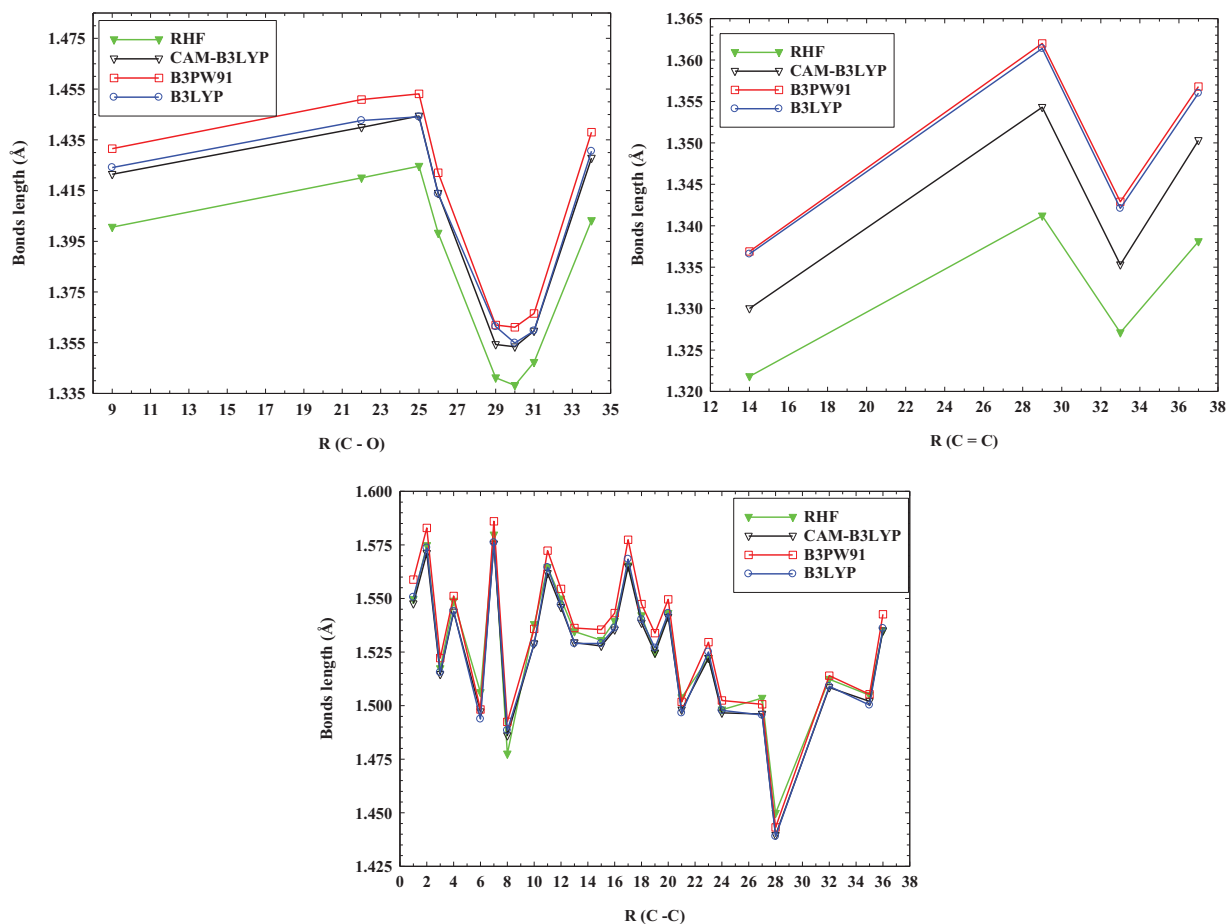


Fig. 2. Calculated bonds lengths of the optimized form of Rubescin D obtained at the RHF, CAM-B3LYP, B3PW91 and B3LYP level using the 6-311 + +G(d,p) basis set.

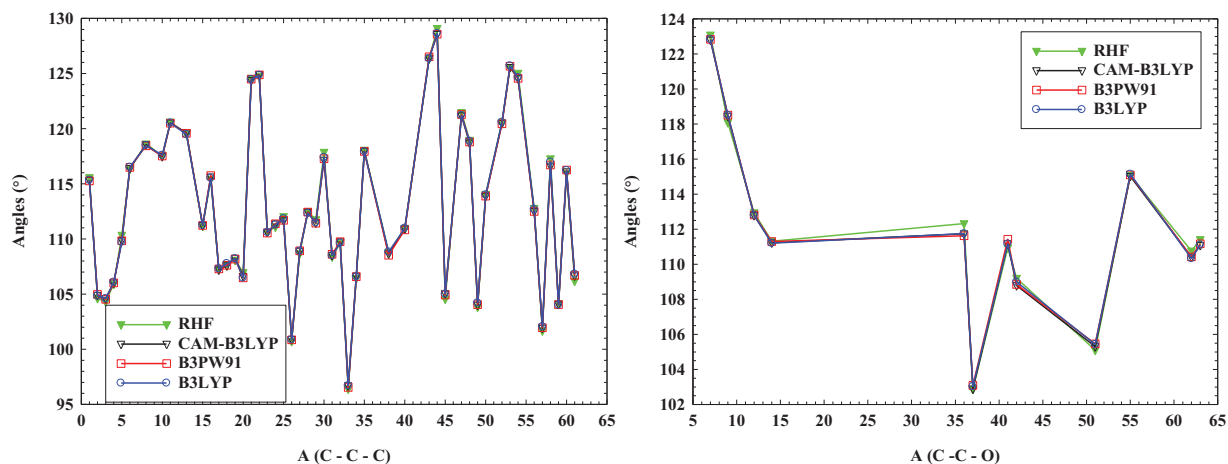


Fig. 3. Calculated bonds angles of the optimized form of Rubescin D at the RHF, CAM-B3LYP B3PW91 and B3LYP using the 6-311 + +G(d,p) basis set.

using the same methods and basis set. The calculated natural atomic charge values from the natural population analysis procedures are obtained from non-bonded orbital NBO analysis. The harmonic vibrational frequencies done by computing the second derivatives of energy are found to be all real at all the levels study and basis set considered, meaning that the optimized molecular structure is stable. The obtained $^3J_{H-H}$ and IR intensity at the gas phase have been compared to experimental values [1] obtained by extracting the

Table 2

Calculated $^3J_{H-H}$ proton–proton coupling constant of Rubescin D at the RHF, B3LYP and B3PW91 levels in gas phase compared to experimental values.

Parameters	RHF		B3LYP		B3PW91		Experimental values [1]
	Angles (°)	$^3J_{H-H}$ (Hz)	Angles (°)	$^3J_{H-H}$ (Hz)	Angles (°)	$^3J_{H-H}$ (Hz)	
D1(H ₅₄ , C ₅₃ , C ₅₅ , H ₅₆)	−0.2876	11	−0.1927	11	−0.2438	11	–
D2(H ₃₃ , C ₃₂ , C ₃₄ , H ₃₅)	−0.4816	11	−0.7296	11	−0.7013	11	10.0
D3(H ₂₇ , C ₂₆ , C ₄₀ , H ₄₁)	−15.645	10.31	−15.1434	10.35	−15.01	10.36	15.0
D4(H ₄₉ , C ₄₈ , C ₅₁ , H ₅₂)	−39.7609	7.14	−40.3606	7.04	−40.9951	6.94	8.7
D5(H ₄₇ , C ₄₆ , C ₄₈ , H ₄₉)	−42.8972	6.63	−42.9747	6.62	−42.88	6.64	2.7
D6(H ₁₀ , C ₉ , C ₁₂ , H ₁₃)	46.6207	6.3	45.987	6.13	45.9019	6.15	3.6
D7(H ₄₇ , C ₄₆ , C ₄₈ , H ₅₀)	77.1706	2.27	76.8122	2.29	76.933	2.29	2.7
D8(H ₂₈ , C ₂₆ , C ₄₀ , H ₄₁)	99.2062	2.42	99.8026	2.46	100.0247	2.48	4.0
D9(H ₅₀ , C ₄₈ , C ₅₁ , H ₅₂)	−160.3877	11.82	−160.3302	11.8	−161.0036	11.89	9.8
D10(H ₁₀ , C ₉ , C ₂₀ , H ₂₁)	171.785	12.78	172.0819	12.8	171.7302	12.78	12.0

Table 3

Global reactivity descriptors of Rubescin D at the RHF, B3LYP and B3PW91 level in gas phase using 6-311 + +G(d, p) basis set.

Parameters	RHF		B3LYP		B3PW91	
	Vertical	Adiabatic	Vertical	Adiabatic	Vertical	Adiabatic
IP (eV)	7.074	6.732	7.804	7.653	7.795	7.701
EA (eV)	−0.876	−0.302	0.376	0.733	0.372	0.738
<i>u</i> (eV)	−3.099	−3.215	−4.090	−4.193	−4.084	−4.220
<i>X</i> (eV)	3.099	3.215	4.090	4.193	4.084	4.220
<i>H</i> (eV)	3.975	3.517	3.714	3.460	3.712	3.482
<i>s</i> (eV) ^{−1}	0.252	0.284	0.269	0.289	0.269	0.287
<i>ω</i> (eV)	1.208	1.469	2.252	2.541	2.247	2.557

molecule from plant in chloroform. The chemical $^3J_{H-H}$ proton-proton coupling constant function of angle between two C–H vectors, were calculated from the optimization output using the original Karplus equation [20]. The GIAO (gauge independent atomic orbital) method was used on the optimized form of our molecule in a solution of chloroform to determine the 1H and ^{13}C NMR spectra parameters at the three levels and with the 6-311 + +G(d,p) basis set. The solvent effects were treated within the conductor-like polarizable continuum model (CPCM) since this model is widely used and provide results which are very closed to experiment [21]. In order to compare the calculated values of 1H and ^{13}C chemical shift with experimental results, the reference and widely used molecule TMS (tetramethyl silane) for this purpose was exploited at the same level, the same phase and with the same basis set. The Non-linear optical properties were calculated using the three levels mention above along with the long-range corrected CAM-B3LYP functional with the 6-311 + +G(d,p) basis set. The 3D HOMO and LUMO plot along with the Molecular electrostatic maps were obtained at the RHF, B3PW91 and the B3LYP levels using the 6-311G(d,p) basis set. The DOS spectrum were also calculated using the 6-311 + +G(d,p). The DFT method where used because it has proven to be one of the most accurate methods for the computation of the electronic structure of solids [22–28].

3. Results and discussions

3.1. Optimized structure

The most stable geometry optimization of Rubescin D presented in Fig. 1, was obtained at the B3LYP/6-311 + +G(d,p) level as implemented in Gaussian software [15]. In this figure, the atoms in red are oxygen, in grey are carbon and in light grey are hydrogen. The total energy calculated using the RHF/6-311 + +G(d,p), B3LYP/6-311 + +G(d,p), B3PW91/6-311 + +G(d,p) and CAM-B3LYP/6-311 + +G(d,p) methods are -863.797×10^3 , -869.213×10^3 , -868.888×10^3 and -868.787×10^3 kcal/mol, respectively.

3.2. Structural properties

3.2.1. Geometrical parameters

The optimized geometric parameters of the title molecule in gas phase, calculated at the RHF/6-311 + +G(d,p), B3LYP/6-311 + +G(d,p), CAM-B3LYP/6-311 + +G(d,p) and B3PW91/6-311 + +G(d,p) levels are listed in Table 1, using the atom numbering scheme presented in Fig. 1. We observed from Table 1 that the C–C bonds length values vary slightly as we move from one method to another. This difference is found between 0.0040 and 0.0099 Å, 0.0010 and 0.0124 Å and 0.0001 and 0.0036 Å when we move respectively from, B3LYP to B3PW91, then B3LYP to RHF, and finally B3LYP to CAM-B3LYP. Comparing our values with those obtained by Geise et al. [29] and those of Liescheski and Rankin [30], a slight difference that varies between 0.0022 at B3PW91 to

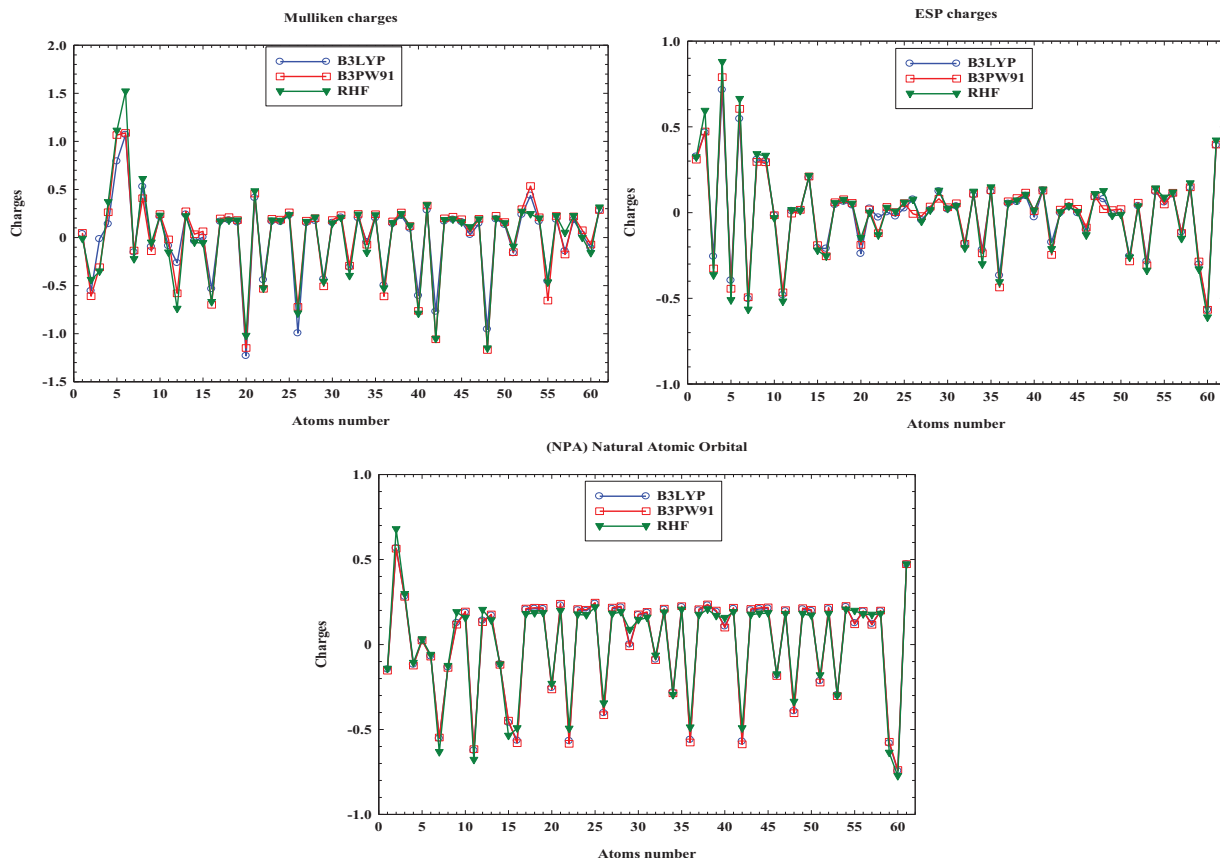


Fig. 4. Rubescin D Mulliken, ESP and (NPA) Natural Atomic Charge at the RHF, B3LYP and B3PW91 level of the theory with 6-311++G(d, p).

0.0394 at CAM-B3LYP is observed. For C–O bonds, we found that the values obtained using the DFT methods are higher than those obtained using RHF. This observation allows us to conclude that the introduction of electron correlation leads to increasing the bonds length of C–O. Our values of the C–O bonds are very close to those of the literature [29–31]. The C=C bonds vary slightly when we move from one method to another, the most important values being those located on the furan group. The values of C=O bonds are found between 1.1898 and 1.2163 Å. The smallest value being obtained at the RHF and the biggest obtained at the B3PW91 level. Fig. 2 gives an overview of the differences between some bonds length of Rubescin D molecules. From this figure, it appears that the method B3PW91/6-311++G(d,p) gives the most important values of bonds lengths, the smallest being those obtained using the RHF.

Table 1, gives the values of C–C–C, C–O–C and C–C–O angles of Rubescin D molecule obtained using RHF, CAM-B3LYP, B3LYP and B3PW91 with 6-311++G(d,p) basis set. According to this table, the values of the valence angles are similar whatever the method used. These angles are found between 96.4081 and 129.0858°, 96.7137 and 128.6347°, 96.5442 and 128.5684° and between 96.6930 and 128.5506° for C–C–C; between 102.8740 and 123.0785°, 103.0285 and 122.8210°, 103.0880 and 122.8321° and between 102.8962 and 122.7998° for C–C–O obtained, respectively, at the RHF, B3PW91, B3LYP and CAM-B3LYP. The C–O–C obtained using these methods are very close to the values of the literature. For C₉–O₁₁–C₂₉, the difference is 0.4537°, 0.7830°, 0.8370° and 0.6273°, respectively, for RHF, B3PW91, B3LYP and CAM-B3LYP. The difference is much smaller for the C₅₅–O₁₅–C₅₇ angle. Its varies between 0.1320° at the B3PW91 to 0.4822° at the RHF. Fig. 3 gives the graphical representation of the valence angles of the Rubescin D molecule obtained using the RHF, B3LYP, B3PW91 and CAM-B3LYP with the 6-311++G(d,p) basis set. The values of the bonds angles obtained using the functional B3LYP, CAM-B3LYP and B3PW91 are similar and slightly different from the values obtained using the ab initio Hartree–Fock method. This difference is easy to observe for the angles C–O–C, the coincidence being much stronger for the C–C–C angles. This may be due to the fact that the numerical correlation has more impact on the oxygen atoms than on the carbon atoms.

3.2.2. Proton–proton coupling constant ($^3J_{H-H}$)

The three-bond coupling constant, $^3J_{H-H}$, known as a vicinal coupling constant, depends on the dihedral angle of a three bond-fragment [32]. The proton–proton coupling constant calculated using Eq. (1) is presented in Table 2, with their corresponding dihedral angle.

The calculated values of $^3J_{H-H}$ are similar to the experimental values [1] and the differences obtained using the three methods are

Table 4

Dipole moment (μ), average polarizability (α), anisotropic of polarizability ($\Delta\alpha$), first static hyperpolarizability (β), the vector component of hyperpolarizability (β_{vec}) and the angle (θ) between the vector form by β_{vec} components and the dipole moment vector of Rubescin D molecule obtained at the RHF, B3PW91, B3LYP and CAM-B3LYP levels in gas phase using 6-311 + +G(d, p) basis set.

Components	RHF	B3PW91	B3LYP	CAM-B3LYP
E_{gap} (eV)	9.465	4.194	4.174	7.066
μ_x	-3.5799	-3.4222	-3.5027	-3.5583
μ_y	-2.5582	-2.2078	-2.2068	-2.2102
μ_z	-1.4177	-1.3021	-1.2699	-1.3357
μ (D)	4.6228	4.2757	4.3303	4.3967
α_{xx}	316.885	348.270	351.941	337.550
α_{xy}	5.97999	8.31233	8.3512	7.26092
α_{yy}	261.448	279.998	283.197	275.546
α_{xz}	1.11971	1.708048	1.82629	1.27722
α_{yz}	-3.37206	-4.21550	-4.34672	-4.05583
α_{zz}	229.780	248.134	250.996	243.784
α ($\times 10^{-24}$ esu)	39.9209	43.2943	43.7751	42.3299
MR (esu mol $^{-1}$)	100.700	109.209	110.422	106.777
$\Delta\alpha$ ($\times 10^{-24}$ esu)	11.4573	13.3553	13.4627	12.4304
β_{xxxx}	-91.1910	-185.696	-191.913	-130.386
β_{xxyy}	56.6031	74.8191	76.9319	67.0134
β_{xyyy}	-0.719541	-2.45894	-3.15121	4.15880
β_{yyyy}	-54.7672	3.3952	-13.2713	-16.5075
β_{xxxz}	5.57990	-16.61890	-13.0212	-6.42466
β_{xyyz}	-5.27403	-0.451957	0.544578	-0.552841
β_{yyyz}	-24.4146	-32.1905	-35.94	-27.7707
β_{zzzz}	16.8851	-14.4507	7.0719	4.07507
β_{yyzz}	41.1763	40.8530	45.6648	45.0004
β_{zzzz}	28.5586	42.7726	39.2908	37.7954
β_x	-75.0254	-202.606	-212.136	-122.152
β_y	43.0121	102.277	109.325	95.5063
β_z	9.72390	-6.03687	-9.6704	3.60004
β ($\times 10^{-33}$ esu)	751.849	1961.47	2063.49	1339.96
β_{vec} ($\times 10^{-33}$ esu)	270.548	960.618	1025.63	429.858
β_{vec}/β	0.359844	0.489743	0.497035	0.320799
θ ($^\circ$)	68.9094	60.6763	60.1960	71.2887

found between 0.0 to 0.2 Hz. We observed that ${}^3J_{H-H}$ is greater when $|\varphi|$ is close to 0° and 180° with (${}^3J_{180} > {}^3J_0$), and is smaller when $|\varphi|$ is close to 90° as predicted in the literature [12]. D2, D7 and D10 using the three methods in gas phase, match correctly with the experimental values obtained by extracting the molecule in chloroform. The larger differences between the calculated and experimental data are observed for D3, D5, D6 and D9. Their ${}^3J_{H-H}$ values are found between 2.0 Hz and 4.7 Hz. These observed differences can be explained by the environment in which the molecule was extracted.

3.3. Electronics properties

3.3.1. Global reactivity descriptors

After the ground state molecular geometry optimization was performed and the stability of the wave function was tested, we then analyzed the electronic properties of the molecule such as HOMO-LUMO energy gap, ionization potential (IP), electron affinity (EA), global hardness (H) and softness (s), electronegativity (X), electronic chemical potential (u) and electrophilicity index (ω), using the three levels of theory (RHF, B3LYP, B3PW91) with the 6-311 + +G(d,p) basis set. The values presented in Table 3 were obtained using the vertical and adiabatic approximation for IP and EA, calculated from the finite difference equation giving by (2):

$$\begin{cases} IP = E_{q=N+1} - E_{q=N} \\ EA = E_{q=N} - E_{q=N-1} \end{cases} \quad (2)$$

Following the Parr and Pearson [33] as mentioned in [34], the electronic chemical potential describing the escaping tendency of an electron from a stable system is given by:

$$u = -(IP + EA)/2 \quad (3)$$

The electronegativity which is the negative of chemical potential is a measure of the power of an atom or group of atoms to attract electrons towards itself [35]. The global hardness, which measures the resistance of an atom to a charge transfer, is estimated by:

$$H = (IP - EA)/2 \quad (4)$$

The inverse of hardness is described as the global softness, it is defined as the capacity of an atom or group of atoms to receive electron [35]. The global electrophilicity index (ω), introduced by Parr et al. [36], is calculated using chemical potential and

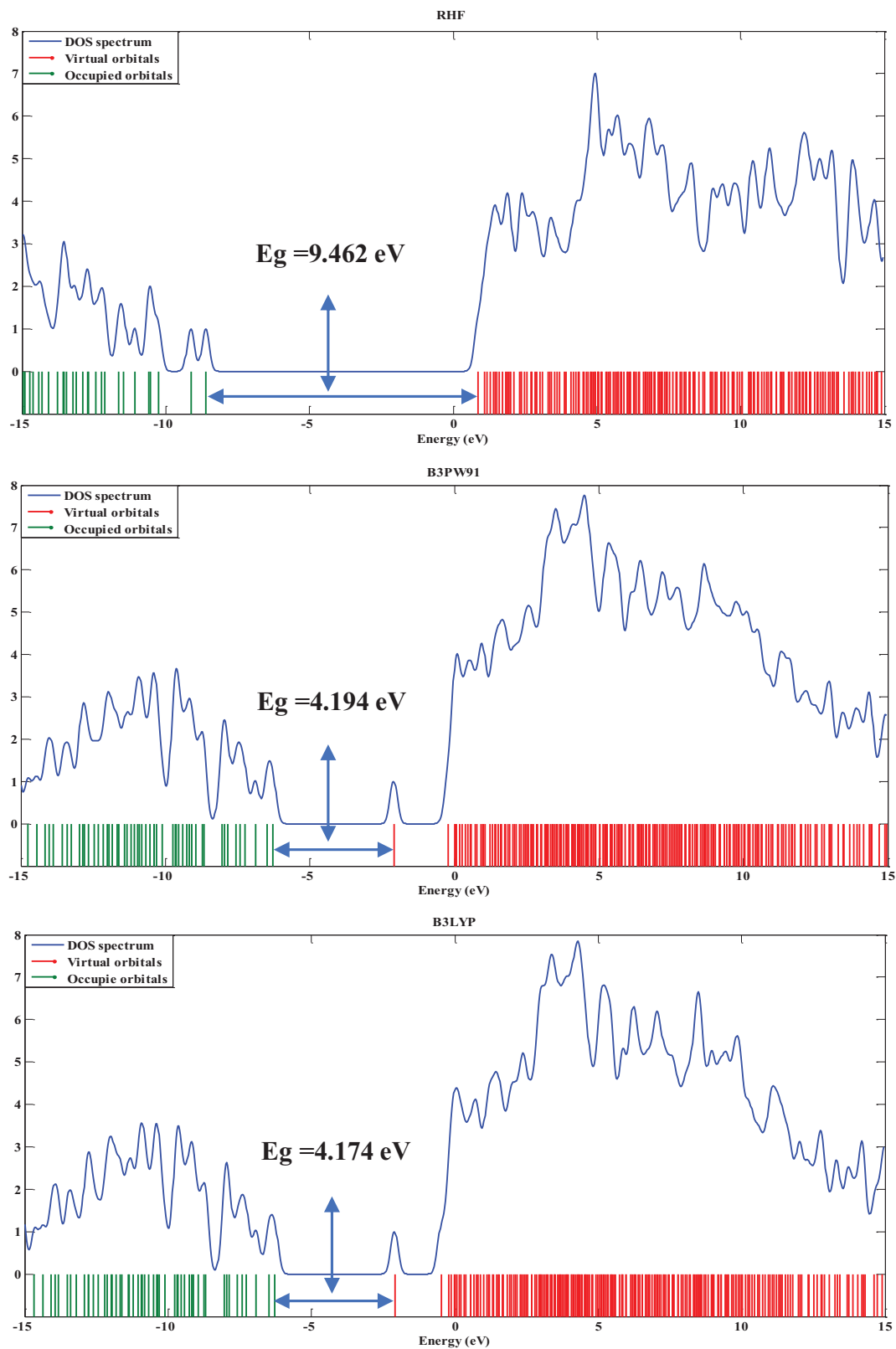


Fig. 5. Total density of state (DOS) Spectrum of Rubescidin D at the RHF, B3PW91 and B3LYP levels in gas phase using the 6-311 + G(d,p) basis set.

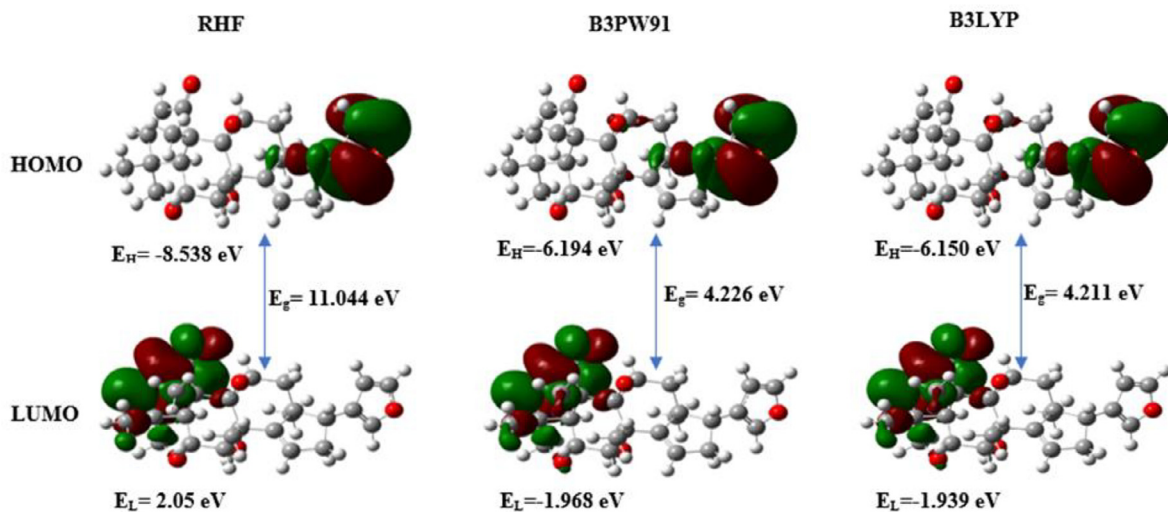


Fig. 6. Molecular orbitals, HOMO and LUMO energy gap of Rubescin D in gas phase.

hardness through the equation:

$$\omega = u^2/2H \quad (5)$$

and measures the capacity of chemical species to accept electrons [34]. A high value of u and ω characterizes a good electrophile, why a small value stands for good nucleophile [35].

From this Table 3, we observe that the results obtained from B3LYP and B3PW91 are similar for both vertical and adiabatic methods, but the difference with RHF is slightly higher. This can be explained by the electron correlation which is well described by DFT.

3.3.2. Atomic charges description

Atomic charge is one of the most important parameter of quantum mechanical calculation that cannot be found experimentally. In the present paper, two different DFT and Hartree–Fock functional have been used to evaluate atomic charges on our molecule. The calculated charges were determined using Mulliken population analysis, CHelpG and NBO methods [34]. The Mulliken charges were obtained from the optimized form of the molecule, while electrostatic potential charges were obtained using the CHelpG scheme of Breneman on different atomic positions and the natural atomic charge coming from natural bond orbital at the RHF, B3LYP and B3PW91 levels of theory with the 6-311++G(d, p) basis set are presented in Fig. 4.

According to the Mulliken population analysis, which is among the most used and easiest to perform, we observe that all the hydrogen charges are positive. The net charge on the atoms varies from $-1.153e$ to $1.519e$, from $-1.231e$ to $1.069e$ and from $-1.170e$ to $1.088e$, respectively, for RHF, B3LYP and B3PW91. The most positive values are obtained for C6, C5, C8, H21 and C53 atoms, while the most negative values are observed for C48, C42, C20, C40 and C26 atoms. This implies that in the molecule, some of the carbon atoms act as electron donors and some as electron acceptors.

Electrostatic potential charge, obtained using the CHelpG scheme of Breneman, was also used to evaluate the molecular charge of each atom of the molecule. The calculated charge on each atom was found between $-0.613e$ to $0.879e$, $-0.568e$ to $0.7155e$ and $-0.568e$ to $0.790e$, for RHF, B3LYP and B3PW91 methods, respectively. C4, C6, C2 and H61 are the most positive charge atoms whereas, O60, O7, O11 and C5 are the most negatively charge atoms.

Natural atomic charges provided by NPA when performing NBOs calculation gives positive charged for all the Hydrogen atoms. According to this method, the most positive charged atoms such as C2 and H61 are directly linked to those which are highly negatively charged. The atomic charge within the molecule varies from $-0.775e$ to $0.679e$, from $-0.744e$ to $0.567e$ and from $-0.739e$ to $0.564e$ for RHF, B3LYP and B3PW91, respectively.

From Fig. 4, we observe that Mulliken, ESP and NPA Natural atomic charges match correctly at the B3LYP and B3PW91 levels and are both slightly different from RHF. This may be due to the fact that RHF does not consider the electron correlation.

3.3.3. FMOs, MEP maps and non-linear optical (NLO) properties

Frontier molecular orbital (FMOs): The Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) and the Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) known as Frontier Molecular Orbitals are very useful parameters in quantum chemistry. The Frontier molecular energy gap provides information about the reactivity of the molecule. Hence, molecules with a small frontier molecular energy gap are chemically more reactive, soft and have low chemical stability whereas, those with high energy gap are harder and exhibit good chemical stability [36]. The calculated frontier molecular energy gap obtained using RHF, B3LYP and B3PW91 method with the 6-311G++(d, p) basis set is presented in Table 4. From our results, it is observed that Rubescin D has a high energy gap and therefore, can be

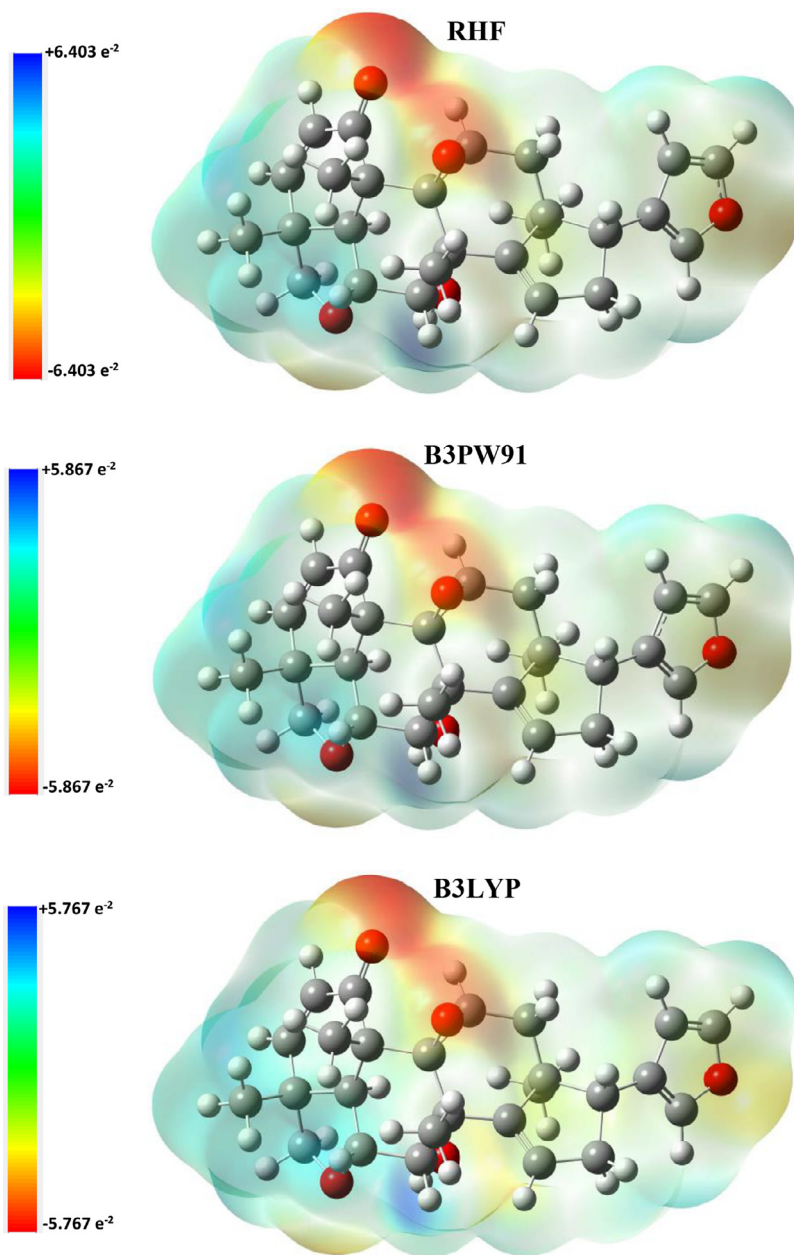


Fig. 7. Molecular electrostatic maps of Rubescin D molecule at the RHF, B3PW91 and B3LYP levels using the 6-311G(d,p) basis set.

considered as chemically stable and hard. With this value of $E_{\text{gap}} > 4$ eV, this molecule can be used as an insulator for electronic devices.

The total density of state (DOS) spectrum of Rubescin D obtained using the RHF/6-311 + +G(d,p), B3LYP/6-311 + +G(d,p) and B3PW91/6-311 + +G(d,p) in gas phase is presented in Fig. 5. In this figure, the contribution of different group of molecular orbitals (HOMO – LUMO) are represented: in green for HOMO orbital and red for LUMO orbital. We observed that, the HOMO–LUMO energy gap is smaller when we move from RHF to B3PW91 and to B3LYP. Similar results of DOS spectrum can be observed at the B3PW91 and B3LYP levels.

The 6-311G(d,p) basis set at the three levels mention above were also used to study the FMOs of Rubescin D molecule. We observed that, the energy gap of the title molecule in gas phase decrease when diffuse functions are added onto all atoms. In Fig. 6, the 3D plots of the HOMO–LUMO orbitals computed at the RHF, B3PW91 and B3LYP levels using the 6-311G(d,p) basis set are illustrated in gas phase. We observed that the HOMO of Rubescin D is located over the furan ring at the three levels and also at the C–C of the cyclohexane ring and C–O of oxirane ring. By contrast, the LUMO orbital is located over the cyclohex-2-enone ring, C–C and C–O bond of the tetrahydrofuran ring. We can therefore conclude for this molecule that electron can easily move from furan to

Table 5

Experimental and calculated ^1H NMR chemical shifts δ (ppm) of Rubescin D at the RHF, B3LYP and B3PW91 levels in chloroform solution using the 6-311 + + G(d,p) basis set.

Nuclei	Calculated δ (ppm)			Experimental δ (ppm) [1]	Nuclei	Calculated δ (ppm)			Experimental δ (ppm) [1]
	RHF	B3PW91	B3LYP			RHF	B3PW91	B3LYP	
H10	3.7598	4.6327	4.6114	4.44	H37	1.1066	1.2895	1.2297	–
H13	3.4564	4.1404	4.1283	4.02	H38	1.0748	1.6437	1.6124	–
H17	1.4763	1.3281	1.3522	1.35	H39	1.3559	1.4914	1.4027	1.44
H18	1.1725	1.6627	1.6709	–	H41	3.2846	3.7509	3.8104	3.69
H19	0.9417	1.0102	1.0205	–	H43	0.0820	0.0533	0.0883	–
H21	2.2617	3.3228	3.2141	3.04	H44	0.5911	0.7399	0.7351	0.86
H23	0.7334	1.0045	0.9671	–	H45	1.2829	1.6864	1.6540	–
H24	1.0466	1.1721	1.1661	1.4	H47	5.9089	6.0971	6.0604	5.7
H25	1.7191	1.8329	1.8229	–	H49	2.3326	2.4472	2.4274	2.44
H27	1.9044	2.1730	2.2131	1.99	H50	2.1789	2.6413	2.6058	–
H28	1.5763	1.8356	1.8426	1.89	H52	2.4482	2.9934	2.9769	2.89
H30	3.2272	3.7190	3.7656	3.84	H54	6.5277	6.5699	6.5366	6.29
H31	3.5116	3.8017	3.8238	73	H56	7.6360	7.6583	7.6832	7.36
H33	7.3922	7.5069	7.4487	7.02	H58	7.4098	7.6274	7.6465	7.24
H35	5.9602	5.9664	5.8927	5.89	H61	1.2175	1.8561	1.9048	2.29

tetrahydrofuran ring.

Molecular electrostatic potential (MEP) maps: Molecular electrostatic surface potential of Rubescin D molecule were mapped onto the total electron density surface as shown in Fig. 7 at the RHF, B3PW91 and B3LYP levels using the 6-311G(d,p) basis set. Different colors are used to represent values of electrostatic potential map (red, yellow, green, light blue and blue). High electron density in the MEP map are in red and yellow while low electron density is represented in blue and light blue. It can be observed from Fig. 7 that; high electron density is distributed on oxygen (O) atoms while low electron density are found around hydrogen (H) atoms.

Nonlinear optical (NLO) properties of Rubescin D molecule: The optimized form of Rubescin D at the RHF, B3PW91, B3LYP and CAM-B3LYP levels using the 6-311 + + G(d,p) basis set were used to study the nonlinear optical properties of the cited molecule. Polarizability and hyperpolarizability which are important parameters that help to understand the Non-Linear Optical (NLO) properties of a molecule [37] have been calculated for this purpose by many researchers [6,10,37–40] and we have also evaluated these properties in this paper. They are very useful parameter in pharmacology, where they are used as descriptors in quantitative structural analysis relationship (QSAR) and drug design. They also help in determining the structure, orientation dynamics and thermodynamics properties of the molecule and are of great experimental interest. The values of dipole moment (μ), average polarizability (α), anisotropic of polarizability ($\Delta\alpha$), first static hyperpolarizability (β) along with their components, the vector component of hyperpolarizability (β_{vec}) and the angle (θ) between the vector form by β_{vec} components and the dipole moment vector are giving in Table 4 and were obtained using Eqs. (7), (6), (9), (10), (8) and (12), respectively. The molar refractivity was also evaluated at the RHF, B3PW91, B3LYP and CAM-B3LYP levels with the 6-311 + + G(d,p) basis set, using the Lorenz–Lorentz Eq. (10) [41,42].

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (6)$$

$$\mu = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2} \quad (7)$$

$$\beta_{vec} = \frac{(\beta_x\mu_x + \beta_y\mu_y + \beta_z\mu_z)}{\mu} \quad (8)$$

$$\Delta\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xz}^2 + \alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2)]^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

$$\beta = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2} \quad (10)$$

$$\begin{cases} \beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} \\ \beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx} \\ \beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy} \end{cases} \quad (11)$$

$$\cos\theta = \frac{\beta_{vec}}{\beta} \quad (12)$$

$$MR = \frac{4}{3}\pi N_A \alpha \quad (13)$$

From Table 4, we observed that $\Delta\alpha$, α , MR , β and β_{vec} follow inverse relationships with frontier molecular energy gap. From these

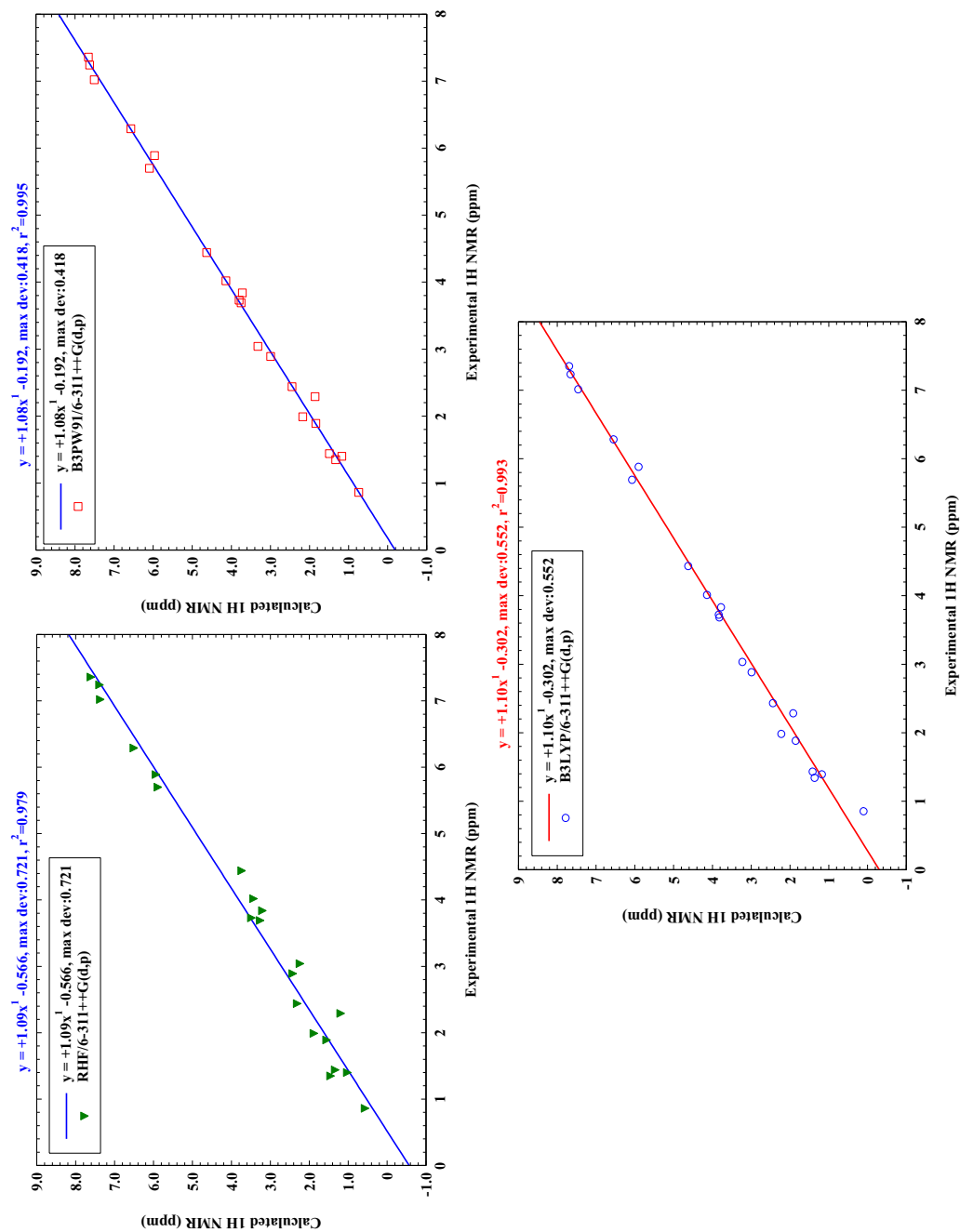


Fig. 8. Comparison of experimental and theoretical ^1H chemical shifts of Rubescidin D calculated at the RHF, B3PW91 and B3LYP using the 6-311++G(d,p) basis set in chloroform.

Table 6

Experimental and calculated ^{13}C NMR chemical shift δ (ppm) of Rubescin D at the RHF, B3LYP and B3PW91 levels in chloroform solution using the 6-311 + + G(d,p) basis set.

Nuclei	Calculated δ (ppm)			Experimental δ (ppm) [1]	Nuclei	Calculated δ (ppm)			Experimental δ (ppm) [1]
	RHF	B3PW91	B3LYP			RHF	B3PW91	B3LYP	
C1	44.3852	53.3421	56.3694	47.4	C26	39.2861	45.0625	46.6260	38.5
C2	206.6464	210.1578	212.5596	200.2	C29	73.1724	82.6178	84.6995	76.6
C3	56.0513	69.7595	72.8380	64.5	C32	164.2033	164.4049	165.3004	151.6
C4	43.3421	51.7208	54.6922	46.6	C34	134.3505	137.1858	137.9280	131.1
C5	163.3031	165.4107	167.2525	154.1	C36	24.2387	27.6483	27.5827	24.9
C6	42.9462	50.8886	53.3117	44.4	C40	51.8590	63.7125	65.3171	59.3
C8	39.1166	49.2472	51.5909	42.3	C42	24.0680	25.0537	25.5303	22.8
C9	67.2785	77.9319	80.0347	73.7	C46	132.5248	134.4306	134.5324	125.6
C12	71.4190	83.0449	85.4202	77.3	C48	32.7990	38.4375	39.1797	34.7
C14	131.8110	133.2512	135.3733	124.5	C51	47.9971	56.8437	58.7486	50.6
C16	21.6203	23.1398	23.7189	21.3	C53	117.1689	117.8442	118.7899	111.1
C20	43.0620	51.1391	52.3322	47.5	C55	149.6861	149.4108	151.2950	142.6
C22	17.3213	19.8149	20.0327	18.2	C57	144.6485	146.7747	148.5407	139.7

observations, it can be concluded that increase in average polarizability, anisotropic polarizability and hyperpolarizability enhance the reactivity of our molecule. The β_x , β_y , and β_z values calculated from the tensorial components of hyperpolarizability are reported in Table 4. The results show that β_x is bigger than β_y and there are both much more important than β_z . This suggests that during polarization process of Rubescin D, the charge is expected to be transfer between the x and y direction and closer to x than to y. The values of polarizability and hyperpolarizability obtained from the output of Gaussian software are in atomic units (a.u.), the calculated values given in Table 4 have been converted into SI units: (for α : 1 a.u. = 0.1482×10^{-24} esu and for β : 1 a.u. = 8.639418×10^{-33} esu). It can be seen in Table 4 that the calculated values of dipole moment and first hyperpolarizability of Rubescin D are larger than those of urea [μ of urea is 3.8851 D and β is 372.8×10^{-33} esu]. Also taking into consideration that β follow inverse relationship with E_{gap} in our molecule, it can therefore be concluded that Rubescin D have significant potential for NLO applications with good stability and large first static hyperpolarizability [3]. In other to indicate the direction of charge transfer in Rubescin D molecule, a comparison was made between β_{vec} and β using Eq. (13). It is well known that when this ratio is close to 1, the unidirectional of charge transfer can be observed. The values obtained for β_{vec}/β at all the levels using the 6-311 + + G(d,p) basis set are found to be less than 0.5. It can therefore be concluded that the charge transfer is not unidirectional.

3.3.4. NMR study of Rubescin D

After the optimization of the Rubescin D molecule, the ^1H and ^{13}C chemical shifts were calculated at the RHF, B3PW91 and B3PLYP levels of the theory using the 6-311 + + G(d,p) basis set in chloroform solution. In order to compare the calculated values of ^1H and ^{13}C chemical shifts with experimental results, we also need to calculate the absolute shielding value of ^1H and ^{13}C for the Tetramethyl silane (TMS) using the same methods above in the same solvent. The GIAO (Gauge Invariant Atomic Orbitals) approach known to provide satisfactory chemical shifts for different nuclei with larger molecules [43] was used for this purpose and the following equation

$$\delta_i(\text{ppm}) = \text{isotropic}(\text{TMS}_i) - \text{isotropic}(i) \quad (14)$$

where i is the atom type, was used to convert the chemical shielding to chemical shifts.

The experimental and calculated chemical shifts of ^1H are listed Table 5. From our results we observed that, all the methods provide results which are very close to experiment since the error between the experimental and calculated results are smaller.

In order to compare experimental and theoretical results, a linear correlation of ^1H NMR chemical shifts was established as shown in Fig. 8. The regression line were plotted using the following equations: $\delta_{\text{cal}} = +1.09\delta_{\text{exp}} - 0.566$, $\delta_{\text{cal}} = +1.08\delta_{\text{exp}} - 0.192$ and $\delta_{\text{cal}} = +1.10\delta_{\text{exp}} - 0.302$ respectively at the RHF, B3PW91 and B3LYP levels of the theory. The theoretical results obtain by using the 6-311 + + G(d,p) basis set show good correlation with experiment since, the calculated R -square values are found to be close to 1 at each levels as shown by Fig. 8.

The calculated and experimental ^{13}C chemical shifts of our molecule are given in Table 6 and their comparison can be found in Fig. 9. The linear regression line plotted in Fig. 9 shows that theoretical results are in good agreement with experiment. This is confirmed by the linear correlation coefficient calculated here as R -square at the RHF, B3PW91 and B3LYP levels using the 6-311 + + G(d,p) basis set.

The following regression line plotted for each level using the general equation $\delta_{\text{cal}} = a\delta_{\text{exp}} + b$, where a and b are given in Fig. 9, shows that the calculated ^{13}C chemical shifts correlate very well with experiment. The linear correlation coefficient calculated as R -square found in Fig. 9 also confirm this.

3.4. Vibrational frequency analysis

Vibrational frequency analysis of a molecular system is a very useful parameter which gives information about the molecular

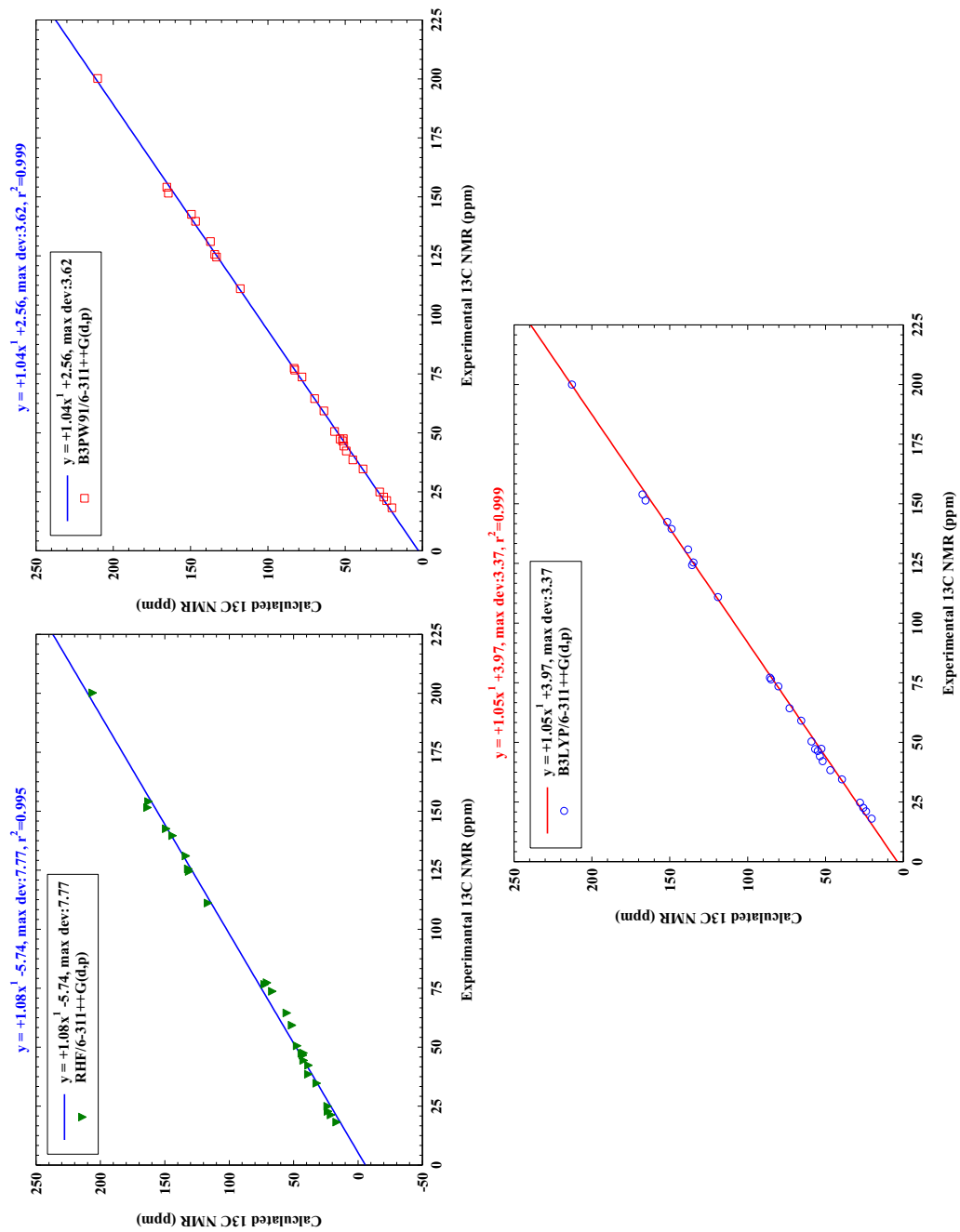


Fig. 9. Comparison of experimental and theoretical ^{13}C chemical shifts of Rubescin D calculated at the RHF, B3PW91 and B3LYP using the 6-311++G(d,p) basis set.

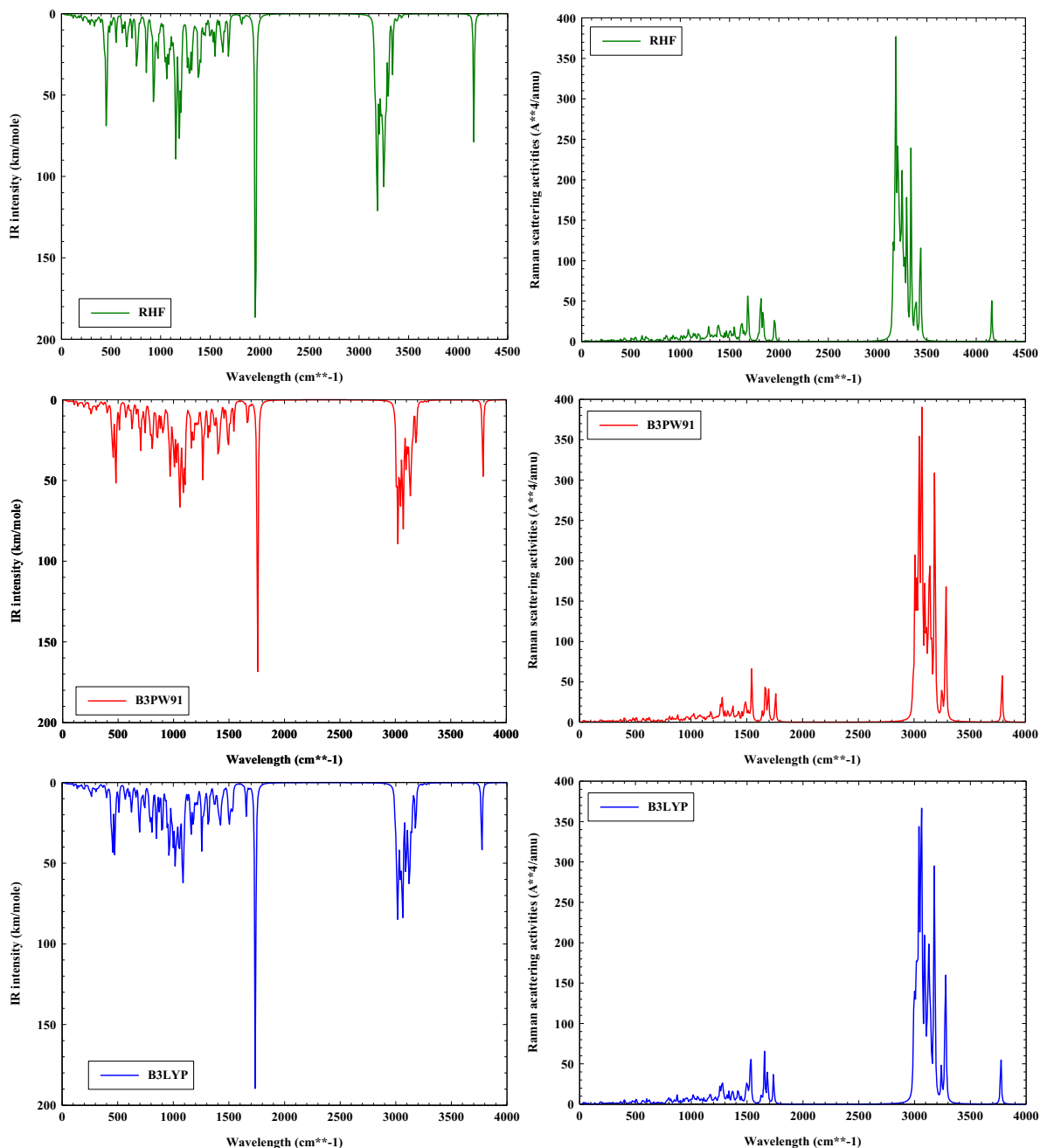


Fig. 10. IR intensity and RAMAN activity calculated at the RHF, B3LYP and B3PW91 level with 6-311 + G(d, p).

stability and also about the motion of an atom in a given system, for a precise frequency. Hence, a molecular system with no imaginary or negative frequency is considered as a stable molecule. In order to understand the atomic vibration of Rubescin D, the vibrational analysis has been performed using RHF, B3PW91 and B3LYP methods with the 6-311 + G(d, p) basis set. The calculated unscaled vibrational frequencies are presented in supplementary material for RHF, B3PW91 and B3LYP level, respectively, with the same basis set. IR intensity and Raman scattering activities are also given for the corresponding functional and we observed that these values change when we move from one level to another. The experimental IR spectrum of Rubescin D given in literature [1] suggested the existence of free hydroxyl groups at 3495 cm^{-1} and the presence of CO double bonded atom at 1660 cm^{-1} . From the calculated and scaled vibrational frequencies, we observed O–H stretching vibration at 3515.602 cm^{-1} , 3541.491 cm^{-1} and 3554.493 cm^{-1} , respectively, for RHF, B3PW91 and B3LYP level and at 1650.214 cm^{-1} , 1638.526 cm^{-1} and 1632.673 cm^{-1} for the CO double bonded atoms stretching vibration. The scale factor of the vibrational frequencies was obtained by calculating the mean values of the scale factor that match correctly for OH and C=O stretching and the given experimental value. The scale factor used for this

purpose are 0.8454, 0.9346, 0.9421, for RHF, B3PW91 and B3LYP, respectively.

In Fig. 10, we present the unscaled vibration frequencies (cm^{-1}), IR intensity (km/mole) and RAMAN activity ($\text{\AA}^4/\text{amu}$). The observation made directly is that all the frequencies are all positive at the three-level considered, meaning that the molecular structure is stable. The IR intensity and Raman activity are similar for the two DFT methods used and are slightly different from those of RHF.

4. Conclusion

In this paper, the electronic structure, vibrational frequencies analysis and Non-Linear Optical properties of Rubescin D molecule have been investigated using the RHF, B3LYP and B3PW91 and CAM-B3LYP methods as implemented in Gaussian 09 program. The vibrational frequencies analysis showed no imaginary frequencies and this led us to the conclusion that, the title molecule is stable at all the levels considered. We observed strong O–H stretching vibrations at 3515.602 cm^{-1} , 3541.491 cm^{-1} and 3554.493 cm^{-1} and C=C stretching vibrations at 1650.214 cm^{-1} , 1638.526 cm^{-1} , 1632.673 cm^{-1} for C=C, respectively, at the RHF, B3PW91 and B3LYP level and this match correctly with the experimental values given in literature (O–H stretching vibration is at 3495 cm^{-1} and that of C=C is at 1660 cm^{-1}). The scaled factor used for this purpose are 0.8454, 0.9346 and 0.9421 for RHF, B3PW91 and B3LYP, respectively. The charge analysis performed using Mulliken population, CHelpG and NBOs methods showed a positive charge for all Hydrogen atoms and the most negatively charge atoms was found around Oxygen. We also found that the interval of charge distribution was smaller when we move from Mulliken population to ESP and to NBOs methods. In order to confirm the geometry of Rubescin D molecule, the $^3J_{H-H}$ proton-proton coupling constant and the ^1H and ^{13}C NMR was evaluated and our results were similar to experimental values given in literature. The large values of polarizability, hyperpolarizability and dipole moment tell us that this molecule has good linear and nonlinear optical applications. We also found from the hyperpolarizability that, the charge is expected to be transfer between the x and y direction. Equally, the large values of polarizability and dipole moment reveal that there is a strong interaction between DNA and Rubescin D. The high value of frontier molecular energy (gap > 4 eV) led us to conclude that Rubescin D can be used as an insulator in many electronic devices. Due to the fact that Rubescin D molecule was recently synthesized, there are no several experimental and theoretical values concerning it; hence, most of our results could not be compared. However, existing experimental values match very well with results of our calculations. We are convinced that the results of this article will provide a benchmark study of Rubescin D and serve as a reference for future studies.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that there is no conflict of interest as concern this article.

Acknowledgments

We are thankful to the Council of Scientific and Industrial Research (CSIR), India for financial support through Emeritus Professor scheme (Grant No 21(0582)/03/EMR-II) to late Prof. A.N. Singh of the Physics Department, Bahamas Hindu University, India which enabled him to purchase the Gaussian Software. We are most grateful to Late Emeritus Prof. A.N. Singh for donating this software to Dr G. W. Ejuh.

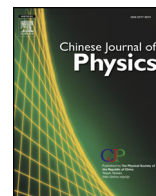
Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at [doi:10.1016/j.cjph.2019.10.016](https://doi.org/10.1016/j.cjph.2019.10.016).

References

- [1] T.A. Tsamo, K.P. Nangmo, P. Mkounga, B. Ingrid, M. Kirk, S. Gabriele, A. Nkengfack, Antiplasmodial Limonoids from *Trichilia rubescens* (Meliaceae), *Med. Chem.* 12 (2016) 1–7.
- [2] T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy, A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP), *Chem. Phys. Lett.* 393 (2004) 51–57.
- [3] R. Misra, Tuning of second-order nonlinear optical response properties of aryl-substituted boron-dipyrromethene dyes: unidirectional charge transfer coupled with structural tailoring, *J. Phys. Chem. C.* (2017) 2–34.
- [4] A.R. Chaudhry, S. Muhammad, A. Irfan, A.G. Al-Sehemi, B. Ul HaqetS. Hussain, «Structural, electronic and nonlinear optical properties of novel derivatives of 9, 12-Diiodo-1,2-dicarba-closo-dodecaborane: density functional theory approach,» <https://doi.org/10.1515/zna-2018-0123>, 2018.
- [5] G.W. Ejuh, F. Tchangnwa Nya, R.A. Yossa Kamsi, J.M.B. Ndjaka, Investigation of the electronic, optoelectronic, and linear and nonlinear optical properties of the molecules heptacene ([7]acene) (C₃₀H₁₈) and [7]acene doped with potassium atom (C₃₀H₉K₉), *Polym. Bull.* 75 (2018) 637–652.
- [6] G.W. Ejuh, S. Nouemo, N.F. Tchangnwa, J.M. Ndjaka, Computational determination of the electronic and nonlinear optical properties of the molecules 2-(4-aminophenyl) quinoline, 4-(4-aminophenyl) quinoline, anthracene, anthraquinone and phenanthrene, *Matter. Lett.* 178 (2016) 221–226.
- [7] K.P. Ratnesh, W. Kevin, N. Sandeep, H. Haiying, S.P. Subhash, C.P. Avinash, P. Ravindra, A theoretical study of structural and electronic properties of alkaline-earth fluoride clusters, *Comput. Theor. Chem.* 1043 (2014) 24–30.
- [8] B.A. Yelda, S. Nevin, O. Emin, E. Ferda, A. Erbil, I. Samil, Experimental and semi-empirical and DFT calculation studies on (E)-2-[(2,4-Dichlorophenylimino) methyl]-p-cresol, *J. Chem. Cryst.* 40 (2010) 950–956.
- [9] T. Hasan, E. Ferda, K. Yavuz, A. Erbil, I. Samil, Y. Metin, Theoretical modeling and experimental studies on N-n-Decyl-2-oxo-5-nitro-1-benzylidene-methylamine, *J. Mol. Mod.* 15 (2009) 1281–1290.
- [10] Y. Zhang, Z. Guo, X.Z. You, Hydrolysis theory for cisplatin and its analogues based on density functional studies, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 9378–9387.
- [11] R.A. Yossa Kamsi, G.W. Ejuh, F. Tchhoffo, P. Mkounga, J.-M.B. Ndjaka, Electronic structure, spectroscopic (IR, Raman, UV–Vis, NMR), optoelectronic, and nlo

- properties investigations of rubescine (C₃₁H₃₆O₇) molecule in gas phase and chloroform solution using Ab initio and DFT methods, *Adv. Condens. Matter Phys.* 2019 (2019) 1–22.
- [12] H.J. Reich, 5,5 Vicinal proton-proton coupling ${}^3J_{H-H}$, *U. Wisc. Chem.* 605 (2010) 1–9.
- [13] M. Karplus, Contact electron spin coupling of nuclear magnetic moments, *J. Chem. Phys.* 30 (1959) 11–15.
- [14] M. Karplus, Vicinal proton coupling in nuclear magnetic resonance, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 2870–2871.
- [15] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, et al., *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [16] H. Schlegel, Optimization of equilibrium geometries and transition structures, *J. Comput. Chem.* 3 (1982) 214–218.
- [17] A. Frisch, M.J. Frisch, F.R. Clemente, G.W. Trucks, *Gaussian 09 User's Reference*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
- [18] L.H. Mendoza-Huizar, A theoretical study of chemical reactivity of Tartrazine through DFT reactivity descriptors, *J. Mex. Chem. Soc.* 58 (4) (2014) 416–423.
- [19] R. Parthasarathi, J. Padmanabhan, V. Subramanian, D.R. Roy, U. Sarkar, P.K. Chattaraj, Application of quantum chemical descriptors in computational medicinal chemistry and chemoinformatics, *Indian J. Chem.* 45A (2006) 111–125.
- [20] H.J. Reich, 5,5 Vicinal Proton-Proton Coupling 3JH-H 14 University of Wisconsin Chemistry, 2010, pp. 1–12.
- [21] Y. Takano, K.N. Houk, Benchmarking the conductor-like polarizable continuum model (CPCM) for aqueous solvation free energies of neutral and ionic organic molecules, *J. Chem. Theory Comput.* 1 (2005) 70–77.
- [22] A.H. Reshak, Spin-polarized second harmonic generation from the antiferromagnetic CaCoSO single crystal, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–8.
- [23] A.H. Reshak, Ab initio study of TaON, an active photocatalyst under visible light irradiation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 10558–10565.
- [24] G.E. Davdyuk, O.Y. Khyzhun, A.H. Reshak, H. Kamarudin, G.L. Myronchuk, S.P. Danylchuk, A.O. Fedorchuk, L.V. Piskach, M.Y. Mozolyuk, O.V. Parasyuk, Photoelectrical properties and the electronic structure of Tl 1 – x In 1 – x Sn x Se 2 (x = 0, 0.1, 0.2, 0.25) single crystalline alloys, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 6965–6972.
- [25] A.H. Reshak, Y.M. Kogut, A.O. Fedorchuk, O.V. Zamuruyeva, G.L. Myronchuk, O.V. Parasyuk, H. Kamarudin, S. Aluluck, K.J. Plucinskig, Jiri Bilah, Linear, non-linear optical susceptibilities and the hyperpolarizability of the mixed crystals Ag 0.5 Pb 1.75 Ge (S 1 – x Se x) 4: experiment and theory, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 18979–18986.
- [26] A.H. Reshak, D. Stys, S. Aluluck, I.V. Kityk, Dispersion of linear and nonlinear optical susceptibilities and the hyperpolarizability of 3-methyl-4-phenyl-5-(2-pyridyl)-1, 2, 4-triazole, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 2945–2952.
- [27] A.H. Reshak, Fe 2 MnSi x Ge 1 – x: influence thermoelectric properties of varying the germanium content, *RSC Adv.* (2014) 39565–39571.
- [28] A.H. Reshak, Thermoelectric properties for AA-and AB-stacking of a carbon nitride polymorph (C₃N₄), *RSC Adv.* 4 (2014) 63137–63142.
- [29] H.J. Geise, W.J. Adams, L.S. Bartell, *Electron Diffraction Study of Gaseous Tetrahydrofuran* 25 Tetrahedron Pergamon Press, 1969, pp. 3045–3052.
- [30] P.B. Lieschieski, D.W.H. Rankin, Molecular structure of furan, determined by combined analyses of data obtained by electron diffraction, rotational spectroscopy and liquid crystal NMR spectroscopy, *J. Mol. Struct.* 196 (1989) 1–19.
- [31] R. Siegfried, M. Dieter, Ethylene oxide, *J. Mol. Struct.* 13 (2012) 547–572.
- [32] A. Wu, J. Gräfenstein, D. Cremer, Analysis of the transmission mechanism of NMR spin-spin coupling constants using Fermi contact spin density distribution, partial spin polarization and orbital currents: XHn molecules, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 7043–7056.
- [33] R.G. Parr, R.G. Pearson, Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7512–7516.
- [34] D. Zeynep, A.K. Çigdem, B. Orhan, Theoretical analysis (NBO, NPA, Mulliken population method) and molecular orbital studies (hardness, chemical potential, electrophilicity and Fukui function analysis) of (E)-2-((4-hydroxy-2-methylphenylimino)methyl)-3-methoxyphenol, *J. Mol. Struct.* 1091 (2015) 183–195.
- [35] S. Xavier, S. Ramalingam, S. Perianthy, Experimental [FT-IR and FT-Raman] analysis and theoretical [IR, Raman, NMR and UV-visible] investigation on propylbenzene, *J. Theor. Comput. Sci.* 1 (2014) 1–12.
- [36] B. Mounira, A. Tahar, B. Amel, G. Abdelkrim, V. Didier, Computational studies of global and local reactivity descriptors of some trimethyl-terthiafulvalenylthiophene molecules (tMeTTF-TP) by density functional theory (DFT), *Der Pharma Chem.* 8 (2016) 117–127.
- [37] D. Pegu, Solvent effect on nonlinear optical properties of novel para-nitroaniline derivatives: a density functional approach, *IJRS* 3 (2014) 2319–7064.
- [38] T. Charef, B. Nadia, Molecular structure, vibrational assignments and non-linear optical properties of 4,4'-Dimethylaminocyanobiphenil (DMACB) by DFT and Ab initio HF calculations, *Adv. Mater. Phys. Chem.* 5 (2015) 221–228.
- [39] K. Govindarasu, E. Kavitha, Molecular structure, vibrational spectra, NBO, UV and first order hyperpolarizability, analysis of 4-Chloro-DL-phenylalanine by density functional theory, *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 133 (2014) 799–810.
- [40] R. Singh, A. Kumar, R. Tiwari, P. Rawat, V. Baboo, D. Verma, Molecular structure, heteronuclear resonance assisted hydrogen bond analysis, chemical reactivity and first hyperpolarizability of a novel ethyl-4-[[{(2,4-dinitrophenyl)-hydrazono] ethyl]-3,5-dimethyl-1H-pyrrole-2-carboxylate: a combined DFT and AIM approach, *Spectrochim. Acta Part A* 92 (2012) 295–304.
- [41] R. Carrasco, J. Padron, J. Galvez, Definition of a novel atomic index for QSAR: the refractopological state, *J. Pharmaceut. Sci.* 7 (2004) 19–26.
- [42] J.A. Padron, R. Carrasco, R.F. Pellon, «Molecular descriptor based on a molar refractivity partition using Randic-type graph-theoretical invariant, *J. Pharmaceut. Sci.* 5 (2002) 258–265.
- [43] I. Cakmak, GIAO calculations of chemical shifts in enantiomerically pure 1-trifluoromethyl tetrahydroisoquinoline alkaloids/GIAO calculations of chemical shifts in enantiomerically pure 1-trifluoromethyl tetrahydroisoquinoline alkaloids, *J. Mol. Struct.: Theochem.* 716 (2005) 143–148.



Computational study of reactivity and solubility of Rubescin D and E molecules in gas phase and in solvent media using Hartree-Fock and DFT methods



R.A. Yossa Kamsi^{a,b,*}, G.W. Ejuh^{b,c,d}, Y. Tadjouteu Assatse^a, C.A. Njeumen^a,
F. Tchoffo^a, J.M.B. Ndjaka^{a,b}

^a University of Yaounde I, Faculty of Science, Department of Physics, P.O. Box 812, Yaounde, Cameroon

^b CETIC (Centre d'Excellence Africain en Technologies de l'Information et de la Communication), Université de Yaoundé I, B.P. 8390, Yaoundé, Cameroon

^c University of Bamenda, National Higher Polytechnic Institute, Department of Electrical and Electronic Engineering, P.O. Box 39, Bamili, Cameroon

^d University of Dschang, IUT Bandjoun, Department of General and Scientific Studies, P.O. Box 134, Bandjoun, Cameroon

ARTICLE INFO

Keywords:

Global and local reactivity descriptors
Free energy of solvation
Partition coefficient
Solubility
Rubescin D and E

ABSTRACT

The quantum chemical methods were used to study the global and local reactivity, the energy and free energy of solvation, the partition coefficient and the solubility of Rubescin D and E in gas phase and some solvents media using the IEF-PCM model. The analysis of energy and free energy of solvation shows that the molecules are thermodynamically more stable in water. The values of electrophilicity index, chemical potential, hardness and maximum charge transfer indexes have revealed that both molecules can react easily in water. C₂ and C₆₂; C₅₇ and C₃₂; are preferred site for electrophilic and free radical attack. The log P values show that Rubescin D and E are lipophilic and can be delivered orally. The log S values are also calculated and found to be in the range of -1 to -5 at all the levels used.

1. Introduction

The Rubescin D and E molecules, extracted respectively from the root and back of trichilia Rubescens in Cameroon were found experimentally to be useful in the medicinal field, namely for inhibition of the strain 3D plasmodium falciparum [1].

The electronic structure properties of Rubescin D and E molecules presented in Fig. 1 were studied in previous work using Hartree-Fock and DFT methods [2]. In the previous work within these two molecules, the ³J_{H-H} proton-proton coupling constant along with NMR, UV-vis and IR intensity were evaluated and compared to experiment. Their results were used to confirm the structure and stability of both molecules. The structural parameters such as bonds length, bonds angles and dihedral angles were obtained from the stable structure and some of them, when compared to some specific experimental values found in the literature for some groups of compounds present in the studied molecules were in good agreement [3–5]. The energy gap of both molecules was greater than 4 and lead us to the conclusion that they can be use as insulators in many electronic devises. The nonlinear optical parameters (first static hyperpolarizability, polarizability, dipole moment and anisotropy of polarizability) were also obtained from the stable structure. It was observed that, the first static hyperpolarizability and dipole moment of Rubescin D and E were greater than those of urea [6] leading us to the conclusion that both molecules can be considered to have good active NLOs properties. The

* Corresponding author at: University of Yaounde I, Faculty of Science, Department of Physics, P.O. Box 812, Yaounde, Cameroon.
E-mail address: richardkamsi@yahoo.fr (R.A. Yossa Kamsi).

<https://doi.org/10.1016/j.cjph.2019.04.020>

Received 30 March 2019; Received in revised form 19 April 2019; Accepted 25 April 2019

Available online 07 May 2019

0577-9073/ © 2019 The Physical Society of the Republic of China (Taiwan). Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

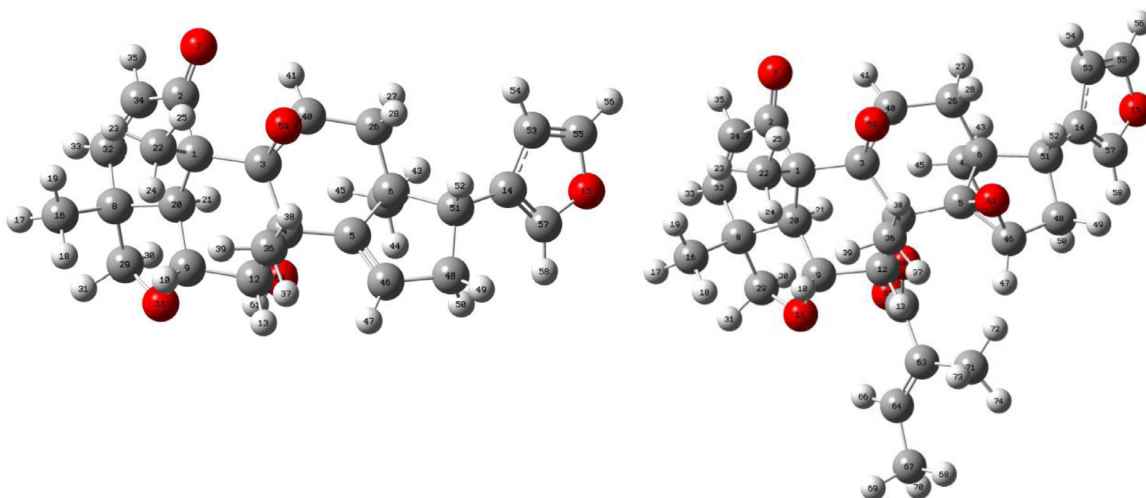


Fig. 1. The optimized structures of Rubescin D (left) and Rubescin E (right) obtained at the B3LYP level using the 6-311 + +G(d,p) basis set. Red atoms are oxygen, dark gray are for carbon and white are hydrogen.

calculated optoelectronic properties, shows large values of refractive index, dielectric constant and electric susceptibility, leading us to the conclusion that Rubescin E have strong optical and phonon application [2]. The molar refractivity known to be an important parameter in quantitative structure-property relationship analysis was calculated in both gas phase and chloroform solution [2]. The charge analysis was performed on Rubescin D and E using the Mulliken population, the CHelpG scheme of Breneman model and the natural bond orbital (NBO) methods. We found from this study that the NBO method was the best amount the used methods for charge analysis on our molecular systems [2]. That is why we use the NBO method for the study of local reactivity descriptors in this work.

In this work, the quantum chemical calculation [7–9] was performed on the stable structure of Rubescin D and E molecule presented in Fig. 1 in other to take out the reactivity (global and local) [10] and to predict the solubility [11,12] of Rubescin D and E since it has not been done before on both molecules. The partition coefficient $\log P$ and the free energy ΔG obtained at all the levels and with the 6-311 + +G(d,p) basis set in chloroform, *n*-octanol, ethanol, DMSO and water were used in other to predict the solubility $\log S$ of both molecules.

2. Theoretical background

2.1. Global reactivity descriptors

In other to predict the chemical reactivity of Rubescin D and E molecules, the vertical ionization potential (VIP) known as the energy difference between the cationic and neutral clusters, both at the neutral optimized geometry and the vertical electron affinity (VEA) known as the energy difference between the anionic and neutral clusters when both are at the optimized geometry [13,14], were calculated using the finite difference equation giving by (1).

$$\begin{cases} IP = E_{Q=+1} - E_{Q=0} \\ EA = E_{Q=0} - E_{Q=-1} \end{cases} \quad (1)$$

The energy band gap ΔE of our molecules were calculated from the total energies $E_{Q=+1}$, $E_{Q=-1}$ and $E_{Q=0}$ as:

$$\Delta E = E_{Q=+1} + E_{Q=-1} - 2E_{Q=0} \quad (2)$$

[15,16]. The other global reactivity descriptors [17,18] were deduced from (1); The chemical potential (μ) and the electronegativity (χ) was obtained using

$$\mu = -\chi = -\frac{IP + EA}{2} \quad (3)$$

the chemical hardness [16] as

$$\eta = \frac{IP - EA}{2} \quad (4)$$

the softness as

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (5)$$

[7]. The electrophilicity (ω) [8] and nucleophilicity (ν) index were calculated as

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (6)$$

and

$$\nu = \frac{1}{\omega} \quad (7)$$

respectively. The maximum charge transfer which is the maximum amount of electronic charge that an electrophile system can accept was calculated as

$$\Delta N_{max} = -\frac{\mu}{\eta} \quad (8)$$

Two other parameters known as nucleofuge and electrofuge were used to study the reactivity of our systems. The nucleofuge is defined as the capacity of a molecule to accept an electron from a system while, the electrofuge measures the relative stability of the cation [19–21]. Nucleofugality and electrofugality are calculated as:

$$\Delta E_{nucleofuge} = \text{sgn}(\mu + \eta) \left(\frac{(\eta + \mu)^2}{2\eta} \right) \quad (9)$$

and

$$\Delta E_{electrofuge} = \frac{(\mu - \eta)^2}{2\eta} \quad (10)$$

2.2. Local reactivity descriptors

The local reactivity descriptor is used when there is a need to detect precisely the atoms or a site of a molecular system which is more likely to be attacked. The Fukui functions (f_k^+ , f_k^- and f_k^0) were used in this work to determine the more reactive zone of Rubescin D and E molecule. It can be noted that, f_k^+ stands for reactivity with respect to nucleophilic attack, f_k^- reactivity with respect to electrophilic attack and f_k^0 reactivity with respect to radical attack [22–24]. These Fukui functions were calculated using Eqs. (11)–(13) below.

$$f_k^+ = q_k(N + 1) - q_k(N) \quad (11)$$

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N - 1) \quad (12)$$

$$f_k^0 = \frac{1}{2} [q_k(N + 1) - q_k(N - 1)] \quad (13)$$

q_k is the electronic population of atom k in the molecule. The nucleophilic and electrophilic attack of an atom in a molecule can also be described using the following equation

$$\Delta f = f_k^+ - f_k^- \quad (14)$$

knowing that when $\Delta f > 0$, the site is favored for a nucleophilic attack and when $\Delta f < 0$, the site will be favored for electrophilic attack [25].

2.3. Solubility descriptors

The solubility is known as a chemical property referring to the ability for a given substance, the solute, to dissolve in a solvent. To predict the aqueous solubility ($\log S$) of Rubescin D and E, the solvation free energy was first calculated using the continuum solvation model called SMD [11] with the IEF-PCM solvation model in Gaussian 09W [26]. The partition function was deduced from the transfer free energy equation [11] giving by:

$$\Delta G_{X/Y}^0 = -2.303 RT \log P_{X/Y} \quad (15)$$

were

$$\Delta G_{X/Y}^0 = G_X^0 - G_Y^0 \quad (16)$$

X in these equations stands for *n*-octanol and Y for all the other solvents. As proposed by Yalkowsky in 1999, the solubility was calculated in this paper using the following equation [11,12,27]

$$\log S = 0.8 - \log P_{o/w} - 0.01(MP - 25) \quad (17)$$

Where MP stands for the experimental melting point in degree Celsius and $\log P_{o/w}$ stands for the partition coefficient associated with the

transferring the solute from aqueous phase (water) to the organic phase (*n*-octanol).

3. Computational methods

Ab-initio Hartree-Fock and Density Functional Theory methods (DFT) (B3PW91 and B3LYP) with 6-311 + + G(d,p) basis set were used in this paper in order to predict the reactivity of Rubescin D and E molecules. The results that is presented here were obtained using the quantum chemical software Gaussian 09W [26] at the RHF, B3PW91 and B3LYP levels in gas phase and in some solvents media. The solvents choose for this study are non-polar solvent namely chloroform ($\epsilon = 4.7113$); polar protic solvents like *n*-octanol ($\epsilon = 9.8629$), ethanol ($\epsilon = 24.852$), and water ($\epsilon = 78.3553$); and polar aprotic solvent namely Dimethylsulfoxide ($\epsilon = 46.826$). All the calculations were done using the 6-311 + + G(d,p) basis set. The geometry of our molecules was optimized at the ground state using the convergence criterion in which both the maximum force and displacement are smaller than the cut-off values of 0.000015 and 0.000060 and RMS force and displacement less than the cut-off values of 0.000010 and 0.000040 in order to increase the accuracy of our results. No symmetrical restriction was used. The Integral Equation Formalism Polarizable Continuum Model (IEF-PCM) was used to evaluate the effect of solvent in our molecules. The optimized ground state of the neutral, anionic and cationic molecules, were then used for the calculations of chemical reactivity parameters such as: fundamental band gap (ΔE), ionization potential (IP), electron affinity (EA), which in turn were used for the calculation of chemical potential (μ), electronegativity (χ), chemical hardness (η), softness (S), electrophilicity and nucleophilicity index (ω and ν), the maximum charge transfer (ΔN_{max}), electrofugality (ΔE_e) and nucleofugality (ΔE_n). The natural atomic charge obtained from NPA when performing NBO calculations at the same levels and basis set mention above, were used to localize the site and the preferred type of reaction. The solvation free energy for both Rubescin D and E molecules, were calculated using the Continuum solvation model based on the quantum mechanical charge density (SMD model). The solvation free energy was then used to determine the partition function ($\log P$) of those molecules in solvent media. The solubility ($\log S$) of Rubescin D and E were predicted using the Yalkowsky equation.

4. Results and discussions

4.1. Global reactivity descriptors

The global reactivity descriptors parameters such as ionization potential (IP), electron affinity (EA), chemical potential (μ), electronegativity (χ), hardness (η), softness (S), electrophilicity index (ω), nucleophilicity index (ν), maximum charge transfer (ΔN_{max}), nucleofugality (ΔE_n) and electrofugality (ΔE_e) of Rubescin D and E molecules were calculated at the RHF, B3PW91 and B3LYP levels using the 6-311 + + G(d,p) basis set in gas phase, chloroform, *n*-octanol, ethanol, DMSO and water. The results of these parameters are giving in Table 1.

4.1.1. Chemical potential (μ)

The electronic chemical potential (μ) of a molecular system is known as the escaping tendency of electrons from a stable molecular system [20]. This parameter was calculated in this paper in gas phase and in some non-polar, polar protic and polar aprotic solvents using Eq. (3) in order to study the reactivity of Rubescin D and E molecule. It has been proven that the reactivity of a molecule increases when μ decrease [20,28]. It can be observed from Fig. 2 that the reactivity of our compounds increases when we move from RHF to B3LYP and to B3PW91.

From this Fig. 2, it can also be observed that the reactivity of Rubescin D and E increases in the following order gas < chloroform < *n*-octanol < ethanol < DMSO < water. It can also be noted that the Rubescin E is more reactive than Rubescin D molecule since it's has lower values of chemical potential. This can be explained by the fact that Rubescin E has more double bonds and more oxygen atoms than Rubescin D.

4.1.2. Chemical hardness (η)

The chemical hardness (η) is a very useful parameter generally used to describe the chemical stability and reactivity of a compound. This parameter was calculated using Eq. (4). The greater is the chemical hardness the more stable is the molecular system. Molecule with low chemical hardness are known to be more reactive. From Table 1, we observed that the chemical hardness decreases in the following order gas > chloroform > *n*-octanol > ethanol > DMSO > water. The smallest value of η was obtained in water and the biggest value obtained in gas phase. Thus, both Rubescin D and E molecules are more reactive in water and chemically stable in gas phase. The chemical Hardness of Rubescin D and E molecules obtained at the RHF, B3PW91 and B3LYP levels using the 6-311 + + G(d,p) basis set in gas phase and in different solvents media is presented in Fig. 3.

4.1.3. Maximum charge transfer (ΔN_{max})

The maximum charge transfer of a molecular system represent the maximum propensity of a system to acquire additional electronic charge from the environment. It was calculated in this paper using Eq. (8). It can be observed from Table 1 that ΔN_{max} increased with the dielectric constant of the solvent. For both molecules, the reactivity is bigger in water. The ΔN_{max} of Rubescin D and E increases when we move from RHF to B3LYP and from B3LYP to B3PW91 level. From Fig. 4, we can observe that, the difference in ΔN_{max} for both molecules is slightly higher at the RHF level. The observe differences varies from 0.0091% to 0.0142%, from 0.0010% to 0.0189% and from 0.0004% to 0.021% respectively at the RHF, B3PW91 and B3LYP levels.

Table 1

Calculated parameters of global reactivity descriptors such as IP, EA, μ , χ , η , ω , ν , S, ΔN_{\max} , ΔE_n , ΔE_e of Rubescin D and E in gas phase and solvent media using the 6-311 + + G(d,p) basis set.

	Rubescin D						Rubescin E					
	RHF											
	Gas	Chloroform	n-octanol	Ethanol	DMSO	Water	Gas	Chloroform	n-octanol	Ethanol	DMSO	Water
IP (eV)	7.074	5.622	5.405	5.283	5.245	5.227	7.151	5.674	5.449	5.323	5.284	5.266
EA (eV)	-0.876	0.602	0.851	0.995	1.041	1.062	-0.841	0.633	0.886	1.036	1.084	1.106
ΔE (eV)	7.950	5.020	4.554	4.287	4.203	4.165	7.992	5.041	4.563	4.287	4.200	4.160
μ (eV)	-3.099	-3.112	-3.128	-3.139	-3.143	-3.145	-3.155	-3.154	-3.168	-3.179	-3.184	-3.186
χ (eV)	3.099	3.112	3.128	3.139	3.143	3.145	3.155	3.154	3.168	3.179	3.184	3.186
η (eV)	3.975	2.510	2.277	2.144	2.102	2.082	3.996	2.520	2.282	2.144	2.100	2.080
ω (eV)	1.208	1.929	2.148	2.298	2.350	2.374	1.246	1.973	2.199	2.358	2.413	2.440
ν (eV) ⁻¹	0.828	0.518	0.466	0.435	0.426	0.421	0.803	0.507	0.455	0.424	0.414	0.410
S (eV) ⁻¹	0.216	0.398	0.439	0.466	0.476	0.480	0.250	0.397	0.438	0.466	0.476	0.481
ΔN_{\max}	0.780	1.240	1.374	1.464	1.495	1.510	0.790	1.251	1.389	1.483	1.516	1.532
ΔE_n (eV)	0.097	-0.072	-0.159	-0.231	-0.258	-0.271	0.088	-0.080	-0.172	-0.250	-0.280	-0.294
ΔE_e (eV)	6.295	6.296	6.414	6.509	6.544	6.560	6.399	6.387	6.508	6.609	6.647	6.666
B3PW91												
IP (eV)	7.797	6.701	6.535	6.441	6.411	6.398	7.861	6.817	6.628	6.510	6.473	6.456
EA (eV)	0.372	1.772	2.003	2.136	2.178	2.198	0.450	1.781	2.021	2.162	2.207	2.228
ΔE (eV)	7.425	4.929	4.533	4.305	4.233	4.200	7.411	5.036	4.607	4.348	4.266	4.227
μ (eV)	-4.085	-4.236	-4.269	-4.289	-4.295	-4.298	-4.156	-4.299	-4.325	-4.336	-4.340	-4.342
χ (eV)	4.085	4.236	4.269	4.289	4.295	4.298	4.156	4.299	4.325	4.336	4.340	4.342
η (eV)	3.712	2.464	2.266	2.153	2.117	2.100	3.705	2.518	2.304	2.174	2.133	2.114
ω (eV)	2.247	3.641	4.020	4.272	4.358	4.398	2.330	3.670	4.059	4.324	4.416	4.460
ν (eV) ⁻¹	0.445	0.275	0.249	0.234	0.229	0.227	0.429	0.272	0.246	0.231	0.226	0.224
S (eV) ⁻¹	0.269	0.406	0.441	0.465	0.472	0.476	0.270	0.397	0.434	0.460	0.469	0.473
ΔN_{\max}	1.100	1.719	1.884	1.992	2.029	2.047	1.122	1.707	1.877	1.994	2.035	2.054
ΔE_n (eV)	-0.019	-0.637	-0.885	-1.060	-1.121	-1.150	-0.027	-0.630	-0.886	-1.075	-1.142	-1.175
ΔE_e (eV)	8.188	9.110	9.423	9.637	9.711	9.746	8.339	9.229	9.535	9.747	9.822	9.859
B3LYP												
IP (eV)	7.804	6.694	6.526	6.430	6.400	6.387	7.875	6.817	6.629	6.511	6.474	6.457
EA (eV)	0.374	1.750	1.977	2.109	2.151	2.170	0.461	1.762	1.998	2.137	2.181	2.201
ΔE (eV)	7.430	4.945	4.548	4.321	4.250	4.217	7.414	5.055	4.631	4.374	4.293	4.256
μ (eV)	-4.089	-4.222	-4.252	-4.270	-4.276	-4.278	-4.168	-4.290	-4.313	-4.324	-4.327	-4.329
χ (eV)	4.089	4.222	4.252	4.270	4.276	4.278	4.168	4.290	4.313	4.324	4.327	4.329
η (eV)	3.715	2.472	2.274	2.161	2.125	2.108	3.707	2.527	2.315	2.187	2.146	2.128
ω (eV)	2.250	3.605	3.974	4.219	4.302	4.341	2.343	3.640	4.018	4.274	4.362	4.403
ν (eV) ⁻¹	0.444	0.277	0.252	0.237	0.232	0.230	0.427	0.275	0.249	0.234	0.229	0.227
S (eV) ⁻¹	0.269	0.404	0.440	0.463	0.471	0.474	0.270	0.396	0.432	0.457	0.466	0.470
ΔN_{\max}	1.101	1.708	1.870	1.976	2.012	2.029	1.124	1.697	1.863	1.977	2.016	2.034
ΔE_n (eV)	-0.019	-0.619	-0.860	-1.029	-1.088	-1.117	-0.029	-0.614	-0.862	-1.044	-1.108	-1.138
ΔE_e (eV)	8.197	9.063	9.363	9.569	9.640	9.673	8.365	9.193	9.489	9.691	9.762	9.796

4.1.4. Electrophilicity index (ω)

The electrophilicity index (ω) was calculated in this work along with chemical potential, chemical hardness and maximum charge transfer in order to study the reactivity of Rubescin D and E molecules.

Calculated in this paper using Eq. (6), the electrophilicity index (ω) measure the capacity of a molecular system to accept electron. Thus, a molecule with high electrophilicity index suggest that the molecule can be considered as a good electrophile, while a molecule with low value of ω suggest the molecule to be a good nucleophile. As observed for ΔN_{\max} , the electrophilicity index increase when we move from RHF to B3LYP and from B3LYP to B3PW91 level for both molecule. From Fig. 5, it can be observe that the electrophilicity index values of Rubescin E molecule are bigger than those of Rubescin D molecule at all the levels. This observed differences are found between 0.0222% to 0.0301%; 0.0079% to 0.0396% and between 0.0097% to 0.0396% respectively at the RHF, B3PW91 and B3LYP levels. For both molecules, the electrophilicity index increases in the following order: gas < chloroform < n-octanol < ethanol < DMSO < water. The high value of electrophilicity index was obtained in water solution and the smallest value in gas phase. These results have revealed that both Rubescin D and E can easily accept electron in water and therefore are more reactive in this solvent.

The results of global reactivity descriptors presented in Table 1 show that, the electrophilicity index (ω), electronegativity (χ), maximumun charge transfert (ΔN_{\max}) and electrofuge (ΔE_e) follow the inverse relationships with the energy band gap (ΔE); while the chemical potential (μ), the chemical hardness (η), the nucleophilicity index (ν) and the nucleofuge (ΔE_n) varies in the same manner as the energy band gap (ΔE). From Table 1, it can be observed that the smallest values of μ , η , ν and ΔE_n and the biggest values of ω , χ ,

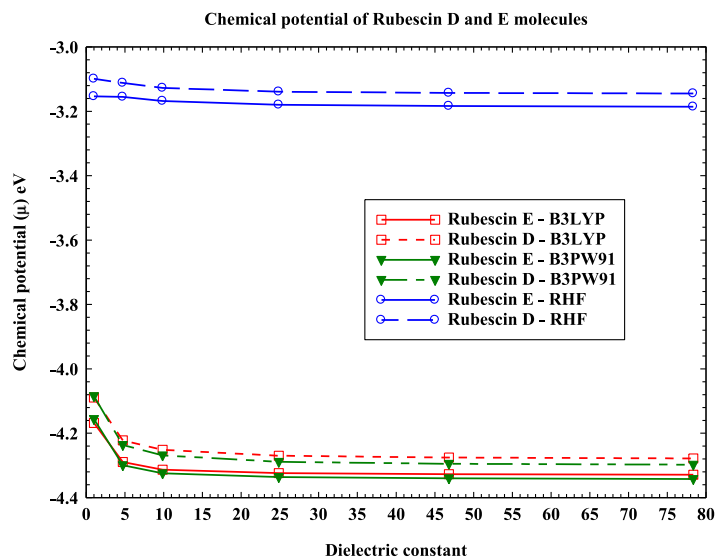


Fig. 2. Chemical potential of Rubescin D and E molecules obtained in gas phase and in different solvents at the RHF, B3LYP and B3PW91 using the 6-311 + +G(d,p) basis set.

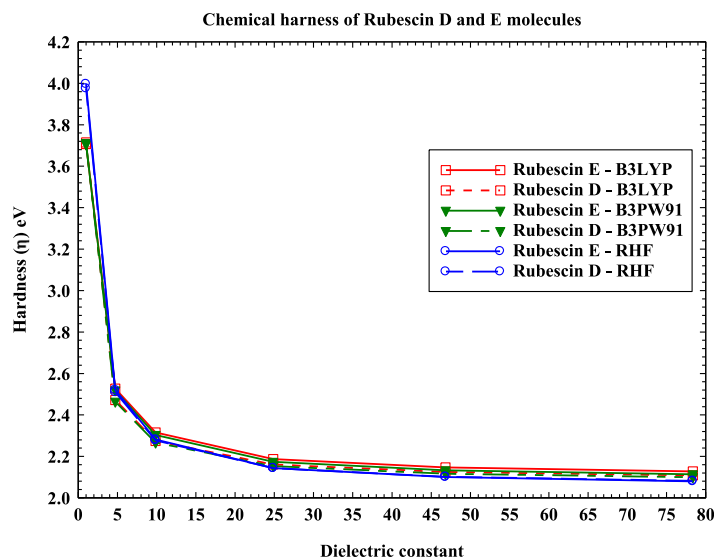


Fig. 3. Chemical hardness of Rubescin D and E molecules obtained in gas phase and in different solvents at the RHF, B3LYP and B3PW91 using the 6-311G(d,p) basis set.

ΔN_{max} , ΔE_e for both Rubescin D and E molecules are obtained in water leading us to the conclusion that both molecules react easily in water than other used solvents.

4.2. Local reactivity descriptors

The condensed Fukui Function (FF), was used in this work in order to determine the most reactive atoms in our molecular systems name Rubescin D and E. This FF was evaluated using Eqs. (11)–(14). NBO charge analysis of the optimized geometry of the neutral, cationic and anionic forms of both molecules in gas phase and in solvent media were used for these calculations since this method have proven to provide good results of charge analysis on the study molecule in previous work [2]. All the calculations were performed at the RHF, B3PW91 and B3LYP levels using the 6-311 + +G(d,p) basis set.

It can be observed as shown form Table 1 to 6 in supplementary material 1 that, C_2 has the smallest value of Δf and f^+ and the biggest value of f^- whereas, O_{60} has the biggest value of Δf and f^+ and the smallest value of f^- . C_2 and O_{60} are therefore the most favourable site for electrophilic and nucleophilic attacks respectively. We found that the reactivity of C_2 and O_{60} increases in the following order: gas < Chloroform < *n*-octanol < Ethanol < DMSO < water whatever the methods used. This can be seen on Fig. 6.

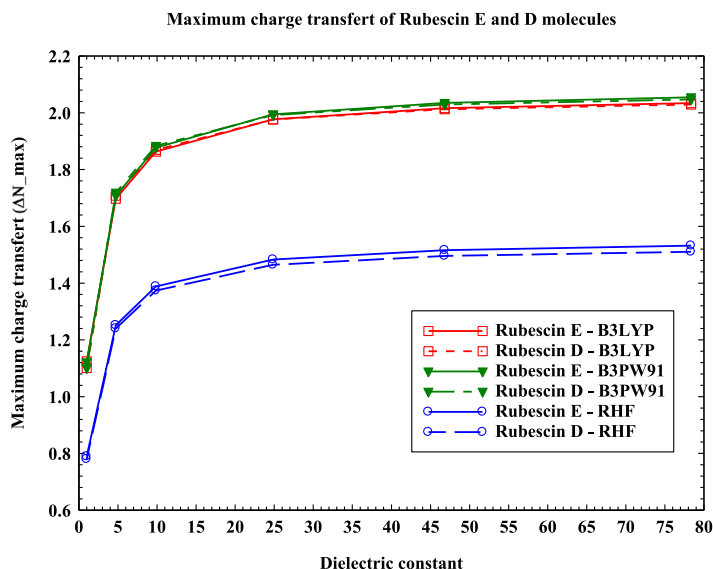


Fig. 4. Maximum charge transfer (ΔN_{\max}) of Rubescin D and E molecules obtained in gas phase and in different solvents at the RHF, B3LYP and B3PW91 using 6-311 + + G(d,p) basis set.

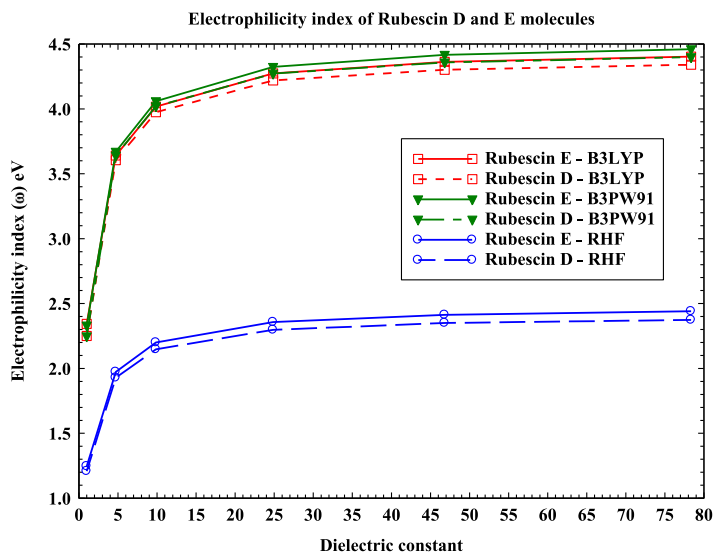


Fig. 5. Electrophilicity index (ω) of Rubescin D and E molecules obtained in gas phase and in different solvents at the RHF, B3LYP and B3PW91 using 6-311 + + G(d,p) basis set.

The electrophilic attack varies from 64.47% in chloroform to 69.74% in water for RHF; from 4.11% in chloroform to 6.1% in water for B3PW91; from 4.84% in chloroform to 6.99% in water for B3LYP. The nucleophilic attack varies in the same order as electrophilic attack but, very small compared to it. From results presented in *Table 1 to 6 in supplementary material 1*, it can be concluded that the atoms C_{57} of furan ring and C_{32} of cyclohex-2-enone ring are the favourable site for free radical attacks since both atoms have higher values of f^0 .

The analysis of the local reactivity of Rubescin E molecule lead us to the conclusion that the favourable site for electrophilic attacks are C_2 and C_{62} and this can be seen in *Fig. 7*. This observation can be explained by the fact that these two atoms are directly related to oxygen atoms. As in Rubescin D molecule, all the oxygen atoms of Rubescin E molecule along with all the carbon atoms related to two or three hydrogen and which is not directly link to oxygen are extremely favourable for nucleophilic attacks. The C_{55} , C_{57} and C_{32} are favourable site for free radical attack. The calculated parameters of f^+ , f^- , f^0 and Δf can be view in *Table 1 to 6 in supplementary material 2* for Rubescin E molecule. For both Rubescin D and E molecules, we observed that the solvation affects the site selectivity of our systems. We observed for both molecules that the reactivity of the site selectivity increases in the following order: gas < Chloroform < *n*-octanol < Ethanol < DMSO < water.

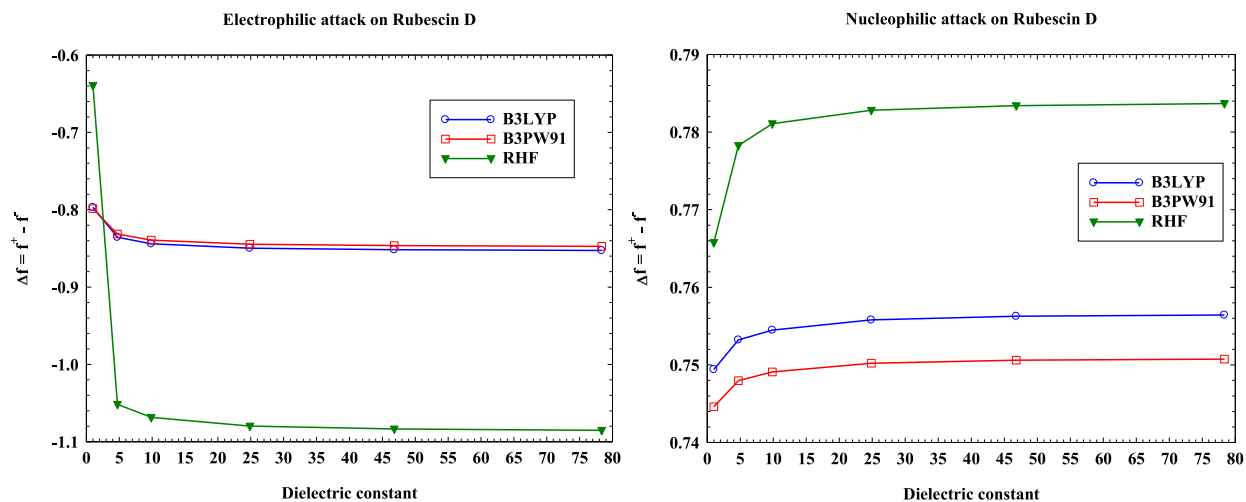


Fig. 6. Variation of Δf of Rubescin D molecule in gas phase, chloroform, *n*-octanol, ethanol, DMSO and water solvent at the RHF, B3PW91 and B3LYP levels using 6-311 + G(d,p) basis set.

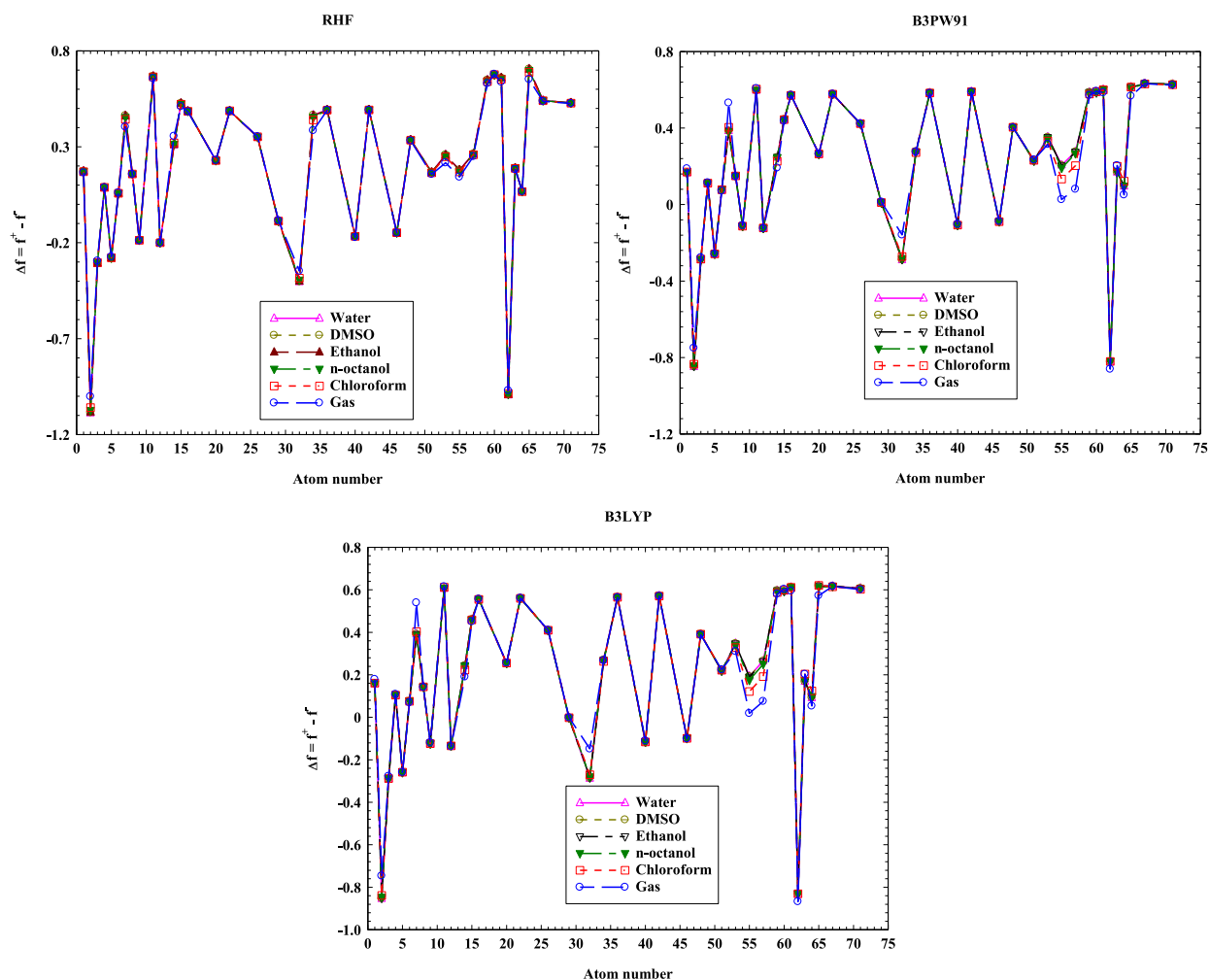


Fig. 7. Electrophilicity / nucleophilicity of Rubescin E molecule obtained at the RHF, B3PW91 and B3LYP levels using the 6-311 + G(d,p) basis set, in gas phase and in solvent media.

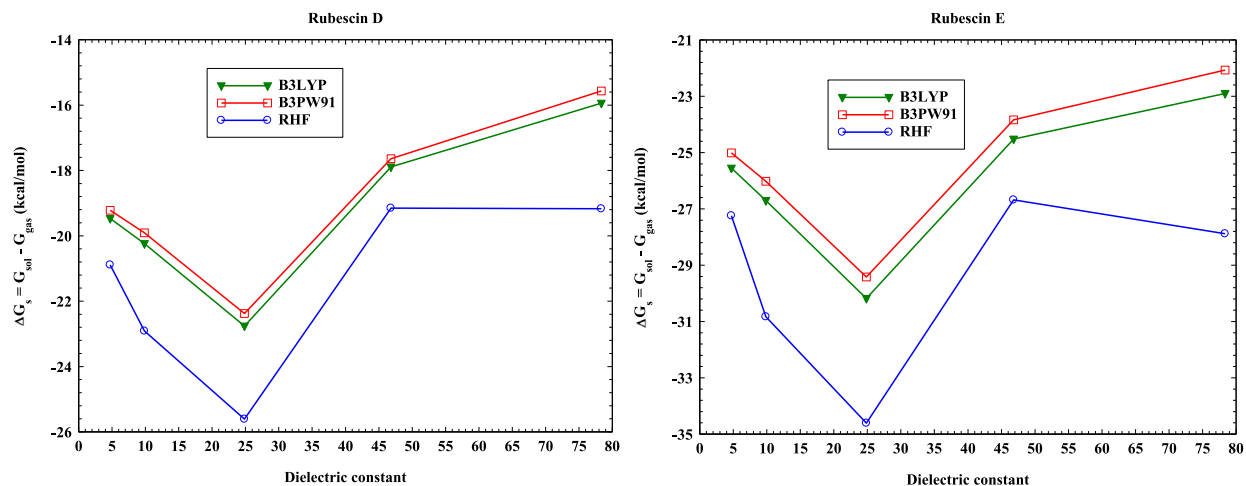


Fig. 8. Solvation free energy ΔE_s (kcal/mol) of Rubescin D and E molecules.

4.3. Solvation free energy ΔG_s and solvation energy ΔE_s

The solvation free energy ΔG_s along with the solvation energy ΔE_s of Rubescin D and E molecules were calculated and their results were plotted in Figs. 8 and 9 respectively. From both Rubescin D and E figures, it can be concluded that the structures are thermodynamically more stable in water than in all the other used solvents, since the energy and free energy difference is highest in water. The values of the solvation free energy and solvation energy are similar in B3PW91 and B3LYP levels for both molecules. The difference in solvation energy between B3LYP and B3PW91 varies in the following order 0.908%, 1.011%; 1.082%; 1.109%; 1.122% and 14.109%; 13.755%; 13.529%; 13.449%; 13.410% between B3LYP and RHF respectively in chloroform, *n*-octanol, ethanol, DMSO and water for Rubescin D. These differences are higher in Rubescin E. The difference in this case between B3LYP and B3PW91 levels are found from 1.885% in chloroform to 2.187% in water and between B3LYP and RHF are found from 16.415% in chloroform to 15.837% in water. It can be concluded from our results that the stability of Rubescin D and E increases when we move from Chloroform to *n*-octanol, from *n*-octanol to ethanol, from ethanol to DMSO and from DMSO to water.

4.4. Partition coefficient ($\log P$) and solubility ($\log S$) of Rubescin D and E molecules

The partition coefficient ($\log P_{o/w}$) between *n*-octanol and water was calculated in this paper using Eq. (14). In this equation, R is the perfect gas constant and T is the standard temperature. Using equation (14), the partition coefficient was found to be for Rubescin D 2.825, 3.255 and 3.229; and for Rubescin E 2.323, 3.050 and 2.936 respectively at the RHF, B3PW91 and B3LYP levels. According to Lipinski's rule [29], the drugs delivered orally must have a $\log P$ value between -2 and 5. According to the results of the partition coefficients, Rubescin D and E as lipophilic molecules can be delivered orally because the partition coefficient for each compound is all positive and less than 5. From the observed value of $\log P$, we can conclude that Rubescin D and E are more soluble in *n*-octanol

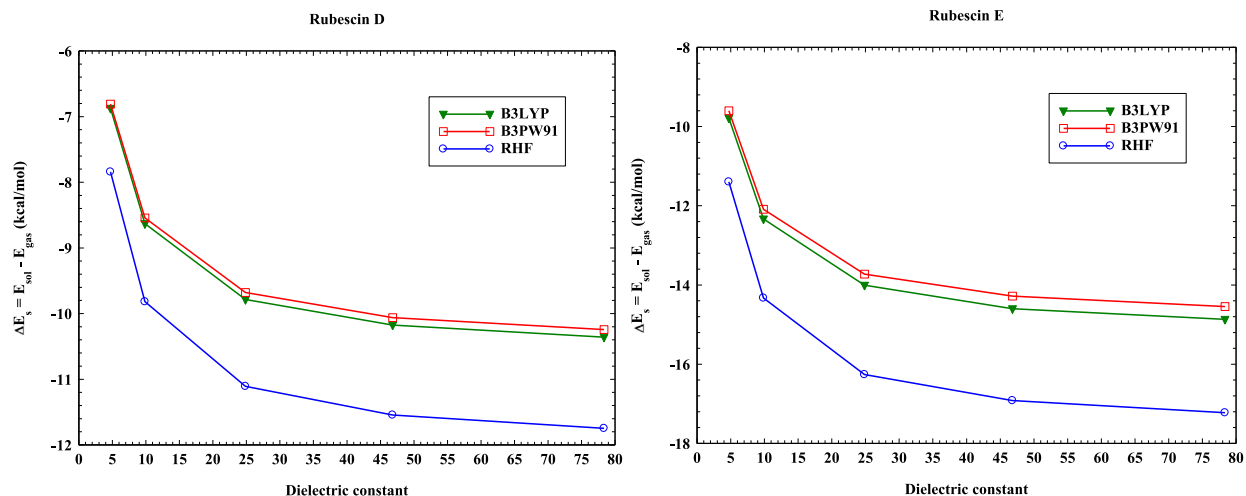


Fig. 9. Solvation energy ΔE_s (kcal/mol) of Rubescin D and E molecules.

than in water.

For solubility, Yalkowsky noted that $\log S$ correlated well with $\log P$ with an additional term involving the melting point (MP) [27] found experimentally to vary between 260° to 262° for Rubescin D and between 258° to 260° for Rubescin E [1]. Equation (16) was used for the calculation of $\log S$ at the RHF, B3PW91 and B3LYP levels using the 6-311 + +G(d,p). Jorgensen in 2002, mentioned that in order to pass through biological membranes, the drugs must be soluble in water [30]. The obtained result shows that $\log S$ of Rubescin D varies from -4.375 to -4.395 at the RHF, from -4.805 to -4.825 at the B3PW91 and from -4.779 to -4.799 at the B3LYP level; while the solubility of Rubescin E varies from -3.853 to -3.873 at the RHF, from -4.580 to -4.600 at the B3PW91 and from -4.466 to -4.486 at the B3LYP level. These values of $\log S$ are found in the range of -1 to -5 at all the levels used with the 6-311 + +G(d,p) basis set. It can therefore be concluded that Rubescin D and E reflects a compromise between the polarity needed for reasonable aqueous solubility and the hydrophobicity needed for acceptable membrane passage [30].

5. Conclusion

The Hartree-Fock and two DFT functionals (B3PW91 and B3LYP) using the 6-311 + +G(d,p) basis set, were used in gas phase, chloroform, *n*-octanol, ethanol, DMSO and water to evaluate the global and local reactivity descriptors of Rubescin D and E molecules. The parameters such as electrophilicity index, nucleophilicity index, chemical potential, chemical hardness and softness, electronegativity, energy gap, maximum charge transfer, electrofugality and nucleofugality were used to describe the global reactivity of our two molecules. The analysis of these parameters shows that the biggest values of reactivity are mostly observed for Rubescin E at the B3PW91 level. This is due to the fact that Rubescin E has more oxygen atoms than Rubescin D. The analysis of electrophilicity index shows that Rubescin D and E molecules can easily accept electrons in water and we can therefore conclude that the reactivity of both molecules is higher in water. From our results, it can be concluded that the reactivity of a molecular system increases with the decrease of chemical potential, hardness, nucleophilicity index, nucleofugality, energy gap; and increases with the increase of electronegativity, maximum charge transfer, electrofugality and electrophilicity index. Using the Fukui-Function, we found that C₂ for Rubescin D and C₂ and C₆₂ for Rubescin E are the most favourable site for electrophilic attacks. C₅₇ and C₃₂ are the most favourable site for free radical attacks. For both molecules, we found that all the carbon atoms related to two or three hydrogen atoms and which is not directly linked to oxygen are most favourable sites for nucleophilic attack. The analysis of the solvation free energy ΔG_s along with the solvation energy ΔE_s of Rubescin D and E molecules shows that there are thermodynamically most stable in water than other used solvents. According to Lipinski's rule, we can conclude based on our results that Rubescin D and E molecules are lipophilic and can be delivered orally. In order to predict the solubility of our molecules, the $\log S$ was calculated and found to vary between -4.375 to -4.395 , between -4.805 to -4.825 and between -4.779 to -4.799 for Rubescin D; from -3.853 to -3.873 , -4.580 to -4.600 and from -4.466 to -4.486 for Rubescin E respectively at the RHF, B3PW91 and B3LYP levels. Due to the fact that Rubescin D and E molecules were recently extracted, no theoretical and experimental results on reactivity and solubility were found. Since the existing experimental results on both Rubescin D and E molecules were already exploited in our previous work and their results validated when compared to theoretical ones, we are convinced that the results of this article will provide a benchmark study of Rubescin D and E molecules and serve as reference for future studies.

Acknowledgments

We are thankful to the Council of Scientific and Industrial Research (CSIR), India for financial support through Emeritus Professor scheme (Grant No. 21(0582)/03/EMR-II) to Prof. A.N. Singh of the Physics Department, Bahamas Hindu University, India which enabled him to purchase the Gaussian Software. We are most grateful to Emeritus Prof. A.N. Singh for donating this software to Dr. Geh Wilson Ejuh, University of Dschang, IUT-FV Bandjoun, Cameroon.

Supplementary materials

The local reactivity descriptors obtained using the Fukui-Function are presented in Table 1 to 6 in supplementary material 1 for Rubescin D and from Table 1 to 6 in supplementary material 2 for Rubescin E in gas phase, chloroform, *n*-octanol, ethanol, DMSO and water using Hartree-Fock and two DFT functionals namely B3PW91 and B3LYP levels with the 6-311 + +G(d,p) basis set.

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.cjph.2019.04.020.

References

- [1] A. Tsamo Tontsa, P. Nangmo Kemda, P. Mkounga, B.M. Ingrid, Kirk Marat, S. Gabriele, A.E. Nkengfack, Antiplasmodial Limonoids from *Trichilia rubescens* (Meliaceae), *Med. Chem.* 12 (2016) 1–7.
- [2] R.A. Yossa Kamsi, G.W. Ejuh, F. Tchoffo, P. Mkounga, J.-M.B. Ndjaka, Electronic structure, spectroscopic (IR, Raman, UV-Vis, NMR), optoelectronic, and NLO properties investigations of Rubescin E (C₃₁H₃₆O₇) molecule in gas phase and chloroform solution using Ab Initio and DFT methods, *Adv. Condens. Matter Phys.* (2019) 1–22.
- [3] P.B. Lieschke, D.W.H. Rankin, Molecular structure of furan, determined by combined analyses of data obtained by electron diffraction, rotational spectroscopy and liquid crystal NMR spectroscopy, *J. Mol. Struct.* 196 (1989) 1–19.
- [4] K.B. Wiberg, Y. Wang, A comparison of some properties of C=O and C=S bonds, *Arkivoc* (5) (2011) 45–56 2011.
- [5] R. Siegfried, M. Dieter, Ethylene oxide, *J. Mol. Struct.* 13 (2012) 547–572.
- [6] M. Govindarajan, M. Karabacak, FT-IR, FT-Raman and UV spectral investigation; Computed frequency estimation analysis and electronic structure calculations on 4-hydroxypteridine, *J. Mol. Struct.* 1038 (2013) 114–125.

- [7] R.G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989.
- [8] R.G. Parr, L.V. Szentpaly, S. Liu, Electrophilicity index, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 1922–1924.
- [9] R.K. Roy, S. Krishnamurti, P. Geerlings, S. Pal, Local softness and hardness based reactivity descriptors for predicting intra- and intermolecular reactivity sequences: carbonyl compounds, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 3746–3755.
- [10] K. Ramirez-Balderrama, E. Orrantia-Borunda, N. Flores-Holguin, Calculation of global and local reactivity descriptors of carbodiimides, *J. Theor. Comput. Chem.* 16 (2017) 1–17.
- [11] A.V. Marenich, C.J. Cramer, D.G. Truhlar, Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 6378–6396.
- [12] B. Gotwals, Case study: drug solubility, *NCSSM Chem.* (Feb, 12, 2009).
- [13] R.K. Pandey, K. Waters, S. Nigam, Haiying He, S.S. Pingale, A.C. Pandey, R. Pandey, A theoretical study of structural and electronic properties of alkaline-earth fluoride clusters, *Comput. Theor. Chem.* 1043 (2014) 24–30.
- [14] A. Costales, M.A. Blanco, E. Francisco, A.M. Pendas, R. Pandey, First principles study of neutral and anionic (medium-size) aluminum nitride clusters: Al_nN_n , $n = 7–16$, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 4092–4098.
- [15] E. Trushin, M. Betzinger, S. Blügel, A. Görling, Band gaps, ionization potentials, and electron affinities of periodic electron systems via the adiabatic-connection fluctuation-dissipation theorem, *Phys. Rev. B* 94 (2016) 1–9.
- [16] G. Makov, Chemical hardness in density functional theory, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 9337–9339.
- [17] J. Garza, R. Vargas, A. Cedillo, M. Galvan, P.K. Chattaraj, Comparison between the frozen core and finite differences approximations for the generalized spin-dependent global and local reactivity descriptors in small molecules, *Theor. Chem. Acc.* 115 (2006) 257–265.
- [18] J.L. Gazquez, A. Cedillo, A. Vela, Electrodonating and electroaccepting powers, *J. Phys. Chem. A* 111 (10) (2007) 1966–1970.
- [19] P.W. Ayers, J.S.M. Anderson, L.J. Bartolotti, Perturbative perspectives on the chemical reaction prediction problem, *Int. J. Quantum Chem.* 101 (2005) 520–534.
- [20] N.S. Babu, D. Jayaprakash, Global and reactivity descriptors studies of cyanuric acid tautomers in different solvents by using of density functional theory (DFT), *IJSR* (2013) 2319.
- [21] J. Pablo, A. Toro-Labbe, Characterization of copper clusters through the use of density functional theory reactivity descriptors, *J. Chem. Phys.* 117 (2002).
- [22] A. Bendjeddou, T. Abbaz, S. Drissi, A. Gouasmia, D. Villemin, Quantum chemical studies on molecular structure and reactivity descriptors of a series of trimethyltetrahydrofulvalene functionalized by conjugated substituent, *J. Adv. Chem. Sci.* 2 (2016) 318–322.
- [23] L.H. Mendoza-Huizar, A theoretical study of chemical reactivity of tartrazine through DFT reactivity descriptors, *J. Mex. Chem. Soc.* 58 (2014) 416–423.
- [24] M. Benazzouz, T. Abbaz, A. Bendjeddou, A. Gouasmia, D. Villemin, Computational studies of global and local reactivity descriptors of some trimethyltetrahydrofulvalenylthiophene molecules (tMeTTF-TP) by density functional theory (DFT), *Der Pharma Chemica* 8 (2016) 117–127.
- [25] C. Morell, A. Grand, A. Toro-Labbé, New dual descriptor for chemical reactivity, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 205–212.
- [26] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
- [27] W.L. Jorgensen, E.M. Duffy, Prediction of drug solubility from Monte Carlo simulations, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 10 (2010) 1155–1158.
- [28] G. Serdaroglu, A computational study on relationship between quantum chemical parameters and reactivity of the zwitterionic GABA and its agonists: solvent effect, *Indian J. Chem.* 56A (2017) 1143–1153.
- [29] C.A. Lipinski, F. Lombardo, B.W. Dominy, P.J. Freeney, Experimental and computational approaches to estimate solubility and permeability in drug discovery and development settings, *Adv. Drug. Deliv. Rev.* 23 (1997) 3–25.
- [30] W.L. Jorgensen, E.M. Duffy, Prediction of drug solubility from structure, *Adv. Drug. Deliv. Rev.* 54 (2002) 355–366.

Research Article

Electronic Structure, Spectroscopic (IR, Raman, UV-Vis, NMR), Optoelectronic, and NLO Properties Investigations of Rubescin E ($C_{31}H_{36}O_7$) Molecule in Gas Phase and Chloroform Solution Using Ab Initio and DFT Methods

Richard Arnaud Yossa Kamsi ^{1,2}, Geh Wilson Ejuh ^{2,3,4}, Fidèle Tchoffo,¹
Pierre Mkounga,⁵ and Jean-Marie Bienvenu Ndjaka ^{1,2}

¹University of Yaounde I, Faculty of Science, Department of Physics, P.O. Box 812, Yaounde, Cameroon

²CETIC (Centre d'Excellence Africain en Technologies de l'Information et de la Communication),
Université de Yaoundé I, B.P. 8390, Yaoundé, Cameroon

³University of Bamenda, National Higher Polytechnic Institute, Department of Electrical and Electronic Engineering,
P. O. Box 39, Bamili, Cameroon

⁴University of Dschang, IUT Bandjoun, Department of General and Scientific Studies, P.O. Box 134, Bandjoun, Cameroon

⁵University of Yaounde I, Faculty of Science, Department of Chemistry, P.O. Box 812, Yaounde, Cameroon

Correspondence should be addressed to Richard Arnaud Yossa Kamsi; richardkamsi@yahoo.fr

Received 12 October 2018; Accepted 28 November 2018; Published 2 January 2019

Academic Editor: Jörg Fink

Copyright © 2019 Richard Arnaud Yossa Kamsi et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Quantum chemical methods were used to study the electronic structure and some physicochemical properties of Rubescin E molecule. Good agreement with experiment was found for $^3J_{H-H}$ coupling constant, IR, 1H NMR, and ^{13}C NMR. The excitation energy and oscillator strength calculated by TD-DFT also complement with experiment. Large values were obtained for dipole moment, polarizability, first static hyperpolarizability, electric susceptibility, refractive index, and dielectric constant, meaning that Rubescin E has strong optical and phonon application and can be a good candidate as NLOs material. The 3D analysis of the title molecule leads us to the conclusion that electron can easily be transferred from furan to tetrahydrofuran ring. The global reactivity descriptors were evaluated. Mulliken, ESP, and NBO charges comparisons were carried out and described.

1. Introduction

Many molecules from plant research were found nowadays to have application in the field of medicine, where there are use for the treatment of many diseases among which we found malaria caused by plasmodium falciparum. The new limonoid name Rubescin E ($C_{31}H_{36}O_7$), extracted from the roots of *Trichilia Rubescens*, collected from Cameroon, has been evaluated against erythrocytic stages of strain 3D7 plasmodium falciparum and also exhibited significant antiplasmodial in vitro activity with IC_{50} value of $1.13\mu M$ [1]. The FT-IR performed on Rubescin E molecule revealed the

presence of α , β -unsaturated carbonyl moiety at 1720 cm^{-1} and 1664 cm^{-1} . These values can be obtained theoretically by performing the vibrational frequencies calculation on the title molecule and used to explain the different motion of atoms or group of atoms in a molecular system. The 1D (1H , ^{13}C NMR) and 2D NMR spectra were run on a Bruker AV spectrometer [1] in order to predict the structure of the title molecule and were done in this work in order to take out similarities between experiment done previously and theoretical calculation performed here.

In this work, quantum chemical calculation was performed in order to take out the electronic structure (energy

gap, charge distributions, NLO properties, vibrational frequencies, NMR, and UV-vis calculation) and some physicochemical properties ($^3J_{\text{H-H}}$ chemical coupling-coupling constant, the global reactivity descriptors, and some geometrical parameters such as bonds lengths and bonds angles) of Rubescin E molecule. To the best of our knowledge, no theoretical study was performed yet on the title molecule, that is what motivated us to investigate the electronic structure, the spectroscopic, and some physicochemical properties of Rubescin E molecule. Except for NMR, UV-vis, $^3J_{\text{H-H}}$ chemical coupling-coupling constant, and the vibrational frequencies obtained for the two α , β -unsaturated carbonyl moiety, most of our results were not compared and we are optimistic that it can be used as threshold for future experimental or theoretical research. Hartree Fock and DFT (using B3LYP and B3PW91 functionals) methods were used for these purposes. These properties were calculated by employing the triple split valence basis set along with polarization functions with and without diffuse functions as implemented in Gaussian 09, Rev. A02 in both gas phase and in a solution of chloroform. The methods and basis sets used are among the most widely used [2–5] and provide excellent results which are generally very close to experiments [6–8].

2. Computational Methods

Theoretical calculations were performed on Rubescin E using HF and DFT methods at the B3LYP and B3PW91 levels as implemented in Gaussian 09W code [9]. All these calculations were done in gas phase and in a solution of chloroform. No geometry restriction was applied during the optimization procedure. The solvent effects were treated within the conductor-like polarizable continuum model (CPCM). For the geometry optimization, the 6-311G(d,p) and 6-311++G(d,p) basis set were used in both gas and solvent. Convergence criteria in which both the maximum force and displacement are smaller than the cut-off of 0.000015 and 0.000060 and RMS force and displacement less than the cut-off values of 0.000010 and 0.000040 were used in the calculations in order to increase the accuracy of our results. The chemical $^3J_{\text{H-H}}$ proton-proton coupling constant function of angle between two C-H vectors was calculated from the optimization output using the original Karplus equation [10]. The optimized form of our molecule was then used to determine the global reactivity descriptors, electronic and NLOs properties. The net charges were also evaluated using MPA, ESP, and NBOs methods at the three levels mentioned above, and all this was done in both gas phase and chloroform with the 6-311++G(d,p) basis set. In order to confirm the stability of our molecule, the vibrational frequencies (IR and Raman) were evaluated at the 6-311G(d,p) and no imaginary frequencies were found leading us to the results that our molecule was stable at the levels and basis set considered. The time dependent density functional theory (TD-DFT) field was used in gas phase with the 6-311++G(d,p) basis in order to understand the electronic transition of our molecule and the obtained results were compared to experiment. The GIAO (gauge independent atomic orbital) method was used on the optimized form of our molecule in a solution of chloroform

to determine the ^1H and ^{13}C NMR spectra parameters at the three levels and with the 6-311++G(d,p) basis set. In order to compare the calculated values of ^1H and ^{13}C chemical shift with experimental results, the reference and widely used molecule TMS (tetramethylsilane) for this purpose were exploited at the same level, at the same phase, and with the same basis set.

3. Results and Discussion

3.1. Optimized Structure. The optimized geometry of Rubescin E obtained using the B3LYP/6-311++G(d,p) method in chloroform is shown in Figure 1. The value of the total electronic energy of the molecule obtained at the B3LYP shows that Figure 1 is the most stable structure of the molecule. The total electronic energy calculated within the two methods in gas and in a solution of chloroform with the 6-311++G(d,p) is given in Table 1.

3.2. Structural Properties. A part of the optimized geometrical parameters (bond length, bond angle) and total electronic energy of the title molecule both in gas and in a solution of chloroform are given in Table 1 using the three levels and with the 6-311++G(d,p) basis set. The total description of the molecular geometry of Rubescin E molecule in gas phase and in a solution of chloroform using ab initio (RHF) and DFT (B3LYP and B3PW91) methods with the 6-311++G(d,p) basis set can be obtained from Supplementary Material S1.

The atom numbering scheme adopted for this purpose is the same as in Figure 1. The energy differences between the two used phases increase when we move from B3PW91 to B3LYP and to RHF and are found to be approximately 0.48 eV, 0.49 eV, and 0.57 eV, respectively. The optimized bond length and bond angle of Rubescin E are also listed in Table 1 with some specific experimental values [12–14] found in the literature for some groups of compounds such as furan, ethylene oxide, and tetrahydrofuran present in our molecule. It can be observed from Table 1 that the values of the bond length obtained at B3LYP are slightly higher than those obtained at the B3PW91 level. These differences are found between 0.0034 Å and 0.0107 Å for C-C; 0.0061 Å and 0.0095 Å for C-O; and 0.0007 Å and 0.0013 Å for C=C in gas phase. The value of C=O bond length is better at the DFT methods since its values are closer to 2.10 Å found in literature [11]. It can also be observed that the calculated bonds length using Hartree Fock and DFT methods are very close to the values found in literature for the specific groups of compounds present in our molecule. These observed differences varied from 0.0012 Å at the B3LYP level to 0.0363 Å at the RHF level; from 0.0002 Å at the B3PW91 level to 0.0288 Å at the B3LYP level; and from 0.0019 Å at the B3LYP level to 0.0259 Å at the RHF level for C-C, C-O, and C=C bonds both in gas phase and in chloroform solution, respectively.

The bonds angles of the studied molecule are slightly different when we move from one phase to another at each level with larger values obtained at the RHF level. From our results, it can be seen that the C-C-C bond angle varies from 96.3773° to 129.3418°, from 96.6032° to 128.8385°, and from 96.4146° to 128.7371° at the gas phase, respectively, at the RHF,

TABLE 1: Optimized geometric parameters in gas phase and in chloroform solution of Rubescin E at the RHF, B3LYP, and B3PW91 level with the 6-311++G (d,p) basis sets.

Levels Basis set	RHF		B3LYP		B3PW91		Theory ^a [11], ^b [12], ^c [13]
	Gaz	CDCl ₃	Gaz	CDCl ₃	Gaz	CDCl ₃	
Bond length							
R1 (C ₁ -C ₂)	1.5503	1.5490	1.5603	1.5583	1.5521	1.5500	
R2 (C ₁ -C ₃)	1.5698	1.5672	1.5811	1.5777	1.5719	1.5684	
R3 (C ₁ -C ₂₀)	1.5167	1.5157	1.5221	1.5215	1.5153	1.5147	
R4 (C ₁ -C ₂₂)	1.5474	1.5481	1.5510	1.5509	1.5439	1.5438	
R5 (C ₂ =O ₇)	1.1900	1.1948	1.2167	1.2213	1.2152	1.2197	2.10 ^b
R6 (C ₂ -C ₃₄)	1.5041	1.4992	1.4966	1.4910	1.4920	1.4867	
R7 (C ₃ -C ₄)	1.5898	1.5887	1.5973	1.5968	1.5866	1.5860	
R8 (C ₃ -C ₄₀)	1.4814	1.4800	1.4972	1.4958	1.4931	1.4918	1.462 ^b
R9 (C ₃ -O ₅₉)	1.3994	1.4024	1.4311	1.4335	1.4236	1.4256	1.428 ^b
R10 (C ₄ -C ₅)	1.5515	1.5518	1.5549	1.5548	1.5473	1.5471	
R11 (C ₄ -C ₁₂)	1.5707	1.5733	1.5756	1.5787	1.5676	1.5707	
R12 (C ₄ -C ₃₆)	1.5501	1.5503	1.5543	1.5543	1.5471	1.5472	
R13 (C ₅ -C ₆)	1.5428	1.5442	1.5477	1.5487	1.5401	1.5410	
R14 (C ₅ -C ₄₆)	1.4556	1.4553	1.4720	1.4717	1.4686	1.4684	1.462 ^b
R15 (C ₅ -O ₆₁)	1.4206	1.4235	1.4568	1.4590	1.4473	1.4492	1.428 ^b
R16 (C ₆ -C ₂₆)	1.5259	1.5260	1.5306	1.5307	1.5246	1.5248	
R17 (C ₆ -C ₄₂)	1.5352	1.5350	1.5373	1.5373	1.5298	1.5298	
R18 (C ₆ -C ₅₁)	1.5703	1.5708	1.5810	1.5814	1.5724	1.5728	
R19 (C ₈ -C ₁₆)	1.5423	1.5424	1.5477	1.5481	1.5405	1.5408	
R20 (C ₈ -C ₂₀)	1.5256	1.5244	1.5348	1.5335	1.5276	1.5264	1.536 ^c
R21 (C ₈ -C ₂₉)	1.5405	1.5402	1.5479	1.5468	1.5416	1.5406	1.536 ^c
R22 (C ₈ -C ₃₂)	1.5036	1.5036	1.5010	1.5010	1.4958	1.4960	
R23 (C ₉ -O ₁₁)	1.4120	1.4133	1.4389	1.4411	1.4304	1.4324	1.428 ^c
R24 (C ₉ -C ₁₂)	1.5288	1.5302	1.5357	1.5373	1.5311	1.5329	
R25 (C ₉ -C ₂₀)	1.4997	1.4993	1.5044	1.5042	1.4999	1.4998	1.536 ^c
R26 (O ₁₁ -C ₂₉)	1.4261	1.4287	1.4530	1.4551	1.4438	1.4457	1.428 ^c
R27 (C ₁₂ -O ₆₀)	1.4104	1.4131	1.4339	1.4369	1.4255	1.4283	
R28 (C ₁₄ -C ₅₁)	1.5035	1.5041	1.5003	1.5010	1.4953	1.4959	
R29 (C ₁₄ -C ₅₃)	1.4493	1.4505	1.4428	1.4438	1.4387	1.4397	1.430 ^a
R30 (C ₁₄ =C ₅₇)	1.3411	1.3410	1.3621	1.3619	1.3614	1.3614	1.364 ^a
R31 (O ₁₅ -C ₅₅)	1.3382	1.3412	1.3609	1.3638	1.3548	1.3574	1.364 ^a
R32 (O ₁₅ -C ₅₇)	1.3467	1.3496	1.3659	1.3686	1.3592	1.3616	1.364 ^a
R33 (C ₂₆ -C ₄₀)	1.5162	1.5158	1.5190	1.5181	1.5137	1.5129	
R34 (C ₃₂ =C ₃₄)	1.3270	1.3285	1.3431	1.3445	1.3422	1.3436	
R35 (C ₄₀ -O ₅₉)	1.4010	1.4054	1.4353	1.4395	1.4282	1.4320	1.428 ^b
R36 (C ₄₆ -C ₄₈)	1.5086	1.5076	1.5135	1.5123	1.5088	1.5077	
R37 (C ₄₆ -O ₆₁)	1.4005	1.4051	1.4326	1.4376	1.4254	1.4297	1.428 ^b
R38 (C ₄₈ -C ₅₁)	1.5407	1.5405	1.5478	1.5475	1.5408	1.5405	
R39 (C ₅₃ =C ₅₅)	1.3381	1.3381	1.3567	1.3567	1.3559	1.3559	1.364 ^a
R40 (O ₆₀ -C ₆₂)	1.3485	1.3397	1.3805	1.3700	1.3743	1.3650	
R41 (C ₆₂ -C ₆₃)	1.5033	1.5030	1.4998	1.5000	1.4956	1.4952	
R42 (C ₆₂ =O ₆₅)	1.1810	1.1873	1.2059	1.2113	1.2046	1.2098	
R43 (C ₆₃ =C ₆₄)	1.3222	1.3230	1.3402	1.3403	1.3394	1.3398	
R44 (C ₆₃ -C ₇₁)	1.5153	1.5159	1.5127	1.5135	1.5071	1.5083	

TABLE I: Continued.

Levels Basis set	RHF		B3LYP		B3PW91		Theory ^a [11], ^b [12], ^c [13]
	Gaz	CDCl3	Gaz	CDCl3	Gaz	CDCl3	
R45 (C ₆₄ -C ₆₇)	1.5001	1.5002	1.4954	1.4959	1.4898	1.4901	
Bond angles							
A1 (C ₂ -C ₁ -C ₃)	115.3869	115.1538	115.3519	115.0591	115.3042	114.9661	
A2 (C ₂ -C ₁ -C ₂₀)	104.9116	105.2360	104.8861	105.3058	105.0195	105.4353	
A3 (C ₂ -C ₁ -C ₂₂)	104.6632	104.8093	104.8467	105.0548	104.7619	105.0065	
A4 (C ₃ -C ₁ -C ₂₀)	105.4487	104.9239	106.0693	105.3428	105.9491	105.1727	
A5 (C ₃ -C ₁ -C ₂₂)	110.0598	110.4677	109.3407	109.9326	109.4774	110.1062	
A6 (C ₂₀ -C ₁ -C ₂₂)	116.6507	116.5134	116.6409	116.4160	116.6212	116.4196	
A7 (C ₁ -C ₂ -O ₇)	122.6712	122.1731	122.5890	122.0461	122.6012	122.0599	
A8 (C ₁ -C ₂ -C ₃₄)	118.8294	119.0297	118.5520	118.8580	118.5112	118.8095	
A9 (O ₇ -C ₂ -C ₃₄)	118.3115	118.6060	118.6750	118.9135	118.6899	118.9368	
A10 (C ₁ -C ₃ -C ₄)	117.4677	117.2546	117.5179	117.3499	117.4703	117.2908	
A11 (C ₁ -C ₃ -C ₄₀)	120.4116	120.3391	120.5229	120.3696	120.4781	120.3201	
A12 (C ₁ -C ₃ -O ₅₉)	113.5239	113.6346	113.2288	113.4708	113.2740	113.5007	
A13 (C ₄ -C ₃ -C ₄₀)	119.7989	119.8618	119.6777	119.7275	119.7605	119.8264	
A14 (C ₄ -C ₃ -O ₅₉)	110.9192	111.3348	110.6687	111.0566	110.7288	111.1433	
A15 (C ₃ -C ₄ -C ₅)	108.2815	108.0767	108.5292	108.3020	108.4460	108.1898	
A16 (C ₃ -C ₄ -C ₁₂)	116.9097	116.9148	116.6545	116.8466	116.8336	117.0260	
A17 (C ₃ -C ₄ -C ₃₆)	107.3533	107.5825	107.2145	107.3890	107.2213	107.3820	
A18 (C ₅ -C ₄ -C ₁₂)	110.9502	111.2590	110.8879	111.1131	111.0310	111.3284	
A19 (C ₅ -C ₄ -C ₃₆)	108.2096	108.3900	108.2857	108.5557	108.0890	108.3471	
A20 (C ₁₂ -C ₄ -C ₃₆)	104.7402	104.2361	104.883	104.2585	104.7988	104.1530	
A21 (C ₄ -C ₅ -C ₆)	122.3963	122.5160	122.2095	122.2513	122.2181	122.2697	
A22 (C ₄ -C ₅ -C ₄₆)	126.1434	126.0858	126.2488	126.1993	126.1315	126.0739	
A23 (C ₄ -C ₅ -O ₆₁)	113.7557	113.5947	113.7382	113.6922	114.0173	113.9553	
A24 (C ₆ -C ₅ -C ₄₆)	108.4092	108.4312	108.2407	108.2667	108.2513	108.2900	
A25 (C ₆ -C ₅ -O ₆₁)	109.3436	109.1575	109.7850	109.6384	109.6935	109.5481	
A26 (C ₅ -C ₆ -C ₂₆)	106.9225	107.1323	107.1725	107.3025	107.1359	107.2931	
A27 (C ₅ -C ₆ -C ₄₂)	114.7934	114.8607	114.4807	114.5006	114.5313	114.5541	
A28 (C ₅ -C ₆ -C ₅₁)	101.8612	101.8830	101.9281	102.0115	101.8916	101.9777	
A29 (C ₂₆ -C ₆ -C ₄₂)	108.8679	108.6162	109.1102	108.9149	109.1443	108.9314	
A30 (C ₂₆ -C ₆ -C ₅₁)	113.8205	113.8653	113.9931	114.0014	113.9406	113.9367	
A31 (C ₄₂ -C ₆ -C ₅₁)	110.5307	110.4727	110.1102	110.0888	110.1443	110.1222	
A32 (C ₁₆ -C ₈ -C ₂₀)	117.8467	117.8806	117.5220	117.5381	117.3986	117.3974	
A33 (C ₁₆ -C ₈ -C ₂₉)	108.3950	108.5431	108.4117	108.5195	108.5270	108.6672	
A34 (C ₁₆ -C ₈ -C ₃₂)	109.5455	109.4283	109.5034	109.3293	109.6190	109.4415	
A35 (C ₂₀ -C ₈ -C ₂₉)	96.3773	96.4321	96.6032	96.6193	96.4146	96.4285	101.5 ^c
A36 (C ₂₀ -C ₈ -C ₃₂)	106.3315	106.2487	106.4280	106.3876	106.432	106.3732	
A37 (C ₂₉ -C ₈ -C ₃₂)	118.2843	118.2659	118.3155	118.4200	118.3462	118.4575	
A38 (O ₁₁ -C ₉ -C ₁₂)	113.2108	113.1065	113.2048	113.2060	113.1493	113.1724	
A39 (O ₁₁ -C ₉ -C ₂₀)	103.3360	103.1494	103.8285	103.6622	103.8971	103.7399	104.0 ^c
A40 (C ₁₂ -C ₉ -C ₂₀)	109.2549	109.4574	108.7908	108.9954	108.4814	108.6640	
A41 (C ₉ -O ₁₁ -C ₂₉)	111.1841	111.2217	109.8976	109.9018	109.8190	109.8362	110.6 ^c
A42 (C ₄ -C ₁₂ -C ₉)	110.4259	110.6951	110.0123	110.3980	109.8110	110.1418	
A43 (C ₄ -C ₁₂ -O ₆₀)	111.1499	111.4570	110.9644	111.4849	111.3257	111.9073	

TABLE I: Continued.

Levels Basis set	RHF		B3LYP		B3PW91		Theory ^a [11], ^b [12], ^c [13]
	Gaz	CDCl3	Gaz	CDCl3	Gaz	CDCl3	
A44 (C ₉ -C ₁₂ -O ₆₀)	109.0864	108.7044	108.7314	108.2508	108.4512	107.9972	
A45 (C ₅₁ -C ₁₄ -C ₅₃)	126.042	126.0928	126.1043	126.1692	126.2986	126.3771	
A46 (C ₅₁ -C ₁₄ -C ₅₇)	129.3418	129.1716	128.8385	128.6558	128.7371	128.5448	
A47 (C ₅₃ -C ₁₄ -C ₅₇)	104.5893	104.7043	105.0493	105.1666	104.9597	105.0728	106.14 ^a
A48 (C ₅₅ -O ₁₅ -C ₅₇)	107.1084	107.1499	106.7602	106.8013	106.8133	106.8678	106.74 ^a
A49 (C ₁ -C ₂₀ -C ₈)	121.1479	121.0073	120.9097	120.7705	120.9914	120.8439	
A50 (C ₁ -C ₂₀ -C ₉)	118.7226	118.5220	118.7478	118.3732	118.6818	118.2898	
A51 (C ₈ -C ₂₀ -C ₉)	103.8120	103.9439	104.2023	104.3600	104.0389	104.2216	104.4 ^c
A52 (C ₆ -C ₂₆ -C ₄₀)	111.4945	111.6304	111.4804	111.5216	111.4199	111.4969	
A53 (C ₈ -C ₂₉ -O ₁₁)	104.4386	104.4819	104.6594	104.594	104.6712	104.6043	107.5 ^c
A54 (C ₈ -C ₃₂ -C ₃₄)	120.4664	120.4528	120.5688	120.4387	120.4312	120.2925	
A55 (C ₂ -C ₃₄ -C ₃₂)	125.2907	124.9802	125.5569	125.2584	125.5114	125.1913	
A56 (C ₃ -C ₄₀ -C ₂₆)	124.7594	125.1561	124.3752	124.7373	124.3541	124.7241	
A57 (C ₂₆ -C ₄₀ -O ₅₉)	116.1404	115.9652	116.0868	116.0753	115.9905	115.9607	
A58 (C ₅ -C ₄₆ -C ₄₈)	110.0006	110.0212	109.8202	109.8537	109.6430	109.6699	
A59 (C ₄₈ -C ₄₆ -O ₆₁)	111.5740	111.5456	111.7313	111.7203	111.8859	111.8641	
A60 (C ₄₆ -C ₄₈ -C ₅₁)	102.6704	102.7788	102.8570	103.0253	102.6915	102.8703	
A61 (C ₆ -C ₅₁ -C ₁₄)	116.8638	116.8705	116.6829	116.6156	116.3993	116.3329	
A62 (C ₆ -C ₅₁ -C ₄₈)	104.4966	104.5425	104.2867	104.3539	104.3511	104.4332	
A63 (C ₁₄ -C ₅₁ -C ₄₈)	114.9685	114.8714	115.2826	115.1809	115.2757	115.1468	
A64 (C ₁₄ -C ₅₃ -C ₅₅)	106.1668	106.2381	106.7966	106.8606	106.6618	106.7168	106.14 ^a
A65 (O ₁₅ -C ₅₅ -C ₅₃)	110.7484	110.6455	110.3339	110.2350	110.4305	110.3331	110.49 ^a
A66 (C ₁₄ -C ₅₇ -O ₁₅)	111.3857	111.2607	111.0591	110.9356	111.1339	111.0086	110.49 ^a
A67 (C ₁₂ -O ₆₀ -C ₆₂)	123.1805	123.4264	122.4520	122.2629	121.8099	121.5920	
A68 (O ₆₀ -C ₆₂ -C ₆₃)	118.3342	119.1473	118.6681	119.4932	118.6273	119.3485	
A69 (O ₆₀ -C ₆₂ -O ₆₅)	118.3753	117.9395	117.5454	117.1467	117.6414	117.2568	
A70 (C ₆₃ -C ₆₂ -O ₆₅)	123.0766	122.6884	123.4720	123.0718	123.4069	123.1015	
A71 (C ₆₂ -C ₆₃ -C ₆₄)	116.9655	117.1950	116.2922	116.7661	116.1754	116.6519	
A72 (C ₆₂ -C ₆₃ -C ₇₁)	117.8479	117.3833	119.4971	118.5815	119.7175	119.0158	
A74 (C ₆₄ -C ₆₃ -C ₇₁)	125.0717	125.2904	124.1105	124.5124	123.9876	124.1815	
A75 (C ₆₃ -C ₆₄ -C ₆₇)	127.2664	127.2197	127.2301	127.2514	126.9123	126.7855	
Total energy (Hartree)	-1719.15539	-1719.17648	-1729.82917	-1729.84726	-1729.17724	-1729.19498	

B3LYP, and B3PW91 level of the theory. In CDCl₃, the C-C-C bond angles are similar to those obtained at the gas phase. The smallest value of C-C-C bond angle was C₂₀-C₈-C₂₉ bond angle and the largest C₅₁-C₁₄-C₅₇ bond angle. For the C-C-O angle, the smallest value was 104.4386° obtained at the RHF and the largest value was 123.472° obtained at the B3LYP level both in the gas phase. The C-O-C bond angle was found between 107.1084° and 123.4264° obtained at the RHF level. These bonds angles compared to some known values found in literature [12, 14] for specific compound present in our structure show good similarities. The little differences are found between 0.0268° and 1.5507° for C-C-C bond, between 0.0595° and 3.0614° for C-C-O bond, and between 0.0202° and 0.781° for C-O-C bond. These observed differences are due to the fact that these groups of compounds were not isolated.

3.3. Calculated ³J_{H-H} Coupling Constant. The chemical ³J_{H-H} proton-proton coupling constant was calculated using the original Karplus [10] equation in gas and solvent and its results compared to experimental values [1] obtained by extracting Rubescin E in a solution of chloroform. From our results, we found that the calculated parameters both in gas and in chloroform are all similar at all the levels used. These obtained results are also very close to experiment. As predicted in literature [10], we observed from Table 2 that when the angles between the two C-H vectors are close enough to 0° or 180°, the value of ³J_{H-H} coupling constant is greater (with ³J_{180°} > ³J_{0°}) and is very small when the angle is close to 90°.

3.4. Electronic Properties

3.4.1. Mulliken, ESP, and Natural Charge Distribution. The Mulliken atomic charges of our molecule calculated at all

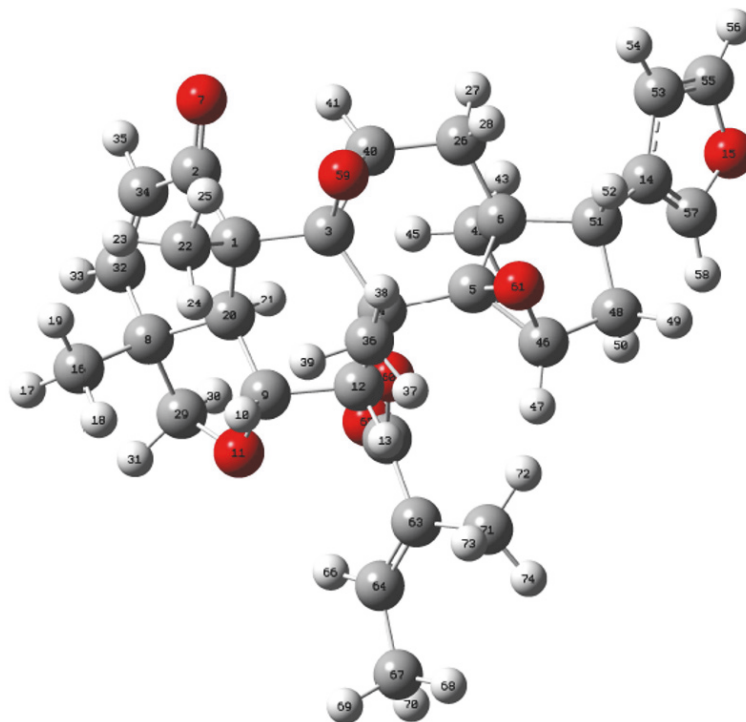


FIGURE 1: Ground state geometry of Rubescin E at B3LYP/6-311++G(d,p) in chloroform solution.

the levels in gas phase and chloroform show positive charge for all the hydrogen atoms. The net charge on all the atoms varies from $-1.109653e$ to $1.980512e$, from $-1.164916e$ to $1.904034e$, and from $-0.891775e$ to $1.524787e$, respectively, in gas phase at the RHF, B3PW91, and B3LYP levels. In a solution of chloroform, the charges varied from $-1.064962e$ to $1.826589e$, from $-1.206706e$ to $1.904292e$, and from $-0.945041e$ to $1.550492e$ with some oxygen atoms charges being positive and can be explained by the fact that the oxygen is related to extremely negative carbon atoms. The most positive charge atoms are C_{63} , C_5 , C_8 and the most negative charge atoms are C_{71} , C_{62} , C_{67} .

The electrostatic charges were evaluated in this work using the CHelpG scheme of Breneman model. We found from our results that the most positive charges atom is C_4 followed by C_{62} and C_2 and the most negative charge atom is C_{12} followed by C_5 and C_7 . The observation made at all levels and basis set in gas phase and in a solution of chloroform is that the most positive charge atoms are directly related to the most negative charge atoms.

The natural atomic charges, obtained using the natural bonding orbital method, were also used to evaluate the atomic charge of Rubescin E. Positive and negative charges were found for all hydrogen and oxygen atoms, respectively. In this case, all carbon atoms directly linked to hydrogen atoms were found to have negative charges except for those linked to oxygen atoms. The most negative charge atom was calculated using HF method and was observed for O_{65} ($-0.69456e$) and O_{60} ($-0.68330e$), respectively, in chloroform and gas phase. The most positive charge atom was found to be C_{62} in both gas ($0.97067e$, $0.80601e$, and $0.81407e$, respectively, at the RHF,

B3PW91, and B3LYP levels) and solvent ($0.98887e$, $0.81804e$, and $0.82650e$, respectively, at the RHF, B3PW91, and B3LYP levels); this is due to the fact that C_{62} is related to negative charge atoms (O_{65} , O_{60} , and C_{63}). Mulliken, electrostatic, and natural atomic charge distributions are graphically shown in Figure 2. From Figure 2, one can observe that, for almost all the methods used for charge description, the most positive and negative charge atoms were calculated at the RHF level in both gas and chloroform and this is due to the fact that the effect of electron correlation is not well described in HF method.

3.4.2. Global Reactivity Descriptors. In order to understand the relationships between structure, stability, and reactivity of Rubescin E molecule, the global reactivity descriptors parameters such as chemical hardness (H), chemical potential (μ_{cp}), chemical softness (s), electronegativity (X), and electrophilicity index (ω) were calculated. The finite difference equation given by (1) was used to calculate the ionization potential and electron affinity, which are generally used to calculate the above cited parameters.

$$IP = E_{q=N+1} - E_{q=N} \quad (1)$$

$$EA = E_{q=N} - E_{q=N-1}$$

The IP and EA calculated from (1) were then used to calculate H , μ_{cp} , s , X , and ω using equations found in the literature [15–17]. All these parameters calculated using the two methods in gas phase are presented in Table 3. A high value of μ_{cp} and ω characterizes a good electrophile, while a small value stands for good nucleophile.

TABLE 2: Experimental and calculated ${}^3J_{\text{H-H}}$ proton-proton coupling constant of Rubescin E in gas phase and in chloroform solution.

PARAMETERS	RHF			B3LYP			B3PW91			EXP [1]	
	Gaz Angles(°)	${}^3J_{\text{H-H}}$ (Hz)	Angles(°)	Gaz Angles(°)	${}^3J_{\text{H-H}}$ (Hz)	Angles(°)	Gaz Angles(°)	${}^3J_{\text{H-H}}$ (Hz)	Angles(°)		CDCI3 ${}^3J_{\text{H-H}}$ (Hz)
H ₁₀ -C ₉ -C ₁₂ -H ₁₃	45.5506	6.20	43.8143	48.1393	5.79	45.9537	48.3285	5.76	46.1662	6.10	4.0
H ₁₀ -C ₉ -C ₂₀ -H ₂₁	169.5395	12.65	169.8194	168.824	12.61	168.658	168.5	12.58	168.2201	12.56	12.0
H ₂₇ -C ₂₆ -C ₄₀ -H ₄₁	-11.0718	10.65	-12.0311	-10.1794	10.70	-10.89	-10.4324	10.69	-11.298	10.64	6.5
H ₂₈ -C ₂₆ -C ₄₀ -H ₄₁	105.3029	2.96	103.995	106.3433	3.07	105.3319	106.1668	3.05	104.964	2.92	1.3
H ₃₃ -C ₃₂ -C ₃₄ -H ₃₅	-0.2873	11	-0.123	-0.5893	11	-0.366	-0.566	11	-0.3331	11	10.0
H ₄₇ -C ₄₆ -C ₄₈ -H ₄₉	-61.3614	3.82	-61.1286	-61.9356	3.74	-61.8438	-61.5482	3.79	-61.4875	3.80	4.2
H ₄₇ -C ₄₆ -C ₄₈ -H ₅₀	58.7437	4.17	58.7503	58.0428	4.27	57.8579	58.534	4.20	58.3044	4.24	4.2
H ₄₉ -C ₄₈ -C ₅₁ -H ₅₂	-42.5704	6.69	-42.1786	-43.9616	6.46	-43.3642	-44.5718	6.36	-43.9227	6.47	4.2
H ₅₀ -C ₄₈ -C ₅₁ -H ₅₂	-164.093	12.21	-163.817	-165.22	12.32	-164.673	-165.874	12.37	-165.259	12.32	11
H ₅₄ -C ₅₃ -C ₅₅ -H ₅₆	-0.3838	11	-0.2856	-0.3275	11	-0.2429	-0.3921	11	-0.3074	11	11
H ₆₆ -C ₆₄ -C ₆₇ -H ₆₈	-177.906	12.99	-177.979	178.4674	12.99	178.7874	178.4147	12.99	178.548	12.99	7.0
H ₆₆ -C ₆₄ -C ₆₇ -H ₆₉	-56.9125	4.43	-56.9428	-60.3746	3.95	-59.9903	-60.4007	3.95	-60.1923	3.97	7.0
H ₆₆ -C ₆₄ -C ₆₇ -H ₇₀	60.6324	3.91	60.4696	56.6811	4.47	56.9449	56.6504	4.47	56.7234	4.46	7.0

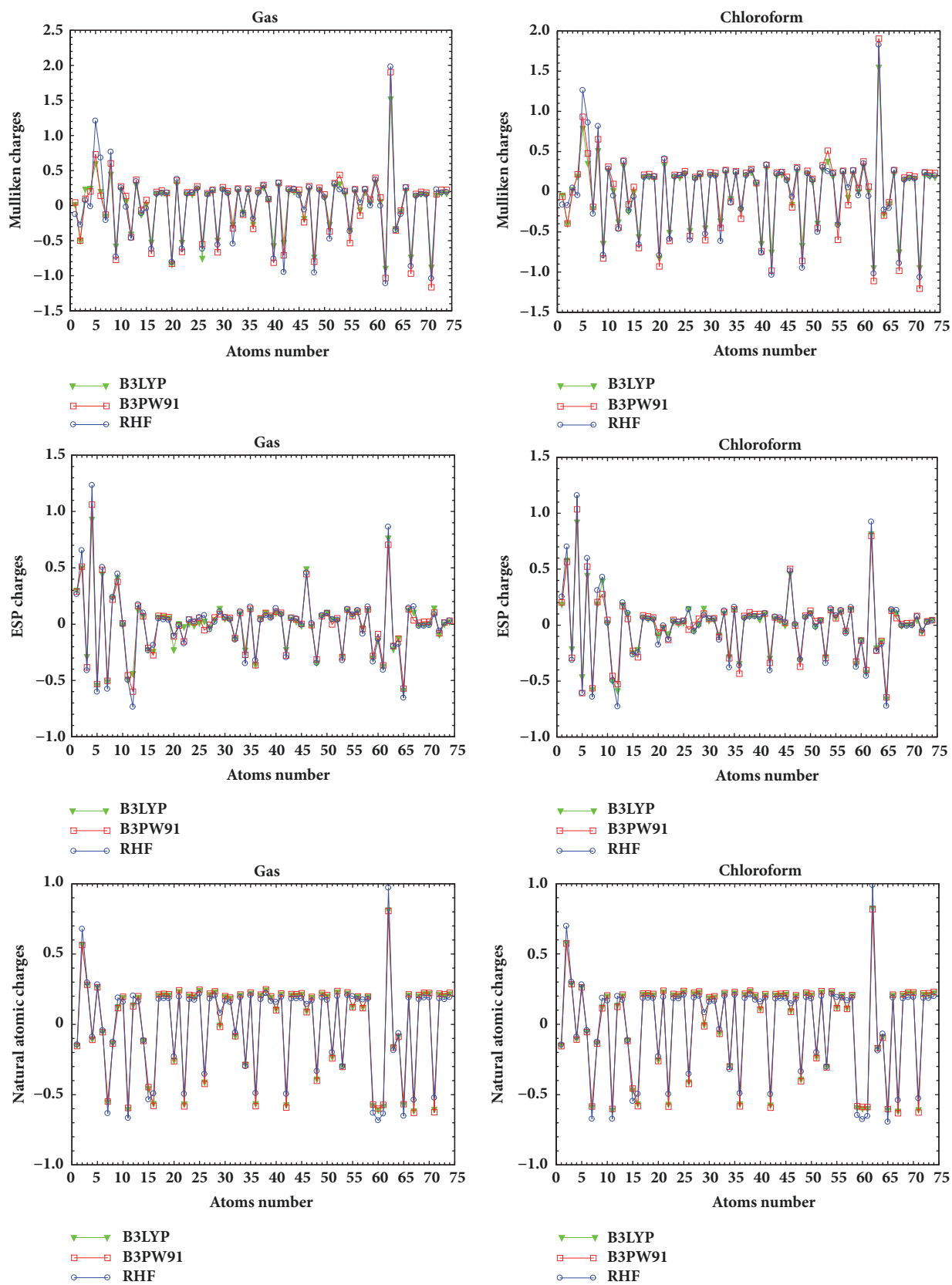


FIGURE 2: Charge distribution on Rubescin E calculated at the RHF, B3PW91, and B3LYP levels in both gas phase and chloroform solution and with the 6-311++G(d,p) basis set.

TABLE 3: Global reactivity descriptors of Rubescin E at the RHF, B3LYP, and B3PW91 levels in gas phase and in chloroform solution using the 6-311++G(d,p) basis set.

	RHF		B3LYP		B3PW91	
	Gas	Chloroform	Gas	Chloroform	Gas	Chloroform
IP (eV)	7.151	5.662	7.875	6.819	7.861	6.819
EA (eV)	-0.841	0.684	0.461	1.804	0.450	1.825
μ_{cp} (eV)	-3.155	-3.173	-4.168	-4.312	-4.156	-4.322
X (eV)	3.155	3.173	4.168	4.312	4.156	4.322
H (eV)	3.996	2.489	3.707	2.508	3.706	2.497
s (eV) ⁻¹	0.250	0.402	0.270	0.399	0.270	0.400
ω (eV)	1.245	2.022	2.343	3.707	2.330	3.740

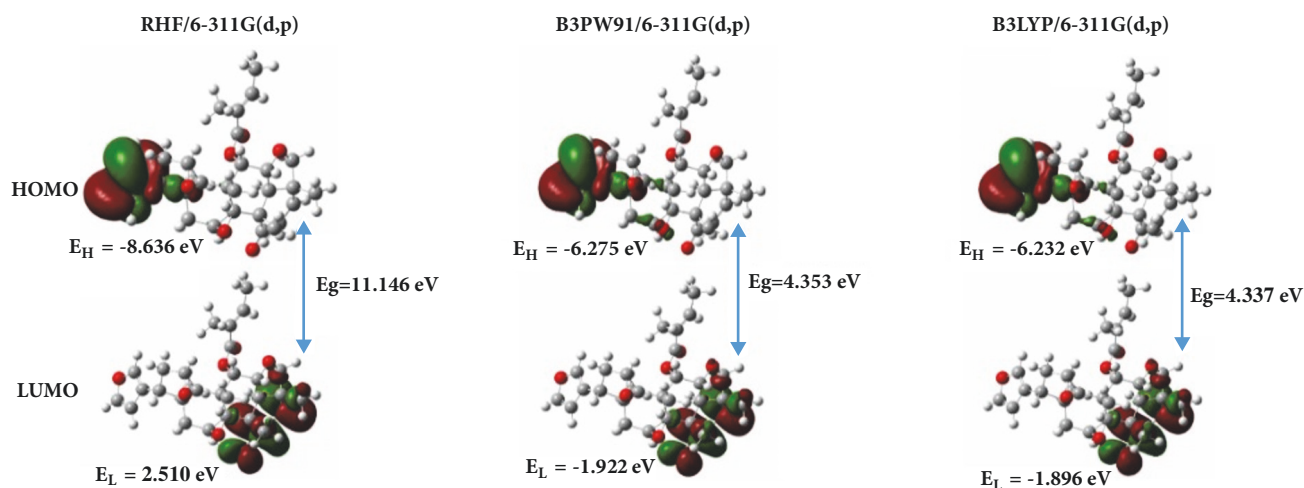


FIGURE 3: Molecular orbital and the HOMO and LUMO energy of Rubescin E in gas phase.

The calculated vertical IP values in gas phase are bigger than their corresponding values in solvent. From Table 3, we also found that putting the molecule in solvent increases its electron affinity. From the calculated IP and EA values, one can conclude that solvent effect increases the capacity of molecule of gaining an electron compared to donating it. It also reduces the harness of our molecule and increases the softness. Hence, the presence of solvent increases the reactivity of the molecule Rubescin.

3.4.3. Frontier Molecular Orbitals. The frontier molecular orbitals of Rubescin E were evaluated using the ab initio and DFT methods. The 6-311G(d,p) and 6-311++G(d,p) basis sets were used for this purpose in gas phase and in chloroform solution. The results show that the energy gap of our molecule decreases when diffuse functions are added onto all the atoms. We also found that whenever the basis set and methods used, the energy gap is greater than 4, showing that our molecule is hard and can be used as insulator in many electronic devices. In Figure 3, the 3D plots of the HOMO and LUMO orbitals computed at the RHF, B3PW91, and B3LYP levels with the 6-311G(d,p) basis set are illustrated in gas phase. We observed that the HOMO of Rubescin E is located over the furan ring at the three levels and also at the C-C of cyclohexane ring and C-O of oxiran ring. By contrast, the

LUMO orbital is located over the cyclohex-2-enone ring, C-C and C-O bond of tetrahydrofuran ring. We can therefore conclude that electron can easily be transferred from furan ring to tetrahydrofuran ring.

The total density of states (DOS) spectrum of Rubescin E at the gas phase and in chloroform is given in Figure 4 for each level at the 6-311++G(d,p) basis set. These DOS spectra presented in Figure 4 were obtained from GaussSum 3.0 program [18] which was used in order to show the contributions of different group to molecular orbital (HOMO and LUMO). From Figure 4, we observe that the HOMO-LUMO energy gap is smaller when we move from RHF to B3PW91 and from B3PW91 to B3LYP level, respectively, for both gas and chloroform phases, with larger values obtained in chloroform.

3.4.4. UV-Vis Spectra Analysis. Time dependent density functional theory (TD-DFT) was used in gas phase at the two levels B3PW91 and B3LYP with the 6-311++G(d,p) basis set in order to determine the first six excited states to investigate the UV-vis absorption spectra of the molecule. The excitation energy (E), wavelength (λ), and oscillator strength (f) along with their major contributions are given in Table 4 and their results are compared to experiment.

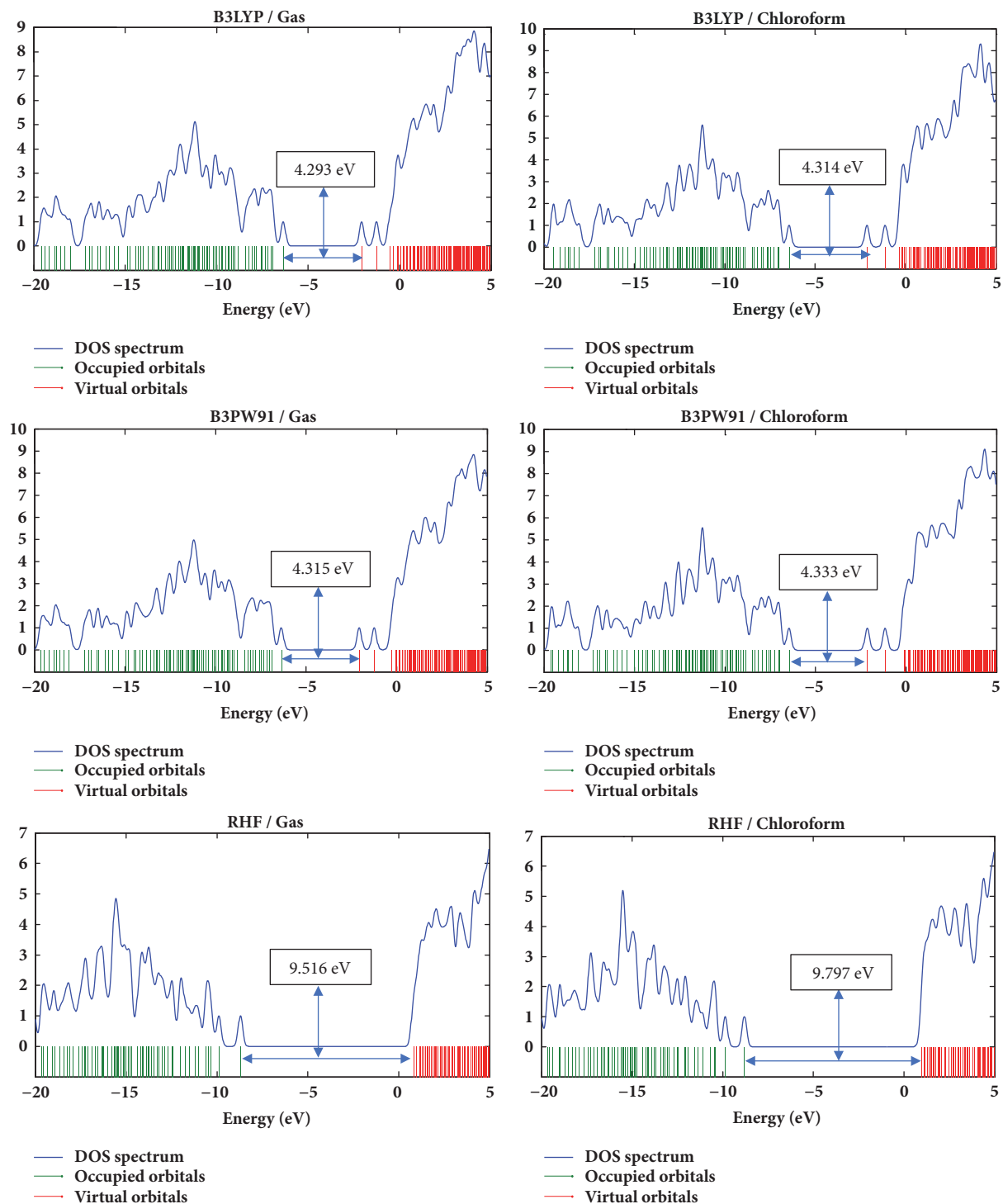


FIGURE 4: Total density of state (DOS) spectrum of Rubescin E at the RHF, B3PW91, and B3LYP levels in both gas and chloroform phase and with the 6-311++G(d,p) basis set.

Two intense electronic transitions were predicted at 4.4934 eV (275.92 nm) and 3.4415 eV (360.27 nm) with oscillator strengths of 0.0043 and 0.0014, respectively, at the B3PW91 level and 4.5123 eV (274.77 nm) and 3.4603 eV (358.31 nm) with oscillator strengths of 0.0041 and 0.0014, respectively, at the B3LYP level. We observed from the spectra

that the maximum absorption wavelength corresponds to the electronic transition from HOMO to LUMO+1 with 100% contribution followed by the electronic transition from HOMO to LUMO with 99% contribution at the two levels. The experimental absorption spectra of the title molecule predict two bands at 254 nm and 365 nm. The error between

TABLE 4: Theoretical absorption wavelength (λ), excitation energy (E), and oscillator strengths of Rubescin E at the B3PW91 and B3LYP levels in gas with the 6-311++G(d,p) basis set.

Excited states	Exp [1]			B3PW91		B3LYP				
	λ (nm)	λ (nm)	E (eV)	f	Major contributions	λ (nm)	E (eV)	f	Major contributions	
1	365	360.27	3.4415	0.0014	H-1 \rightarrow L (93%)	358.31	3.4603	0.0014	H-1 \rightarrow L (93%)	
2		312.18	3.9715	0.0000	H \rightarrow L (99%)	313.69	3.9524	0.0000	H \rightarrow L (99%)	
3	254	275.92	4.4934	0.0043	H-4 \rightarrow L (24%)	274.77	4.5123	0.0041	H-4 \rightarrow L (28%)	
4		272.66	4.5473	0.0006	H-4 \rightarrow L (50%)	272.27	4.5538	0.0004	H-4 \rightarrow L (44%)	
5		269.56	4.5994	0.0001	H-4 \rightarrow L (19%)	268.47	4.6182	0.0001	H-4 \rightarrow L (20%)	
6		261.21	4.7465	0.0000	H \rightarrow L+1 (100%)	263.16	4.7113	0.0000	H \rightarrow L+1 (100%)	

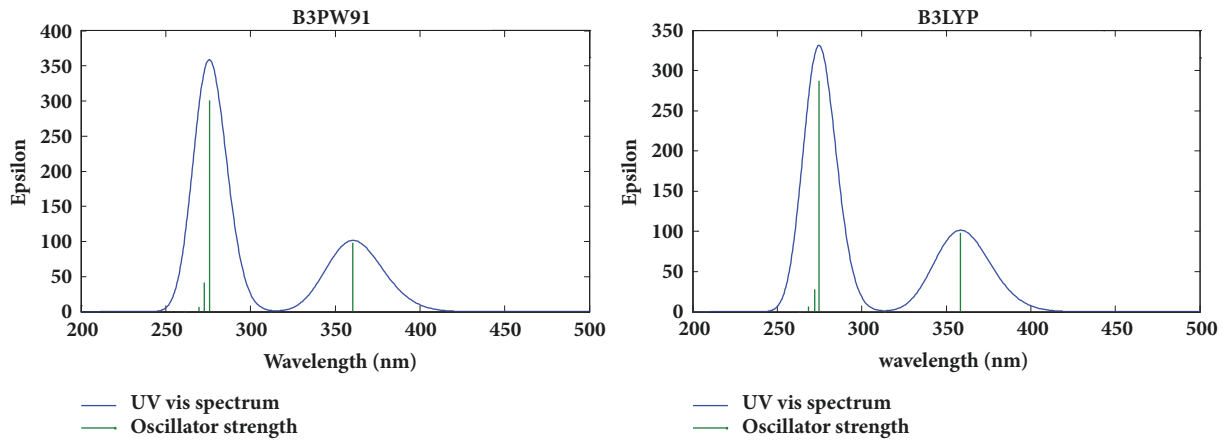


FIGURE 5: Theoretical absorption spectra of Rubescin E at the B3PW91 and B3LYP levels in gas with the 6-311++G(d,p) basis set.

the theoretical and experimental results range from - 4.73 nm to 21.92 nm at the B3PW91 and from - 6.69 nm to 20.77 nm at the B3LYP level. These errors are due to the fact that only one molecule was considered for simulation. The theoretical UV-vis absorption spectra of Rubescin E in gas phase are shown in Figure 5.

3.4.5. Dipole Moment (μ_{DM}), Average Polarizability (α), First Static Hyperpolarizability (β), and Anisotropy of Polarization. In this work, the dipole moment μ_{DM} , average polarizability α , first static hyperpolarizability β , and anisotropy of polarizability $\Delta\alpha$ of Rubescin E were evaluated in both gas phase and chloroform solution in order to define the nonlinearity of Rubescin E. The finite-field approach was used for this purpose. Equations (2), (3), (4), and (5) were used to calculate the polarizability, dipole moment, anisotropy of polarizability, and first static hyperpolarizability, respectively, using the x, y, z components obtained from Gaussian 09 W output. The calculated parameters were presented in Table 5 at the three levels with the 6-311++G(d,p) basis set.

$$\alpha = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (2)$$

$$\mu_{DM} = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (3)$$

$$\Delta\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 \right. \\ \left. + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6\alpha_{xz}^2 + 6\alpha_{xy}^2 + 6\alpha_{yz}^2 \right]^{1/2} \quad (4)$$

$$\beta = \left[(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 \right. \\ \left. + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2 \right]^{1/2} \quad (5)$$

The calculated values of polarizability and first static hyperpolarizability obtained from Gaussian output are in atomic unit. These values were then converted into electrostatic unit (esu) for comparison purpose (for α : 1 a.u. = 0.1482×10^{-24} esu, for β : 1 a.u. = 8.6393×10^{-33} esu) [19–22]. From a giving molecule, when these values (μ_{DM} and β) are greater than those of urea, the molecule is said to have good active NLO properties. We observed from our results that the values of α , β , and μ_{DM} are higher in solvent than their corresponding value in gas phase. β and μ_{DM} of Rubescin E calculated at the 6-311++G(d,p) basis set using different methods were greater than those of urea. These values calculated using the HF/6-311D(d,p) method ($\mu_{DM} = 5.2175$ D and $\beta = 1760.3169 \times 10^{-33}$ esu) were also higher than those of urea ($\mu_{DM} = 3.8851$ D and $\beta = 372.8 \times 10^{-33}$ esu), obtained using the same method and

TABLE 5: Electric dipole moment, polarizability, anisotropy of polarization, first-order hyperpolarizability, and molar refractivity of Rubescin E at the RHF, B3LYP, and B3PW91 levels with the 6-311G (d, p) and 6-311++G (d, p) basis sets.

	RHF		B3LYP		B3PW91	
	Gas	Chloroform	Gas	Chloroform	Gas	Chloroform
μ_{DM} (D)	5.3966	7.0953	5.2074	6.7654	5.1176	6.6663
α_{xx}	352.266	421.425	387.992	470.193	384.258	465.488
α_{xy}	17.3299	24.2341	19.6436	29.6995	19.3544	29.0512
α_{yy}	336.148	424.889	374.795	479.493	371.091	475.445
α_{xz}	1.50612	0.677331	0.715703	-0.411779	0.795242	-0.371934
α_{yz}	3.39268	-1.23142	4.44903	0.0306216	4.53244	0.450373
α_{zz}	278.550	371.379	305.049	415.461	301.619	411.131
α_{tot} ($*10^{-24}$ esu)	47.7036	60.0729	52.6799	67.3473	52.1438	66.7018
$\Delta\alpha$ ($*10^{-24}$ esu)	10.9240	9.8814	12.5387	11.6890	12.4723	11.5857
β_{xxx}	58.5850	116.324	77.8905	117.687	82.0568	124.840
β_{xxy}	-34.3404	-40.3762	-33.9536	-66.5203	-29.0441	-60.4155
β_{xyy}	22.5993	15.4126	-29.6091	-106.843	-36.6541	-122.127
β_{yyy}	92.3349	129.004	27.6922	-58.5834	26.8972	-63.6805
β_{xxz}	-16.3605	-23.5326	-55.0267	-81.7313	-58.0975	-89.6785
β_{xyz}	-8.72859	-0.242861	-11.9414	10.3722	-12.8764	6.24556
β_{yyz}	-38.9332	-65.6523	-107.633	-207.304	-108.216	-214.866
β_{zzz}	-14.4537	-58.3711	-7.34826	-70.3072	-7.94692	-69.1599
β_{yzz}	-50.8004	-109.450	-77.7921	-196.200	-71.2685	-182.588
β_{zzz}	-6.38532	23.9632	-16.7476	-0.675756	-9.68167	5.78764
β ($*10^{-33}$ esu)	787.4783	866.9154	1747.7167	3772.6270	1678.8815	3743.0498

TABLE 6: Calculated values of polarization density (P), average electric field (E), electric susceptibility (χ), refractive index (η), dielectric constant (\mathcal{E}), magnitude of the displacement (D), and molar refractivity (MR) of Rubescin E molecule obtained at the RHF, B3LYP, and B3PW91 levels with the 6-311++G(d,p) basis set.

Parameters	RHF		B3LYP		B3PW91	
	Gas	Chloroform	Gas	Chloroform	Gas	Chloroform
E (V.m ⁻¹)*10 ⁹	3.3873	3.5365	2.9597	3.0078	2.9386	2.9924
P (C.m ⁻²)*10 ⁻²	8.3339	10.7944	7.5778	8.6086	8.3117	7.9130
χ	2.7787	3.4473	2.8916	3.2324	3.1945	2.9865
\mathcal{E} *10 ⁻¹¹	3.3458	3.9377	3.4457	3.7475	3.7139	3.5297
η	1.9439	2.1089	1.9727	2.0573	2.0480	1.9966
D (C.m ⁻²)*10 ⁻²	0.1133	0.1393	0.1020	0.1127	0.1091	0.1056
MR (esu.mol ⁻¹)	120.3345	151.5366	132.8875	169.8866	131.5351	168.2585

basis set [21]. Hence Rubescin E can be considered to have good active NLO properties and this is due to the delocalize π electron on the furan ring.

3.4.6. Optoelectronic Properties. In order to recognize the optoelectronic nature of Rubescin E for different devices applications, some parameters such as electric field (E), electric polarization (P), electric susceptibility (χ), permittivity (\mathcal{E}), refractive index (η), and electric displacement (D) were calculated using equations given in the literature [23–25]. We observed from Table 6 that the results of the calculated parameters are slightly different when we move from one level to another and also when the medium changes. The value of electric field is greater in a solution of chloroform than its corresponding value in gas phase. This is because the

polarizability increases in presence of a solvent. The values of electric susceptibility, dielectric constant, and refractive index are greater at B3LYP level compared to their corresponding value at the RHF. All the calculated parameters of optoelectronic properties obtained at the B3LYP level are similar to those obtained at the B3PW91 level. None of these parameters have been determined before either theoretically or experimentally.

One of the central goals of this study is to understand the underlying structure–property relationships which might form the basis for a “molecular engineering” approach to electronics, optoelectronics, and photonics. The molar refractivity of our molecule, known to be an important parameter in quantitative structure–property relationship analysis was calculated for this purpose. The value of the

TABLE 7: Experimental and calculated ^1H NMR chemical shifts δ (ppm) of Rubescin E at the RHF, B3LYP, and B3PW91 levels in chloroform solution using the 6-311++G(d,p) basis set.

Nuclei	Calculated δ (ppm)			Experimental δ (ppm) [1]	Nuclei	Calculated δ (ppm)			Experimental δ (ppm) [1]
	RHF	B3LYP	B3PW91			RHF	B3LYP	B3PW91	
H10	3,6354	4,4787	4,5162	4,44	H41	3,2764	3,8070	3,7375	3,97
H13	3,7599	4,5046	4,4656	5,5	H43	0,0206	0,1390	0,1217	-
H17	1,1735	1,3264	1,2850	-	H44	0,5304	0,6752	0,6653	0,65
H18	1,4006	1,4842	1,5205	1,34	H45	1,1410	1,2581	1,2916	-
H19	0,8843	0,9632	0,9055	-	H47	2,9441	3,4299	3,3665	3,45
H21	2,2212	3,1228	3,2220	2,9	H49	1,8799	2,0794	2,0578	2,11
H23	0,7480	0,8702	0,8499	-	H50	1,6401	2,0098	2,0019	1,51
H24	0,9682	1,2471	1,2747	1,43	H52	2,1382	2,6231	2,6453	2,52
H25	1,6905	1,7201	1,7225	-	H54	6,4241	6,4756	6,5064	6,23
H27	1,7833	2,0352	1,9975	1,9	H56	7,6008	7,6737	7,6347	7,34
H28	1,7575	2,1239	2,1319	1,9	H58	7,2432	7,2352	7,1892	7,24
H30	3,1956	3,7283	3,7158	3,77	H66	6,5053	6,5963	6,7294	6,73
H31	3,3513	3,5791	3,5410	3,55	H68	1,9939	2,0486	2,0556	-
H33	7,4298	7,4428	7,5055	7,07	H69	1,6905	1,8891	1,9108	1,82
H35	5,9894	6,1274	6,1740	5,95	H70	1,7037	1,8508	1,8560	-
H37	0,3741	0,4953	0,4827	-	H72	1,3371	1,5726	1,5006	-
H38	1,4776	1,8588	1,8632	1,22	H73	1,7489	1,8289	1,8340	1,87
H39	0,7281	1,2414	1,3276	-	H74	2,1737	2,2617	2,2408	-

molar refractivity was calculated at the three levels, in both gas and chloroform using the 6-311++G(d,p) basis set. The Lorenz-Lorentz equation was used for this calculation [26, 27] and its results are listed in Table 6.

The high values of molar refractivity, polarizability, anisotropy of polarizability, and first static hyperpolarizability of Rubescin E molecule show that the molecule has good quantitative structure-property relationship analysis and might therefore form the basis for a “molecular engineering” approach to electronics, optoelectronics, and photonics.

3.5. NMR Study of Rubescin E. After the optimization of the Rubescin E molecule, the ^1H and ^{13}C chemical shifts were calculated at the RHF, B3LYP, and B3PW91 levels of the theory using the 6-311++G(d,p) basis set. In order to compare the calculated values of ^1H and ^{13}C chemical shifts with experimental results, we also need to calculate the absolute shielding value of ^1H and ^{13}C for the tetramethylsilane (TMS) using the same methods above. The GIAO (Gauge Invariant Atomic Orbitals) approach known to provide satisfactory chemical shifts for different nuclei with larger molecules [28] was used for this purpose and the following equation:

$$\delta_i (\text{ppm}) = \text{isotropic}(\text{TMS}_i) - \text{isotropic}(i), \quad (6)$$

where i is the atom type and was used to convert the chemical shielding to chemical shifts.

The experimental and calculated chemical shifts of ^1H along with their corresponding error are listed in Table 7. From our results we observed that all the methods provide results which are very close to experiment since the errors between the experimental and calculated results are smaller.

In order to compare experimental and theoretical results, a linear correlation of ^1H -NMR chemical shifts was established as shown in Figure 6. The regression line was plotted using the following equations: $\delta_{cal} = 0.98880\delta_{exp} - 0.17198$, $\delta_{cal} = 0.97379\delta_{exp} + 0.18796$, and $\delta_{cal} = 0.97069\delta_{exp} + 0.19387$, respectively, at the RHF, B3PW91, and B3LYP levels of the theory. The theoretical results obtained from using the 6-311++G(d,p) basis set show good correlation with experiment since, and the calculated R-square values are found to be close to 1 at each level as shown by Figure 6.

The calculated and experimental ^{13}C chemical shifts of our molecule are given in Table 8 and their comparison can be found in Figure 7. The linear regression line plotted in Figure 7 shows that theoretical results are in good agreement with experiment. This is confirmed by the linear correlation coefficient calculated here as R-square at the RHF, B3PW91, and B3LYP levels using the 6-311++G(d,p) basis set.

The following regression line plotted for each level using the general equation $\delta_{cal} = a\delta_{exp} + b$, where a and b are given in Figure 7, shows that the calculated ^{13}C chemical shifts correlate very well with experiment. The linear correlation coefficient calculated as R-square found in Figure 7 also confirms this.

3.6. Vibrational Frequencies Analysis. The vibrational frequencies of our molecule were computed by using B3LYP/6-311G(d,p) method in both gas phase and chloroform. The experimental IR vibrational frequencies obtained for the two carbonyl moiety present in our structure along with the calculated scaled and unscaled vibrational frequencies, IR, and Raman frequencies with their approximate descriptions

TABLE 8: Experimental and calculated ^{13}C NMR chemical shift δ (ppm) of Rubescin E at the RHF, B3LYP, and B3PW91 levels in chloroform solution using the 6-311++G(d,p) basis set.

Nuclei	Calculated δ (ppm)			Experimental δ (ppm) [1]	Nuclei	Calculated δ (ppm)			Experimental δ (ppm) [1]
	RHF	B3LYP	B3PW91			RHF	B3LYP	B3PW91	
C1	44,217875	56,667075	53,80495	47,5 s	C34	134,341675	139,383575	138,51605	131,3 d
C2	206,549275	213,070575	210,62615	200,3 s	C36	21,545175	24,454275	24,23345	22,7 q
C3	56,393275	73,459075	70,54015	64,6 s	C40	53,124275	65,723775	64,21635	60,3 d
C4	43,854075	56,324675	52,83685	44,9 s	C42	22,468475	24,495375	24,17495	21,5 q
C5	60,103575	77,293875	74,30925	68,3 d	C46	48,923175	61,540375	59,53515	55,2 d
C6	39,115675	49,868075	47,23345	41,3 s	C48	29,511075	34,706875	33,33385	31,1 t
C8	39,020275	51,568975	49,31465	41,3 s	C51	38,272375	48,003275	46,38035	38,8 d
C9	65,951775	79,364675	77,38455	71,4 d	C53	117,347375	119,574075	118,57695	110,8 d
C12	72,763675	87,369975	84,63375	74,7 d	C55	149,815075	151,680375	149,71195	142,9 d
C14	130,650675	133,767875	131,73785	123,1 s	C57	144,528075	147,708875	145,91185	139,2 d
C16	21,641175	23,522875	22,88275	21,1 q	C62	178,475775	182,888075	180,33025	167,4 s
C20	44,504575	54,261975	53,16905	50,6 d	C63	132,986175	138,281375	136,47755	128,8 s
C22	16,680575	18,585575	18,72435	17,5 q	C64	148,221575	150,697975	151,11665	138,3 d
C26	34,988975	41,161875	39,99065	35,4 t	C67	15,275775	17,096475	17,51975	14,6 q
C29	71,816475	83,425975	81,35795	79,5 t	C71	13,518375	15,400475	15,47155	12,6 q
C32	164,415875	166,172275	165,17515	151,6 d					

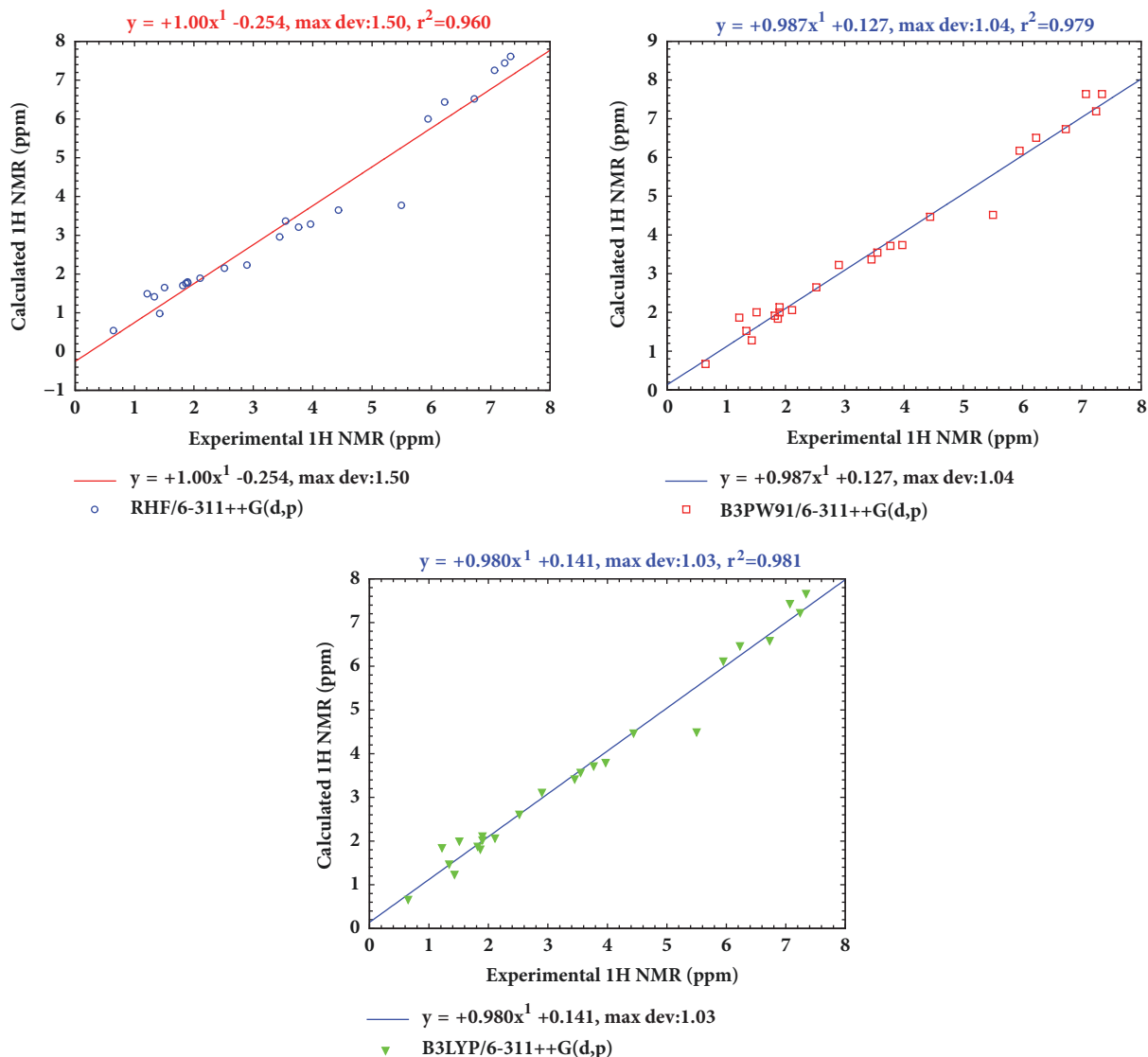


FIGURE 6: Comparison of experimental and theoretical ^1H chemical shifts of Rubescin E calculated at the RHF, B3PW91, and B3LYP using the 6-311++G(d,p) basis set in chloroform.

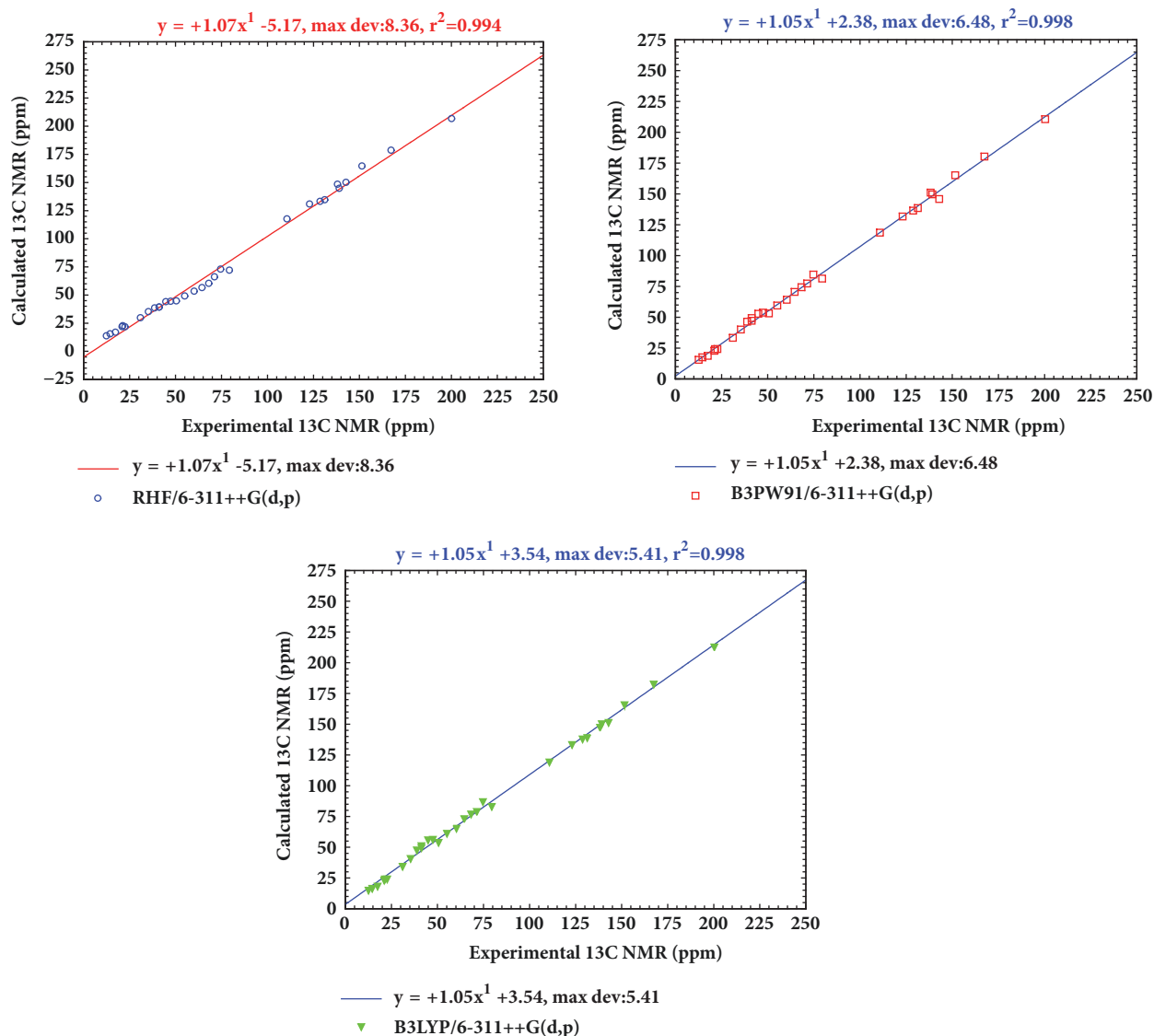


FIGURE 7: Comparison of experimental and theoretical ^{13}C chemical shifts of Rubescin E calculated at the RHF, B3PW91, and B3LYP using the 6-311++G(d,p) basis set.

are given in Table 9. The rest of the vibrational parameter of Rubescin E molecule which is not described in Table 9 can be obtained from Supplementary Material S2. The scale factor was determined as the mean value of the scale factor that matches correctly for the C=O stretching and the given experimental value. The obtained scale factor was 0.9706. No imaginary frequencies were found showing that structure of the molecule Rubescin E is stable in both gas and solvent. Figure 8 gives the representation of the scaled IR intensity and Raman scattering activity.

The C=O double bond gives rise to a very intense absorption band in IR spectrum. The position and intensity of this band range from 1870 cm^{-1} to 1540 cm^{-1} depending on the physical state, electronic, and mass effects of neighboring substituents, intra- and intermolecular interactions, and conjugations [29]. The C=O double bond absorption spectra

were observed experimentally at 1720 cm^{-1} and 1664 cm^{-1} [1]. In this study, the vibrational mode of C=O was found at 1726.20 cm^{-1} and 1690.57 cm^{-1} gas phase and at 1701.01 cm^{-1} and 1667.59 cm^{-1} in chloroform. There is good agreement between the vibrational modes with experimental values.

4. Conclusion

In this study, the geometry optimization of Rubescin E has been carried out using ab initio HF and density functional theory DFT (B3LYP and B3PW91) methods in both gas phase and chloroform solution with the 6-311++G(d,p) basis set. The optimized parameters were compared to those of some existing groups of compound present in our molecule, since none of this have been done before for the title molecule and good agreement was found. In order to confirm the geometry

TABLE 9: Some calculated scaled and unscaled vibrational frequencies (cm^{-1}), IR ($\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$), and Raman scattering activities ($\text{\AA}^4\cdot\text{amu}^{-1}$) of Rubescin E in gas phase and chloroform solution obtained at the B3LYP/6-31G(d,p) level.

Chloroform solution									
Exp. [1]	Gas phase			Vibrational frequencies			Raman	IR	Approximate descriptions
	Unscaled	Scaled	IR	Raman	Unscaled	Scaled			
1720	3277.8244	3179.489668	0.1483	154.454	3277.3381	3179.017957	0.2265	260.5952	Sym ν_s C-H groups on furan ring
1664	3272.9127	3174.725319	1.6469	66.8185	3272.4528	3174.279216	1.0819	83.7804	Asym ν_s C-H groups on furan ring
	3240.2105	3143.004185	0.9505	45.7116	3240.612	3143.39364	1.6053	100.3155	Asym ν_s of (C_{53} - H_{54} ; C_{35} - H_{56}) ν_s C_{40} - H_{41}
	3189.511	3093.82567	3.5332	66.4094	3189.3244	3093.644668	8.3712	160.0412	Sym ν_s (C_{34} - H_{35} ; C_{32} - H_{33})
	3175.4637	3080.199789	11.8025	201.1091	3175.3082	3080.048954	19.8811	372.2174	Asym ν_s of CH_3 (C_{36}) ν_s C_{64} - H_{66}
	3172.7225	3077.540825	4.8286	43.2929	3170.4225	3075.309825	12.9561	111.1091	Asym ν_s of CH_3 (C_{36}) ν_s C_{64} - H_{66}
	3164.5342	3069.598174	5.4628	42.0037	3160.4647	3065.650759	13.1398	103.7241	Asym ν_s of CH_3 (C_{36} ; C_{22})
	3140.7401	3046.517897	10.7253	48.1146	3141.8739	3047.617683	28.9110	111.4035	Asym ν_s of (C_{29} - H_{30} ; C_{29} - H_{31})
	3096.4047	3003.512559	37.8710	128.8493	3103.9325	3010.814525	53.3513	256.448	Asym ν_s of CH_3 (C_{71}); ν_s C_{12} - H_{13}
	3087.0614	2994.449558	18.8484	62.1458	3094.289	3001.46033	37.2141	110.584	Sym ν_s of CH_3 (C_{22})
	3056.0169	2964.336393	13.0488	74.2148	3062.0737	2970.211489	17.9489	162.7148	Asym ν_s of (C_{67} - H_{69} ; C_{67} - H_{70})
	3055.6408	2963.971576	14.4803	142.8654	3056.849	2965.14353	21.0392	234.8621	Sym ν_s of CH_3 (C_{71})
	3023.1661	2932.471117	14.1323	120.9272	3029.0714	2938.199258	23.4132	269.1079	Sym ν_s of CH_3 (C_{67}) ν_s of C_{20} - H_{21}
	3016.7818	2926.278346	23.9892	318.0136	3018.0608	2927.518976	25.8983	486.6073	ν_s of C_{62} =O $_{65}$ and β_s of C_{62} - C_{63} = C_{64} - C_{67} ν_s of C_2 =O $_7$ and β_s of C_{11} - C_{12} - C_{34} - H_{35}
	2999.7383	2909.746151	1.0004	31.9507	2998.9246	2908.956862	3.4528	89.9972	ν_s C_{63} = C_{64} ; β_s H_{66} - C_{64} - C_{67} - H_{68} and β_s C_{62} - C_{63} - C_{71} - H_{72} ν_s C_{34} = C_{32} ; δ_s of H_{33} - C_{32} - C_8 and δ_s of H_{35} - C_{34} - C_2
	1779.5912	1726.203464	172.5832	16.0679	1753.6214	1701.012758	326.2675	24.7567	Asym ν_s of C=C on furan ring
	1742.8596	1690.573812	191.5410	32.6047	1719.1678	1667.592766	374.9763	96.2937	Sym ν_s of C=C on furan ring
	1699.8624	1648.866528	90.7515	127.5998	1692.7491	1641.966627	159.0973	264.4437	scis $_s$ of (C_{29} - H_{30} ; C_{29} - H_{31})
	1655.4051	1605.742947	20.9946	48.7257	1648.5716	1599.114452	54.0221	158.0979	τ_s of CH_3 (C_{22} ; C_{16}) and scis $_w$ of (C_{29} - H_{30} ; C_{29} - H_{31})
	1627.2588	1578.441036	1.1593	11.251	1625.9499	1577.171403	1.4847	24.0532	τ_s of CH_3 (C_{16} ; C_{22} ; C_{36}) τ_s of CH_3 (C_{16} ; C_{22} ; C_{36}) and scis $_w$ of (C_{48} - H_{49} ; C_{48} - H_{50})
	1532.8277	1486.842869	17.3545	52.0428	1530.1712	1484.266064	23.5845	101.1704	τ_s of CH_3 (C_{16} ; C_{22} ; C_{36}) and δ_m of C_{20} - H_{21}
	1531.0536	1485.121992	4.3738	6.1013	1522.5028	1476.827716	5.4574	13.4777	scis $_s$ of (C_{48} - H_{49} ; C_{48} - H_{50}) and τ_s of CH_3 (C_{42})
	1518.4514	1472.897858	13.9129	13.9129	1514.0912	1468.668464	12.9483	27.3727	scis $_s$ of (C_{26} - H_{27} ; C_{26} - H_{28}) and τ_m of CH_3 (C_{42}) τ_s of CH_3 (C_{67} ; C_{71})
	1503.6728	1458.562616	9.8386	5.7612	1498.5877	1453.630069	19.7850	13.2898	τ_s of CH_3 (C_{67} ; C_{71}) τ_s of H_{21} - C_{20} - C_9 - H_{10} and τ_w of CH_3 (C_{22})
	1499.3956	1454.413732	5.1940	7.4533	1492.6161	1447.837617	9.3270	17.4033	ν_m of C_3 - C_{40} ; ν_m of C_5 - C_{46} ; rock $_s$ of (C_{26} - H_{27} ; C_{26} - H_{28}) and scis $_w$ of (C_{48} - H_{49} ; C_{48} - H_{50})
	1488.4029	1443.750813	0.9776	2.8672	1485.682	1441.11154	6.7043	7.8167	τ_s of CH_3 (C_{16} ; C_{22} ; C_{36}) and δ_m of C_{20} - H_{21}
	1485.5561	1440.989417	2.9100	5.2938	1481.7402	1437.287994	4.3280	14.1082	scis $_s$ of (C_{48} - H_{49} ; C_{48} - H_{50}) and τ_s of CH_3 (C_{42})
	1483.6563	1439.146611	0.4862	7.8554	1478.0624	1433.720528	1.4889	21.2082	scis $_s$ of (C_{26} - H_{27} ; C_{26} - H_{28}) and τ_m of CH_3 (C_{42})
	1479.4465	1435.063105	7.9832	38.0149	1470.3189	1426.209333	12.7942	58.6094	τ_s of CH_3 (C_{67} ; C_{71})
	1463.5075	1419.602275	2.5457	1.0126	1459.7847	1415.991159	4.0997	2.0734	τ_s of H_{21} - C_{20} - C_9 - H_{10} and τ_w of CH_3 (C_{22})
	1442.8169	1399.532393	5.3126	6.5726	1441.0254	1397.794638	8.4482	14.8596	ν_m of C_3 - C_{40} ; ν_m of C_5 - C_{46} ; rock $_s$ of (C_{26} - H_{27} ; C_{26} - H_{28}) and τ_m of H_{10} - C_9 - C_{20} - H_{21}
	1422.4074	1379.735178	42.8712	4.011	1420.5762	1377.958914	63.3216	10.8875	Sym CH_3 umbrella mode
	1418.7082	1376.146954	0.6510	1.2396	1416.3711	1373.879967	0.6332	11.5796	Asym CH_3 umbrella mode; rock $_m$ (C_{34} - H_{35} ; C_{32} - H_{33}); δ_m C_{51} - H_{52}
	1417.9087	1375.371439	6.7934	3.5193	1414.8341	1372.389077	5.2808	12.6492	ν_m of C_{14} - C_{53} ; δ_s of H_{52} - C_{51} and sym CH_3 umbrella mode
	1411.6946	1369.343762	3.6967	24.766	1405.5801	1363.412697	6.3221	38.7377	asym CH_3 umbrella mode (C_{67} ; C_{71}) and δ_m of H_{66} - C_{64}
	1404.0182	1361.897654	5.7921	1.3462	1402.0625	1360.000625	12.7684	4.8755	rock $_m$ of (H_{35} - C_{34} ; C_{32} - H_{33}); CH_3 umbrella mode (C_{22} ; C_{16}) and τ_m of H_{21} - C_{20} - C_9 - H_{10}

TABLE 9: Continued.

Gas phase				Chloroform solution				
Exp. [1]	Vibrational frequencies		Raman	Vibrational frequencies		IR	Raman	Approximate descriptions
	Unscaled	Scaled		Unscaled	Scaled			
1399.414	1357.429058	7.3054	2.6928	1399.317	1357.33749	5.4113	6.6084	τ_s of $H_{10}-C_9-C_{20}-H_{21}$; rock _m of $(H_{35}-C_{34}; C_{32}-H_{33})$ and δ_m of $H_{13}-C_{12}-O_{60}$
1392.7814	1350.997958	4.4872	7.7674	1393.9199	1352.102303	8.7259	13.1186	τ_s of $H_{10}-C_9-C_{20}-H_{21}$; rock _s of $(H_{35}-C_{34}; C_{32}-H_{33})$ and δ_s of $H_{13}-C_{12}-O_6$
1381.3486	1339.908142	0.8619	1.6091	1378.5237	1337.167989	2.7575	3.5116	wagg _s of $(C_{29}-H_{30}; C_{29}-H_{31})$; τ_s of $H_{10}-C_9-C_{20}-H_{21}$; δ_m of $H_{13}-C_{12}-C_9$ and CH_3 umbrella mode (C_{16})
1373.7055	1332.494335	4.3307	9.0916	1371.0783	1329.945951	5.0163	17.666	ν_m of $C_{63}-C_{71}$; CH_3 umbrella mode $(C_{67}; C_{71})$; δ_s of $C_{64}-H_{66}$ and τ_m of $H_{10}-C_9-C_{20}-H_{21}$
1368.9888	1327.919136	4.4971	10.4931	1367.4102	1326.387894	5.4518	20.2257	rock _s of $(H_{56}-C_{55}; C_{33}-H_{34})$; δ_s of $C_{51}-H_{52}$; wagg _s of $(C_{48}-H_{49}; C_{48}H_{50})$ and wagg _m of $(C_{26}-H_{27}; C_{26}H_{28})$
1365.648	1324.67856	4.2088	1.0219	1364.8154	1323.870938	6.4354	2.7506	τ_s of $H_{10}-C_9-C_{12}-H_{13}$; δ_m of $C_{64}-H_{66}$; rock _m $(H_{35}-C_{34}; C_{32}-H_{33})$; wagg _m of $(C_{29}-H_{30}; C_{29}-H_{31})$ and CH_3 umbrella mode $(C_{16}; C_{36})$
1351.6819	1311.131443	2.3942	1.8233	1351.4078	1310.865566	3.8793	2.9367	wagg _s of $(C_{26}-H_{27}; C_{26}-H_{28})$; δ_s of $C_{51}-H_{52}$
1343.0612	1302.769364	0.8245	6.8235	1343.2284	1302.931548	0.0396	7.8405	τ_m of $H_{10}-C_9-C_{20}-H_{21}$; δ_s of $C_{12}-H_{13}$; δ_s of $C_{51}-H_{52}$
1326.3406	1286.550382	6.0965	5.2766	1322.4392	1282.766024	7.9781	13.8929	ν_s of C_3-C_{40} ; δ_s of $C_{40}-H_{41}$
1301.2149	1262.178453	4.1883	6.2643	1301.7097	1262.658409	7.1261	6.9678	ν_m of C_5-C_6 ; twist _s of $(C_{26}-H_{27}; C_{26}-H_{28})$; wagg _m of $(C_{48}-H_{49}; C_{48}-H_{50})$; δ_m of $H_{47}-C_{46}-C_5$; rock _s of $(H_{56}-C_{55}; C_{53}-H_{54})$
1297.0244	1258.113668	1.7948	7.1956	1297.4084	1258.486148	1.3878	21.5171	ν_w of C_9-C_{12} ; wagg _s of $(C_{48}-H_{49}; C_{48}-H_{50})$; δ_m of $H_{47}-C_{46}-C_{48}$; δ_s of $C_{51}-H_{52}$; twist _m of $(C_{26}-H_{27}; C_{26}-H_{28})$
1288.4675	1249.813475	3.5313	1.5262	1287.909	1249.27173	1.5765	14.1367	δ_s of $C_{46}-H_{47}$; δ_s of $C_{12}-H_{13}$; τ_m of $H_{10}-C_9-C_{20}-H_{21}$ and twist _m of $(C_{26}-H_{27}; C_{26}-H_{28})$
1278.2074	1239.861178	1.4763	18.6173	1278.0044	1239.664268	2.9774	29.5326	ν_m of $C_{14}-C_{51}$; δ_s of $C_{57}-H_{58}$; twist _m of $(C_{48}-H_{49}; C_{48}-H_{50})$ and δ_s of $C_{51}-H_{52}$
1273.4643	1235.260371	3.1680	10.1375	1271.8325	1233.677525	4.2401	20.9966	δ_s of $C_{46}-H_{47}$; δ_s of $C_{12}-H_{13}$; δ_s of $C_{57}-H_{58}$; τ_s of $H_{10}-C_9-C_{20}-H_{21}$ and twist _m of $(C_{26}-H_{27}; C_{26}-H_{28})$
1266.8541	1228.848477	3.8717	5.3878	1266.4233	1228.430601	6.8831	16.4996	τ_s of $H_{10}-C_9-C_{20}-C_8$ and δ_m of $C_{32}-C_{33}$
1253.2129	1215.616513	59.1657	19.3282	1253.6896	1216.078912	120.7089	57.0914	scis _s of $(C_{32}-H_{33}; C_{34}-H_{35})$ and τ_m of $C_2-C_1-C_{20}-C_9$
1252.2694	1214.701318	0.7185	4.8164	1251.9233	1214.365601	0.6008	8.7087	δ_m of CH on furan ring; twist _s of $(C_{48}-H_{49}; C_{48}-H_{50})$; twist _m of $(C_{26}-H_{27}; C_{26}-H_{28})$ and τ_m of $H_{52}-C_{51}-C_6-C_{42}$
1245.9092	1208.531924	177.9705	5.7457	1246.65	1209.2505	254.8417	9.1404	ν_m of $C_{62}-C_{63}$; τ_m of $H_{66}-C_{64}-C_{67}-H_{68}$; twist _s of $(C_{29}-H_{30}; C_{29}H_{31})$
1237.0891	1199.976427	12.8957	8.0876	1236.5792	1199.481824	11.7625	18.8578	twist _s of $(C_{29}-H_{30}; C_{29}-H_{31})$; τ_m of $H_{21}-C_{20}-C_8-C_{16}$ and rock _w of $(C_{32}-H_{33}; C_{34}-H_{35})$
1220.0711	1183.468967	14.9312	3.1637	1219.3148	1182.735356	19.5929	7.8591	twist _s of $(C_{26}-H_{27}; C_{26}-H_{28})$ and of $(C_{48}-H_{49}; C_{48}-H_{50})$; δ_s of $C_{51}-H_{52}$; δ_m of $C_{55}-H_{56}$ and τ_m of $C_6-C_5-C_4-C_{36}$
1201.9071	1165.849887	3.4760	6.7455	1199.1897	1163.214009	8.0422	13.5718	δ_s of $C_{40}-H_{41}$; δ_m of $C_{46}-H_{47}$ and τ_m of $H_{13}-C_{12}-C_4-C_3$
1185.406	1149.84382	15.4074	0.3306	1180.1007	1144.697679	18.7873	1.4104	twist _s of $(C_{48}-H_{49}; C_{48}-H_{50})$; τ_m of $H_{52}-C_{51}-C_{14}-C_{57}$; scis _s of $(C_{55}-H_{56}; C_{53}-H_{54})$
1179.6911	1144.300367	1.9628	1.119	1178.2209	1142.874273	2.8925	1.7435	twist _m of $(C_{48}-H_{49}; C_{48}-H_{50})$; τ_m of $H_{28}-C_{26}-C_{40}-H_{41}$; δ_m of $C_{51}-H_{52}$ and τ_m of $C_4-C_6-C_5-C_4$
1166.7314	1131.729458	14.6259	5.1602	1164.8183	1129.873751	9.3342	9.3366	τ_m $C_1-C_{20}-C_8-C_{32}$ twist _s of $(C_{29}-H_{30}; C_{29}-H_{31})$; τ_m $C_3-C_4-C_{12}-C_9$
1157.5523	1122.825731	15.5290	4.7107	1156.1874	1121.501778	28.1722	11.6347	Scis _m of $(C_{32}-H_{33}; C_{34}-H_{35})$; δ_s of C_9-H_{10} and τ_m $C_{12}-C_4-C_5-C_6$
1148.5582	1114.101454	146.5450	3.5872	1149.5402	1115.053994	200.0358	6.6811	ν_m of $C_{62}-O_6$ and β_s $C_3-C_{63}-C_{64}-C_{67}-H_{68}$

TABLE 9: Continued.

Gas phase				Chloroform solution			
Vibrational frequencies		Vibrational frequencies		Vibrational frequencies		Vibrational frequencies	
Exp. [1]	Unscaled	Scaled	IR	Raman	Unscaled	Scaled	IR
1144.341	1110.01077	1110.069455	178416	3.5877	1144.4015	1110.069455	27.0332
1136.9705	1102.861385	1100.30689	1.6907	9.6148	1134.337	1100.30689	2.0658
1122.8634	1089.177498	1086.974531	21.5468	4.0892	1120.5923	1086.974531	35.6177
1099.4941	1066.509277	1063.331654	48.0338	2.0757	1096.2182	1063.331654	62.1695
1091.4985	1058.753545	1052.665631	28.1743	1.6861	1085.2223	1052.665631	29.9371
1080.7072	1048.285984	1048.479208	92.4087	0.7097	1080.9064	1048.479208	144.3970
1071.7177	1039.566169	1040.827072	123.1938	6.7128	1073.0176	1040.827072	197.5919
1068.3452	1036.294844	1035.089716	9.8016	1.8104	1067.1028	1035.089716	24.1877
1050.9373	1019.409181	1017.38741	13.3402	0.7713	1048.853	1017.38741	37.6705
1045.5983	1014.230351	1013.392077	69.2901	6.619	1044.7341	1013.392077	62.2356
1027.1407	996.326479	996.469845	1.7797	5.289	1027.2885	996.469845	30.2585
1022.4549	991.781253	990.118382	0.9472	2.7037	1020.7406	990.118382	6.3182
1017.7638	987.230886	984.856617	30.0425	3.9798	1015.3161	984.856617	43.5319
1011.5509	981.204373	979.51958	4.8801	6.6943	1009.814	979.51958	6.3114
1002.0581	971.996357	968.751707	12.1626	2.5574	998.7131	968.751707	27.5923
994.6222	964.783534	963.318155	14.7581	1.7537	993.1115	963.318155	22.8186
984.7888	955.245136	953.379341	9.9824	2.1081	982.8653	953.379341	23.0630
935.5082	907.442954	905.45232	21.5974	1.5821	933.456	905.45232	35.1689
894.4122	867.579834	865.473188	6.7651	6.1001	892.2404	865.473188	16.1490
888.7652	862.102244	859.740488	7.1646	2.8098	886.3304	859.740488	9.5352
866.5271	840.531287	844.859136	1.1709	0.6223	870.9888	844.859136	1.8110
863.4892	837.584524	837.104374	11.2475	6.7108	862.9942	837.104374	10.4041
843.0488	817.757336	817.777318	17.4461	2.5204	843.0694	817.777318	32.2094
834.8182	809.773654	806.376132	8.7574	3.1907	831.3156	806.376132	15.1706
813.7477	789.35269	785.785554	1.0138	6.0149	810.0882	785.785554	0.7347
801.2001	777.164097	778.798547	32.6376	0.9129	802.8851	778.798547	51.1580
772.7524	749.569828	746.53043	40.1779	4.4199	769.619	746.53043	62.4072
765.4691	742.505027	742.051746	7.1326	7.398	765.0018	742.051746	11.7201
751.3513	728.810761	728.458069	2.6045	2.4905	750.9877	728.458069	5.0319
738.9121	716.744737	716.950183	11.6448	0.2055	739.1239	716.950183	16.1963
722.1832	700.517704	701.742426	12.3489	2.6117	723.4458	701.742426	18.8663
686.9578	666.349066	665.314464	5.4224	1.4738	685.8912	665.314464	10.7183
668.865	648.79905	647.603428	12.8788	0.9188	667.6324	647.603428	18.4726
646.4378	627.044666	627.368743	11.8100	0.5746	646.7719	627.368743	21.9688

twist_m of (C₂₆-H₂₇; C₂₆-H₂₈); τ_m C₄-C₅-C₆-C₄; τ_m C₁₀-C₉-C₂₀-C₈

τ_s H₂₈-C₂₆-C₄₀-H₄₁; τ_m H₃₇-C₃₆-C₄₆-C₄₇; scis_s (C₃₂-H₃₃; C₃₄-H₃₅)

τ_m H₃₃-C₃₂-C₈-C₂₀; τ_m C₉-C₁₂-C₄-C₃₆; τ_m C₄₁-C₄₀-C₂₆-C₂₈ and τ_m C₄₂-C₆-C₅₁-C₄₈

ν_m C₁₂-O₆₀; δ_m of C₄₆-H₄₇; δ_m of C₅₁-H₅₂; τ_m C₉-C₂₀-C₁-C₂₂ and twist_m of (C₄₈-H₄₉; C₄₈-H₅₀)

ν_m C₅₇-O₁₅ and scis_s of (C₅₃-H₅₄; C₅₅-H₅₆)

ν_m C₁₂-O₆₀; sym δ_s CH₃; scis_s of (C₃₂-H₃₃; C₃₄-H₃₅) and τ_m C₂-C₁-C₃-C₄₀

ν_m C₆₂-O₆₀; δ_s of C₄₆-H₄₇ and asym δ_s of CH₃ (C₇₁)

τ_s C₆₇-C₆₄-C₆₃-C₇₁

δ_m of C₄₆-H₄₇; δ_m of C₆₄-H₆₆; τ_m C₆₇-C₆₄-C₆₃-C₇₁

twist_m of (C₇₁-H₇₃; C₇₁-H₇₄); δ_m of C₂₆-H₂₇; δ_m of C₅₃-H₅₄; δ_m of C₄₈-H₅₀

twist_s (C₃₄-H₃₅; C₃₃-H₃₃)

ν_m of C₄₈-C₅₁; asym δ_s of CH₃; β_m H₆₆-C₆₄-C₆₃-C₆₂ and τ_m H₁₃-C₁₂-C₄-C₅

asym δ_s of CH₃; rock_s of (C₂₉-H₃₀; C₂₉-H₃₁); τ_m C₉-C₂₀-C₁-C₃

β_s C₅₁-C₁₄-C₅₃-H₅₄; asym δ_m of CH₃ (C₄₂); β_s H₅₈-C₅₇-O₁₅-C₅₅

ν_m of C₄₆-C₄₈; τ_m H₄₇-C₄₆-C₄₈-C₄₉; β_m C₁-C₃-C₄₀-C₂₆

asym δ_m of CH₃ groups; τ_m C₃-C₄-C₅-C₄₆; τ_m H₄₈-C₅₁-C₆-C₂₆

τ_m C₃₂-C₆-C₂₉-H₃₁; asym δ_m of CH₃ groups; τ_m H₁₃-C₁₂-C₉-H₁₀

rock_s of (C₂₆-H₂₇; C₂₆-H₂₈); asym δ_m of CH₃; τ_m C₄₀-C₃-C₁-C₂₂

twist_s (C₆₇-H₆₉; C₆₇-H₇₀) and δ_s C₆₄-H₆₆

δ_s C₆₄-H₆₆; rock_m (C₄₈-H₄₉; C₄₈-H₅₀); twist_s (C₆₇-H₆₉; C₆₇-H₇₀)

twist_s of (C₃₃-H₃₄; C₃₅-H₃₆)

τ_m H₅₂-C₅₁-C₄₈-H₄₉; rock_m (C₂₆-H₂₇; C₂₆-H₂₈); rock_m (C₂₂-H₂₃; C₂₂-H₂₄); τ_m H₄₅-C₄₂-C₆-H₅

wagg_s (C₃₄-H₃₅; C₃₂-H₃₃) and τ_w O₇-C₂-C₁-C₂₂

τ_s H₄₇-C₄₆-C₅-C₄; τ_s C₄₈-C₅₁-C₆-H₄₂

τ_m C₂₆-C₄₀-C₃-C₄

Sym δ_s CH groups on furan ring

τ_s of C₇₁-C₆₃-C₆₂-O₆₀; τ_m of H₆₆-C₆₄-C₆₇-H₆₉

Sym δ_m CH on furan ring and τ_m C₁₂-C₆-C₅₁-C₄₈

τ_m C₅-C₄-C₁₂-C₉ and τ_m C₃₄-C₃₂-C₈-C₂₉

Asym δ_s CH on furan ring

τ_m C₁-C₂-C₃₄-C₃₂; τ_m C₄-C₁₂-O₆₀-C₆₂

τ_m H₅₈-C₅₇-C₁₄-C₅₃ and τ_m C₄₈-C₅₁-C₆-C₄₂

τ_m C₉-C₁₂-C₄-C₃₆

β_m C₆₇-C₆₄-C₆₃-C₇₁

TABLE 9: Continued.

Gas phase				Chloroform solution				
Exp. [1]	Vibrational frequencies		Raman	Vibrational frequencies		IR	Raman	Approximate descriptions
	Unscaled	Scaled		Unscaled	Scaled			
619.5628	600.975916	14.5359	2.821	617.9459	599.407523	19.3158	4.5248	$\tau_s C_{53}-C_{55}-O_{15}-C_{57}$
616.8961	598.389217	4.4856	1.6795	615.6735	597.203295	10.3745	2.8885	$\tau_s C_{57}-C_{14}-C_{51}-C_{48}$
590.7602	573.037394	2.2255	8.0984	590.8644	573.138468	4.8686	15.7435	$\tau_m O_{60}-C_{62}-C_{63}-C_{71}; \tau_m C_{26}-C_6-C_5-C_{46}$
545.9651	529.586147	0.9299	3.7502	549.5733	533.086101	3.8923	7.7962	$\tau_m C_{62}-C_{63}-C_{64}-C_{67}; \delta_m$ of $CH_3 (C_{71})$
538.3894	522.237718	17.1612	0.4714	536.6383	520.539151	25.1977	1.1212	$\tau_m C_4-C_5-C_6-C_{51}$
508.9443	493.675971	1.2889	2.069	507.5983	492.370351	1.4410	4.1594	$\tau_m C_3-C_4-C_5-C_{46}; \text{rock}_m (C_{26}-H_{27}; C_{26}-H_{28})$
475.643	461.37371	1.2962	4.5398	474.4059	460.173723	2.4947	10.7229	$\delta_s C_{16}-C_8-C_{29}$
461.5318	447.685846	2.3465	0.597	461.4543	447.610671	4.0236	0.9512	$\tau_m C_{48}-C_{46}-C_5-C_4$
451.0159	437.485423	2.9275	4.0628	448.867	435.40099	4.9702	8.8493	$\delta_s C_{32}-H_{33}; \tau_m C_{29}-C_8-C_{32}-C_{34}$
437.1112	423.997864	1.4877	1.6801	437.3603	424.239491	4.9702	2.869	$\tau_m O_{60}-C_{62}-C_{63}-C_{64}$ and $\text{rock}_m (C_{26}-H_{27}; C_{26}-H_{28})$
416.2717	403.783549	7.0349	2.9785	413.098	400.70506	9.3286	5.9324	$\tau_m C_{62}-C_{63}-C_{64}-C_{67}$
376.4872	365.192584	0.6057	1.5014	375.9518	364.673246	0.8549	2.7432	$\delta_s C_{36}-C_4-C_{12}$
359.436	348.65292	1.0513	0.2212	357.6319	346.902943	0.4099	3.4574	$\tau_m C_{22}-C_1-C_3-C_{40}$
347.1844	336.768868	0.2931	1.3363	346.0298	335.648906	0.6318	1.8682	Asym δ_m of CH_3 groups
309.437	300.15389	1.4908	0.891	306.2399	297.052703	1.5054	1.1169	$\beta_m C_{67}-C_{64}-C_{63}-C_{71}$
231.0043	224.074171	3.5498	0.8619	229.9752	223.075944	7.8008	1.6674	$\beta_m O_{60}-C_{62}-C_{63}-C_{64}$
42.7727	41.489519	0.3353	1.5162	39.5275	38.341675	0.5007	4.2131	twist_m of $(C_{14}-C_{57}; C_{14}-C_{53})$

δ = bending; τ = out of plane deformation; β = in plane deformation; w = weak; m = medium; s = strong; wagg = wagging; twist = twisting; rock = rocking; scis = scissoring; γ = stretching; sym = symmetrical and asym = anti-symmetrical.

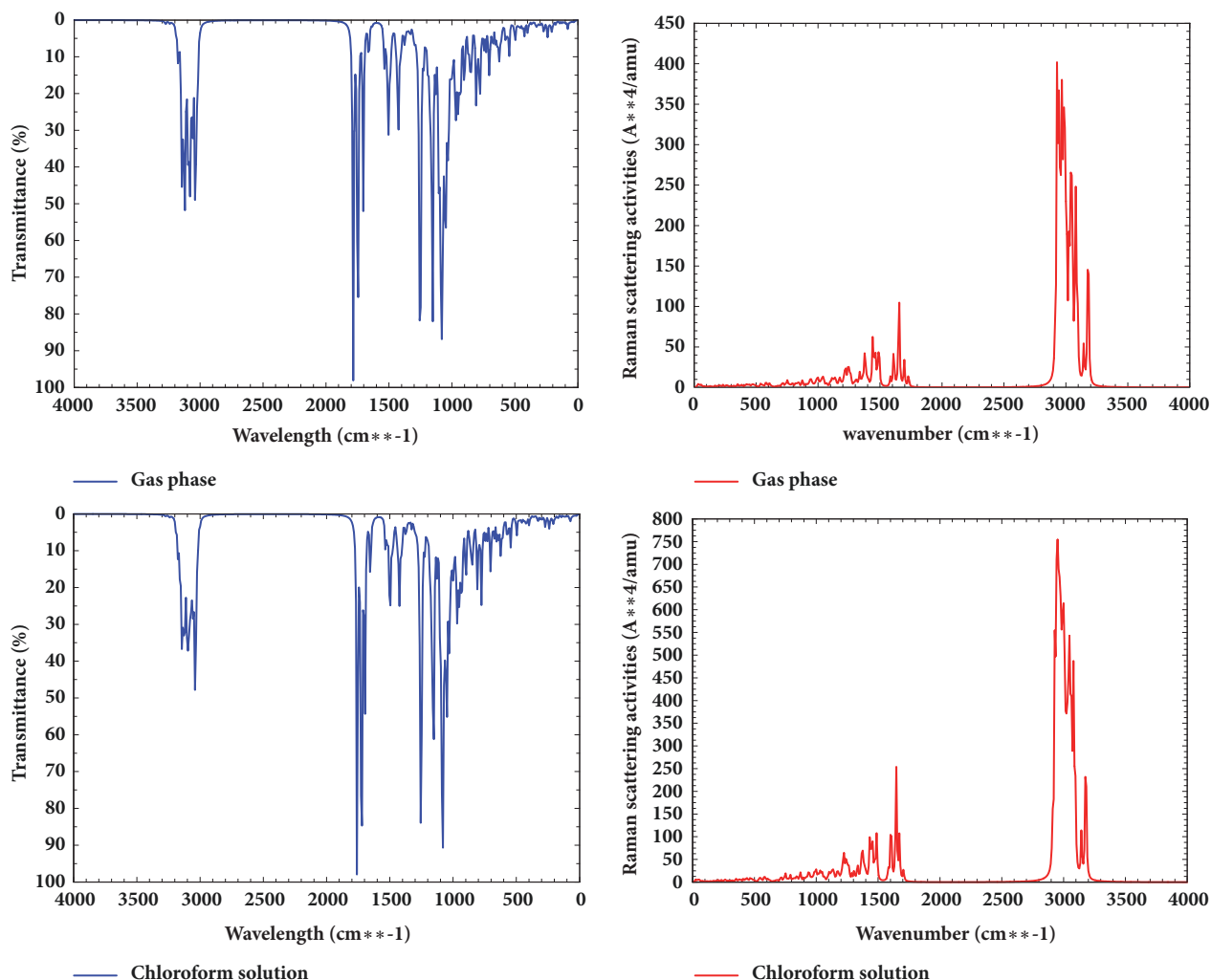


FIGURE 8: IR spectra (blue) and Raman spectra (red) of Rubescin E in both gas phase (top) and chloroform solution (bottom) using B3LYP/6-311G(d,p).

of our molecule, the ${}^3J_{H-H}$ proton-proton coupling constant was evaluated and the results compared to experiment were similar. The calculated results have showed that Rubescin E possesses a HOMO-LUMO energy gap greater than 4, which indicate a hard molecule that can be used as an insulator in many electronic devices. We can also conclude from the HOMO-LUMO analysis that the electron can easily be transferred from the furan to tetrahydrofuran ring. The charge analysis performed using Mulliken population, CHepG, and NBO methods showed positive charge for all hydrogen atoms; it was observed that the most positive (respectively, negative) charge atoms were directly linked to the most negative (respectively, positive) charge atoms and also that all the carbon atoms linked to hydrogen were all negatively charged. The calculated first static hyperpolarizability was found to be more than four times greater than the reported value found in the literature for urea leading us to the conclusion that Rubescin E has very good NLO properties. The calculated optoelectronic properties show large values of refractive index, dielectric constant,

and electrical susceptibility, leading us to the conclusion that Rubescin E has strong optical and phonon application. Good agreement was found between the calculated and experimental UV spectrum. The theoretical proton (${}^1\text{H}$) and carbon (${}^{13}\text{C}$) chemical shift values (with respect to TMS) were reported and compared with experimental data, showing a very good agreement for both ${}^1\text{H}$ and ${}^{13}\text{C}$ NMR. The calculated vibrational frequencies done using the B3LYP/6-311G(d,p) functional in both gas and chloroform solutions were all positive leading us to the conclusion that Rubescin E was stable. Approximate descriptions of the vibrational assignments were done in order to take out the different motions of atoms in the title molecule.

Data Availability

Most of data are already provided in the manuscript. The data [Figures 2 and 4] used to support the findings of this study are available from the corresponding author upon request.

Conflicts of Interest

The authors declare that they have no conflicts of interest.

Acknowledgments

We are thankful to the Council of Scientific and Industrial Research (CSIR), India, for financial support through Emeritus Professor Scheme (Grant No. 21(0582)/03/EMR-II) to Prof. A.N. Singh of the Physics Department, Bahamas Hindu University, India, which enabled him to purchase the Gaussian Software. We are most grateful to Emeritus Prof. A.N. Singh for donating this software to Dr. Geh Wilson Ejuh, University of Dschang, IUT-FV Bandjoun, Cameroon.

Supplementary Materials

The optimized geometry parameters of the Rubescin E molecule such as bonds length, bonds angles, and dihedral angle, obtained at the three levels RHF, B3PW91, and B3LYP using the 6-311++G(d,p) basis set in gas phase and in a solution of chloroform, are listed in Supplementary Material 1. The vibrational frequencies of the title molecules along with the IR intensity and Raman scattering activity of each vibrational mode obtained at the B3LYP/6-311G(d,p) basis set in both gas phase and a chloroform solution are listed in Supplementary Material 2 associated with this manuscript. (*Supplementary Materials*)

References

- [1] T. T. Armelle, N. K. Pamela, M. Pierre et al., "Antiplasmodial limonoids from *Trichilia rubescens* (Meliaceae)," *Medicinal Chemistry*, vol. 12, no. 7, pp. 655–661, 2016.
- [2] Y. Zhang, Z. Guo, and X.-Z. You, "Hydrolysis theory for cisplatin and its analogues based on density functional studies," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, no. 38, pp. 9378–9387, 2001.
- [3] H. Tanak, F. Erşahin, Y. Köysal, E. Açar, Ş. Işık, and M. Yavuz, "Theoretical modeling and experimental studies on N-n-Decyl-2-oxo-5-nitro-1-benzylidene-methylamine," *Journal of Molecular Modeling*, vol. 15, no. 10, pp. 1281–1290, 2009.
- [4] Y. B. Alpaslan, N. Süleymanoğlu, E. Öztekin, F. Erşahin, E. Açar, and Ş. Işık, "Experimental and semi-empirical and DFT calculational studies on (E)-2-[(2,4-Dichlorophenylimino) methyl]-p-cresol," *Journal of Chemical Crystallography*, vol. 40, no. 11, pp. 950–956, 2010.
- [5] M. Szafran, A. Komasa, and Z. Dega-Szafran, "Spectroscopic and theoretical studies of bis(dimethylphenyl betaine) hydrochloride monohydrate," *Vibrational Spectroscopy*, vol. 79, pp. 16–23, 2015.
- [6] S. Difley, L.-P. Wang, S. Yeganeh, S. R. Yost, and T. V. Voorhis, "Electronic properties of disordered organic semiconductors via QM/MM simulations," *Accounts of Chemical Research*, vol. 43, no. 7, pp. 995–1004, 2010.
- [7] G.-J. Linker, P. H. M. V. Loosdrecht, P. V. Duijnen, and R. Broer, "Comparison of ab initio molecular properties of EDO-TTF with the properties of the (EDO-TTF)2PF6 crystal," *Chemical Physics Letters*, vol. 487, no. 4–6, pp. 220–225, 2010.
- [8] G. W. Ejuh, F. T. Nya, R. A. Y. Kamsi, and J. M. B. Ndjaka, "Investigation of the electronic, optoelectronics, and linear and nonlinear optical properties of the molecules heptacene ([7]acene) (C₃₀H₁₈) and [7]acene doped with potassium atom (C₃₀H₉K₉)," *Polymer Bulletin*, pp. 1–16, 2017.
- [9] M. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al., *Gaussian 09. Revision A.02*, Gaussian, Inc., Wallingford, UK, 2009.
- [10] H. J. Reich, *Vicinal Proton-Proton Coupling 3JHH*, vol. 14, University of Wisconsin Chemistry, 2010.
- [11] K. B. Wiberg and Y. Wang, "A comparison of some properties of C=O and C=S bonds," *Arkivoc*, vol. 2011, no. 5, pp. 45–56, 2011.
- [12] P. B. Liescheski and D. W. H. Rankin, "Molecular structure of furan, determined by combined analyses of data obtained by electron diffraction, rotational spectroscopy and liquid crystal NMR spectroscopy," *Journal of Molecular Structure*, vol. 196, no. C, pp. 1–19, 1989.
- [13] R. Siegfried and M. Dieter, "Ethylene Oxide," *Journal of Molecular Structure*, vol. 13, pp. 547–572, 2012.
- [14] H. J. Geise, W. J. Adams, and L. S. Bartell, "Electron diffraction study of gaseous tetrahydrofuran," *Tetrahedron*, vol. 25, no. 15, pp. 3045–3052, 1969.
- [15] I. Fleming, *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2009.
- [16] S. Xavier, S. Ramalingam, and S. Periandy, "Experimental [FT-IR and FT-Raman] analysis and theoretical [IR. Raman. NMR and UV-Visible] investigation on propylbenzene," *Journal of Theoretical and Computational Science*, vol. 109, pp. 1–12, 2014.
- [17] D. Zeynep, A. K. Cigdem, and B. Orhan, "Theoretical analysis (NBO. NPA. Mulliken Population Method) and molecular orbital studies (hardness. chemical potential. electrophilicity and Fukui function analysis) of (E)-2-((4-hydroxy-2-methylphenylimino)methyl)-3-methoxyphenol," *Journal of Molecular structure*, vol. 1091, pp. 183–195, 2015.
- [18] N. M. O'Boyle, A. L. Tenderholt, and K. M. Langner, "Software news and updates cclib: a library for package-independent computational chemistry algorithms," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 29, no. 5, pp. 839–845, 2008.
- [19] J. B. Foresman and A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure methods*, Gaussian, Inc, Pittsburgh, Pa, USA, 1996.
- [20] H. Reis, M. Papadopoulos, P. Calaminici, K. Jug, and A. Köster, "Calculation of macroscopic linear and nonlinear optical susceptibilities for the naphthalene, anthracene and meta-nitroaniline crystals," *Chemical Physics*, vol. 261, no. 3, pp. 359–371, 2000.
- [21] M. Govindarajan and M. Karabacak, "FT-IR, FT-Raman and UV spectral investigation; Computed frequency estimation analysis and electronic structure calculations on 4-hydroxypteridine," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1038, pp. 114–125, 2013.
- [22] Ö. Tamer, "A unique manganese (II) complex of 4-methoxy-pyridine-2-carboxylate: Synthesis, crystal structure, FT-IR and UV-Vis spectra and DFT calculations," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1144, pp. 370–378, 2017.
- [23] D. Freude, "Chapter: Radiation," *Journal of Spectroscopy*, pp. 1–21, 2006.
- [24] G. W. Ejuh, S. Nouemo, and J. M. B. Ndjaka, "Tchangnwa Nya, Modeling of the electronic. optoelectronics. photonic and thermodynamics properties of 1.4 bis(3 carboxyl 3 oxo prop 1 enyl) benzene molecule," *Iranian Chemical Society*, 2016.

- [25] A. Spott, A. Jaroń-Becker, and A. Becker, "Ab initio and perturbative calculations of the electric susceptibility of atomic hydrogen," *Physical Review A: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 90, pp. 1–6, 2014.
- [26] R. Carrasco, J. Padron, and J. Galvez, "Definition of a novel atomic index for QSAR: the refractopological state," *Journal of Pharmaceutical Science*, vol. 7, pp. 19–26, 2004.
- [27] J. A. Padron, R. Carasco, and R. F. Pellon, "Molecular descriptor based on a molar refractivity partition using Randic-type graph-theoretical invariant," *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 5, pp. 258–265, 2002.
- [28] I. Cakmak, "GIAO calculations of chemical shifts in enantiometrically pure 1-trifluoromethyl tetrahydroisoquinoline alkaloids," *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, vol. 716, no. 1-3, pp. 143–148, 2005.
- [29] E. Temel, C. Alaşalvar, H. Eserci, and E. Ağar, "Experimental (X-ray, IR and UV–vis.) and DFT studies on cocrystallization of two tautomers of a novel Schiff base compound," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1128, pp. 5–12, 2017.



Hindawi

Submit your manuscripts at
www.hindawi.com



Investigation of the electronic, optoelectronics, and linear and nonlinear optical properties of the molecules heptacene ([7]acene) (C30H18) and [7]acene doped with potassium atom (C30H9K9)

G. W. Ejuh¹ · F. Tchanganwa Nya³ ·
R. A. Yossa Kamsi^{2,4} · J. M. B. Ndjaka^{2,4}

Received: 18 December 2016/Revised: 18 April 2017/Accepted: 8 May 2017/

Published online: 13 May 2017

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2017

Abstract Structural, electronic, optoelectronics, and linear and nonlinear optical properties of C30H18 and C30H9K9 are comparatively studied from first-principles calculations. Dipole moment, average polarizability, first molecular polarizability, molar refractivity, electron affinities, first ionization energies, work function, E_g , electric susceptibility, refractive index, dielectric constant, and magnitude of the displacement vector were computed. Adiabatic and vertical electron affinity and ionization potential and quasi-particle correction to E_g were determined. Total electronic energy and E_g of C30H9K9 are about 2.71–3.84 eV smaller than those of C30H18. Because of electron correlations, E_g decreases about 0.14–0.57 eV for C30H18 and by 0.3–0.84 eV for C30H9K9. The $\langle\alpha\rangle$, χ , η , and β_{mol} C30H9K9 are larger than their corresponding values of C30H18. Our results for C30H18 are in excellent agreement with theory. Results suggest that these molecules have potential applications as semiconductor components, linear and nonlinear optical materials, photoactive materials in optoelectronic devices, and possible building blocks for molecular electronics and photonic devices.

Keywords Vertical and adiabatic ionization potential and electron affinity · Optoelectronics · Linear and nonlinear optical and photonic devices

✉ G. W. Ejuh
gehwilsonjeh@yahoo.fr

¹ Department of General and Scientific Studies, University of Dschang, IUT Bandjoun, P.M.B 134, Bandjoun, Cameroun

² Department of Physics, Faculty of Science, University of Yaoundé I, P.M.B 812, Yaoundé, Cameroun

³ Department of Physics, Faculty of Science, University of Maroua, P.M.B 814, Maroua, Cameroun

⁴ CETIC (Centre d'Excellence Africain en Technologies de l'Information et de la Communication), Université de Yaoundé I, B.P 8390, Yaoundé, Cameroun

Introduction

Conjugated organic molecules and polymers are emerging as key materials for practical applications in molecular electronics and photonics, due to their appealing electronic and optical properties. The combination of the semiconducting properties and high luminescence efficiency has made them promising candidates in the development of light-emitting diodes (LEDs) [1–3], organic thin-film field-effect transistors [4], photovoltaic cells [5], and liquid crystals [6]. The high optical nonlinearities of pi-conjugated organic systems have opened the way to the field of nonlinear optics with its wide application in the photonics-based information and telecommunication technologies of optical signal processing, optical switching, optical sensing, etc. [7, 8]. The advantages of conjugated oligomers and polymers lie in their synthetic flexibility and diversity, and their process ability, allowing them to tune the material properties needed for a specific task. Another asset is their thermal and chemical stabilities. Improvements in processing technologies allow them to become plastics and can ultimately provide light-weight and flexible compounds with excellent mechanical properties [9]. Moreover, they are relatively inexpensive, which is an important criterion for making their way into applications. Attracted by the manifold of practical applications feasible with organic polymeric systems, many researchers have concentrated their research efforts on the optimization of the electronic properties and molecular hyperpolarizabilities in organic chromophores and oligoacenes and on understanding the factors that affect conductivity and optical nonlinearities [10–12]. In such systems, the pi-conjugated bridge provides the pathway for the electronic charge distribution by creating a very narrow energy gap between the valence band and the conduction band. The architecture and length of the conjugated compounds play a significant, even decisive role in the determination of the electronic properties of these pi-conjugated systems.

The key structural feature of almost all the electro-optically active materials is that they have pi-electrons systems as building blocks imbedded in their structures. While charge uptake can lead to electric conductivity, charge storage, or electroluminescence (after ion recombination) [13], the interaction with electromagnetic waves gives origin to photoconductivity, photovoltaic effects, EM shielding, NLO effects, and so on [14]. Therefore, to understand and optimize the NLO behavior of an organic chromophore and oligoacenes, a thorough investigation of its molecular and electronic characteristics is of primary importance.

Marder and coworkers [15–18] proposed a strategy to optimize the electronic and optical properties of molecular chromophores and oligoacenes by distorting the nature of the conjugation. One commonly used approach to design pi-electron conjugated chromophores and oligoacenes exhibiting optimal properties with substantial interest for further applications is the variation of the molecular construction units and the doping of the molecule with other elements. The oligoacene Heptacene was used in this study, because acenes are organic molecules that are highly regarded in molecular electronics and nanoscale. With the increase of the oligomer length, the acenes display a rapid evolution of electronic structure and molecular properties, which greatly attract the scientific community [19–24].

In this regard, we have decided to determine the dipole moment, average polarizability, hyperpolarizability, Molar refractivity, total electronic energy, electron affinities, ionization energies, work function, HOMO–LUMO energy bandgap, quasi-particle corrected HOMO–LUMO energy bandgaps, the electric susceptibility, refractive index, dielectric constant, the magnitude of the displacement vector of [7]acene (C30H18), and [7]acene doped with potassium atom (C30H9K9) to understand their conductivity and optical nonlinearities. Doping of [7]acene was done by replacing nine hydrogen atoms by nine potassium atoms so as to design pi-conjugated electron oligoacene exhibiting optimal properties with substantial interest for further applications.

Computational methodology

Theoretical calculations were carried out using ab initio UHF and density functional UB3LYP [25, 26] and UwB97XD [27] quantum chemical methods by employing the 6-31G and 6-31+G** basis set for C30H18 and 6-31G and 6-311G basis sets for C30H9K9. The 6-311G was used in the theoretical calculation in C30H9H9, because the presence of the diffused and polarized functions found in 6-31+G** basis set was not favorable in any of the methods. The molecular geometry was unrestricted and all the calculations were performed without specifying any symmetry for the molecules using Gaussian 09 Program package [28]. At the end of optimization, all the optimized geometries finally possess D_{2h} symmetry. In addition, vibrational frequencies for optimized molecular structures were also calculated so as to obtain the most stable structure of the molecules. The optimized geometry of the molecules shows that there were no imaginary vibrational frequencies, indicating that minimum potential energy was found.

Results and discussion

Molecular structure

The molecular structure of C30H18 and C30K9H9 obtained using the UB3LYP method by employing the 6-31+G** and 6-311G basis set is shown in Figs. 1 and 2 respectively.

Dipole moment, polarizability, hyperpolarizability, and molar refractivity

Experimental measurements and theoretical calculations of molecular hyperpolarizability have become one of the key factors in the second-order NLO materials design. Theoretical determination of hyperpolarizability is quite useful both in understanding the relationship between the molecular structure and the nonlinear optical properties [29]. For this reason, we have calculated the first molecular hyperpolarizability of C30H18 and C30H9K9. For C30H9K9, it is found that the first molecular hyperpolarizability increased so largely using the UHF, UB3LYP,

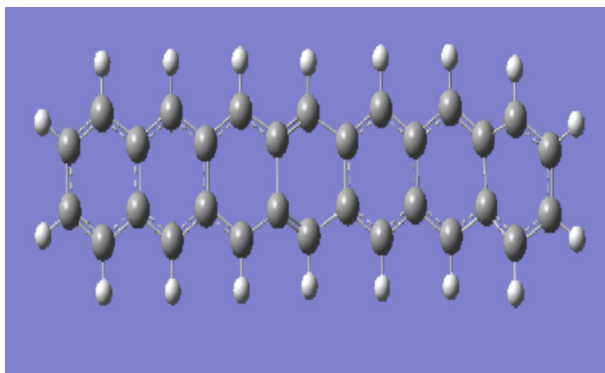


Fig. 1 [7]acene optimized structure obtained at the UB3LYP/6-31+G**

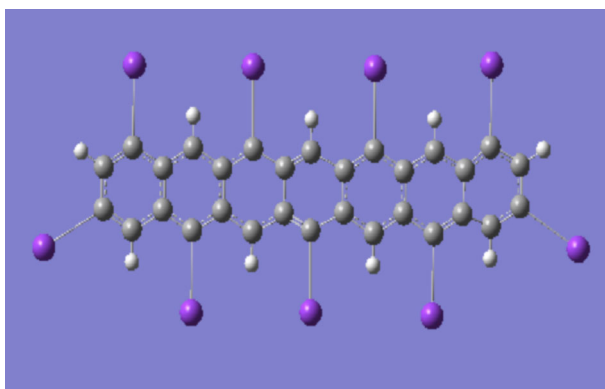


Fig. 2 Doped [7]acene optimized structure obtained at the UB3LYP/6-311G

and UwB97XD methods compared with the undoped system. The hyperpolarizability values of the molecules were greater when the 6-31+G** and 6-311G basis sets were used compared to the 6-31G basis set. This is due to the fact that hyperpolarizability is very sensitive to molecular structure and highly depends on the choice of the basis set [30, 31]. The exception was at the RHF level, where the hyperpolarizability value was smaller when the 6-31+G** basis set was employed compared to its value when the 6-31G basis set was used for the molecule C30H18. The values of the average polarizability and first molecular polarizability of [7]acene obtained using the three method with the different basis sets are greater than their values reported in the literature which were determined using semi-empirical MNDO method with the MOPAC package [23, 24, 30]. The difference between our results compared to that of MNDO method is too large.

The dipole moment is greater at RHF level compared to its corresponding value at UwB97XD and UB3LYP methods. The C30H9K9 value of the dipole moment at the UHF/6-311G level is greater compared to other [7]acenes derivatives reported in the literature [23, 24]. The values of molar refractivity of the molecules have

equally been reported. The dipole moment, polarizability, first molecular hyperpolarizability, and molar refractivity of the molecules are reported in Table 1. The high values of the molar refractivity, average polarizability, dipole moment, and hyperpolarizability of this molecule show that this molecule has good quantitative structure property relationship analysis.

Due to the large hyperpolarizability of these molecules, we think that these molecules have potential applications in the field of optoelectronic, such as optical communication, optical computing, optical switching, and dynamic image processing.

Energies and frontier molecular orbital analysis

We performed total energy calculations of C30H18 and C30H9K9 using RHF, UwB97XD and UB3LYP 6-31G, 6-31+G**, and 6-311G basis sets. The results are summarized in Table 2. Table 2 demonstrates the convergence of the total energy calculations of both UHF, UwB97XD and UB3LYP methods, with respect to the basis set. Based on UHF/6-31G, UHF/6-31+G**, UB3LYP/6-31G, UB3LYP/6-31+G**, UwB97XD/6-31G, and UwB97XD/6-31+G** optimized geometry of C30H18, the total electronic energy calculated by each method is, respectively, -1146.44, -1146.38, -1153.99, -1154.27, -1153.24, and -1153.55 a.u. For C30H9K9, the total electronic energy calculated using UHF/6-31G, UHF/6-311G, UB3LYP/6-31G, UB3LYP/6-311G, UwB97XD/6-31G, and UwB97XD/6-311G -6532.22, -6532.71, -6546.87, -6547.48, -6546.28, and -6546.74, respectively. The total energies calculated with UHF/6-31+G** differ from the UwB97XD/6-31+G** and B3LYP/6-31+G** results for C30H18 by 0.62 and 0.68%, respectively, and the UHF/6-31G results differ from the UwB97XD/6-31G and UB3LYP/6-31G results by 0.59 and 0.65%, respectively. Equally, for C30H9K9, we observed that the total energies calculated with UHF/6-311G differ from the UwB97XD/6-311G and UB3LYP/6-311G results by 0.21 and 0.23%, respectively, and the UHF/6-31G results differ from both the UwB97XD/6-31G and UB3LYP/6-31G results by 0.22%. The total electronic energy of [7]acene at the UB3LYP and UwB97XD is approximately equal to the theoretical value (-1154.0667 a.u.) [22] given in the literature with the UB3LYP/6-31G** being in more accord.

Molecular properties of interest, such as electron affinities, ionization energies, work function, open-circuit voltage, HOMO and LUMO energies, HOMO–LUMO energy bandgap (Eg), and quasi-particle-corrected HOMO–LUMO energy band gaps of the molecules, have been determined. These molecular properties are given in Table 2. The calculations indicate that [7]acene has 99 occupied molecular orbitals (MOs) and doped [7]acene has 180 occupied molecular orbitals. These orbitals play an important role in the electric and optical properties, as well as in UV–vis spectra and chemical reactions. In the present study, the Eg values of the molecule [7]acene are 3.95, 4.44, 4.24, 4.15, 4.09, and 3.87 eV obtained at the UHF/6-31G, UHF/6-31+G**, UB3LYP/6-31G, UB3LYP/6-31+G**, UwB97XD/6-31G, and UwB97XD/6-31+G** methods, respectively, as shown in Table 2. Comparing the Eg value of C30H18 at UHF/6-31G level with that of UwB97XD/6-31G and

Table 1 Dipole moment μ , average of the polarizability $\langle\alpha\rangle$, and first molecular hyperpolarizability β_{mol} of the molecules heptacene (C30H18) and heptacene doped with potassium atom (C30H9K9) obtained at UHF, UB3LYP, and UwB97XD levels

Molecule	Basis set/properties of the molecule	RHF/6-31G	RHF/6-31+G**	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31+G**	wB97XD/6-31G	wB97XD/6-31+G**
C30H18	μ (Cm) $\times 10^{-30}$	2.91	2.61	2.36	2.47	2.22	2.35
	$\langle\alpha\rangle$ ($\text{C}^2 \text{m}^2 \text{J}^{-2}$) $\times 10^{-41}$	808.44	835.42	837.25	872.54	772.55	811.06
	β_{mol} ($\text{C}^3 \text{m}^2 \text{J}^{-2}$) $\times 10^{-50}$	8.41	7.66	30.153	88.45	22.43	62.84
	MR (10^{-14})	2.04	2.11	2.11	2.20	1.95	2.05
C30H9K9	μ (Cm) $\times 10^{-30}$	21.79	50.90	9.04	8.13	18.34	17.57
	$\langle\alpha\rangle$ ($\text{C}^2 \text{m}^2 \text{J}^{-2}$) $\times 10^{-41}$	8344.52	7222.48	4933.31	6782.97	3305.21	5188.88
	β_{mol} ($\text{Cm}^2 \text{J}^{-2}$) $\times 10^{-50}$	12,685.12	65,079.16	789.68	19,720.96	1192.40	24,008.84
	MR (10^{-14})	21.05	18.22	12.45	17.11	8.34	13.09

Table 2 Total electronic energy E_0 , LUMO–HOMO energy bandgap E_g , ionization potential IP, electron affinity EA, quasi-particle HOMO–LUMO energy bandgap QPEg, and work function ω of the molecules C30H18 and C30H9K9 obtained at UHF, UB3LYP, and wB97XD levels

Molecule	Basis set/properties of the molecule	RHF/6-31G	RHF/6-31+G**	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31+G**	wB97XD/6-31G	wB97XD/6-31+G**
C30H18	E_{LUMO} (eV)	-0.47	-0.99	-1.32	1.81	-1.59	-1.87
	E_{HOMO} (eV)	-4.42	-5.43	-5.41	-5.68	-5.83	-6.02
	E_g (eV)	3.95	4.44	4.09	3.87	4.24	4.15
	IP (eV)	4.42	5.43	5.41 (5.50)	5.68 (5.99)	5.83 (5.89)	6.02 (6.10)
	EA (eV)	0.47	0.99	3.25 (3.17)	1.81 (1.78)	1.59 (1.55)	1.87 (1.95)
	E_0 (a.u)	-1146.44	1146.38	-1153.99	-1154.27	-1153.24	-1153.55
	QPEg	-	-	2.33	4.21	4.34	4.15
ω	-2.45	-3.21	-3.67	-3.75	-3.71	-3.94	
C30H9K9	E_{LUMO}	-0.53	-0.67	-1.67	-1.62	-0.77	-0.68
	E_{HOMO}	-1.77	-1.70	-2.07	-2.03	-1.47	-1.41
	E_g (eV)	1.24	1.03	0.40	0.41	0.70	0.73
	IP	1.77	1.70	2.07 (2.14)	2.03 (2.12)	1.47 (1.55)	1.41 (1.50)
	EA	0.53	0.67	1.67 (1.63)	1.62 (1.57)	0.77 (0.72)	0.68 (0.65)
	E_0	-6532.22	-6532.71	-6546.87	-6547.48	-6546.28	6546.74
	QPEg	-	-	0.51	0.55	0.83	0.85
ω	-1.15	-1.19	-1.87	-1.78	-1.12	1.05	

UB3LYP/6-31G results shows that E_g decreases by 0.14 and 0.29 eV, respectively. Equally, we observed that the E_g value decreases by 0.57 and 0.35 eV as we move from UHF/6-31+G** to UwB97XD/6-31+G** and B3LYP/6-31+G** methods, respectively. This is because of the electron correlations.

The E_g values of doped [7]acene are 1.24, 1.03, 0.40, 0.41, 0.70, and 0.73 eV obtained at the UHF/6-31G, UHF/6-311G, UB3LYP/6-31G, UB3LYP/6-311G, UwB97XD/6-31G, and UwB97XD/6-311G methods, respectively, as shown in Table 2. Comparing the E_g value of C30H9K9 at the UHF/6-31G level with that of UwB97XD/6-31G and UB3LYP/6-31G, the results show that E_g decreases by 0.54 and 0.84 eV, respectively. Equally, we observed that the E_g value decreases by 0.3 and 0.62 eV as we go from UHF/6-311G to UwB97XD/6-311G and UB3LYP/6-311G methods, respectively. The calculated E_g values of C30H18 are about 2.71–3.84 eV smaller than those of C30H9K9 for all the methods used with the either same or different basis. Although the bandgap of [7]acene is slightly narrower and E_{HOMO} is deeper with the increased number of benzene rings compared to other acenes, it implies that [7]acene has properties, such as chemical stability and ease of hole-accumulation to the HOMO level, as in other acenes molecules. Comparing our results of E_g with that of other acenes (tetracene, anthracene, pentacene, and hexacene) reported in the literature [21–24, 33, 34], it is observed that as the number of fused benzene rings increases, E_g decreases substantially, and hence, their reactivity increases. This property has been exploited in organic field-effect transistors (OFETs) and organic solar cells. Furthermore, we compared our result of [7]acene with other isomers of C30H18 ([7]phenacene and 1,2:8,9-dibenzopentacene) in which the seven benzene rings are not linear. The value of E_g for [7]acene is greater than the experimental and theoretical values reported in the literature for [7]phenacene and 1,2:8,9-dibenzopentacene [35–38]. The values differ by approximately 0.4–1 eV [33, 39].

We also compared E_g and IP of potassium-doped [7]acene with other [7]acene derivative found in the literature comprising of very strong electron donors and electron acceptor. It is observed that our E_g value and IP are too small compared to that of other [7]acenes derivatives reported in the literature [23, 24]. This is due to the large polarizability of the molecule and its reactivity.

According to Koopmans' theorem, the ionization potential IP and the electron affinity EA correspond approximately to the energies of the HOMO and LUMO, respectively [40]. As reported in the literature, for almost all the commonly used functional, the HOMO and LUMO are not closed to the exact IP and EA, respectively, but, there is excellent linear correlation relationship between the HOMO energies and calculated IP (vertical ionization potential IP_v) and the LUMO energies and calculated electron EA (vertical electron affinity EA_v). Therefore, based on these linear correlation relationships, the calculated E_g can be used to quantitatively estimate the IP and EA [41]. In this regard and because of time consumption due to the size of the molecules, some of IP and EA values were obtained using Koopmans' theorem. Comparing our results of IP and EA with theoretical results reported in the literature, it was observed that the UHF/6-31G, UHF/6-31+G**, and UwB97XD EA values were approximately equal to those given in [32, 42], while the IP values were smaller than those given in [32].

Adiabatic and vertical values of electron affinities and ionization energies have been obtained via total energy differences at the UwB97XD and UB3LYP levels with 6-31G and 6-31+G** basis sets for C30H18 and at the UwB97XD and UB3LYP levels for C30H9K9 by employing the 6-31G and 6-311G basis sets. The adiabatic and vertical values (within parentheses) of electron affinities and ionization energies obtained via total energy differences are given in Table 2. From the structural relaxations performed for both neutral and charged systems, we computed via total energy differences of the adiabatic electron affinities and the adiabatic single ionization energies. At the optimized geometry of the neutral molecule, we then evaluated the vertical electron affinity ($EA_v = E(N+1) - E(N)$) and the vertical first ionization potential ($IP_v = E(N-1) - E(N)$) [43, 44]. This enabled us to calculate the quasi-particle-corrected HOMO–LUMO energy bandgap of the neutral systems; this quantity is usually referred to as the fundamental gap and is rigorously defined as [45]: $QP_{\text{gap}}^1 = IP_v - EA_v = EN + 1 + EN - 1 - 2EN$, where $E(N)$ being the total energy of the N -electron system. Our results are approximately equal to the theoretical results reported in the literature [33, 39]. As can be seen in Table 2, our IP values obtained for [7]acene using the three method with different basis sets are quite large showing the thermal stability of the molecule. The large EA values show the high electron density of the LUMO. The EA values are all positive showing that they contain low lying energy states for resonance interaction which enhance the nonlinearity.

The work function of the each molecule was equally determined. It was determined from the Fermi energy.

We generated the HOMO and LUMO orbital diagrams of the molecules starting from the singlet spin to the 11-tet and their LUMO–HOMO energy bandgaps were calculated. The HOMO and LUMO orbital diagrams were generated from the B3LYP/6-31G and B3LYP/6-31+G** output files for [7]acene and from the B3LYP/6-31G and B3LYP/6-311G for doped [7]acene, and the corresponding energies were determined. The HOMO and LUMO orbital diagrams are shown in Figs. 3, 4, 5, 6, 7, and 8, while the LUMO–HOMO energy differences of the spins are shown in Table 3. The HOMO and LUMO orbital diagrams of the singlet are similar to those reported in the literature for hexacene and undecacene [22]. The results show that the LUMO–HOMO energy of [7]acene increases from the singlet to the quintet and decreases from the septet to the 11-tet for both B3LYP/6-31G and B3LYP/6-31+G**, while for doped [7]acene, the energy decreases from the singlet to quintet and increases from the septet to 11-tet for B3LYP/6-311G. For B3LYP/6-31G, the energy for doped [7]acene increases from singlet to quintet, drop at the septet, increases slightly for the nonet, and decreases for the 11-tet.

Electronic and nonlinear optical properties of the molecules

The electronic and NLO properties obtained at UHF, UwB97XD, and UB3LYP by employing the 6-31G and 6-31+G** basis sets for C30H18 and by employing the 6-31G and 6-311G basis sets for doped C30H9K9 are shown in Table 4. From our

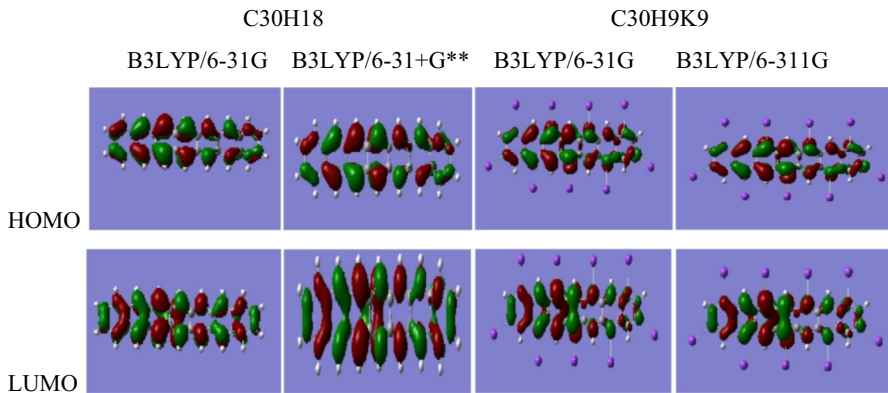


Fig. 3 Singlet contour plots of HOMO and LUMO orbitals of [7]acene and doped [7]acene

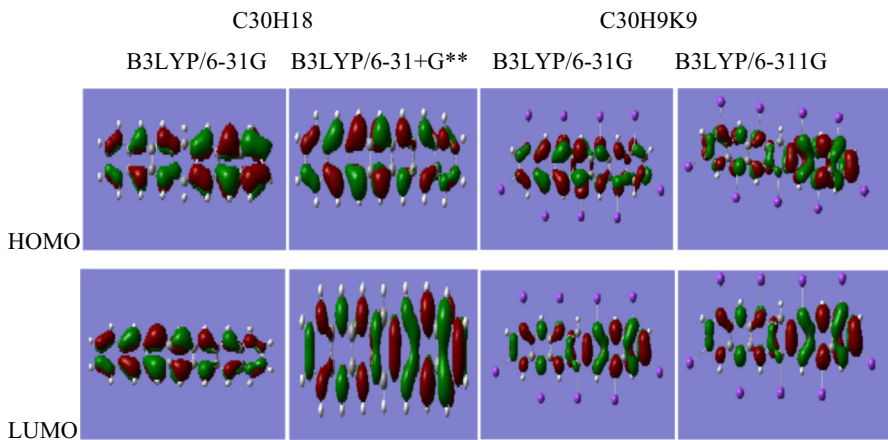


Fig. 4 Triplet contour plots of HOMO and LUMO orbitals of [7]acene and doped [7]acene

results, we observed that the value of the average electric field (E) changes considerably, while the polarization density (P) varies slightly when we move from URHF level to UwB97XD and UB3LYP levels. The corresponding values of the electric susceptibility (χ), refractive index (η), dielectric constant (ϵ), and the magnitude of the displacement vector (D) change slightly as we go from the uncorrelated level to the correlated level for [7]acene and change significantly for doped [7]acene. The values of D , η , χ , and ϵ at the UHF method were greater than their corresponding values at the UwB97XD and UB3LYP due to the large average polarizability.

These values also change when we move from UwB97XD to UB3LYP levels. The large η of these molecules is due to the high $\langle\alpha\rangle$ of these molecules. Due to the large η of these molecules, we believed that these molecules have application in linear and nonlinear optical and photonics devices. The values of the D , η , χ , and ϵ of doped [7]acene are greater than those obtained for [7]acene. We did not find any

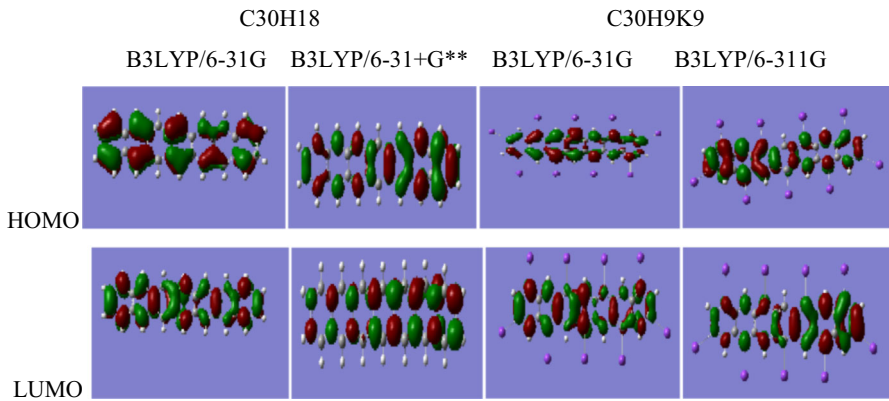


Fig. 5 Quintet contour plots of HOMO and LUMO orbitals of [7]acene and doped [7]acene

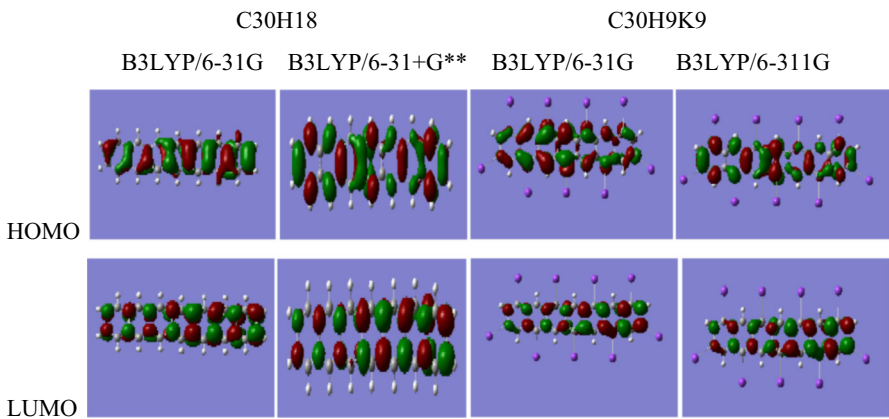


Fig. 6 Septet contour plots of HOMO and LUMO orbitals of [7]acene and doped [7]acene

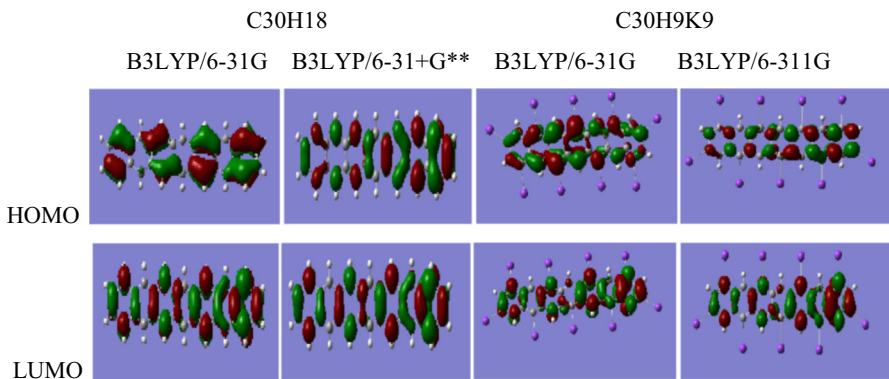


Fig. 7 Nonet contour plots of HOMO and LUMO orbitals of [7]acene and doped [7]acene

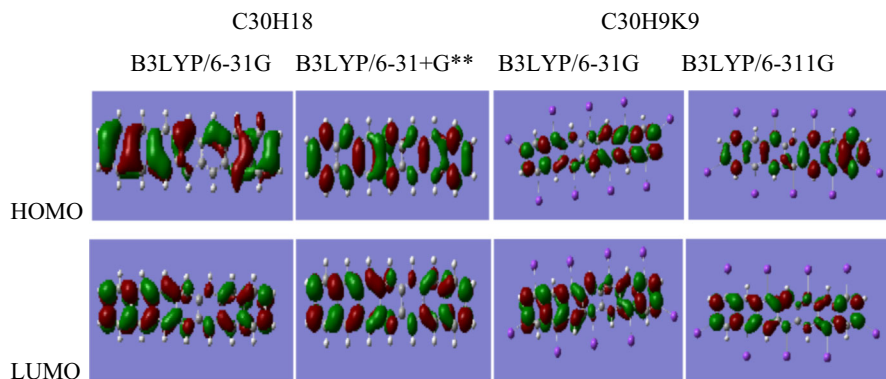


Fig. 8 11-tet contour plots of HOMO and LUMO orbitals of [7]acene and doped [7]acene

Table 3 LUMO–HOMO energy difference of the singlet to the 11-tet of the molecules C30H18 and C30H9K9 obtained at UHF, UB3LYP, and UwB97XD levels

Method/basis set	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31+G**	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-311G
Spin number	LUMO–HOMO Energy of C30H18 (eV)		LUMO–HOMO Energy of C30H9K9 (eV)	
1	0.39	0.44	0.44	0.40
3	0.84	0.85	0.84	0.06
5	0.91	0.91	0.89	0.04
7	0.75	0.43	0.29	0.10
9	0.38	0.34	0.48	0.12
11	0.21	0.24	0.16	0.19

other corresponding experimental data in the existing literature; neither did we find any other ab initio and DFT calculations on the other opto electric properties of these molecules so as to compare our results with. From our results, we are optimistic that these results will save as a benchmark for other studies.

Conclusion

We have presented a systematic theoretical study of doped and undoped [7]acenes in their -1 , 0 , and $+1$ charge states. From the ground-state structural relaxations performed at the UHF/6-31+G**, UB3LYP/6-31+G**, UwB97XD/6-31+G**, URHF/6-31G, UB3LYP/6-31G, and UwB97XD/6-31G for [7]acene and UHF/6-311G, UB3LYP/6-311G, UwB97XD/6-311G, UHF/6-31G, UB3LYP/6-31G, and UwB97XD/6-31G levels for doped [7]acene, we computed the dipole moment, average polarizability, first molecular polarizability, molar refractivity, electron affinities, the first ionization energies, binding energy, the work function, HOMO–LUMO energy band gap, the electric susceptibility, refractive index, dielectric constant, and the magnitude of the displacement vector. Equally, the vertical

Table 4 Polarization density (P), the electric field (E), electric susceptibility (χ), refractive index (n), dielectric constant (ϵ), and the magnitude of the displacement vector (D) of the molecules C30H18 and C30H9K9 obtained at UHF, UB3LYP, and UwB97XD levels

Molecule	Basis set/parameter	RHF/6-31G	RHF/6-31+G**	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31+G**	wB97XD/6-31G	wB97XD/6-31+G**
C30H18	$P \times 10^{-2}$ (cm ⁻²)	1.59	1.24	1.24	1.45	1.10	1.22
	$E \times 10^8$ (V m ⁻¹)	3.60	3.12	2.82	2.83	2.87	2.90
	χ	4.99	4.48	4.97	5.79	4.32	4.76
	$\epsilon \times 10^{-11}$	5.30	4.86	5.29	6.01	4.71	5.10
	$D \times 10^{-2}$	1.91	1.52	1.49	1.70	1.35	1.48
η	2.45	2.34	2.44	2.61	2.31	2.40	
C30H9K9		RHF/6-31G	RHF/6-311G	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-311G	wB97XD/6-31G	wB97XD/6-311G
	$P \times 10^{-2}$ (cm ⁻²)	9.06	16.62	2.79	2.77	5.30	5.35
	$E \times 10^8$ (V m ⁻¹)	2.61	7.05	1.83	11.99	5.55	3.39
	χ	39.21	26.64	17.20	26.10	10.79	17.85
	$\epsilon \times 10^{-11}$	35.60	24.47	16.11	24.00	10.44	16.69
$D \times 10^{-2}$	9.29	17.25	2.95	28.77	5.79	5.66	
η	6.34	5.26	4.27	5.21	3.43	4.34	

electron affinity, vertical ionization potential, and the quasi-particle correction to the HOMO–LUMO energies bandgap were determined at the UB3LYP/6-31+G**, UwB97XD/6-31+G**, UB3LYP/6-31G, and UwB97XD/6-31G for [7]acene and at the UB3LYP/6-311G, UwB97XD/6-311G, UB3LYP/6-31G, and UwB97XD/6-31G levels for doped [7]acene at the +1 and –1 charge-states. We found good agreement of our determined electron affinity with previous theoretical results for [7]acene at the UwB97XD/6-31G, UB3LYP/6-31G, UB3LYP/6-31+G**, and UwB97XD/6-31+G** levels of theory.

The results of the B3LYP/6-31+G**, wB97XD/6-31+G**, B3LYP/6-31G, and wB97XD/6-31G for [7]acene and the B3LYP/6-311G, wB97XD/6-311G, B3LYP/6-31G, and wB97XD/6-31G methods for doped [7]acene gave us a close comparison between the molecules considered with respect to their potential use as photoactive materials in optoelectronic devices, such as in organic solar cells and organic field-effect transistors.

The UHF and DFT study showed that the NLO properties were greatly increased by doping of [7]acene with potassium thereby decreasing E_g and increasing the electrical conductivity and the thermal conductivity of the molecules. The transport properties of C30H9K9 appear to be favorable for technological applications. According to the observed results, there is a good relationship between the results of the present study and expected functionalities from the structure of the molecules.

Acknowledgement We are thankful to the Council of Scientific and Industrial Research (CSIR), India for financial support through Emeritus Professor scheme (Grant No. 21(0582)/03/EMR-II) to Prof. A. N. Singh of the Physics Department, Bahamas Hindu University, India which enabled him to purchase the Gaussian Software. We are most grateful to Emeritus Prof. A. N. Singh for donating this software to Physics Department, Gombe State University, Nigeria.

References

1. Burroughes JH, Bradley DDC, Brown AR, Marks RN, Friend RH, Burn PL, Holmes AB (1990) Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature* 347:539–541
2. Harrison MG, Friend RH (1998) Chapter 10. Optical applications. In: Mullen K, Wegner G (eds) *Electronic materials: the oligomer approach*. Wiley-VCH, Weinheim
3. Kan Y, Wang L, Duan L, Hu Y, Wu G, Qiu Y (2004) Highly-efficient blue electroluminescence based on two emitter isomers. *Appl Phys Lett* 84(9):1513–1515
4. Halik M, Klauk H, Zschieschang U, Kriem T, Schmid G, Radlik W, Wussow K (2002) Fully patterned of all-organic thin films transistors. *Appl Phys Lett* 81:289–291
5. Yoo S, Domercq B, Kippelen B (2004) Efficient thin-film organic solar cells based on pentacene/C60 heterojunctions. *Appl Phys Lett* 85:5427
6. Shiyankovskaya I, Singer KD, Percec V, Bera TK, Miura Y, Glodde M (2003) Charge transport in hexagonal columnar liquid crystals self-organized from supramolecular cylinders based on acene-functionalized dendrons. *Phys Rev B* 67:035204
7. Marder SR, Perry JW (1994) Nonlinear polymers: discovery to the market in 10 years. *Science* 263:1706–1707
8. Prasad PN, WiUiams DJ (1991) *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*. Wiley, New York
9. Ziemelis K (1998) Putting it on plastics. *Nature* 393:619–620
10. Bredas JL, Adant C, Tackx P, Persoons A, Pierce BM (1994) Third-order nonunear optical response in organic materials: theoretical and experimental aspects. *Chem Rev* 94:243–278
11. Mallocci G, Mulas G, Cappellini G, Joblin C (2007) Time-dependent density functional study of the electronic spectra of oligoacenes in the charge states –1, 0, +1, and +2. *Chem Phys* 340:43

12. Cappellini G, Mallocci G, Mulas G (2009) Electronic excitations of oligoacenes: a time dependent density functional theory study. *Superlattices Microstruct* 46:14
13. Kraft AC, Grimsdale A, Holmes B (1998) Electroluminescent conjugated polymers-seeing polymers in a new light. *Angew Chem Int Ed* 37:402
14. Garay RO (2000) Synthesis of polymers with electro-optical properties. *Molecules* 5(3):304–306
15. Gorman CB, Marder SA (1995) Effect of molecular polarization on bond-length alternation, linear polarizability, first and second hyperpolarizability in donor-acceptor polyenes as a function of chain length. *Chem Mater* 7(1):215–220
16. Meyers F, Marder SR, Pierce BM, Bredas JL (1994) Tuning of large second hyperpolarizabilities in organic conjugated compounds. *Chem Phys Lett* 228:171–176
17. Marder SR, Perry JW, Bourhiu G, Gorman CB, Tiemann BG, Mansour K (1993) Relation Between Bond-Length Alternation and Second Electronic Hyperpolarizabilities of Conjugated Organic Molecules. *Science* 261:186–189
18. Marder SR, Beratan DN, Cheng LT (1991) Approaches for optimizing the first electronic hyperpolarizability of conjugated organic molecules. *Science* 252:103–106
19. Bendikov M, Wudl F, Perepichka DF (2004) Tetrathiafulvalenes, oligoacenes, and their buckminsterfullerene derivatives: the brick and mortar of organic electronics. *Chem Rev* 104(11):4891–4946
20. Anthony JE (2006) Functionalized acenes and heteroacenes for organic electronics. *Chem Rev* 106(12):5028–5048
21. Anthony JE (2008) The larger acenes: versatile organic semiconductors. *Angew Chem Int Ed Engl* 47(3):452–483
22. Yang Y, Davidson ER, Yang W (2016) Nature of ground and electronic excited states of higher acenes. *Proc Natl Acad Sci USA* 113(35):E5098–107. doi:[10.1073/pnas.1606021113](https://doi.org/10.1073/pnas.1606021113)
23. Costa MBS, Machado AEA, Pavao AC (2013) Theoretical assessment of the nonlinear optical properties of substituted oligoacenes. *J Mater Sci* 48:192–200
24. Ejuh GW, Nouemo S, Nya FT, Ndjaka JMB (2016) Computational determination of the electronic and nonlinear optical properties of the molecules 2-(4-aminophenyl) quinoline, 4-(4-aminophenyl) quinoline, anthracene, anthraquinone and phenanthrene. *Mater Lett* 178:221–226
25. Becke AD (1993) Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys Rev A* 38:3098
26. Lee C, Yang W, Parr RG (1988) Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys Rev B* 37:785–789
27. Chai JD, Head-Gordon M (2008) Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. *Phys Chem Chem Phys* 10(44):6615–6620
28. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, JrJA Montgomery, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark MJ, Heyd J, Brothers EN, Kudin KN, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell AP, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam NJ, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann KM, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich J, Daniels AD, Farkas O, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJ (2010) Gaussian 09, revision C.01. Gaussian, Inc., Wallingford
29. Champagne B, Spassova M (2009) Theoretical investigation on the polarizability and second hyperpolarizability of polysilole. *Chem Phys Lett* 471:111–115
30. Kobus J, Moncrieff D, Wilson S (2004) Comparison of the polarizabilities and hyperpolarizabilities obtained from finite basis set and finite difference Hartree-Fock calculations for diatomic molecules: II. Refinement of basis sets and grids for hyperpolarizability calculations. *J Phys B Atom Mol Opt Phys* 37(3):571
31. Vila FD, Strubbe DA, Takimoto Y, Andrade X, Rubio A, Louie SG, Rehr JJ (2010) Basis set effects on the hyperpolarizability of CHCl₃: Gaussian-type orbitals, numerical basis sets and real-space grids. *J Chem Phys* 133:034111
32. Lu Y-J, Lee S-L (1993) Semi-empirical calculations of the nonlinear optical properties of polycyclic aromatic compounds. *Chem Phys* 179:431–444

33. Mallocci G, Capellini G, Mulas G, Mattoni A (2011) Electronic and optical properties of families of polycyclic aromatic hydrocarbons: a systematic (time-dependent) density functional theory study. *Cond-Mat Mtrl-sci*. [arXiv:1104.2978\(1\)](https://arxiv.org/abs/1104.2978)
34. Tielens AGGM (2008) Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. *Ann Rev Astron Astrophys* 46:289
35. Kubozono Y, Mitamura H, Lee X, He X, Yi Yamanar, Kato Y, Kosugi T, Aoki H (2011) Metal-intercalated aromatic hydrocarbons: a new class of carbon-based superconductors. *Phys Chem Chem Phys* 13(37):16476–16493
36. Okamoto H, Eguchi R, Hamao S, Goto H, Gotoh K, Sakai Y, Izumi M, Takaguchi Y, Gohda S, Kubozono Y (2014) An extended phenacene-type molecule, [8]phenacene: synthesis and transistor application. *Sci Rep* 4(5330):1–8
37. Tovstopyat A, Zojer E, Leising G (2016) Electronic properties of 1,2;8,9-dibenzopentacene in solutions, solid matrices, and thin films. *J Appl Spectrosc* 83:20–26. doi:[10.1007/s10812-016-0236-y](https://doi.org/10.1007/s10812-016-0236-y)
38. Shimo Y, Mikami T, Hamao S, Goto H, Okamoto H, Eguchi R, Gohda S, Hayashil Y, Kubozono Y (2016) Synthesis and transistor application of the extremely extended phenacene molecule, [9]phenacene. *Sci Rep* 6(21008):1–13. doi:[10.1038/srep21008](https://doi.org/10.1038/srep21008)
39. Khakpoor AA, Keshe BA (2015) Electronic and optical properties of nanostructures and its relationship with Harari Index. *J Mater Sci Chem Eng* 3:1–5
40. Dewar MJS, Thiel W (1977) Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters. *J Am Chem Soc* 99:4899
41. Besheshti A, Riahti S, Ganjali MR (2009) Quantitative structure–property relationship study on first reduction and oxidation potentials of donor-substituted phenylquinolinylethyne and phenylisoquinolinylethyne: quantum chemical investigation. *Electrochim Acta* 54:5368
42. Chen ECM, Chen ESD (2004) Electron capture detector and the study of reactions with thermal electrons. In: *Analytical chemistry*, Wiley. doi:[10.1002/0471659894](https://doi.org/10.1002/0471659894)
43. Riahi S, Faridbod F, Ganjali MR (2009) Caffeine sensitive electrode and its analytical applications. *Sensor Lett* 7(1):42–49
44. Wong MW, Wiberg KB, Frisch MJ (1992) Solvent effects. 3. Tautomeric equilibria of formamide and 2-Pyridone in the gas phase and solution. An ab Initio SCRF study. *J Am Chem Soc* 114:1645–1652
45. Jones RO, Gunnarsson O (1989) The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev Mod Phys* 61:689