

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université 8 Mai 1945 Guelma



Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département Sciences de la Matière

THÈSE

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTORAT EN SCIENCES

Filière : Chimie

Spécialité : Science Chimique

Présentée par

ATHMANI Ali Salah

*Etude par modélisation moléculaire des interactions intermoléculaires
dans le système : p-phenylènediamine / acide 3,5-dinitrosalicylique*

Mme Nouar Leila	Pr Université 8 Mai 45 Guelma	Présidente
Mme Madi Fatiha	Pr Université 8 Mai 45 Guelma	Directrice de thèse
Mr Merdes Rachid	Pr Université 8 Mai 45 Guelma	Co-encadreur
Mr GheidAbdelhak	Pr UniversitéMed Cherif Messaadia Souk Ahras	Examineur
Mme Berredjem Yamina	Pr UniversitéMed Cherif Messaadia Souk Ahras	Examinatrice
Mr Bouhadiba abdelaziz	MCA Université 20 Aout 1955 de Skikda	Examineur

23 Novembre 2020

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de la Chimie computationnelle et nanostructures (LCCN), de la Faculté des Mathématiques de l'Informatique et des Sciences de la Matière, de l'université de 8 Mai 1945 Guelma.

*Mes vifs remerciements à ma directrice de thèse, Mme le Professeur **Madi Fatiha** à l'Université 8 Mai 1945 Guelma pour l'aide scientifique précieuse, sa gentillesse et ses encouragements toutes ces années durant la réalisation de ma thèse. Il m'est agréable de lui témoigner ici ma profonde reconnaissance et mon respectueux attachement.*

*Les mêmes remerciements à Monsieur le professeur **Merdes Rachid** de l'université 8 Mai 1945 Guelma, dans le rôle de Co-encadreur aussi pour ses conseils, son aide et sa disponibilité.*

*J'adresse mes remerciements et ma profonde gratitude à Mme le Professeur **Nouar Leila**, directrice de notre laboratoire LCCN, pour l'honneur qu'il me fait en s'intéressant à mon travail et en acceptant de présider le Jury.*

*Mes remerciements vont aussi à Monsieur **Gheid Abdelhak**, Professeur à l'Université Med Cherif Messaadia Souk Ahras, à Mme **Berredjem Yamina** Professeur aussi à l'Université Med Cherif Messaadia Souk Ahras et à Monsieur **Bouhadiba Abdelaziz** Maître de conférences à l'Université 20 Aout 1955 de Skikda. Je suis très sensible à l'honneur qu'ils me font en acceptant de Juger mon travail.*

Enfin, j'exprime ma sympathie à toutes les personnes du Laboratoire de la recherche LCCN.

Nous tenons à remercier toutes les personnes qui nous ont aidés à réaliser ce modeste travail, à tous ceux qui nous ont prodigué leurs conseils et leurs encouragements.

Résumé

Notre étude présente une investigation computationnelle de l'interaction de la para-phénylènediamine (PPD) avec l'acide 3,5-dinitrosalicylique (DNS) dans un complexe de transfert de charge PPD / DNS. Tous les calculs sont effectués aux niveaux de théorie M06-2X / 6-311 + G (d, p) dans le vide, l'eau et le méthanol. L'analyse EDA est utilisée pour contrôler le processus de complexation et suggère que les énergies électrostatiques et de dispersion contribuent grandement à la stabilisation du complexe PPD / DNS. Les résultats de l'optimisation énergétique montrent que le complexe CTC est stable avec une énergie de complexation négative. Les géométries obtenues révèlent que le groupe PPD ammonium est proche de celui du carboxylate DNS, ce qui permet l'établissement d'un grand nombre d'interactions. De plus, différentes analyses sont effectuées sur les structures optimisées obtenues: TD-DFT, NBO, QTAIM et NCI. Par conséquent, les analyses NBO, QTAIM et NCI indiquent que le complexe CTC: PPD / DNS est stabilisé par la liaison hydrogène et les interactions de van der Waals.

D'autres résultats sur les interactions intrinsèques ont été obtenus par la méthode ωB97X-D/6-311G++(d,p) sur le même complexe dans deux milieux le vide et le méthanol. Différentement aux structures obtenues par la méthode M06-2X/6-311G+(d,p) dans les trois milieux, les structures obtenues par la méthode ωB97X-D/6-311G++(d,p) présente un arrangement spatial différent.

Mots-clés: PPD, DNS, énergie, EDA, NBO, QTAIM et NCI, M06-2X

ABSTRACT

Abstract

This study presents a computational investigation of para-phenylenediamine (PPD) interaction with 3,5-dinitrosalicylic acid (DNS) within PPD/DNS charge transfer (CT) complex. All calculations were performed by M06-2X/6-311+G (d, p) levels of theory in vacuum, water and methanol. EDA analysis was used to control the complexation process and suggested that electrostatic and dispersion energies contributes greatly in stabilizing PPD/DNS CT complex. The results of energy optimizations showed that PPD/DNS CT complex is stable with negative complexation energy; the obtained geometries showed that ammonium group of PPD is closed to carboxylate one of DNS enabling the establishment of large number of interactions. Additionally, different analyses were performed on obtained optimized structures: TD-DFT, NBO, QTAIM and NCI. Consequently, NBO, QTAIM and NCI analysis give that PPD/DNS CT complex is stabilized by hydrogen bonding and van der Waals interactions.

Further results on intrinsic interactions were obtained by method ω B97X-D / 6-311G ++ (d, p) on the same complex in two solvents, vacuum and methanol. Unlike the structures obtained by the method M06-2X / 6-311G + (d, p) in the three solvents, the structures obtained by the method ω B97X-D / 6-311G ++ (d, p) present a different spatial arrangement.

Keywords: PPD, DNS, energy, EDA, NBO, QTAIM and NCI, M06-2X

ملخص

هذه الدراسة تمثل تحليل آلي لتفاعل تصادم بارا فينيل-ن-ثنائي امين (PPD) مع حمض 3،5-ثنائي نيتروساليسيليك (DNS) لتشكيل معقد تحول شحني (CT). تم إجراء جميع العمليات الحسابية من خلال المستويات النظرية (M06-2X / 6-311 + G (d, p) في الفراغ، فيالماء وفي الميثانول. تم استخدام تحليل EDA لمراقبة ومتابعة عملية التعقيد وتبين أن الطاقة الكهروستاتيكية و طاقة الانتشار تساهمان بشكل جد كبير في تثبيت المعقد (CT) بين PPD و DNS. لقد أظهرت الدراسة الطاقوية أيضا بان النتائج المثلى لتشكل المعقد (CT) تكون من أجل طاقة تعقيد سالبة. لقد بينت الأشكال الهندسية التي تم الحصول عليها أن مجموعة الأمونيوم في الجزيء PPD مغلقة أمام مجموعة الكربوكسيل في الجزيء DNS مما يسمح بتحقيق وإنشاء عدد كبير من التفاعلات والتصادمات. بالإضافة إلى ذلك، تم إجراء تحاليل مختلفة على الصيغ المثلى التي تم الحصول عليها وهذا بواسطة TD-DFT، NBO، QTAIM و NCI، وبين التحليل ب NBO، QTAIM و NCI أنها تعطي استقرارا للمعقد (CT) بين PPD / DNS من خلال الرابطة الهيدروجينية ومن خلال تصادمات فان درفالس.

هناك نتائج جد دقيقة لتصادمات أساسية محصل عليها من خلال الطريقة wB97X-D/6-311G++(d,p) وهذا من اجل نفس المعقد وتم ذلك بدون إضافة أي مذيب ثم في وجود الإيثانول. على عكس الصيغ التي تم الحصول عليها بالطريقة (M06-2X / 6-311G + (d,p)، في الوسائط الثلاثة الفراغ (، الماء، الإيثانول)، فإن الصيغ التي تم الحصول عليها بالطريقة (wB97X-D / 6-311G ++ (d,p) تظهر ترتيباً فراغياً مختلفاً.

الكلمات المفتاحية:

NCI و QTAIM، NBO، طاقة، DNS، PPD، M06-2X

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

N°	Intitulé de la figure	page
Figure I.1.	Les charges partielles dans la liaison hydrogène	9
Figure I.2.	Différentes configurations de liaisons hydrogène	14
Figure I.3.	Le phénomène (RAHB) avec les groupent O-H	15
Figure I.4	Les dimères formés par la liaison hydrogène	15
Figures I.5.	Dimères de la fonction formamide	16
Figure I.6.	Le phénomène de résonance dans l'adénine-uracile	16
Figure I.7.	Réseau de liaison hydrogène (connectivité) dans la cellulose	17
Figure I.8.	Potentiel d'interaction φ_{ij} de deux atomes en fonction de la distance	19
Figure II.1	Illustration des phénomènes de transfert d'énergie, transfert de charge et translocation d'électron, également appelé transfert d'électron	28
Figure II. 2.	Mécanisme de transfert donneur-accepteur	33
Figure III.1	Diagramme énergétique des orbitales moléculaires frontières	54
Figure III.2	Exemple de deux bassins séparés par une séparatrice	55
Figure III.3	(a) Carte du contour de la densité électronique, (b) Carte stéréoscopique (topologique), (c) graphe moléculaire du Benzène	56
Figure III.4.	Illustration de la prédominance du gradient $\nabla\rho$ par rapport à ρ	62
Figure III.5.	Echelle de couleur RVB pour la représentation des interactions NCI	64
Figure III.6.	Représentation schématique des différentes contributions à l'interaction moléculaire suivant un ordre croissant de densité de charge	65
Figure IV.1.	Le profil énergétique de la migration du proton du DNS vers la PPD	77
Figure IV.2.	Contribution de l'énergie à partir de l'analyse EDA	77
Figure. IV.3.	Structures optimisées du complexes de transfert de charge PPD/DNS ; (a) Vide, (b) eau et (c) méthanol	79
Figure.IV.4.	Spectre d'absorption calculé TD-DFT du PPD/DNS	80

LISTE DES FIGURES

Figure IV.5	Tracé des orbitales moléculaires des énergies d'excitation verticale (E , E_v) et les forces d'oscillateur (f) pour le complexe DNS/PPD	82
Figure IV. 6.	Numérotation des atomes dans le complexe DNS/PPD	83
Figure IV.7.	Analyse topologique moléculaire obtenue à partir d'une analyse AIM du complexe CT PPD / DNS ; (a) sous vide, (b) dans l'eau	87
Figure IV.8.	Illustration des interactions intermoléculaires par l'analyse NCI	88
Figure IV.9.	Structures optimisées par ω B97X-D /6-311G++(d,p) du complexe DNS/PPD ; (a) dans le vide (b) dans le méthanol	91
Figure.IV.10.	Spectre d'absorption calculé par la méthode TD-DFT des deux molécules DNS et PPD et leur complexe PPD/DNS	92
Figure.IV.11.	Tracé des orbitales moléculaires, des énergies d'excitation verticale et les forces d'oscillateur pour le complexe DNS/PPD	93
Figure IV.12	Analyse de la topographie moléculaire obtenue à partir de l'analyse AIM.	98

LISTE DES SCHEMAS

LISTE DES SCHEMAS

N°	Intitulée des Schémas	page
Schéma I.1.	Mécanisme de migration des protons	2

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

N°	Intitulée des Tableaux	page
Tableau I.1.	Liaisons faibles et énergies de liaisons correspondantes	6
Tableau I.2.	Propriétés des liaisons hydrogène	11
Tableau I.3.	Groupes donneurs et accepteurs des différentes catégories de liaisons hydrogène	12
Tableau I.4.	Glossaire des termes	18
Tableau IV.1.	Energie de complexation, Énergie de complexation avec la correction BSSE et le moment dipolaire calculés par la méthode M06-2X/6-311+G(d,p)	78
Tableau IV.2.	Paramètres géométriques des molécules DNS et PPD avant et après complexation obtenus par la méthode M06-2X/6-311+/G(d,p)	81
Tableau IV.3	Les énergies de stabilisation entre les orbitales donneuses et les orbitales acceptrices dans le complexe étudié.	84
Tableau IV.4.	Paramètres topologiques calculés par QTAIM au niveau théorique M06-2X/6-311G(d,p)	86
Tableau IV.5.	énergie de complexation, moment dipolaire et énergies des orbitales frontières calculés par la méthode ω B97X-D/6-311G++(d,p)	90
Tableau IV.6.	Les transitions électroniques verticales du complexe DNS/PPD	86
Tableau IV.7.	Les orbitales naturelles et l'énergie correspondante E(2) pour l'association PPD/DNS	90
Tableau IV.8.	Paramètres topologiques calculés par AIM au niveau théorique WB97x-D/6-311G++(d,p)	95
Tableau IV.9.	Contribution énergétique par analyse de décomposition de l'énergie (EDA)	97

LISTE DES ABREVIATIONS

LISTE DES ABREVIATIONS

Abréviation	Signification
AIM	Méthode des atomes dans les molécules
B3LYP	Becke 3-paramètres Lee-Young-Parr : Fonctionnelle hybride basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT
BCP	Point critique de liaison
BD	
BSSE	Erreurs de superposition de base
CTC	Complexe de transfert de charge
CPCM	Conductor-like Polarizable Continuum Model.
DFT	La théorie de la fonctionnelle de densité
DNS	Acide 3,5-dinitrosalicylique
EDA	Analyse de décomposition énergétique
GGA	Approximation du Gradient Généralisé.
HF	Méthode Hartree-Fock
HOMO	L'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par au moins un électron
LUMO	L'orbitale la plus basse en énergie non occupée par un électron.
LDA	Approximation de la densité locale.
LP	Doublet libre monocentrique
M06-2X	Fonctionnelle globale hybride (<i>Global hybride fonctionnel: minesotta</i>)
NCI	Interactions non covalentes
NBO	Orbitale naturelle de liaison
NAO	Orbitale atomique naturelle
NHO	Orbitale hybride naturelle
NLMO	Orbitale moléculaire semi localisée
QTAIM	Théorie quantique des atomes dans les molécules
RDG	Gradient réduit de la densité de charge
UV-Vis	Ultra Violet-Visible
SMD	Modèle de solvation universelle basée sur la densité électronique du soluté et sur un modèle de continuum du solvant (<i>Universal solvation model based on solute electron density</i>)
TD-DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps
OM	Orbitale moléculaire
PCM	Polarizable continuum model.
PPD	Para-phenylènediamine

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Sommaire

Résumé	I
Liste des figures.....	IV
Liste des schémas.....	VII
Liste des tableaux.....	VIII
Liste des abréviations.....	IX
Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	4

CHAPITRE I

LES INTERACTIONS MOLÉCULAIRES

I.1. La liaison hydrogène	6
I.1.1. La liaison hydrogène.....	6
I.1.2. Définition de la liaison hydrogène.....	8
I.1.3. Les différents types de liaisons hydrogène.....	10
I.1.3. 1. Liaisons hydrogène fortes.....	10
I.1.3. 2. Liaisons hydrogène modérées	11
I.1.3. 3. Liaisons hydrogène faibles.....	11
I.1.4. les différentes configurations de la liaison hydrogène.....	13
I.1.5. La résonance assistée par la liaison hydrogène.....	15
I.1.6. Description d'un réseau de liaisons hydrogène dans une structure cristalline.....	17
I.1.7. Théorie des graphes du modèle des liaisons hydrogène.....	17
I.2. Forces van der Waals.....	18
I.2.1 Approche microscopique.....	19
I.2.2. Cas particuliers	22
I.2.2.1. Interactions de recouvrement.....	22
I.2.2. 2. Interactions hydrophobes	22
Références Bibliographiques	24

CHAPITRE II

LES COMPLEXES DE TRANSFERT DE CHARGE

II.1. Définition des complexes de transfert de charge.....	28
II.2. Liaison et énergie de formation de liaison dans les complexes de TC.....	30
II.3. Interprétation de la théorie de transfert de charge (Théorie de Mulliken).....	30
II.3.1 Les caractéristiques donneur —accepteur	32
II.3.2. Description théorique par Mulliken.....	33
II.3.3. Transitions de transfert de charge.....	34
II. 4. Classification des différents complexes	34
II.4.1. Donneurs.....	34
II.4.2. Accepteurs.....	35
II. 5. Applications des complexes moléculaires.....	36
II.5.1. Application en biologie	35
II.5.2. Semi conductivité.....	36
II.5.3. Applications analytiques.....	36
II. 5. 4. Applications en synthèse.....	36
II. 6. Etude physico-chimiques des complexes moléculaires	37
II.6. 1. Spectres UV/Visible	37
II. 6. 2. Constante de stabilité	37
II. 6. 3. Les grandeurs thermodynamiques	37
II. 7. Techniques de détection des complexes moléculaires	38
II. 7.1. Spectroscopie UV-VIS	38
II. 7.2. Résonance Magnétique Nucléaire RMN.....	38
II. 7.3. Spectroscopie Infrarouge (IR).....	39
II. 7.4. Spectroscopie Raman.....	39
II. 7.5. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	40
II. 7.6. Rayons X	40
II.7.7. Analyse thermogravimétrique (ATG)	40
II.7.8. Spectrométrie de masse	41
Références Bibliographiques.....	42

CHAPITRE III
LES INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES ET LA MODELISATION
MOLECULAIRE

III.1. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	44
III.2. Différents types de fonctionnelles	45
III.2.1. Fonctionnelles d'échange-corrélation	45
III.2.2. Différents niveaux d'approximation.....	46
III.2.3. Fonctionnelles hybrides	47
III.2.4. La fonctionnelle hybride B3LYP.....	47
III.2.5. Fonctionnelles du Minnesota.....	48
III.2.6. La série de fonctionnelles M06.....	49
III.3. Performances de la DFT.....	49
III.4. Etats excités - théorie de la fonctionnelle (TD-DFT).....	50
III.5. Problèmes pour les états à transfert de charge.....	50
III.6. Etude du processus de solvation par les modèles théoriques.....	50
III.6.1. Solvation implicite (modèle de continuum).....	51
III.6.2. Solvation explicite.....	51
III.6.3. Modèle SMD.....	52
III.7. Méthodes d'analyse de la fonction d'onde.....	53
III.7.1. Energie d'interaction.....	52
III.7.2. Erreur de superposition de base (BSSE).....	52
III.7.3. Orbitales frontières.....	54
III.8. Méthodes d'analyse de la fonction d'onde.....	54
III.8.1. Analyse topologique QTAIM.....	55
III.8.1.1 Gradient de la densité et Bassin atomique.....	55
III.8.1.2. Points critiques.....	56
III.8.1.3. Nature de l'interaction interatomique.....	57
III.8.1.4. Notion de chemin de liaison (Bond Path).....	58
III.8.1.5. Ellipticité de la densité électronique.....	59
III.8.2. Orbitale naturelle de liaison NBO (Natural Bond Orbital).....	59
III.8.2.1. Evaluation de l'énergie des orbitales NBOs.....	60
III.8.3. Interactions non-covalentes (NCI) et méthode du gradient réduit de la densité de charge (RDG).....	61

III.8.3.1. Moyen d'analyse et de visualisation des interactions non covalentes (NCI).....	61
III.8.3.2. Principe de la NCI.....	61
III.8.3.3. Visualisation NCI.....	63
III.8.4. Analyse de décomposition énergétique EDA.....	64
III.8.4.1. Energie électrostatique.....	65
III.8.4. 2. Energie de répulsion.....	66
III.8.4. 3. Energie de polarisation.....	66
III.8.4. 4. Energie de transfert de charge.....	67
Références Bibliographiques.....	69

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

IV.I. Modélisation du complexe par la fonctionnelle I.....	75
IV.I.1. Méthodologie de calcul.....	76
IV.I.2. Processus de formation du complexe PPD/DNS.....	76
IV.I.3. Optimisation des géométries.....	78
IV.I.4. Structures des complexes de transfert de charges.....	79
IV.I. Paramètres géométriques du complexe de transfert de charge.....	80
IV.I.6. Processus de formation du complexe PPD/DNS.....	82
IV.I.7. Transitions électroniques par UV/Visible.....	83
IV.I.8. Analyse par les orbitales NBO.....	86
IV.I.9. Analyse par les atomes dans la molécule QTAIM.....	86
IV.I.10. Analyse des interactions non covalentes NCI.....	88
IV.II. Modélisation du complexe par la fonctionnelle II.....	89
IV.II.1. Méthodologie de calcul.....	89
IV.II.2. Transitions électroniques par UV/Visible.....	94
IV.II.3. Analyse par les orbitales NBO.....	94
IV.II.4. Analyse par les atomes dans la molécule (QTAIM).....	96
IV.II.5. Analyse de décomposition de l'énergie (EDA).....	97
Références bibliographies.....	101
Conclusion Générale.....	103

Introduction générale

L'étude des édifices moléculaires faiblement liés est d'un intérêt fondamental dans de nombreux domaines de la chimie et de la physique, en particulier tout ce qui relève de la biologie, de la chimie atmosphérique et l'astrophysique. Plusieurs études ont été orientées vers les complexes faiblement liés afin d'apporter des réponses sur la structure des différents conformères et sur le rôle de différentes liaisons non covalentes et la nature des forces qui tiennent les complexes faiblement liés.

Les complexes de transfert de charges rencontrés dans les systèmes biologiques sont nombreux. Par exemple, les vitamines, qui occupent une position centrale dans le bon fonctionnement des processus vivants, sont capables de former des complexes de transfert de charge. L'albumine sérique interagissant avec le b-carotène produit un tel complexe, tout comme les thiamines avec le tryptophane et d'autres indoles. L'acide ascorbique agit en tant que donneur en présence de nicotinamide, etc. Les purines et les pyrimidines ont été largement étudiées en tant que complexes d'actinomycine, non seulement parce qu'elles forment un groupe de molécules fondamentales pour la vie, mais parce qu'elles contiennent des groupes donneurs et accepteurs d'électrons facilement reconnaissables. Il a été démontré que des mutagènes tels que l'acridine et la proflavine forment des complexes de transfert de charge avec l'ADN [1-4].

Les complexes de transfert de charge ont été impliqués dans des processus biologiques et ont été observés dans des études sur la douleur, l'épilepsie, la cicatrisation osseuse, les événements métachromatiques, le cancer, les déficits des phénomènes neuronaux et l'arythmie cardiaque, mais cette liste n'est qu'indicative de leur incidence généralisée.

La liaison par transfert de charge est une liaison relativement faible avec une énergie dans la plage de la liaison hydrogène. Dans la panoplie des liens, les forces les plus faibles occupent une position si fondamentale que sans elles la vie ne pourrait exister. De plus, pour donner un but aux éléments constitutifs de la vie, la communication entre eux est essentielle. Ceci implique nécessairement un échange au moins partiel d'électrons ou de protons, ou l'interaction de leurs champs électromagnétiques, entre les composants de la matière. La complexation par transfert de charge remplit ce critère et, étant réversible, permet un contrôle exquis sur de nombreux processus vivants [1-4].

La modélisation moléculaire est un terme général qui englobe différentes techniques de graphisme moléculaire et de chimie computationnelle permettant d'afficher,

simuler, analyser, calculer et stocker les propriétés des molécules [5]. La modélisation moléculaire est une méthode qui permet la détermination de la structure et de l'énergie d'entités moléculaires.

De nombreuses études expérimentales et théoriques ont été réalisées ces dernières années pour mieux prédire et comprendre les structures, les propriétés et les interactions moléculaires des systèmes biologiques.

Classiquement, les forces non covalentes peuvent être classées en différentes catégories, telles que les forces électrostatiques, les forces de van der Waals et les effets hydrophobes [6, 7]. En particulier, la liaison hydrogène (liaison H), l'un des types les plus fondamentaux d'interactions intermoléculaires, attire depuis longtemps une attention considérable en raison de son architecture moléculaire et de ses applications pratiques en chimie, biologie et science des matériaux [8-10]. Les énergies d'interaction de la liaison hydrogène varient entre 1 et 2 kJ / mol (très faible) et 161,5 kJ / mol (très forte) [10, 11]. Les interactions entre les liaisons hydrogène, sont aussi principalement électrostatiques, avec une certaine contribution du transfert de charge et de polarisation dans la nature [12-14]. La liaison hydrogène est plus forte qu'une interaction de force de Van der Waals; elle produit des distances interatomiques plus courtes que la somme du rayon de Van der Waals et elle implique généralement un nombre limité de partenaires d'interaction, ce qui peut être interprété comme une sorte de valence.

Dans le cadre de cette thématique nous nous sommes proposés de mener une étude par modélisation moléculaire d'un des plus importants complexes de transfert de charge la PPD/DNS formée entre la p-phénylènediamine (PPD) en tant que donneur et l'acide 3,5-dinitrosalicylique (DNS) accepteur avec migration intermoléculaire du groupe acide proton-amide (schéma 1), ceci afin de mieux cerner le processus de transfert de charge et de savoir également dans quelle mesure les résultats de la modélisation moléculaire moyennant les méthodes (TD-DFT, NBO, EDA, QTAIM et NCI-RDG) peuvent quantifier et interpréter les interactions intermoléculaires non covalentes entre PPD et DNS.

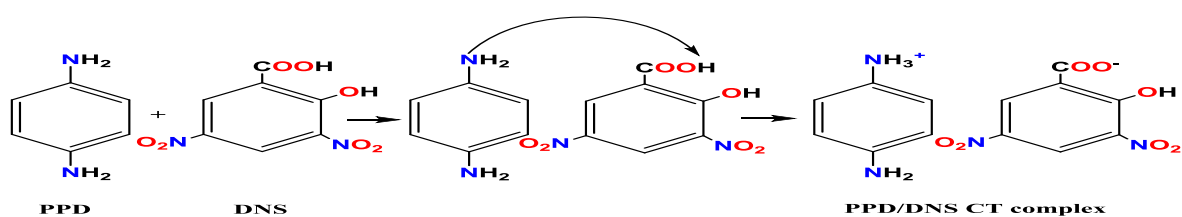


Schéma 1. Mécanisme de migration des protons

Ce complexe a une activité antimicrobienne, a été étudié expérimentalement à l'état solide et dans le méthanol à l'aide de données spectroscopiques FT-IR et le RMN[15,16].

Le Manuscrit de ce travail est structuré en quatre chapitres :

Le premier chapitre constitue un aperçu bibliographique sur la nature des forces d'interaction mises en jeu lors des interactions non covalentes. Ces forces non covalentes peuvent être classées en différentes catégories, telles que les forces électrostatiques, les forces de van der Waals et les effets hydrophobes....

Le deuxième chapitre comporte des généralités sur les complexes de transfert de charge, leur base théorique, la nature des principaux accepteurs et donneurs utilisés et les diverses applications des complexes de transfert de charge. Les différentes méthodes de détection des complexes moléculaires ont été portées à la fin du chapitre.

Le troisième chapitre est consacré à la détermination des interactions intermoléculaires par les techniques de la modélisation moléculaire en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, les différents types de fonctionnelles et le processus de *solvation à savoir*:

- *NBO (natural bond orbitals)*
- *AIM (atoms in molecules)*
- *NCI (non covalent interactions)*
- *EDA (energydecompositionanalysis)*

Le troisième chapitre présente des généralités sur les différentes techniques de modélisation moléculaire de calcul qui permettent de quantifier les interactions intermoléculaires non covalentes entre PPD et DNS et les techniques de minimisation de l'énergie caractérisant les configurations les plus stables

Le quatrième chapitre est réservé aux résultats et discussion, il est divisé en deux parties. L'optimisation des structures du complexe PPD/DNS et aussi les interactions non covalentes possibles aux niveaux théoriques M06-2X/6-311G(d,p) et WB97XD/6-311G(d,p) ont été étudié dans les solvants: eau et méthanol ainsi que dans le vide.

Nous clôturons enfin notre manuscrit par une conclusion générale et une annexe qui comportera l'article publié sur une partie des résultats.

Références bibliographiques:

- [1] F. Gutmann, C. Johnson, H. Keyzer, J. Molnar, Charge Transfer Complexes in Biochemistry Systems, Marcel Dekker Inc. 1992.
- [2]. E. Anslyn. Modern Physical Organic Chemistry. Sausalito, CA: University Science, 2004. ISBN 978-1-891389-31-3.
- [3]. H. Lodish, A. Berk, S. Zipursky, P. Matsudaira. Noncovalent bonds— Molecular Cell Biology (textbook), Baltimore, Darnell, New York: W. H. Freeman; 2000.
- [4]. Noncovalent Bonding in Supramolecular Chemistry / Ed. C.A. Schalley. Wiley-VCH, 2007.
- [5] Jiang P., Sun H-W., Shen R-X., Shi J., Lai C-M., J. Mol. Struct. (Theochem), 2000, 528, 211.
- [6]. A. Karshikoff. Non-covalent interactions in proteins. 1st ed. London, U.K.: Imperial College Press, 2006.
- [7]. K.E. Riley, J. Vondrásek, P. Hobza. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, 9, 5555–5560.
- [8]. E. Anslyn. Modern Physical Organic Chemistry. Sausalito, CA: University Science, 2004.
- [9]. G.A. Jeffrey, W. Saenger. Hydrogen Bonding in Biological Structures. New York: Springer Verlag, 1994.
- [10]. J.W. Larson, T.B. McMahon. *Inorg. Chem.*, 1984, 23, 2029–2033.
- [11]. J. Emsley. *Chem. Soc. Rev.*, 1980, 9, 91–124.
- [12]. B. Raghavendra, E. Arunan. *Chem. Phys. Lett.*, 2008, 467, 37–40.
- [13]. E.R. Johnson, D.J.J. McKay, G.A. DiLabio. *Chem. Phys. Lett.*, 2007, 435, 201–207.
- [14]. M.K. Ishaat., A. Ahmad. *J. Mol. Struct.*, 2010, 975, 381–388.
- [15] A. Ichihara, M. Miki, H. Tazaki, S. Sakamura, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 1175– 1178.
- [16] R.L. Shone, J.R. Deason, M. Miyano, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 268

CHAPITRE

I

LES INTERACTIONS MOLÉCULAIRES

L'objectif principal de la chimie supramoléculaire est de parvenir à acquérir la maîtrise de la liaison intermoléculaire non-covalente. La cohésion des assemblages supramoléculaires constituées de différentes entités est assurée par des liaisons non covalentes telles que les liaisons de coordination métal-ligand, les liaisons hydrogène, les interactions π - π , les interactions hydrophobes et les forces de van der Waals. Toutes ces interactions ont des énergies de rupture plus faibles que les liaisons covalentes [1].

La stabilité de ces systèmes moléculaires repose sur l'établissement d'interactions non covalentes de faible énergie qui dépendent de la géométrie et de la nature des groupements chimiques assemblés.[1,2].

Tableau I.1 : Liaisons faibles et énergies de liaisons correspondantes

Interaction	Energie de liaison (kJ/mole)
Interaction de Van der Waals	1-5
Interaction π - π	7-20
Liaison hydrogène	10-20
interaction hydrophobe	12-15
Liaison ionique	12-20
Liaison covalente de coordination	40-120
Liaison covalente	150-1000

Ces interactions intermoléculaires forment la base des processus hautement spécifiques et jouent un rôle fondamental dans des domaines variés, avec par exemple, la fixation d'un substrat à un récepteur protéique, les réactions enzymatiques, l'association immunologique antigène-anticorps et tous les autres aspects de la communication cellulaire.

I.1. La liaison hydrogène :

I.1.1. Histoire de la liaison hydrogène

La liaison hydrogène, est une liaison dont peu de monde soupçonnait l'importance il y a quelques années encore. Pourtant, on pourrait la baptiser "la liaison de la vie", au même titre que l'on pourrait baptiser H₂O "la molécule de la vie", vu le rôle primordial qu'elle joue dans les processus biologiques au niveau moléculaire. La liaison hydrogène est omniprésente dans la chimie des gaz, des liquides et des semi-conducteurs et on a observé ses conséquences longtemps avant qu'elle ait été identifiée. Beaucoup de publications du 19ème au début du 20ème siècle tournent autour de la liaison hydrogène. Les termes allemands « *nebenvalenz*

(proche valence)» et « innere komplex salzbildung (formation des complexes internes)» ont été employés par les chimistes allemands Werner, Hantzsch et Pfeiffer pour décrire les liaisons hydrogène [1--3].

Un article publié par Moor et Winmill sur les propriétés des amines en solution [6] et où le terme « Union faible » a été utilisé pour décrire les liaisons hydrogène a longtemps servi comme référence pour l'étude de ces liaisons.

Selon Linus Pauling, le concept de liaison hydrogène doit être attribué à M.L Huggins, W.M Latimer et à W.H Rodebush. Cependant, Huggins a réclamé qu'il était le premier à avoir attribué le terme de liaison hydrogène : « Le lien d'hydrogène a été proposé par moi en 1919 et peu de temps après par Latimer et Rodebush » [7]. Mais en réalité, sa première publication était en 1922 avec un article intitulé « les structures électroniques des atomes » où il déclare que : « un grain de charge positive ne contenant aucun électron dans sa coquille de valence réagissant avec un atome contenant une seule paire de valence peut former une liaison faible » alors que deux ans avant Latimer et Rodebush ont mentionné que : « le noyau de l'atome d'hydrogène tenu par deux octets constitue un lien faible » [8] et les deux papiers citent l'exemple de réaction donné par Moore et Winmill. Quand les études structurales des cristaux commençaient à apparaître, les auteurs n'employaient pas le terme de liaison hydrogène dans leurs publications originales, mais ils suggéraient seulement que l'ion de l'hydrogène H^+ est un intermédiaire entre deux atomes d'oxygène. Les liaisons hydrogène intermoléculaires ont été généralement décrites comme « associations » et les liaisons intramoléculaires comme « chélation ». Le terme « liaison hydrogène » est apparu après 1930, quand Pauling a fait une étude générale sur la nature de la liaison chimique [9] où il a remarqué que les liaisons hydrogène sont formées dans certaines mesures par l'oxygène ou par des atomes d'azote. Le terme de liaison hydrogène était utilisé par Huggins en 1931 dans son étude sur le rôle de l'hydrogène dans la conduction des ions H^+ et OH^- dans l'eau [10].

Enfin et définitivement, quatre articles sur la liaison hydrogène ont été publiés entre 1935-1936 au Royaume-Uni et aux Etats-Unis : un par Pauling sur l'entropie et l'arrangement aromatique dans la glace et d'autres structures cristallines [11], un autre par Bernal et Megaw sur la liaison d'hydroxyle dans les hydroxydes métalliques et la fonction de l'hydrogène dans les liaisons intermoléculaires [12] et un an après, deux autres articles par Huggins, un était sur les ponts d'hydrogène dans la glace et dans l'eau, l'autre était sur les ponts d'hydrogène dans les composés organiques [13,14].

Parmi, l'ensemble des méthodes qui ont permis l'étude de la liaison hydrogène on cite; les méthodes spectroscopiques, de diffraction, thermodynamiques et théoriques L'absorption

Infrarouge et la diffusion Raman sont incluses dans les méthodes spectroscopiques. Ces méthodes spectroscopiques sont privilégiées pour la localisation des liaisons hydrogène, caractérisées par des fréquences de vibration élevées dues à la légèreté de l'atome d'hydrogène, qui influencent celles des atomes proches de la liaison hydrogène [15].

La spectroscopie Ultra-violet détermine la variation de l'énergie libre G , au cours de l'établissement de la liaison hydrogène [16,17].

Les méthodes spectroscopiques incluent aussi la RMN de ^{13}C et de ^1H , qui mesure le degré auquel le nuage électronique autour du proton est polarisable par son environnement électronique, ces mesures sont connues pour résoudre les problèmes structuraux de cristaux de composés contenant des liaisons hydrogène [18].

L'analyse de structure par diffraction des rayons X et des neutrons fournit des informations directes et très précises concernant la stéréochimie, la localisation des atomes d'hydrogène et le type de liaison ainsi que les différentes configurations.

Du point de vue thermodynamique la calorimétrie du chauffage des mélanges et de la détermination des enthalpies par la mesure des constantes d'équilibre, les point de fusion et d'ébullition permettent d'isoler par cristallisation les formes isomères qui s'associent entre eux par le biais des liaisons intermoléculaires.

Les théoriciens font des optimisations de la géométrie des molécules en se basant sur des méthodes d'approximation empiriques, semi empiriques, ab-initio et déterminent les configurations associées à l'énergie minimale.

I. I .2. Définition de la liaison hydrogène

La liaison hydrogène est une interaction entre deux atomes électronégatifs appelés donneur ; D et accepteur ; A, elle est donc définie par ; la distance entre les deux atomes qui forment la liaison covalente D-H de type σ , la longueur de l'interaction H...A et l'angle D-H...A.

L'interaction entre le groupe D-H et l'atome A est de type électrostatique. Le nuage électronique de l'hydrogène est attiré par l'atome donneur qui est relativement plus électronégatif que l'atome d'hydrogène [19] créant ainsi une charge partielle positive sur l'hydrogène. Cette charge positive est attirée par la charge partielle négative portée par l'atome accepteur donnant ainsi naissance à une interaction désignée par pont hydrogène (Figure I.1).

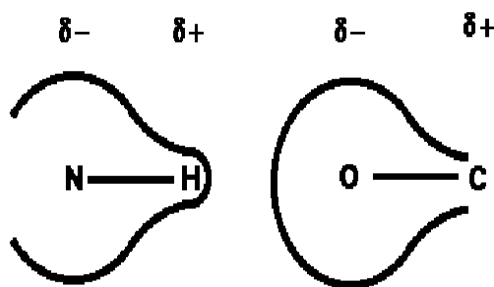
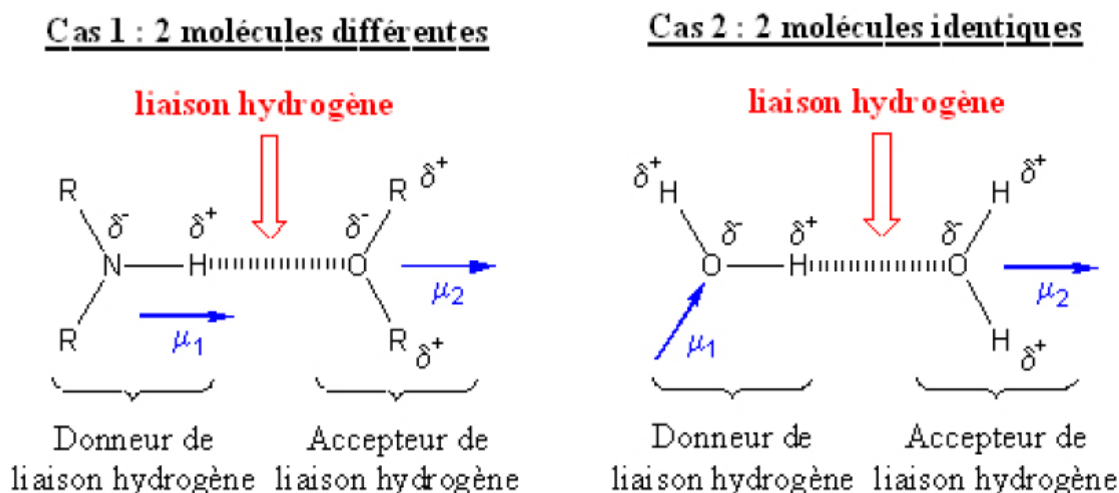


Figure I.1. Les charges partielles dans la liaison hydrogène

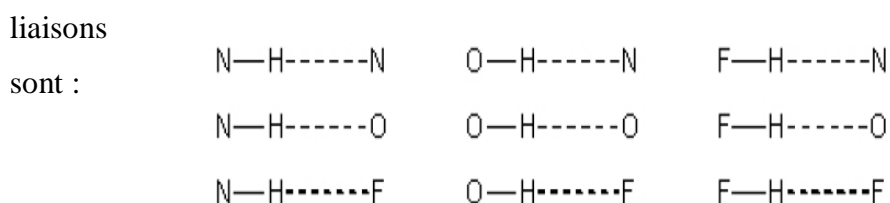
L'interaction est toutefois suffisante pour que la distance entre l'atome d'hydrogène et l'atome accepteur soit inférieure à l'interaction de Van Der Waals. La plupart des molécules polaires en particulier les molécules biologiques, peuvent donner des liaisons hydrogène et se lier entre elles ou avec d'autres molécules y compris les molécules d'eau ; qui est l'exemple idéal pour comprendre cette liaison



Remarques :

a) L'atome accepteur possède une paire d'électron libre ou des électrons π polarisables qui contribuent à stabiliser la liaison hydrogène.

b) l'énergie de la liaison hydrogène est maximale lorsque les trois atomes impliqués (D)-(H)...(A) sont colinéaires. Les liaisons hydrogènes habituelles



Dans certains cas particuliers, le groupe C-H peut se comporter comme donneur de liaisons hydrogène. Cependant, les liaisons hydrogène impliquant ces atomes sont souvent très faibles.

La liaison hydrogène a trois propriétés :

- Comme les liaisons covalente, la liaison hydrogène est directionnelle : elle s'aligne suivant l'axe de la liaison covalente qui lui est associée. Cette propriété permet d'avoir des architectures moléculaires très bien définies comme dans la glace ou dans l'eau, ou encore les molécules biologiques telles que les protéines ou l'ADN où les deux brins sont liés entre eux par des liaisons hydrogène.

-Les liaisons hydrogène peuvent se tordre, se rompre ou se restaurer en fonction de la température. Cette propriété donne aux architectures moléculaires assemblées par liaisons mêmes températures. Cette souplesse et ces possibilités d'évolution sont indispensables aux molécules biologiques.

Enfin, la liaison hydrogène est capable de transférer des ions H^+ entre les molécules qu'elle lie. Cette propriété est très importante car elle est à l'origine de la réactivité des milieux aqueux. Sans elle, ceux-ci seraient inertes et la vie ne serait pas possible, car les molécules biologiques doivent en permanence réagir pour rester actives. On soupçonne que ce sont les molécules d'eau qui permettent ces transferts d'ions H^+ en établissant certaines liaisons hydrogène spécifiques, en d'autres termes qu'elles donnent le feu vert pour que des molécules telles que les protéines puissent réagir. C'est peut-être là leur rôle fondamental, et ce serait grâce à cela que la vie est née dans l'eau et s'y poursuit !

I.1.3. Les différents types de liaisons hydrogène :

La distance entre les deux atomes électronégatifs est en rapport inverse avec le type de liaison, cette dernière est faible et tend vers l'interaction de Van Der Waals quand la distance est grande. La plus courte liaison hydrogène tend vers la liaison covalente.

Les liaisons hydrogène peuvent être classées dans trois catégories différentes : liaisons fortes, liaisons modérées et liaisons faibles (Tableau I.2).

I.1.3.1. Liaisons hydrogène fortes :

Ces liaisons sont formées quand il y'a déficience en électrons au niveau du donneur ou excès d'électrons au niveau de l'accepteur.

Les liaisons hydrogènes fortes sont aussi formées quand la conformation de la molécule est telle, qu'elle force les groupes donneurs et les groupes accepteurs neutres à se lier par le biais d'un atome d'hydrogène. Elles sont connues dans ce cas sous le nom de liaisons hydrogène fortes.

I.1.3.2. Liaisons hydrogène modérées :

Les liaisons hydrogène modérées sont formées entre un donneur et un accepteur généralement neutres. L'atome donneur est relativement plus électronégatif que l'atome d'hydrogène est l'atome accepteur possède un doublet libre d'électrons. Ce sont les liaisons les plus communes en chimie et dans la nature. On les considère comme des liaisons hydrogène normales.

Tableau I.2 Propriétés des liaisons hydrogène [20]

	Liaisons Fortes	Liaisons modérées	Liaisons faibles
Type d'interaction D-H...A	Majoritairement Covalente	Majoritairement électrostatique	Electrostatique
Distances	D-H H...A	D-H < H...A	D-H << H...A
H...A (Å)	~1.2-1.5	1.5-2.2	2.2-3.2
D...A (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
D-H...A (°)	175-180	130-180	90-150
Energie de la liaison (kcal. mol ⁻¹).	14-40	4-15	<4
Exemples	-Dimères en phase gazeuse d'acides forts ou de bases fortes. -Pseudohydrates. -Complexes d'acide fluorhydrique.	- Acides. - Alcools. - Phénols -Hydrates. -Molécules biologiques	-Dimères en phase gazeuse d'acides faibles ou de bases faibles. -Liaisons type C-H...O/N. - Liaisons type O/N-H...π

I.1.3.3. Liaisons hydrogène faibles :

L'énergie des liaisons hydrogène faibles est comparable à celle de l'interaction Van Der Waals, on distingue cette liaison par l'électronégativité de l'atome donneur par rapport à celle de l'hydrogène engagé dans une liaison covalente avec lui comme dans C-H ou Si-H. Les meilleurs exemples pour ce type de liaisons sont 16 observés dans les phases gazeuses comme dans les réactions d'addition de HF, HCl, HBr et HCN avec N₂, CO, OCS et CO₂ qui ont une énergie d'environ 3 Kcal/.mole [21].

Dans certains cas l'atome accepteur participe avec des électrons π comme dans un cycle aromatique.

Les exemples de groupes donneurs et de groupes accepteurs engageant une liaison hydrogène forte, modérée ou faible sont donnés dans le tableau I.3 [20]:

Tableau I.3 Groupes donneurs et accepteurs des différentes catégories de liaisons hydrogène

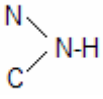






Liaisons hydrogènes fortes	
Donneurs et accepteurs	
$[F...H...F]$	Ion symétrique d'hydrobifluorure (ion hydrobifluorure)
$[H-F-H]^{1-n}$	Anions dans les composés contenant HF
$[O-H...O-]$	Anions organiques contenant de l'hydrogène, hydrogène phosphates et sulfates, ions carboxylates
$[O-H...O]^+$ $[N-H...N]^+$ $[N-H...N]$	Ions hydroxonium, pseudo hydrates, éponges de protons
Liaisons hydrogènes modérées	
Donneurs et accepteurs	
O-H, P-O-H, H-O _w -H	Eau, hydrates, alcools, acides carboxylique phénols carbohydrates, oligo et polysaccharides nucléosides nucléotides et acides nucléiques.
	Amines secondaires, amides, carbamates, hydrazides purines, pyrimidines, barbiturates, nucléosides, nucléotides peptides, protéines (chaîne principale et chaîne latérale).
NH_4^+ $-NH_3^+$	Acides aminés sous forme de zwitterions
NH_2^+	Cystéine
S-H	Protéines (chaîne latérale, acides nucléiques à bas pH)
C-N(H) - H	Amines primaires, pyrimidines, purines, barbiturates
	Ethers, carbohydrates, oligo- et polysaccharides
	Carboxylates, Acides aminés sous forme de zwitterions acides carboxyliques, cétones, esters, N-oxides, pyrimidines purines, nucléosides, nucléotides, acides nucléiques peptides, protéines (chaîne principale).
$\bar{X}=O$	Oxyanions, nitrates, chlorates, sulfates, phosphates.

Tableau I.3 Groupes donneurs et accepteurs des différentes catégories de liaisons hydrogène (suite)

Liaisons hydrogènes modérées	
Donneurs et accepteurs	
	Amines tertiaires.
	Purines, pyrimidines, barbiturates, nucléosides, nucléotides acides nucléiques
$N=O$	Composés nitriques aromatiques
	Méthionine
Liaisons hydrogène faibles	
Donneurs	C-H
Accepteurs	$C \equiv C$, 

I.1.4. Les différentes configurations de la liaison hydrogène:

Dans les structures cristallines, l'empilement des molécules dépend de la forme et des différents types d'interactions présentes y compris les liaisons hydrogène.

Les liaisons hydrogène fortes sont presque linéaires avec un seul accepteur, alors que les liaisons hydrogène modérées peuvent impliquer deux accepteurs avec plusieurs modes de liaisons. Si les liaisons présentent la configuration de (I) ou de (II) de la figure I.2 ci-dessous, elles sont dites liaisons hydrogène à trois centres (three-center hydrogen bond). Dans ce cas l'atome d'hydrogène est engagé dans trois liaisons, une covalente, et deux de type liaison hydrogène. L'atome d'hydrogène étant soumis à des forces attractives, il se situe dans le plan A, B1, B2 avec $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 360^\circ$.

Dans certaines études expérimentales et théoriques de l'addition des phases gazeuses on observe l'utilisation des termes : mono-dentate, bi-dentate et multi-dentate, cette description est utilisée pour la première fois dans l'étude structurale de l' α -glycine en 1939 [22] et confirmée en 1972 par Jönsson et Kvick [23].

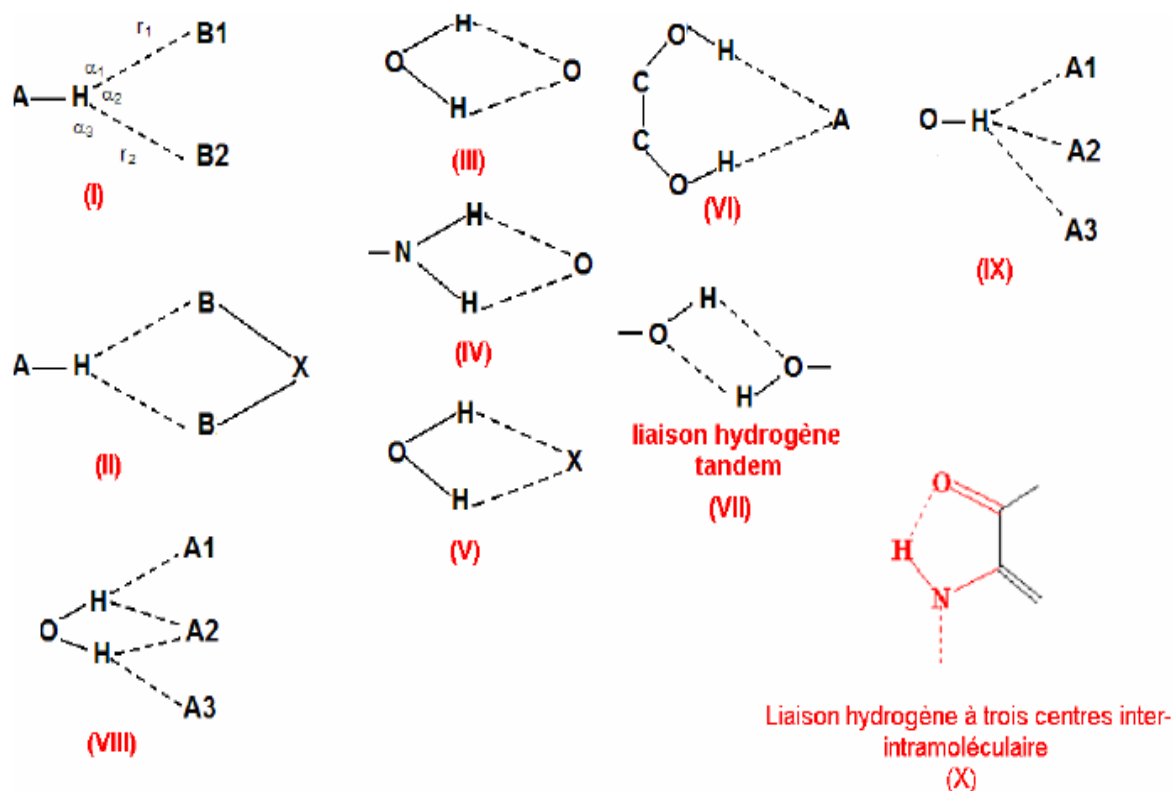


Figure I.2. Différentes configurations de liaisons hydrogène

Les configurations (III), (IV) et (V) correspondent à des liaisons hydrogène à deux centres (two-center hydrogen bond) où l'atome d'hydrogène est engagé dans une liaison covalente et une liaison hydrogène.

Le mot **chélatée** est utilisé pour Les configurations (II), (III), (IV), (V) et (VI). En 1993, Jamvóz et Dobrowolski en étudiant les composés CH_2Cl_2 et CH_2Br_2 ont utilisé le terme « liaison hydrogène double » pour ce genre de configuration [24].

Dans la configuration (VII) l'atome d'hydrogène est désordonné elle est dite liaison hydrogène **tandem**.

Les liaisons hydrogène à quatre centres (four-center hydrogen bonds), dans lesquelles il y'a présence de trois accepteurs, sont rarement observées dans les structures cristallines (1%). Elles sont présentes quand tous les angles D-H...A sont supérieurs à 90° et que l'interactions H...A est plus longue que celle observée dans les liaisons hydrogène à trois centres. Dans certains cas cette interaction n'est pas considérée comme une liaison hydrogène (configuration (IX)). La combinaison de liaisons hydrogène à trois centres et chélatées (VIII) est aussi observée dans les structures cristallines mais elle est à très faible taux elle est aussi dite « bifurquée » (bifurcated). La configuration (X) montre une liaison hydrogène à trois centres inter-intra moléculaire présenté par Gaultier et hauw en 1969 [25].

I.1.5. La résonance assistée par la liaison hydrogène

En 1989, Gilli et ces collaborateurs ont décrit un phénomène intéressant observé entre des molécules avec des liaisons multiples conjuguées, et ils l'ont appelé (RAHB) (Resonance-Assisted Hydrogen Bonding). Ce concept a été appliqué la première fois à la liaison hydrogène dans les dicétones [26] et depuis il est rendu plus général par de nombreux chercheurs [27-30]. Ce phénomène est souvent remarqué avec les groupements hydroxyles (Figure I.3).

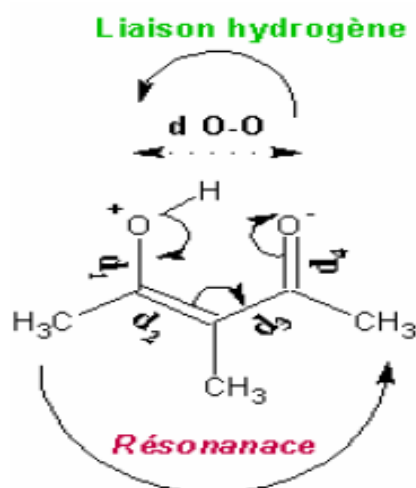


Figure I.3. Le phénomène (RAHB) avec les groupement O-H

Une diminution est observée pour les distances d_1 et d_3 au moment où d_2 et d_4 augmentent, ceci est dû à l'effet de la résonance observé avec ce genre de molécules.

Depuis 1976 des études ont été faites par diffraction électronique des gaz (GED) sur les monomères et les dimères des différents acides carboxyliques [31] et montrent une augmentation de la distance des liaisons C=O et une diminution de la liaison C-OH qui correspond à l'effet de la résonance qui génère des dimères dont les plus communs sont observés avec la présence des liaisons O-H...O (Figure I.4).

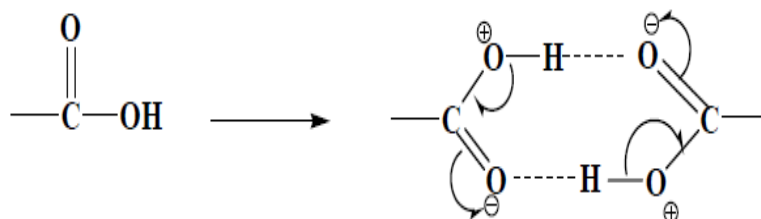


Figure I.4. Les dimères formés par la liaison hydrogène

Deux genres de dimères sont observés par Stevens en 1978, où la distance de la liaison C=O augmente de 0.018Å et la liaison C-N du peptide diminue de 0.023 Å [32-34].

Ces dimères peuvent être ouverts ou fermés (Figure I.5)

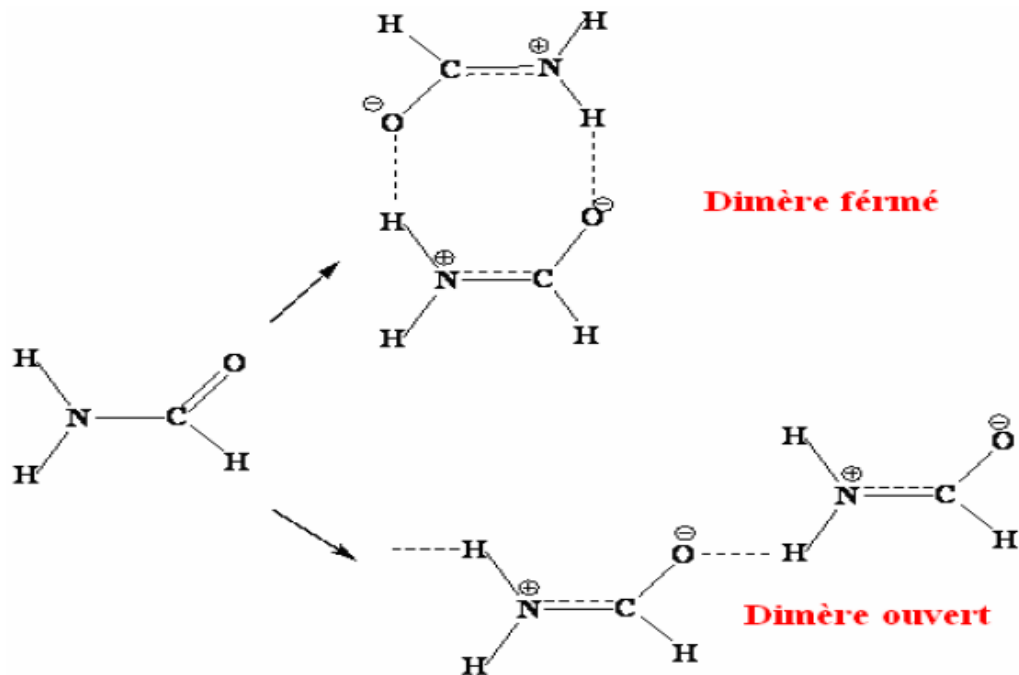


Figure I.5. Dimères de la fonction formamide

Dans les acides nucléiques, les deux systèmes conjugués de bases purines et pyrimidines sont liés par les liaisons hydrogène, dans lesquelles le phénomène de résonances RAHB joue un rôle très important en les renforçant et en augmentant l'énergie de résonance ou de délocalisation des molécules impliquées (Figure I.6).

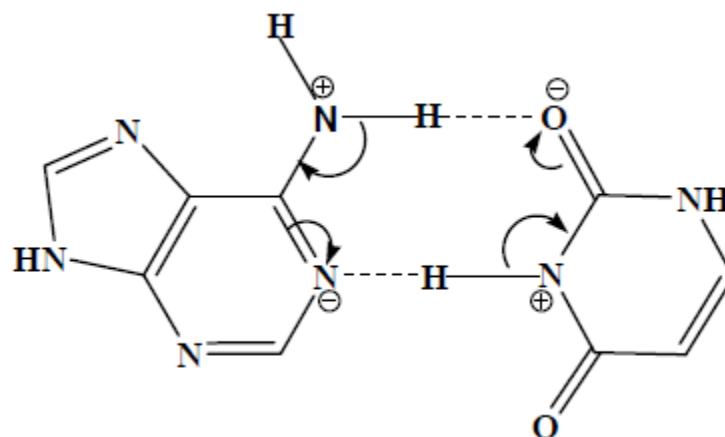


Figure I.6. Le phénomène de résonance dans l'adénine-uracile

I.1.6. Description d'un réseau de liaisons hydrogène dans une structure cristalline.

La description des structures à base de liaisons hydrogène nécessite la détermination de leur géométrie, l'identification et la compréhension de leurs enchaînements dans le réseau (Figure I.7).

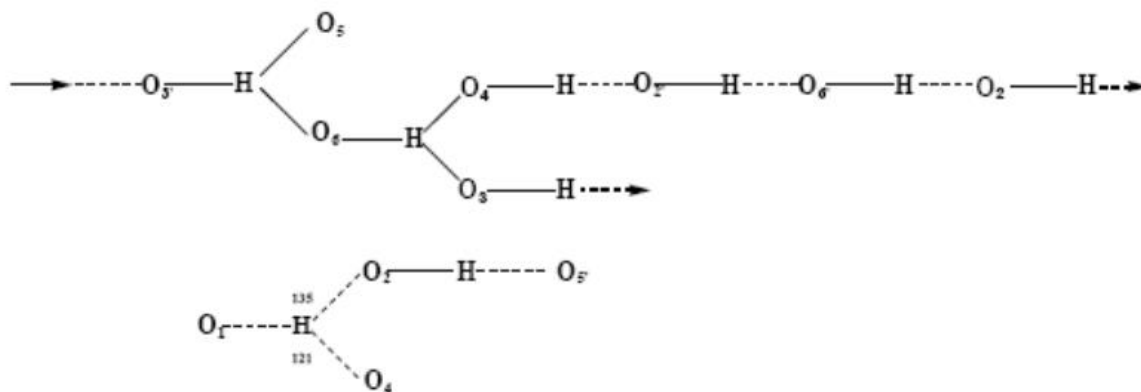


Figure I.7. Réseau de liaison hydrogène (connectivité) dans la cellulose [35]

I.1.7. Théorie des graphes du modèle des liaisons hydrogène:

Le besoin d'une manière systématique de comprendre la nature des interactions assurant la cohésion des molécules organiques et décrire l'enchaînement des liaisons hydrogène ont mené Etter en 1990 à proposer une méthode d'établissement d'un graphe de liaison hydrogène [36]. Cette méthode a été développée et bien décrite par Etter, MacDonald et Bernstein [37], puis par Etter en 1991 [38], Bernstein en 1991 [39] et Bernstein et ces collaborateurs en 1995 [40] en étudiant de nombreuses structures

Cette méthode a permis l'identification de l'enchaînement des différents types des liaisons hydrogène, qui nécessite en premier lieu la compréhension de la coopération de ces liaisons dans une structure cristalline (connectivité) et par conséquent réduire les complications souvent observées avec les structures cristallines complexes.

Des notations spécifiques sont proposées par Bernstein et Etter pour identifier les différents types de liaisons hydrogène dans un cristal, qui peuvent être sous forme de chaînes finies, chaînes infinies, cycles ou interaction intramoléculaire.

Le principe pour définir un modèle de liaison hydrogène est d'utiliser des chiffres et des lettres (Tableau I.4).

Tableau I.4. Glossaire des termes [41]

Degré (n)	Nombre de liaisons indépendantes
G	Le graphe des liaisons hydrogène, peut être désigné par: (C = Chaîne), (R = Chaîne finie) ou (S = liaison intermoléculaire)
$G_d^a(n)$	d = nombre de donneurs, a = nombre d'accepteurs
Motif	Réseau de liaisons hydrogène ou un seul type est présent
N1[a]	Graphe unitaire, [a]: liste de motifs ou un seul type de liaisons est présent
N2[a,b]	Graphe binaire, [a,b]: liste de motifs ou deux types de liaisons sont présentes
Graphe de base	Met en jeu le plus petit degré dans un même type de liaison
Graphe complexe	Met en jeu le plus grand degré dans un même type de liaison

I.2. Forces van der Waals

Le traitement théorique des forces interagissant entre les atomes et les molécules, maintenant connu sous le nom de van der Waals ou forces de dispersion, remonte aux années 1920. Suite à la prise de conscience que des forces attractives doivent exister entre les atomes ou les molécules, des tentatives ont été faites pour fournir une compréhension de leur origine. Les premiers travailleurs ont dérivé les forces d'interaction entre les atomes individuels dans une vapeur, où les principales interactions se font par paires [42- 44]. Mais il s'est avéré difficile de généraliser ces résultats aux milieux condensés car il existe des interactions simultanées entre tous les atomes ou molécules. Plus tard, une approche différente a été développée [45, 46]. Des expressions ont été trouvées pour l'interaction entre les corps macroscopiques sur des distances qui étaient longues par rapport aux espacements interatomiques, et il a pu être démontré que les résultats antérieurs pour les particules dans la vapeur étaient un cas particulier de la nouvelle théorie.

Du côté expérimental, ces méthodes ont donné une prescription claire pour recueillir les informations nécessaires au calcul précis des forces de van der Waals. En 1948, la soi-disant théorie DLVO a été établie pour expliquer la stabilité des dispersions colloïdales [47], et c'est toujours la base des théories modernes, affirmant que l'attraction électrodynamique s'oppose à la répulsion électrostatique.

Les forces électrodynamiques sont de plus longue portée et dominant donc à une séparation suffisamment grande (voir figure ci-dessous).

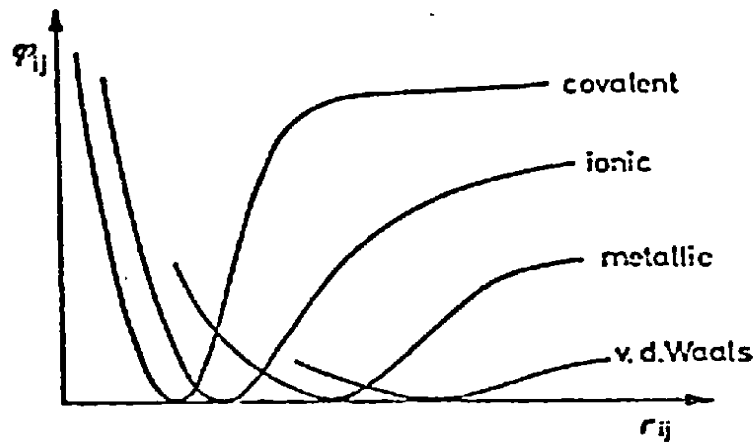


Fig 1.8. Potentiel d'interaction φ_{ij} de deux atomes en fonction de la distance r_{ij}

La portée des forces d'attraction de van der Waals varie entre des distances atomiques jusqu'à des distances colloïdales ce qui implique que l'influence attractive d'une particule peut s'étendre sur des distances considérables à partir de sa surface. Ces forces dites de longue portée, sont à l'origine du phénomène de floculation qui se traduit par l'agglomération des particules, cependant il existe divers mécanismes qui permettent d'écranter ces forces d'attraction comme par exemple en favorisant les répulsions électrostatiques ou par l'adsorption de polymères à la surface des particules. Par la suite, on va caractériser ces interactions de van der Waals sous forme d'énergie potentielle d'interaction. Tout d'abord une approche microscopique sera adoptée pour ensuite considérer le cas des interactions entre corps macroscopiques.

I.2.1. Approche microscopique:

Pour comprendre l'origine des forces d'attraction entre particules colloïdales, il faut d'abord se situer au niveau moléculaire et considérer les interactions individuelles entre molécules. Ici, on va considérer trois types de forces intermoléculaires qui se traduisent par l'attraction entre particules colloïdales. Ensemble ces trois interactions sont connues comme les interactions de type van der Waals et ont lieu entre les dipôles (induits ou permanents) de chaque molécule:

- Interaction dipôle permanent – dipôle induit
- Interaction dipôle permanent – dipôle permanent

- Interaction dipôle induit – dipôle induit

Les interactions entre dipôles (permanent ou induit) sont le résultat du champ électrique produit par un dipôle, agissant sur un deuxième dipôle. Un traitement approfondi et détaillé de ces interactions implique que l'on définisse l'expression du champ électrique produit par un dipôle ainsi que l'effet de ce champ électrique sur une particule voisine (sans dipôle). On se limitera dans ce chapitre à donner les expressions de chacune des trois interactions sous forme d'énergie potentielle notée Φ . Si nécessaire des informations supplémentaires peuvent être trouvées ailleurs [48].

i) Interaction dipôle permanent – dipôle induit

L'expression de l'énergie potentielle totale pour deux molécules interagissant entre elles (une avec un dipôle permanent et l'autre avec un dipôle induit) est :

$$\Phi_D = \frac{(\alpha_{e_2}\mu_1^2 + \alpha_{e_1}\mu_2^2)}{(4\pi\epsilon_0)^2} d^{-6} \quad (1)$$

où α_e est la polarisabilité électronique, μ le moment dipolaire, d la distance de séparation entre les deux molécules et ϵ_0 la permittivité du vide. L'indice 1 correspond à la molécule avec le dipôle permanent et l'indice 2 à la molécule avec le dipôle induit. Cette interaction dite interaction d'induction ou de polarisation, s'effectue entre une molécule polaire et une non - polaire qui se polarise (modification du nuage électronique de la molécule) sous l'effet du champ électrique de la molécule polaire. L'équation (1) est connue aussi comme l'équation de Debye [49,50] (indice D).

ii). Interaction dipôle permanent – dipôle permanent

L'énergie potentielle pour ce type d'interaction s'écrit :

$$\Phi_K = - \frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{k_B T (4\pi\epsilon_0)^2} d^{-6} \quad (2)$$

L'équation (2) est connue comme l'équation de Keesom [49, 50]. Ce type d'interaction a lieu entre molécules polaires et elle tient compte de l'orientation (rotation) des molécules. En l'absence de toute contrainte extérieure, les dipôles ont tendance à s'aligner mais cet alignement peut être perturbé sous les effets de la température et de l'agitation thermique.

Cette interaction est également connue comme interaction d'orientation, elle peut être attractive ou répulsive puisque la rotation des molécules implique qu'il y a un changement de signe. En général dans le cas des liquides et des gaz à température ambiante, cette interaction est faible.

iii). Interaction dipôle induit – dipôle induit

Pour ce troisième type d'interaction appelée interaction de London [49, 50], l'expression pour l'énergie potentielle est issue de la mécanique quantique et elle s'écrit:

$$\Phi_L = -\frac{3}{4} \frac{h\nu\alpha_{e1}\alpha_{e2}}{(4\pi\epsilon_0)^2} d^{-6} \quad (3)$$

Où h représente la constante de Planck et ν la fréquence de vibration associée au mouvement des électrons autour du noyau atomique. L'interaction de London ou de dispersion, s'effectue entre deux molécules non – polaires ; chaque molécule non polaire possède un moment dipolaire moyen nul, pourtant à chaque instant t il existe un moment dipolaire non nul associé aux positions instantanées des électrons par rapport aux protons situés dans le noyau des atomes qui forment la molécule [51]. Ce dipôle instantané va générer un champ électrique qui à son tour va polariser un atome d'une molécule voisine et ainsi induire un moment dipolaire. L'interaction résultante entre les dipôles donne naissance à une force instantanée d'attraction entre les deux molécules.

Une fois définies les trois expressions pour chacune des interactions il est important de faire quelques remarques : tout d'abord il faut dire que les expressions correspondent au cas où deux particules interagissent dans le vide. Deuxièmement, pour les trois équations la dépendance vis-à-vis de la distance de séparation est en $1/d^6$. Les paramètres moléculaires tels que le moment dipolaire ou la polarisabilité jouent le rôle de facteurs de proportionnalité. De même, on constate que les interactions d'induction et de dispersion sont toujours attractives contrairement à l'interaction d'orientation qui peut être attractive ou répulsive. Il faut également signaler que les forces de van der Waals sont anisotropes (à l'exception des interactions entre deux atomes appartenant à des gaz parfaits) du fait que la polarisabilité des molécules change de valeur en fonction de l'orientation des molécules ($\alpha_{e//} \neq \alpha_{e\perp}$), donc la polarisabilité est aussi anisotrope. L'énergie potentielle d'interactions de van der Waals pour une paire de molécules identiques s'écrit :

$$\Phi_{VDW} = \Phi_D + \Phi_K + \Phi_L \quad (4)$$

$$\Phi_{VDW} = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \left(2\alpha_e\mu^2 + \frac{2}{3} \frac{\mu^4}{k_B T} + \frac{3}{4} h\nu\alpha_e^2 \right) d^{-6} = -\frac{C_{VDW}}{d^6} \quad (5)$$

où la constante C_{VDW} pour un système donné, s'exprime en $J.m^6$.

Parmi les trois types d'interactions qui contribuent à l'énergie potentielle de van der Waals, en général l'interaction de London (appelée aussi de dispersion) prédomine. Ceci s'explique en

partie du fait que les deux autres interactions (Debye et Keesom) ne sont pas toujours, contrairement à l'interaction de London qui s'applique pour toutes les molécules. Cependant lorsqu'on a affaire à des solvants très polaires comme l'eau, l'interaction de London n'est pas forcément dominante.

Les interactions de van der Waals jouent un rôle important dans divers phénomènes tels que l'adsorption ou l'agrégation de particules en phase aqueuse, de même elles ont une influence sur les propriétés des gaz et des liquides ainsi que sur leur solubilité.

I.2.2. Cas particuliers

I.2.2.1. Interactions de recouvrement

Lorsque deux atomes (molécules) s'approchent l'un(e) de l'autre, il y a interpénétration de leurs nuages électroniques. D'après le principe d'exclusion de Pauli, des spins de même sens ne peuvent pas occuper la même position dans l'espace. Ainsi, ils se repoussent mutuellement. Ce phénomène correspond à la répulsion de Pauli. Lorsque la distance entre les deux systèmes devient très faible, alors la répulsion de Pauli prédomine sur l'interaction électrostatique.

I.2.2.2. Interactions hydrophobes

Dans une solution aqueuse, une molécule apolaire tend à interagir avec d'autres molécules apolaires plutôt que de s'entourer de molécules d'eau. On nomme cette propriété hydrophobicité et cela conduit à des interactions entre molécules qu'on appelle des interactions hydrophobes.

L'origine thermodynamique de l'interaction hydrophobe peut s'expliquer de la façon suivante. Considérons l'enthalpie libre d'une solution contenant de l'eau et des molécules non polaire (équation 6) :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

Comme pour tout processus, il faut examiner les contributions enthalpiques (ΔH) et entropiques (ΔS) pour comprendre les éléments favorables ou défavorables à une interaction. Du point de vue enthalpique, l'énergie d'interaction est forte entre les molécules d'eau (réseau de liaisons hydrogènes) alors qu'elle est plus faible entre l'eau et les molécules apolaires, ce qui conduit à la faible solubilité des molécules apolaires dans l'eau. La présence d'une molécule apolaire dans de l'eau est donc défavorable enthalpiquement. Du point de vue entropique la situation est également défavorable : paradoxalement, la présence d'une molécule apolaire dans l'eau accroît la structuration de l'eau, conduisant à une diminution de l'entropie. On peut comprendre ce phénomène en observant que l'insertion d'une molécule

apolaire dans de l'eau nécessite de créer une cavité dans le solvant en rompant des liaisons hydrogènes, d'insérer la molécule apolaire dans cette cavité et de réorganiser le réseau de liaison hydrogène pour contourner cet « obstacle ». Pour maximiser les liaisons hydrogènes dans cette dernière étape, les molécules d'eau doivent adopter une géométrie très précise pour envelopper la molécule apolaire. C'est ceci qui conduit à une structuration locale plus importante de l'eau et donc à une diminution de l'entropie.

Dans ces conditions, les deux termes, enthalpie et entropie, sont défavorables à la présence de molécules apolaires dans l'eau : par conséquent, l'eau pousse au regroupement de ces molécules apolaires entre elles, reliées par des liaisons de type van der Waals. Il est important de noter que la plus grande partie de l'énergie d'interaction est due non pas à ces interactions de van der Waals (qui sont faibles) mais aux contributions défavorables à la solvation de ces molécules apolaires dans l'eau. Donc en absence d'eau, comme par exemple dans le vide du spectromètre de masse, seule subsiste la part de l'énergie d'interaction due aux interactions de van der Waals.

References Bibliographiques;

- [1] Liu L, Guo QX., *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 2002, 42, 1.
- [2] Kois, D., Brinker, U. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 45, 4314.
- [3] Werner, A. Uher, (1902) haupt-und nebervalenzen und die constitution der ammonium verbindungen. *liebig's Ann. Chem.* 332 : 261-97.
- [4] Hantzsch, A., (1910). Uber die isomerie-gleichgewichte des acetessigesters und die sogenanntesor-rhopsis seiner saltz. *Berichte* 43:3049-76.
- [5] Pfeiffer, P., (1914). Zur Kenntnis der sauren salze der carbonsäuren. *Berichte* 47: 1580-95.
- [6] Moore, T.S. and T.F. Winmill, (1912). The state of amines in aqueous solution, *chem. Soc.* 101: 1635-76.
- [7] Huggins, M.L., (1971). 50 years of hydrogen bond theory, *Angew. Chem. Int.* 10: 147-52.
- [8] Latimer, W.M. and W.H. Rodebush., (1920).. *J. Am. Chem. Soc.* 42: 1419-33
- [9] Pauling, L., (1931). *J. Am. Chem. Soc.* 53: 1367-1400.
- [10] Huggins, M.L., (1931). The role of hydrogen bonds in conduction by hydrogen and hydroxyl ions. *J. Am. Chem. Soc.* 53: 3190-91.
- [11] Pauling, L., (1935). The structure and entropy of ice and of other crystals with some randomness of atomic arrangement. *J. Am. Chem. Soc.* 57: 2680-84.
- [12] Bernal, J.D. and H.D. Megaw. (1935). *Proc. Roy. Soc. (London)* 151A: 384-410.
- [13] Huggins, M.L., (1936). Hydrogen bridges in ice and water. *J. phys. Chem.* 40: 723-31.
- [14] Huggins, M.L., (1936). Hydrogen bridges in organic compounds. *J. Org. Chem.* 1: 405-56.
- [15] Pauling, L., (1936). *J. Am. Chem. Soc.* 94: 58.
- [16] Nagakura, S. and M. Gouterman. (1957). *J. Phys. Chem.* 26: 881.
- [17] Bonnet, M. and A. Julg. (1962). *J. Phys. Chem.* 59: 723.
- [18] Etter, M.C. (1990). *Accts. Chem. Res.* 23: 120-126.
- [19] Pauling, L., (1939). The nature of the chemical bond. Ithaca, NY : Cornell University Press.
- [20] A. George, Jeffrey, (1997). An introduction to hydrogen bond. Oxford University Press, Inc.
- [21] Legon, A.C. and D.J. Millen, (1993). Gas phase spectroscopy and the properties of hydrogen-bonded dimers : HCN-HF as the spectroscopic prototype. *Chem. Rev.* 86: 635-57.
- [22] Albrecht, G. and R.B. Corey, (1939). The crystal structure analysis of glycine. *J. Am. Chem. Soc.* 61: 1087-103.
- [23] Jönsson, P.G. and A. Kvick, (1972). **B28**, 1827-1833 .

- [24] Jamvóz, M.H. and Jan CZ. Doborwolski, (1993).IR study of CH₂X₂ double hydrogen bonding. *J MolecStruct* 293: 143- 46.
- [25] Gaultier,J. and C. Hauw, (1969). La liaison hydrogène bifide. *Acta cryst* B25: 546-48.
- [26] Gilli,G.,F.Belluci, v. Ferretti, and V. Bertolasi, (1989) *J. Am Chem. Soc.* 111: 1023-28.
- [27] Gilli,G.andV.Bertolasi, (1989).”Structural Chemistry,”In: the Chemistry of Enols.Edited by Z.,Rappoport. New York: Jhon Wiley and Sons, pp.714-64.
- [28] Bertolasi, V.,P. Gilli, V.Ferretti, and G.Gilli, (1991). *J.AmChemSoc* 113: 4917-25.
- [29] Gilli, G.,V.Bertolasi, V.Ferretti, and P.Gilli, (1993). *ActaCryst* B49: 564-76.
- [30] Ferretti, V., V.Bertolasi, P.Gilli, and G.Gilli, (1995).”ANovel Approach to hydrogen bonding theory,” vol.2.In: *Advances in molecular Structure Research*. Edited by L.Harigittai and M Hargittai. Greenwich, CT: JAI Press.
- [31] Leiserowitz, L., (1976). *Acta Cryst* B32: 775-802.
- [32] Stevens, E.D., (1978). *Acta Cryst* B34:544-51.
- [33] Ottersen, T, (1975). *Acta ChemScand* A29: 939-44.
- [34] Jeffrey, G. A., J.R. Ruble, R.D. McMullan, D.J.Defrees, J.S. Binkley, and J. A. Pople, (1981).*Acta-Cryst* B37: 1885-90, 1981.
- [35] Jeffrey,G.A., and M. S. Shen, (1972). *J.Chem.Phys.* 57:56-61,1972.
- [36] Etter,M.C, (1990) *Accts. Chem. Res*23: 120-26.
- [37] M. C. Etter, J. C. MacDonald and J. Bernstein.(1990). *ActaCryst.* B46, 256-262
- [38] Etter,M.C, (1991).*J.Phys.Chem.*95: 4610-10.
- [39] Bernstein,J, (1991). *ActaCryst* B74: 1004-10.
- [40] Bernstein,J., R.,E. Davis, L.Shimoni, and N-L.Chang, (1995).*AngewChem Ind. Ed. Engl.* 34: 1555-73.
- [41] J.Bernstein,R.E.Davis,L.Shimoni,and N.L. Chang, (1995), *Chem.Int.Ed.Engl.*,34,1555-1573.
- [42] W. H. Keesom, *Commun. Phys. Lab. Suppl.*, 24-26 (1912)
- [43] P. Deboye, *Phys. Z.*, 21, 178 and 22, 302 (1920)
- [44] F. London, *Z. Phys. Chem.*, B11, 222 (1930), *J. Chem. Phys.*,46, 305 (1942)
- [45] E. M. Lifshitz, *Sov. Phys.*, YETP, 2, 73 (1956)
- [46]. B. V. Derjaguin, *Sci. Am.*, 203, 47 (1960)
- [47] J. Verwey, G. Overbeek, "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids", Elsevier, Amsterdam (1948)
- [48] Israelachvili, J. *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press. 1985.

[49] Hiemenz, P. C. Principles of colloid and surface chemistry, Second edition. Marcel Dekker, Inc. New York. 1986

[50] Van Oss, C. J.; Chaudhury, M. K.; Good, R. J. Interfacial Lifshitz-van der Waals and Polar Interactions in Macroscopic Systems. Chemical Revue. 1988, 88, 927 – 941.

[51] Cabane, B.; Hénon, S. Liquides: solutions, dispersions, émulsions, gels. Editions Belin.2003.

CHAPITRE

II

Les complexes de transfert de charge

Le concept de transfert de charge a été proposé la première fois en 1950-1952 par Mulliken [1, 2] afin d'interpréter l'existence d'une bande supplémentaire à grandes longueurs d'onde dans le spectre électronique de certains complexes moléculaires. Cette théorie se rapporte au transfert de charge intermoléculaire. Ainsi, Mulliken appelle complexes par transfert de charge intermoléculaire les substances résultant de telles transitions: l'utilisation de ce terme est très large est sans restriction [3, 4]. L'expression transfert de charge possède réellement un sens absolu quand on l'utilise pour représenter une transition électronique qui est accompagnée par une migration de la charge d'une molécule à l'autre. Le terme n'a pas de sens, si l'état fondamental du complexe est par exemple décrit au moyen de la théorie des orbitales moléculaires; il est cependant utilisé pour le passage d'une charge d'un donneur à un accepteur. La théorie de Mulliken s'applique en premier lieu à l'ensemble des composés qui forment des complexes moléculaires (ou complexes d'addition), bien que le concept de transfert de charge ait été étendu aux produits inorganiques des complexes stables et des chélates

Dans les transitions intermoléculaires, il y a un transfert électronique complet ou partiel d'un composant du complexe à l'autre et la formation de ce composé est habituellement par une nouvelle bande d'absorption caractéristique, appelée spectre de transfert de charge intermoléculaire. La théorie de Mulliken s'applique seulement aux cas où le donneur et l'accepteur sont des molécules neutres aux couches saturées et sont tous les deux dans des états électroniques singulets symétriques. Les forces de transfert de charge ont des propriétés directionnelles, de telle sorte que les complexes sont formés dans les rapports moléculaires simples. De plus, ces propriétés directionnelles ont été confirmées par l'étude de la structure cristalline de nombreux complexes moléculaires; celle-ci montre que les molécules des composants sont placées les unes au des autres, dans des plans parallèles, avec de très faibles variations de la distance entre les donneurs et les accepteurs.

II. 1. Définition des complexes de transfert de charge (CTC)

Un complexe de transfert de charge (CTC) ou complexe électron-donneur-accepteur est une association de deux ou plusieurs molécules, l'une que l'on désigne comme le donneur d'électron D et l'autre comme l'accepteur d'électron A. Le donneur d'électron a un faible potentiel d'ionisation, c'est-à-dire qu'il faut peu d'énergie pour arracher un électron de la molécule. En termes chimiques, il s'agit d'un agent réducteur ou d'un dopant-n. Pour sa part,

l'accepteur d'électron est tout le contraire : sa grande affinité électronique fait en sorte qu'il dégage de l'énergie lorsqu'on lui ajoute un électron qui remplit un état dans la bande LUMO. En termes chimiques, on parle d'un agent oxydant ou d'un dopant-p. Lorsqu'un donneur et un accepteur sont en contact, il en résulte une hétérojonction de type-II, c'est-à-dire que la HOMO et la LUMO du donneur sont toutes deux plus hautes que les orbitales correspondantes dans l'accepteur. Si on néglige les interactions entre électrons, une hétérojonction de type-II déstabilise l'exciton à tout coup, puisque ce dernier a une énergie plus grande que l'énergie des deux charges séparées.

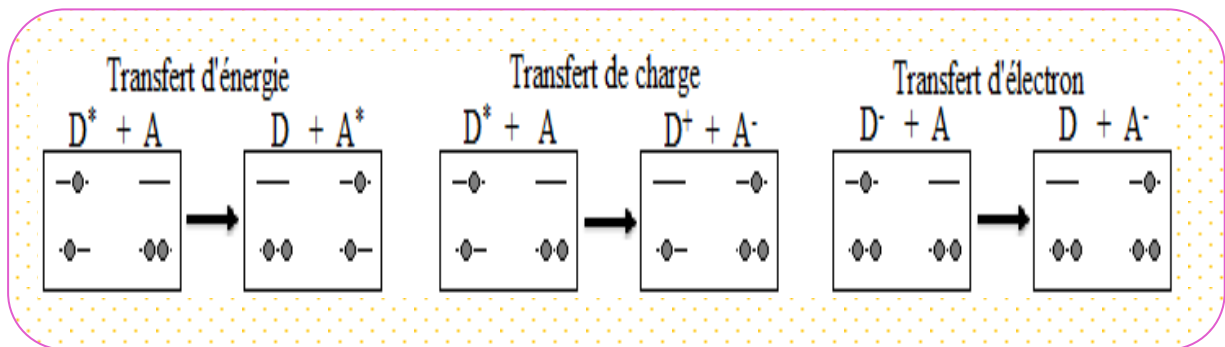


Figure II.1. Illustration des phénomènes de transfert d'énergie, transfert de charge et translocation d'électron, également appelé transfert d'électron.

Lors du transfert de charge, l'exciton sur le donneur se scinde à l'interface et l'électron excité « saute » sur l'accepteur tandis que le trou reste sur le donneur, ce que l'on peut représenter ainsi: $|D^*A\rangle \rightarrow |D^+A^- \rangle$.

L'astérisque (*) dénote une excitation, telle qu'un exciton,

Les signes + et - représentent des charges,

et les lettres D et A désignent respectivement le donneur et l'accepteur d'électron.

Le transfert de charge n'est pas la même chose que la translocation d'électron, souvent nommée transfert d'électron, ce qui peut créer des malentendus à cause de sa similarité avec la désignation de « transfert de charge ». La translocation d'électron est le simple transfert d'un électron entre deux molécules: $|D^-A\rangle \rightarrow |DA^- \rangle$. Finalement, on rappelle que le transfert d'énergie est le transfert de l'excitation sur le donneur vers l'accepteur : $|D^*A\rangle \rightarrow |DA^* \rangle$. Le transfert de charge, la translocation d'électron et le transfert d'énergie sont illustrés à la figure II.1.

II.2. Liaison et énergie de formation de liaison dans les complexes de TC

Les effets de transfert de charge sont proches aux effets d'association. Ils sont dûs à la déformation des nuages électroniques par recouvrement lorsque deux molécules arrivent en proche contact, si une molécule du couple possède un faible potentiel d'ionisation tandis que l'autre a une forte affinité électronique ; il en résulte la formation d'un CTC entre le donneur d'électrons du couple et l'accepteur.

Le transfert partiel d'électrons du donneur vers l'accepteur modifie les longueurs et les angles de liaisons des couples. L'intensité de l'effet de stabilisation supplémentaire dépend du recouvrement entre les orbitales du donneur et de l'accepteur. L'énergie d'interaction qui en résulte est intermédiaire entre celle des liaisons de van der Waals et celle des liaisons covalentes faibles, elle augmente lorsque les orientations respectives des molécules permettent le plus grand recouvrement, ce qui confère à ces liaisons un rôle important dans la détermination de la structure cristalline pour certains cristaux moléculaires.

Les distances séparent les donneurs et les accepteurs dans les complexes d'addition à l'état cristallin sont très grandes devant celles correspondant aux liaisons de covalence [5]. Elles sont aussi beaucoup plus faibles que celles attendues pour des liaisons de van der Waals.

II.3. Interprétation de la théorie de transfert de charge ; Théorie de Mulliken:

La stabilité du complexe est attribuée à la résonance entre les deux structures (D, A) et (D⁺, A⁻). Cette théorie permet d'apporter une explication appropriée à l'étude des complexes à transfert de charge en terme de transition intermoléculaire.

La faible interaction entre un électron du donneur et de l'accepteur d'un complexe de stœchiométrie 1:1 peut être définie en terme de fonction d'onde par la forme suivante:

$$\Psi_N(D, A) = a\Psi_0(D, A) + b\Psi_1(D^+ - A^-) \quad (1)$$

(Composés non liés) (Liaison dative)

On définit de même l'état excité du complexe ou état de transfert de charge par la fonction d'onde Ψ_E

$$\Psi_E(D, A) = a^* \Psi_1(D^+ - A^-) + b^* \Psi_0(D, A) \quad (2)$$

Ψ_0 correspond à la fonction d'onde caractéristique des composés non liés. Les liaisons du complexe résultent de forces "physiques" du type dipôle-dipôle, dipôle induit, forces de dispersion et liaison hydrogène.

Ψ_1 représente la fonction d'onde de la liaison dative c'est-à-dire l'état du complexe où l'un des électrons a été transféré du donneur vers l'accepteur. Il faudrait ajouter à cela, la liaison

covalente entre les électrons impairs de A^- et D^+ , mais cette contribution est généralement faible car la distance entre A et D est grande.

Le système donneur-accepteur D.A est stabilisé par résonance entre les états Ψ_0 et Ψ_1 avec un maximum de stabilisation lorsque le paramètre a est égal au paramètre b.

L'énergie de l'état fondamental est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger:

$$(H - W)(a\Psi_0 + b\Psi_1) = 0$$

En multipliant par $\Psi_1 d\tau$ et en intégrant sur tout l'espace, on obtient la forme suivante:

$$a \int \Psi_0 H \Psi_0 d\tau + b \int \Psi_0 H \Psi_1 d\tau - a \int \Psi_0 W \Psi_0 d\tau - b \int \Psi_0 W \Psi_1 d\tau = 0$$

Comme toutes les fonctions sont normalisées $\int \Psi_0 \Psi_0 d\tau = 1, \int \Psi_1 \Psi_1 d\tau = 1$

On définit l'expression des différentes énergies W_0, W_1, W_{01} et S_{01} par :

$$W_0 = \int \Psi_0 H \Psi_0 d\tau \quad \text{Énergie de l'état } \Psi_0$$

$$W_1 = \int \Psi_1 H \Psi_1 d\tau \quad \text{Énergie de l'état } \Psi_1$$

$$W_{01} = \int \Psi_0 H \Psi_1 d\tau \quad \text{Énergie d'interaction entre } \Psi_0 \text{ et } \Psi_1$$

$$S_{01} = \int \Psi_0 \Psi_1 d\tau \quad \text{Intégrale de recouvrement.}$$

On obtient

$$a(W_0 - W) + b(W_{01} + WS_{01}) = 0 \tag{3}$$

En multipliant par $\Psi_1 d\tau$ et en intégrant sur tout l'espace, on obtient

$$a(W_{01} - WS_{01}) + b(W_1 + W) = 0 \tag{4}$$

Il existe une solution non nulle de ce système lorsque le déterminant est égal à zéro

$$\begin{vmatrix} W_0 - W & W_{01} - S_{01} W \\ W_{01} - S_{01} W & W_0 - W \end{vmatrix} = 0$$

Les solutions exactes de cette équation quadratique pour W sont de la forme :

$$W = \frac{1/2.(W_0 - W_1) - S_{01} W_{01} \pm \sqrt{(\Delta/2)^2 + \beta_0 \beta_1}}{(1 - S_{01}^2)}$$

Avec

$$\beta_0 = W_{01} - W_0 S_{01}$$

$$\beta_1 = W_{01} - W_1 S_{01}$$

$$\Delta = W_1 - W_0 \tag{5}$$

La solution la plus faible W_N correspond à l' 31 e de l'état fondamental:

$$W_N = \frac{1/2.(W_0 - W_1) - S_{01} W_{01} - \sqrt{(\Delta/2)^2 + \beta_0 \beta_1}}{(1 - S_{01}^2)}$$

La solution la plus élevée W_E correspond à l'énergie de l'état excité:

$$W_E = \frac{1/2.(W_0 - W_1) - S_{01} W_{01} + \sqrt{(\Delta/2)^2 + \beta_0 \beta_1}}{(1 - S_{01}^2)}$$

En utilisant la théorie des perturbations, et dans le cas des hypothèses suivantes pour des complexes de faibles liaisons : $(\Delta/2)^2 \gg \beta_0 \beta_1$ et si $S_{01}^2 \ll 1$

Les expressions des énergies peuvent se simplifier et s'écrire par

$$W_N = W_0 - X_0 \text{ et } W_E = W_1 + X_1$$

avec $X_0 = \frac{\beta_0^2}{\Delta}$ + termes négligeables

et $X_1 = \frac{\beta_1^2}{\Delta}$ + termes négligeables

X_0 et X_1 Correspondent dans ce cas aux énergies de résonance

D'où l'énergie de transfert de charge ($h\nu_{CT}$) correspond à la différence d'énergie entre ces deux états:

$$h\nu_{CT} = W_E - W_N = (W_1 + X_1) - (W_0 + X_0) = \Delta + \frac{\beta_0^2 + \beta_1^2}{\Delta} \quad (6)$$

en substituant W_N dans les équations I.3 et I.4, on obtient pour le rapport a/b :

$$\rho = \frac{b}{a} = -\frac{(W_0 - W_N)}{(W_{01} - S_{01} W_N)} = -\frac{(W_{01} - S_{01} W_N)}{(W_1 - W_N)}$$

Le même développement théorique peut être défini pour l'état excité et on obtient :

$$\rho^* = \frac{b^*}{a^*} = \frac{(W_{01} - S_{01} W_E)}{(W_0 - W_E)} = \frac{(W_1 - W_E)}{(W_{01} - S_{01} W_E)}$$

Ces expressions combinées aux équations 1 et 2 permettent d'exprimer les fonctions d'ondes par

$$\Psi_N = \frac{(\Psi_0 - \rho \Psi_N)}{\sqrt{1 + 2\rho S_{01} + \rho^2}} \text{ et } \Psi_E = \frac{(\Psi_1 - \rho^* \Psi_0)}{\sqrt{1 - 2\rho^* S_{01} + \rho^{*2}}}$$

II.3.1. Les caractéristiques donneur —accepteur

Les complexes de transfert de charge sont caractérisés par deux propriétés: l'affinité électronique des accepteurs et le potentiel d'ionisation des donneurs.

D'après Mulliken et Person [6], les fréquences de transfert de charge donnent lieu à une corrélation avec les potentiels d'ionisation IP des donneurs pour les complexes d'un même accepteur, ou avec les affinités électroniques des accepteurs $E_{(A)}$ lorsqu'on travaille avec un seul donneur.

$$v_{CT} = \frac{IP_{(D)} - E_{(A)} + (G_0 - G_1) + (B_0^2 + B_1^2)}{IP_{(D)} - E_{(A)} + (G_0 - G_1)} \quad (7)$$

Où

G_0 : représente l'énergie résultante des interactions non liantes entre l'accepteur et le donneur.

G_1 : est l'énergie d'attraction coulombienne entre A^- et D^+ .

B_i : sont des intégrales ayant la dimension d'une énergie.

Il est possible aussi d'évaluer les affinités électroniques relatives $E_{(A)}$ des accepteurs à partir des spectres de transfert de charge car le maximum de la bande de TC est donné par la relation :

$$v_{CT} = PI_{(D)} - E_{(A)} - \Delta \quad (8)$$

Où

$E_{(A)}$: l'affinité électronique de l'accepteur ;

$PI_{(D)}$: le potentiel d'ionisation du donneur ;

Δ : est considérée comme constante (en effet Δ est la différence entre les énergies de liaison des composés à l'état fondamentale et excité).

Les donneurs d'électron dont le potentiel d'ionisation est faible, forment en général des CTC avec des accepteurs possédant une affinité électronique importante. Dans ce cas, les bandes d'absorption de TC sont déplacées vers des longueurs d'ondes plus grandes

II.3.2 Description théorique par Mulliken

Toutes les molécules interagissent entre elles mais les forces intermoléculaires sont généralement faibles comparées aux forces interatomiques. Cependant, dans certains cas et particulièrement dans le cas des complexes donneur-accepteur d'électrons, les forces sont trop importantes pour qu'il soit possible de décrire les liaisons par des forces de Van der Waals (interaction de Keesom, interaction de Debye ou de London) mais pas assez pour parler de liaisons covalentes. Il a donc fallu introduire la possibilité d'une interaction intermédiaire entre la liaison covalente ou ionique et les liaisons faibles de Van der Waals [7].

II.3.3. Transitions de transfert de charge

Un composé transparent dans un domaine spectral peut devenir absorbant s'il est mis en présence d'une espèce avec laquelle il interagit par un mécanisme du type donneur-accepteur (D-A). Ce phénomène est lié au passage d'un électron appartenant à une orbitale liant du donneur (le partenaire nucléophile) vers une orbitale vacante de l'accepteur (l'électrophile), d'un niveau d'énergie proche. La transition est appelée transition de transfert de charge.

La position de la bande d'absorption correspondante est en fonction du potentiel d'ionisation du donneur et de l'affinité électronique de l'accepteur ; la valeur de ϵ pour une telle transition est en général très grande (figure II-2)

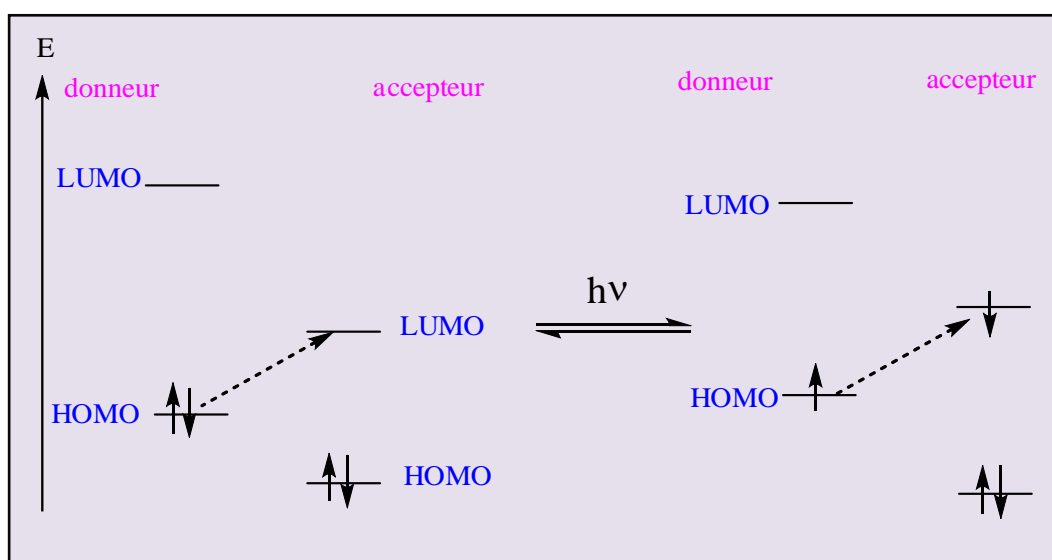


Figure II. 2. Mécanisme de transfert donneur-accepteur.

II.4. Classification des différents complexes

La notion de complexe à transfert de charge regroupe un grand nombre de types de complexes, les donneurs et les accepteurs d'électrons pouvant être constitués soit de molécules (Benzène-Iode), d'atomes (Na-Br) ou d'ions ($C_2H_4-Ag^+$).

Mulliken a tout d'abord prédéfini une classification des donneurs et des accepteurs.

II.4.1. Donneurs

Les donneurs sont ainsi divisés en fonction de leur structure électronique, c'est-à-dire ceux possédant un doublet libre (n), des électrons appariés (π et σ) ou des électrons célibataires (radicaux libres R) :

Les donneurs (n) tels que les amines, les cétones, les alcools forment généralement des complexes très liés contrairement aux donneurs (σ), tels que les hydrocarbures aliphatiques qui libèrent un électron de leur orbitale de liaison et forment alors de faibles complexes.

Les donneurs (π), tels que les hydrocarbures et surtout les systèmes polycycliques ont tendance à perdre facilement un électron ce qui leur permet de former des complexes stables. Les donneurs (R) forment seulement des complexes avec les accepteurs (Q) car avec les accepteurs à nombre pair d'électrons (v , n ou π), les composés sont de très faible durée de vie ou très instables. Ils donnent alors souvent lieu à des réactions intermédiaires.

II.4.2 Accepteurs

Les accepteurs ont été classés, de manière analogue, par les composés possédant des orbitales vacantes (v), des électrons appariés (π et σ) ou des électrons (radicaux libres Q).

Les accepteurs possédant des orbitales libres (v) regroupent les cations monoatomiques du type (Pd^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+}), mais sont exclus les composés du type $B(X)_3$, $Al(X)_3$, qui forment des liaisons tellement fortes qu'il en résulte une liaison covalente. Les accepteurs (σ) regroupent les halogènes ($X=F$, Cl , Br ou I) ou les molécules halogénées du type I_2 , Br_2 , ICl , ICN . Les accepteurs (n) incluent tous les composés aromatiques possédant des substituants très attracteurs d'électrons tels que les cyano-, halo- ou nitro-aromatiques, ainsi que les quinones. De même que pour les donneurs (R), les accepteurs (Q) donnent lieu à des réactions intermédiaires avec les donneurs (n , σ et π). Les accepteurs classiques les plus connus sont : 2,5-Dichloro-3-dicyano *p*-benzoquinone (DDQ), Tétracyanoéthylène (TCNE), l'iode (I_2), l'acide picrique et le chloroaniline.

II. 5. Applications des complexes moléculaires

II. 5.1. Application en biologie

La formation des complexes de transfert de charge a été aussi utilisée en biologie, on peut noter également que les bases des acides nucléiques forment des complexes avec le chloranil. Ces complexes peuvent être préparés par dissolution des bases adénine, cytosine, thymine ou guanine dans le diméthylsulfoxyde en présence de chloranil, il se forme ainsi un complexe 1:1, ce mécanisme a été développé à partir de l'hypothèse de *Szent-Györgyi* [8].

Les propriétés donneur/accepteur d'électrons de quelques hormones ont été étudiées et leur aptitude quant au phénomène de transfert de charge a été précisée par spectrophotométrie et polarographie dans des solvants organiques. Ce qui suggère que la formation de complexe par transfert de charge doit jouer un rôle important dans les actions hormones [9].

II. 5.2. Semi conductivité

Le domaine de la semi conductivité est une application importante de la formation des complexes moléculaire. La résistivité des complexes est plus faible que celle de leurs constituants organiques. De plus, les résultats expérimentaux sont en accord avec ceux obtenus à partir des mesures des propriétés semi-conductrices des monocristaux de complexes. Certaines protéines donnent naissance, par formation de complexes moléculaires, à des substances semi-conductrices [10].

II. 5. 3. Applications analytiques

Le concept de complexes moléculaires est également utilisé en chimie analytique, ainsi leur formation a été mise en évidence par l'identification de composés grâce à des tests tâches [11]. L'identification des sulfures d'alkyl-benzyle se fait par formation de complexes moléculaires avec du chlorure mercurique en solution aqueuse ou éthanolique constitue un exemple [12]. Des isomères peuvent être séparés au moyen de complexes moléculaires, on peut obtenir par exemple, les isomères γ et δ de l'hexachlorocyclohexane [13] à l'état pur par réaction du mélange avec l'acide anthranilique, l'isomère γ forme en complexe 1:2 avec cet acide et peut ainsi être isolé de l'isomère δ . Ainsi que la réaction de complexation de transfert de charge est la méthode la plus pratique pour le dosage de différentes classes de médicaments sous la forme pure. Par exemple, le dosage du zolmitriptan avec le TCNQ permet la détermination spectrophotométrique de leur masse [14].

II. 5. 4. Application en synthèse

La synthèse des composés organiques constitue un autre important domaine d'application. Par exemple, les complexes moléculaires des hydrides de métaux alcalins [35] tel que le tri-tert-butoxyaluminiumhydride de lithium $\text{LiAlH}(\text{OCMe}_3)_3$ peuvent réagir avec des chlorures d'acyles variés dans la diglyme à 78°C pour donner les aldéhydes correspondants. Quelques-uns de ces complexes moléculaires réalisés peuvent être intermédiaires en vue de synthèse ultérieures.

L'étude du mécanisme des réactions chimiques a été également étendue aux domaines des composés inorganiques. Par exemple, la réduction du bromate par des chlorures suppose la formation transitoire d'un complexe moléculaire et non celle d'un radical [15].

II. 6. Etude physico-chimiques des complexes moléculaires

II. 6.1. Spectres UV/Visible

La spectrophotométrie UV/Visible nous permet de déterminer par mesure d'absorbance, l'énergie de la bande de transfert c'est-à-dire le saut d'absorption de l'état fondamental vers l'état excité. Cette énergie correspond à la longueur d'onde maximale de la bande de transfert obtenue. Ces bandes d'absorption apparaissent dans le domaine des longueurs d'onde du visible et on observe expérimentalement la formation du complexe par une variation de coloration des solutions ou des composés solides [16,17].

II. 6. 2 Constante de stabilité

La plupart des constantes d'équilibre ont été déterminées par spectrophotométrie UV/Visible sur des complexes en phase liquide. En effet, nous observons non seulement l'absorption des deux composés individuels mais aussi l'apparition d'une nouvelle bande caractéristique du transfert de charge du complexe formé. La mesure de la constante d'équilibre s'effectue alors dans le domaine de longueur d'onde où seul le complexe absorbe.

Pour un complexe de stœchiométrie de 1:1, la relation d'équilibre prend la forme:



La constante d'équilibre thermodynamique K est alors définie par

$$K = \frac{[AD]}{[A][D]}$$

avec [AD] concentration à l'équilibre du complexe, [A] concentration à l'équilibre de l'accepteur et [D] concentration à l'équilibre du donneur.

Ces constantes sont fréquemment mesurées par différentes méthodes : Méthode de Benesi-Hildebrand, Méthode de Scott et Méthode de Foster.

II. 6. 3. Les grandeurs thermodynamiques

Les grandeurs thermodynamiques ; l'enthalpie (ΔH_R), l'entropie (ΔS_R) et l'enthalpie libre (ΔG_R) liée à la formation des complexes et ont été évaluées à partir de la relation :

$$\ln K_T = -\frac{\Delta H_R}{RT} + \frac{\Delta S_R}{R} \quad (9)$$

Où :

R : Constante des gaz parfait ($R=8.413 \text{ J/mol.K}$) ; T : Température en Kelvin ; K_T : Constante de stabilité des complexes ;

Cette expression présente la variation des constantes de stabilité en fonction de l'inverse des températures « $\ln K_T = f\left(\frac{1}{T}\right)$ »; les valeurs de ΔH_R et ΔS_R sont calculées à partir de graphe tracé.

Selon la relation de Van't Hoff [18], on peut calculer la valeur d'enthalpie libre :

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T \Delta S_R = RT \ln K_T \quad (10)$$

II. 7. Techniques de détection des complexes moléculaires

Les caractérisations des complexes moléculaires font appel à des techniques communes et parfois appropriées dépendant du mode de complexation.

La formation d'un complexe peut être vérifiée à l'aide de différentes méthodes d'analyse. On trouve dans la littérature des caractérisations par fluorimétrie, diffraction de rayons X, spectroscopie UV-visible, spectroscopie Infrarouge (IR), Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), Analyse Calorimétrique Différentielle (ACD ou DSC), Thermo Gravimétrie (TG), etc...

Ces techniques ont des approches qualitatives (il s'agit juste de mettre en évidence qu'il y a eu complexation) et/ou quantitatives si elles permettent de déterminer la constante d'association K.

II. 7.1. Spectroscopie UV-VIS

La spectroscopie d'absorption UV-visible est une technique fréquemment utilisée pour la détermination de la constante d'équilibre d'association dans les applications biochimiques.

Elle est particulièrement intéressante pour la mise en évidence de la formation des complexes moléculaires pour les composés qui absorbent dans le domaine UV-visible. Souvent, la formation d'un complexe produit des modifications du spectre d'absorption de la molécule libre. Ces modifications se manifestent sous la forme d'un déplacement et/ou d'un élargissement de bande. Ce déplacement peut être attribué au changement d'environnement (effet s'apparentant à un effet de solvant) [19].

II. 7.2. Résonance Magnétique Nucléaire

La résonance magnétique nucléaire en milieu liquide est une technique utilisée pour l'analyse des structures de nombreuses molécules biochimiques. La RMN est aujourd'hui considérée comme une méthode de choix dans l'étude des complexes formés par les cyclodextrines [20].

En effet, la RMN, du proton notamment, permet d'observer des changements de déplacements chimiques dus à la complexation. Après inclusion, les protons situés à l'intérieur de la cavité de la β -cyclodextrine (H-3, H-5) voient leur environnement électronique modifié du fait de la présence d'une molécule invitée dans la cavité, tandis que les protons localisés à l'extérieur (H-2, H-4 et H-6) de la cavité restent pratiquement inchangés à cause de leur très faible interaction avec la molécule invitée.

La molécule invitée présente quant à elle, des modifications de déplacements chimiques au niveau de la plupart de ses protons. On peut considérer, en première approximation, que la molécule cage constitue le solvant de la molécule invitée.

En ce qui concerne le complexe de transfert de charge, la RMN du proton permet de déterminer la géométrie exacte du complexe de TC.

II. 7.3. Spectroscopie Infrarouge (IR)

L'infrarouge est une technique qui peut être également utilisée pour caractériser les complexes moléculaires. D'après la littérature, pour le complexe d'inclusion, la bande OH caractéristique des cyclodextrines est influencée par la formation du complexe et les bandes de la partie incluse de la molécule invitée sont généralement déplacées ou leur intensité diminuée suite à la modification de l'environnement de l'invité. Pour le complexe de transfert de charge, les bandes d'absorption infrarouge de l'un ou des deux composés peuvent être modifiées, si dans le complexe de TC, les liaisons sont fortes avec des orientations relatives privilégiées, stabilisées par une forme ionique (D^+-A^-). Dans des complexes pour lesquels les liaisons sont faibles, les bandes d'absorption de vibration du spectre infrarouge sont très légèrement perturbées.

II. 7.4. Spectroscopie Raman

En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat.

Cette technique fournit des informations de natures différentes. Elle Permet d'identifier des composés chimiques ainsi que le type de liaison d'un composé et sa structure cristalline.

Le but de cette approche est de chercher pour une signature particulière du complexe moléculaire et de le comparer à ses composants séparés. Les outils qui peuvent prévoir exactement les spectres et les interpréter en termes de structure moléculaire ou en termes de

rapports structure propriété, favoriseraient considérablement l'utilité de cette spectroscopie pour la caractérisation.

II. 7.5. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle est une méthode thermo-analytique qui permet d'étudier les transformations physiques ou chimiques que subissent de nombreux matériaux pendant leur chauffage ou leur refroidissement.

La formation des complexes moléculaires peut être vérifiée par cette technique, par l'étude de l'effet thermodynamique résultant de la présence de la molécule libre (invitée ou accepteur). Néanmoins, cette technique est limitée aux composés ayant une température de fusion et d'ébullition en dessous de celle de dégradation de la cyclodextrine et du donneur. Il a été observé que la formation des complexes cyclodextrine-molécules invitées provoque la diminution du pic endothermique de fusion de la molécule invitée (cas d'un mélange physique), et sa disparition dans le cas d'une complexation complète [21].

II. 7.6. Rayons X

L'étude des complexes d'inclusion par diffraction des rayons X est très souvent employée et permet, de plus, d'obtenir des informations sur la structure du complexe formé. Cette caractérisation se base sur les changements des structures cristallines de la cyclodextrine ou de l'invité lors du processus d'inclusion et est très utilisée lors de l'étude des complexes d'inclusion formés à partir de polymères [22, 23].

Cette technique est utilisée aussi dans l'étude des structures cristallines pour les complexes de transfert de charge.

II. 7.7. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermique (analyse enthalpique différentielle, analyse thermogravimétrique) est aussi utilisée pour la détection et la caractérisation des complexes d'inclusion basés sur la cyclodextrine [24, 25]. Les principaux effets observés sont souvent un décalage vers les hautes températures des différentes transitions (fusion, transition vitreuse) et une dégradation de la molécule invitée complexée à une température plus élevée que la température de dégradation de la molécule non complexée.

II. 7.8. Spectrométrie de masse

Les spectromètres de masse sont très précis, donc très utiles pour l'analyse de mélanges de complexes. Ces dernières années la technique de l'Electron Spray Mass Spectroscopy (ES-MS) basée sur l'ionisation douce, semble être le moyen de choix pour la détection des complexes de transfert de charge [27]

Références Bibliographiques

- [1] R.S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc. , 1950, 72 ,4493.
- [2] R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 811.
- [3] J.N Murrell, J. Chem. Soc., 1956, 3779.
- [4] J.N Murrell, The thory of the Electronic Spectra of Organic Molecules, Methuen, Londres, 1963, p
- [5] J. S. Anderson, Nature. 1937, 140, 583.
- [6] R. S. Mulliken, Recl. Trav. Chem. Pays-Bas. 1956, 57, 845.
- [7] S. Céline, Thèse de doctorat, Université de Metz. 1999.
- [8] A. Szent-Györgyi, introduction to Submolecular, Acad. Press. New York. 1960.
- [9] A. Dozal, H. Keyzer, H.K. Kim, W. W. Way, Int. J. Antimicrob. Agents. 2000, 14, 261.
- [10] A. Eychmuller, A. L. RoGach, Pur Appl.Chem.2000, 72, 179.
- [11] F. Feigl, Spot Test in Organic Chemistry, Elsevier, New York. 1958, 327.
- [12] M. Vecera et coll, Chem. Listy. 1958, 52, 144.
- [13] H. Furst, K. Praeger, Chem. Tech. Berlin. 1958, 10, 603.
- [14] A. A. Gouda, R. El-Sheikh, R. M. El-Azzazy, J Anal Bioanal Tech. 2012, 3, 149.
- [15] J. J. Sigalla. Chem. Phys. 1958, 55, 758.
- [16] R.S. Becker, E. Chen. J. Chem. Phys. 1966, 45, 2403-2410.
- [17] M. Nepras, R. zahradnik. Collcechoslov. Chem.Comm. 1964, 29, 1545-1554.
- [18] H. M. A. Salman, M. M. Abu-Krisha, H. S. El-sheshtawy, CnadianJornal of Analytical Science and Spectroscopy. 2004, 49, 5.
- [19] S.K. Mehta, K.K. Bhasin, S. Dham. Energ, J. Colloid and Interface Science, 2008, 326, 374.
- [20] H-J.Schneider, F. Hacket, V. Rudiger. Chemistry Review, 1998, 98, 1755.
- [21] A. Farcas, N. Jarroux, A. M. Farcas, V. Harabagiu, P. Guegan. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 2006, 1, 55.
- [22] T. Steiner, G. Koellner, W. Saenger, Carbohydr. Res, 1993, 249, 327.
- [23] I. N. Topchieva, A. E. Tonelli, I. G. Panova, E. V. Matuchina, F. A. Kalashnikov,
- [24] V. I. Gerasimov, C. C. Rusa, M. Rusa, M. A. Hunt, Langmuir, 2004, 20, 9036.
- [25] Y. A. Shen, H. W. Gibson, Macromolecules, 1992, 25, 2058.
- [26] J. M. Lehn, Angew. Chem. Int. Ed. Engl, 1988, 27.
- [27] J.M, Angew. Chem .Int. Ed. Engl, 1988, 27.

CHAPITRE

III

Les Interactions Intermoléculaires et La
Modélisation Moléculaire

La théorie de la fonctionnelle de densité est une approche, qui représente une forme d'innovation de rupture par rapport aux précédentes, domine actuellement très largement le spectre des applications de la chimie quantique. Ce succès découle d'un exceptionnel rapport précision sur temps de calcul, puisqu'une excellente approximation de l'énergie de corrélation est obtenue avec un effort $O(N^3)$ au pire. C'est ainsi que, en « l'état de l'art », des systèmes comprenant jusqu'à 200 à 300 atomes, y compris des éléments de transition 5d, et plusieurs milliers d'électrons de valence, peuvent être étudiés au niveau DFT moyennant seulement quelques dizaines d'heures de calcul sur un microprocesseur de très grande diffusion.

Si la DFT a trouvé des précurseurs dans les travaux des physiciens tels que Thomas et Fermi (1927), ce sont les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) qui lui ont assuré un socle fondateur, tandis que la méthode de Kohn et Sham (1965) ouvrait la voie à sa mise en œuvre pratique. Pour ses contributions décisives à la DFT, le physicien américain d'origine Autrichienne Walter Kohn a été honoré par le prix Nobel de chimie en 1998.

III.1. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

Dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité on exprime l'énergie en fonction de la densité électronique. Les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920. Le modèle de Thomas-Fermi, développé en 1927 a été le premier à utiliser la notion de densité électronique pour calculer l'énergie d'un atome. Cependant, ce n'est qu'avec les deux théorèmes d'Hohenberg et Kohn en 1964 [1] que la théorie de la fonctionnelle de la densité a vu le jour sous sa forme moderne. L'idée de base de la DFT est que les moyennes des observables (notamment l'énergie) sont des fonctionnelles de la seule densité électronique (de l'état fondamental du système). L'intérêt majeur de la DFT est que cette densité électronique n'est définie que selon trois coordonnées d'espace, alors que la fonction d'onde globale du système possède $3N$ dimensions (pour N particules), ce qui la rend beaucoup plus lourde à manipuler. Afin de déterminer l'expression de la densité électronique ρ , on construit un système fictif où les électrons n'interagissent pas entre eux. La densité électronique ρ est alors égale à celle du système réel. Étant donné l'absence d'interaction entre électrons, la fonction d'onde du système fictif peut s'écrire sous la forme simple d'un seul déterminant de Slater dont la densité électronique est donnée par [2]:

$$\rho(x, y, z) = \sum_i \phi_i^2 \quad (1)$$

Où ϕ_i est l'expression de l'orbitale fictive de l'électron i .

L'énergie totale du système électronique est écrite comme la somme de l'énergie cinétique des électrons T_{el} , de l'énergie d'attraction coulombienne entre noyaux et électrons V_{el-moy} , de l'énergie de répulsion coulombienne entre électrons V_{el-el} , et d'un terme d'échange-corrélation E_{xc} qui inclut l'énergie d'échange (X) entre électrons, et leur corrélation (C) dynamique :

$$E = T_{el} + V_{el-moy} + V_{el-el} + E_{xc} \quad (2)$$

Dans l'équation 2, le terme $T_{el} + V_{el-moy} + V_{el-el}$ représente l'énergie classique de la distribution de charges ρ . V_{el-el} est calculé comme si deux électrons notés 1 et 2 étaient représentés par leurs distributions de charges, de densité ρ :

$$V_{el-el} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (3)$$

L'équation de Schrödinger du système fictif s'écrit :

$$\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i + (V_{el-moy} + V_{el-el} + E_{xc}) \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (4)$$

V_{el-el} et E_{xc} dépendent de ρ , et vice-versa. Cette équation devra donc être résolue de façon itérative comme dans le cas de la méthode Hartree-Fock. La forme du terme d'échange-corrélation n'étant pas connue, le but a été d'élaborer une fonctionnelle E_{xc} qui traduise le mieux possible la situation réelle. E_{xc} peut être séparée en deux fonctionnelles E_x et E_c , qui correspondent respectivement à l'échange (interactions entre électrons de même spin) et à la corrélation (interactions entre électrons de spins différents) [3].

Le problème majeur pour la DFT, selon le schéma de Kohn et Sham, est de trouver une bonne approximation pour l'énergie d'échange-corrélation. Cependant, il existe plusieurs approximations le calcul du potentiel d'échange-corrélation.

III.2. Différents types de fonctionnelles

III.2.1. Fonctionnelles d'échange-corrélation:

Kohn et Sham ont décrit en 1965 une procédure de résolution d'un calcul DFT très similaire à la méthode HF. Les électrons sont ici considérés comme des particules indépendantes qui n'interagissent pas entre elles et les équations sont résolues de manière auto-cohérente [4]. L'énergie du système s'écrit comme la somme de quatre termes, dont trois sont calculables de manière exacte, à savoir, l'énergie cinétique des électrons, l'énergie potentielle d'attraction électrons-noyaux et une partie de l'énergie de répulsion électron-électron. Le dernier terme rassemble les corrections au modèle ainsi que l'ensemble des

termes qu'on ne peut pas calculer sans approximation ; il est appelé énergie d'échange-corrélation et on la note E_{XC} . Les équations de la DFT étant similaires à celles des calculs HF (Hartree-Fock), les temps de résolution sont proches. Cependant, dans un calcul DFT la corrélation est prise en compte alors qu'elle ne l'est pas dans un calcul HF. Pour le même temps de calcul, on aura donc un résultat meilleur. C'est pour cette raison que la DFT est autant utilisée à l'heure actuelle. Précisons tout de même que certains problèmes ne peuvent être résolus par la DFT [5].

III.2.2. Différents niveaux d'approximation:

Le terme d'échange-corrélation est souvent décomposé en deux termes : un terme d'échange électronique et un terme de corrélation (on note alors $E_{XC} = E_X + E_C$). Lors de l'utilisation de la DFT, le problème principal est de trouver la fonctionnelle d'échange corrélation la mieux adaptée au problème étudié. Il existe en effet de nombreuses fonctionnelles, calibrées sur un type de molécules données et avec des niveaux d'approximations différents. Selon le type de système considéré et de résultat recherché (thermochimie, spectroscopie, réactivité..etc.), on s'orientera vers l'une ou vers l'autre des fonctionnelles. On rencontre plusieurs niveaux d'approximation dans l'écriture des fonctionnelles d'échange-corrélation :

Le premier niveau part du modèle du gaz uniforme d'électrons et consiste à ne considérer que la densité électronique locale (et pas ses dérivés). Il se nomme LDA (Approximation de la Densité Locale) ; la fin des années 1980 a vu le développement des fonctionnelles dites GGA (pour Approximation du Gradient Généralisé) dans lesquelles les fonctionnelles dépendent non seulement de la densité mais aussi de son gradient (dérivée première de la densité par rapport à l'espace) ; le niveau d'amélioration suivant consiste à utiliser en plus de la densité et de son gradient, le Laplacien de la densité (dérivée seconde de la densité par rapport à l'espace) [6,7]. Pour des raisons techniques, il a été préféré à ces méthodes l'utilisation de la densité d'énergie cinétique des électrons qu'on nomme fonctionnelles méta-GGA. Considérer des dérivées troisièmes de la densité n'a pas d'intérêt puisqu'une telle fonction n'a pas de signification physique. Les fonctionnelles développées aujourd'hui cherchent principalement à prendre en compte de façon satisfaisante les interactions de van der Waals. Pour cela plusieurs voies sont suivies: il est possible d'ajouter un terme empirique de dispersion [8], de décomposer le terme d'interactions inter-électronique selon la distance entre électrons [9] ou encore d'introduire une part de résultat issue de calculs post-HF dans les fonctionnelles [10].

Bien évidemment, si une complexité élevée apporte un meilleur résultat, elle nécessitera un calcul plus long.

III.2.3. Fonctionnelles hybrides

En plus de ces trois niveaux d'approximation une autre famille de fonctionnelles est apparue, les fonctionnelles hybrides [11, 12]. Il s'agit ici de décomposer l'énergie d'échange en une partie calculée de manière similaire à la méthode Hartree-Fock, qu'on appelle échange exact, et une partie issue des fonctionnelles précédemment citées. Parmi les premières formulations efficaces on trouve une écriture de la fonctionnelle d'échange corrélation sous la forme [13]:

$$E_{XC} = aE_{XC_{HF}} + bE_{XC_{DFT}} \text{ où } a \text{ et } b \text{ sont fixés.}$$

Cependant si les énergies relatives obtenues sont correctes, les énergies absolues sont très mauvaises. Becke a donc proposé une formulation plus élaborée qui dépend de trois coefficients semi-empiriques pour donner lieu à la fonctionnelle B3PW91 dans laquelle la part d'échange exacte est de 20% [14]. L'échange DFT vient de la fonctionnelle B88 proposée par Becke et ajustée sur l'énergie d'échange des gaz rares [15] alors que la corrélation est celle de la fonctionnelle PW91 [15, 16]. Les trois paramètres ont été choisis pour reproduire au mieux les énergies d'atomisation, les potentiels d'ionisation, les affinités protoniques et les énergies atomiques d'un ensemble de molécules. En remplaçant la fonctionnelle PW91 par LYP (développée par Lee, Yang et Parr et basée sur l'énergie de corrélation de l'hélium [17]), Stephens et coll. ont proposé la fonctionnelle hybride B3LYP qui est assurément la fonctionnelle la plus connue [18]. B3LYP ayant été abondamment utilisée en chimie organique.

III.2.4. La fonctionnelle hybride B3LYP

La fonctionnelle hybride B3LYP (Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parr) est une fonctionnelle à trois paramètres combinant les fonctionnelles d'échange local, d'échange de Becke et d'échange HF (exact), avec les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr [19]. La fonctionnelle d'échange-corrélation B3LYP [5, 6] est l'une des fonctionnelles les plus populaires:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a)E_x^{LSDA} + a E_x^{exact} + b E_x^{B88} + (1-c)E_c^{LSDA} + cE_{LYP}^c \quad (5)$$

E_{LYP} C'est la partie de corrélation définie par Lee, Yang et Paar, $E_{\text{x}}^{\text{B88}}$ celle d'échange définie par Becke, et les paramètres a , b et c sont déterminés par ajustement par rapport à des données expérimentales. Généralement, les valeurs typiques sont $a = 0,2$; $b = 0,7$ et $c = 0,8$.

L'introduction d'échange exact permet d'améliorer les résultats des calculs, même si la fraction d'échange à utiliser dépend du système étudié. Généralement, $a = 0,2$ est une valeur correcte pour de nombreux systèmes [20].

III.2.5. Fonctionnelles du Minnesota

Les fonctionnelles GGA ont plusieurs défauts majeurs, en particulier elles sousestiment les barrières d'activation. Ceci peut être résolu en partie avec les fonctionnelles méta-GGA. De nouvelles fonctionnelles ont été développées récemment, du type hybride méta-GGA, qui permettent de mieux résoudre ce type de problèmes. Parmi les plus populaires, on trouve les fonctionnelles de Zhao et Truhlar (M05 [21], M06 [22], M08 [23] et leurs dérivées). Elles ont été développées à l'université du Minnesota, d'où l'acronyme M, elles ont été développées en 2005, 2006 et 2008 respectivement. De l'aveu même de leurs auteurs, les fonctionnelles M05 sont à considérer comme une version préliminaire des fonctionnelles M06, qui sont ensuite été légèrement améliorées avec les fonctionnelles M08 [24]. Outre les travaux de Zhao et Truhlar pour promouvoir leurs fonctionnelles, de nombreux articles de la littérature ont prouvés la qualité des résultats obtenus par les fonctionnelles M06 [25–26]. Les fonctionnelles M08 sont ainsi moins utilisées, bien qu'elles soient plus récentes. Leurs absences dans certains codes de chimie quantique est également une cause majeure de leur assez faible utilisation.

Au sein de la famille M06, on trouve plusieurs fonctionnelles (M06-L [22], M06 [27,28], M06-2X [27, 28], M06-HF [29]), chacune étant plus spécifiquement adaptée à un certains types de problèmes (physique du solide, chimie organométallique, chimie organique, spectroscopie ...etc.). Si la fonctionnelle B3LYP dépend seulement de trois paramètres ; les fonctionnelles M06 dépendent d'environ de 40 paramètres (38, 39, 38, 35 respectivement). La part d'échange type Hartree-Fock est de 27% dans M06. Le 2X de la fonctionnelles M06-2X signifie qu'il y a deux fois plus d'échange de type Hartree-Fock que dans la fonctionnelle M06, ce paramètre a donc été fixé à 54% par Zhao et Truhlar, et tous les autres ont été recalibrés [24].

III.2.6. La série de fonctionnelles M06

La série de fonctionnelles M06 est un ensemble de quatre fonctionnels méta hybrides GGA. Ils sont construits avec un ajustement empirique de leurs paramètres, mais contraignant le gaz électronique uniforme. La famille comprend les fonctionnelles M06-L, M06, M06-2X et M06-HF, avec une quantité différente d'échange exacte sur chacune d'elles. M06-L est entièrement local sans échange HF, donc elle ne peut pas être considérée comme hybride. M06 possède 27% d'échange HF, M06-2X contient 54% et M06-HF comprend 100%.

L'avantage de la fonctionnelle M06-L est dû au fait qu'est rapide, elle est bonne pour les calculs réalisés sur les métaux de transition, en chimie inorganiques et organométalliques. La fonctionnelle M06 est efficace pour la chimie organométalliques, cinétique chimique et l'étude des liaisons non covalentes. La fonctionnelle M06-2X est appropriée pour l'étude des éléments du groupe principal du tableau périodique des éléments ainsi que la cinétique chimique. En ce qui concerne la fonctionnelle M06-HF elle est surtout commode pour les problèmes de transfert de charge. Les forces de dispersion ainsi estimées corrigent l'une des plus grandes lacunes des méthodes DFT. Le facteur d'ajustement relatif à la correction de dispersion à longue portée de Grimme est de 0,20, 0,25 et 0,06 pour M06-L, M06 et M06-2X respectivement. Alors qu'il prend les valeurs de 1.05 pour B3LYP et 0.70 pour PBE0 [30].

III.3. Performances de la DFT

Dans un article sur les performances de la DFT relativiste à quatre composantes, Fossgaard et al. ont fait une étude comparative des performances de quatre fonctionnelles en DFT [31]. Ces quatre fonctionnelles sont la fonctionnelle LDA : SVWN5, les fonctionnelles de types GGA : PW86 et BLYP, et la fonctionnelle hybride : B3LYP. Les quatorze molécules du test sont les diatomiques suivantes : HX, X, XY avec X,Y= F, Cl, Br et I. Leur résultats le plus notable est les bons résultats de la fonctionnelle SVWN5 en ce qui concerne la détermination des longueurs de liaison, des fréquences harmoniques, de l'anharmonicité et des moments dipolaires. Les erreurs relatives faites sur ces propriétés par la fonctionnelle SVWN5 sont respectivement 0.46%, 0.39%, -16.3% et -0.74%. Les valeurs correspondantes pour la fonctionnelle B3LYP sont 1.27%, -2.10%, -20.4% et 4.71%. Les deux fonctionnelles de type GGA donnent des résultats bien moins convaincants en particulier, elles surestiment les longueurs de liaison et sous-estiment les fréquences harmoniques. De plus, ils ont montré que les méthodes de DFT sont moins sensibles à la qualité de la base utilisée que les méthodes *abinitio* comme MP2 et CCSD(T) mais leurs performances sont moindres. Cependant, pour avoir des résultats de bonne qualité en DFT, ils recommandent d'utiliser des bases triples.

Notons que plusieurs revues font un état des lieux exhaustif sur le sujet des performances de la DFT [32].

III.4. Etats excités - théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT):

Calculer des données sur les états électroniques excités des molécules est important si on veut comprendre ce qui se passe au niveau microscopique en spectroscopie et en photochimie. La prédiction ou l'interprétation du spectre de nombreuses molécules, en particulier les molécules de tailles moyennes ou grandes, est une tâche ardue pour les méthodes de calcul théorique. La théorie de la fonctionnelle de la densité de Hohenberg-Kohn-Sham a montré son efficacité pour atteindre un grand nombre de propriétés de l'état fondamental avec une précision qui peut rivaliser avec des méthodes *ab initio* corrélées beaucoup plus coûteuses. Par ailleurs, Gunnarsson et Lundqvist [33] ont prouvé que l'existence du théorème de Hohenberg-Kohn pouvait être étendue aux états non-dégénérés les plus bas en énergie de chaque représentation irréductible du groupe de symétrie de la molécule. Pour atteindre tous les états excités, la possibilité d'étendre les succès de la DFT au traitement des excitations moléculaires est à présent très prometteuse. La TD DFT [34 - 36] est une généralisation du formalisme de la fonctionnelle de la densité. Cette généralisation offre une voie rigoureuse pour le calcul de spectres d'excitation électronique.

III.5. Problèmes pour les états à transfert de charge:

Les énergies des excitations à transfert de charge sont trop basses en énergie d'au moins 1 eV. Dans des compostés à longue chaîne comme les polyènes et d'autres polymères conjugués, les erreurs sur les excitations à transfert de charge augmentent avec la taille de la chaîne. Des travaux sont en cours pour corriger ce comportement [37].

III.6. Etude du processus de solvatation par les modèles théoriques :

La modélisation moléculaire permettent de préciser les propriétés de la matière au niveau atomique et de mieux rationaliser la relation structure / fonction des systèmes chimiques et biologiques complexes, dont les études expérimentales ne sont pas toujours simples à mettre en œuvre, ni évidentes à interpréter. Le solvant joue un rôle très important dans la structure, la stabilité et la réactivité des édifices moléculaires. Il apparaît donc essentiel de bien représenter le solvant autour des solutés dans les études de modélisation moléculaire. Deux grandes stratégies se distinguent pour représenter le solvant en modélisation, les méthodes

explicites, qui représentent le solvant de façon microscopique, et les méthodes implicites, qui représentent les effets du solvant de façon macroscopique [38].

III.6.1. Solvation implicite (modèle de continuum) :

La solvation implicite est une représentation du solvant comme étant un milieu continu, à la place de la représentation explicite des molécules de solvant, le plus souvent utilisé dans la dynamique moléculaire et les simulations dans d'autres applications de la mécanique moléculaire. La méthode est souvent utilisée pour estimer l'enthalpie libre générée à cause des interactions soluté - solvant et des interactions dans les processus chimiques structurelles dans le cas des macromolécules, 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. [39]

Le modèle solvation implicite ou de continuum est utilisé pour représenter le milieu liquide contenant un soluté émergé dans un solvant désigné par le continuum. Ce milieu est continu, mais pas nécessairement uniforme, puisque leurs propriétés peuvent être décrites par des fonctions analytiques différentes, comme des tenseurs de polarité de double couche de solvation. L'idée de modéliser les interactions électrostatiques dues au solvant, date des travaux de Kirkwood [40] et Onsager concernant les effets de solvation sur les molécules polaires [41, 42].

Les modèles implicites permettent le calcul de la contribution électrostatique de l'enthalpie libre de solvation. Les méthodes de continuum considèrent le solvant comme un milieu continu de constante diélectrique donnée. Suivant leurs origines on trouve d'une part les méthodes basées sur l'équation de Poisson-Boltzmann, et d'autre part celles basées sur les interactions de paires effectives; les méthodes hybrides prennent en compte l'aspect moléculaire du solvant tout en restant dans le cadre de la représentation implicite.

III.6.2. Solvation explicite

Traiter le solvant de manière explicite, c'est-à-dire ajouter les molécules de solvant au système étudié, est très certainement la manière la plus rigoureuse d'appréhender le comportement d'une molécule. Cependant le cout de calcul est extrêmement important, puisqu'il faut tenir compte dans le calcul de la fonction d'énergie potentielle, non seulement des termes qui concernent le soluté, mais aussi de ceux qui concernent les molécules de solvant, entraînant ainsi des temps de calcul autrement plus longs que ceux résultant d'un simple traitement implicite du solvant. De plus, il est nécessaire d'avoir les paramètres

physico-chimiques de la molécule de solvant calculés spécifiquement pour le champ de forces que l'on utilisé [43].

III.6.3. Modèle SMD

Le modèle de solvation SMD [59] est un modèle de continuum basé sur des calculs théoriques de la densité de charge d'une molécule de soluté en interaction avec le continuum. Le terme continuum signifie que le solvant n'est pas traité de manière explicite, il est considéré comme un milieu continu de constante diélectrique donnée. Le modèle est appelé SMD, où D indiqué que la densité électroniques totale de soluté est utilisé sans définir les charges atomiques partielles. SMD est un modèle de solvation universel, où universel désigne son application à tous les types de solutés chargés ou non chargés dans n'importe quel solvant ou milieu. Ce modèle propose la décomposition de l'enthalpie libre de solvation en deux termes. La première composante est la contribution électrostatique qui résulte du processus SCRF ou champ de réaction auto-cohérent (Self-Consistent Réaction Field), elle est calculée avec l'équation de Poisson-Boltzmann (PB). Ce modèle possède l'avantage de travailler avec des cavités de forme plus réaliste, Les cavités pour le calcul électrostatique sont définies par des superpositions de sphères centrées sur les atomes du soluté. La deuxième composante est appelée contribution non-électrostatique. Elle regroupe principalement les contributions de cavitation, dispersion et répulsion. Le modèle SMD a été paramétré avec une série d'apprentissage de 2821 données d'enthalpies libres de solvation. [44].

III.7. Etude théorique de l'interaction d'un complexe moléculaire

III.7.1. Energie d'interaction

L'énergie d'interaction entre deux fragments A et B peut être calculée en se basant sur l'approche supermoléculaire. Elle est exprimée par la différence entre l'énergie de la supermolécule correspondant au complexe formé par l'assemblage des deux fragments du système A-B et de celle des fragments A et B pris séparément et isolés.

$$E = E_{A-B} - E_A - E_B$$

avec E_{A-B} est l'énergie totale du système AB, E_A est l'énergie du fragment A et E_B est l'énergie du fragment B.

III.7.2. Erreur de Superposition de Base (BSSE)

Dans les calculs de structure électronique moléculaire, dans lesquels une base de taille finie est utilisée, on rencontre souvent un problème provoquant un raccourcissement artificiel

des distances intermoléculaires et un abaissement artificiel de l'interaction moléculaire. De tels problèmes sont attribués à l'erreur de superposition de base (BSSE) [45-47]. Cette erreur surgit quand deux fragments chimiques A et B (qui peuvent être des atomes ou des molécules polyatomiques) se rapprochent pour former la molécule AB. Le cortège électronique du fragment A présent dans le système AB va donc être décrit non seulement par les fonctions de base de A mais aussi par les fonctions de base de B. Les systèmes isolés seront quant à eux uniquement tributaires de leurs propres bases.

Par conséquent, l'énergie de formation de la molécule AB à partir des fragments A et B diminue pour deux raisons : la stabilisation du système due à l'interaction des deux fragments et l'amélioration de la description atomique individuelle. Ce qui provoque une surestimation de l'énergie d'interaction. L'effet peut être significatif dans des systèmes où l'énergie d'interaction est faible, telles que les interactions de Van der Waals. Cette erreur a été plus récemment discutée dans les études des interactions intramoléculaires [48,49]. Pour remédier à ce problème, on se base sur la correction de Boys et Bernardi dite de contreponds [50], où on doit calculer les énergies des fragments et du complexe dans la même base (base totale du complexe).

Pour deux fragments A et B l'énergie d'interaction non corrigée est calculée comme suit :

$$\Delta E = E_{A-B}(AB) - E_A(A) - E_B(B)$$

E_{A-B} est l'énergie totale du système calculée dans la base totale AB.

E_A est l'énergie totale du fragment A calculée dans sa propre base A

E_B est l'énergie totale du fragment B calculée dans sa propre base B

L'énergie d'interaction corrigée est définie par :

$$\Delta E_{CP} = E_{A-B}(AB) - E_A(AB) - E_B(AB)$$

Où : $E_A(AB)$ est l'énergie totale du fragment A calculée dans la base totale du système AB.

$E_B(AB)$ est l'énergie totale du fragment B calculée dans la base totale du système AB.

En se basant sur les équations précédentes, on peut définir l'erreur de superposition de base comme la différence suivante :

$$BSSE = \Delta E - \Delta E_{CP}$$

$$BSSE = E_A(AB) + E_B(AB) + E_A(A) - E_B(B)$$

Cette erreur est d'autant moins importante que les fragments A et B sont éloignés l'un de l'autre. Dans le cas de très grandes bases, on peut avoir des problèmes de stabilité numérique.

En utilisant les équations précédentes, l'énergie potentielle corrigée du complexe AB est :

$$E_{CP} = E_{A-B}(AB) - BSSE = E_{A-B}(AB) - E_A(A) - E_B(AB) + E_B(B) \quad (6)$$

III.7.3. Orbitales Frontières HOMO-LUMO

Lorsque deux atomes se combinent, deux orbitales atomiques donnent naissance à deux orbitales moléculaires : une orbitale d'énergie inférieure (orbitale liante) et une autre orbitale d'énergie supérieure (orbitale antiliante). Si n_A et n_B sont les nombres des OM de A et B, le calcul des OM revient alors à traiter $n_A n_B$ problème à deux orbitales.

Une première simplification peut être faite en remarquant qu'une interaction à 2 électrons est stabilisante et une interaction à 4 électrons est déstabilisante.

Fukui (prix Nobel 1981) a alors introduit en 1952 une approximation [51] puisque plus les orbitales sont proches, plus leur interaction est forte, on ne considèrera que les interactions correspondantes aux deux paires d'OM occupées et vacantes les plus proches, et on négligera tout le reste.

La plus haute OM occupée (HOMO) et la plus basse vacante (LUMO) sont appelées par Fukui orbitales frontières car elles séparent les orbitales occupées des orbitales vacantes (figure III.1)

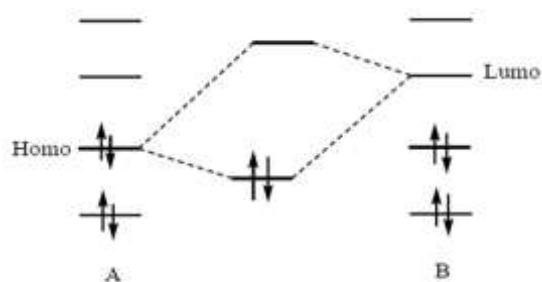


Figure III.1 : Diagramme des orbitales frontières HOMO-LUMO.

Le problème devient encore plus simple dans le cas d'une réaction à fort caractère ionique. En effet, un réactif nucléophile (ou n'importe quel composé riche en électrons) donne facilement des électrons. Il réagit donc essentiellement par sa HOMO, qui possède une énergie élevée. Inversement, un réactif électrophile (composé pauvre en électrons) tend à recevoir des électrons qu'il ne pourra loger que dans une orbitale vacante.

Un électrophile réagit par conséquent essentiellement par sa LUMO qui a une énergie basse. La stabilisation dépend de l'écart énergétique HOMO-LUMO et du recouvrement entre les orbitales en interaction [52].

III.8. Méthodes d'analyse de la fonction d'onde

Une fois que l'on a obtenu des solutions précises à l'équation de Schrödinger, il faut pouvoir revenir à leur sens chimique. Il existe plusieurs méthodes pour relier la fonction

d'onde et l'énergie à, par exemple, la notion de distribution de charge moléculaire ou encore à différents termes d'interactions énergétiques entre fragments d'une même molécule. Nous allons présenter quelques méthodes d'analyse de la fonction d'onde dans cette section.

III.8.1. Analyse topologique QTAIM (Quantum Theory of Atoms in Molecules)

III.8.1.1. Gradient de la densité et Bassin atomique

L'outil d'étude étant la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, assimilée à un espace renfermant des maximums, des minimums et des points selles.

Pour déterminer la trajectoire du gradient de la densité électronique ($\nabla\rho$), on procède de la manière suivante. On part d'un point quelconque de l'espace; en ce point le gradient est calculé et un "pas" selon la trajectoire vers la densité croissante est suivi. Ce processus ainsi répété avec différents points de l'espace, nous permet de tracer les trajectoires du gradient vers tous les points critiques. Or les maxima de la densité électronique se trouvent au niveau des noyaux ; tout point de l'espace est donc relié à un des noyaux par le biais d'une trajectoire. Les noyaux sont alors appelés les *attracteurs* du gradient et l'ensemble des points dont la trajectoire finit sur un noyau forme le *bassin atomique* associé [53].

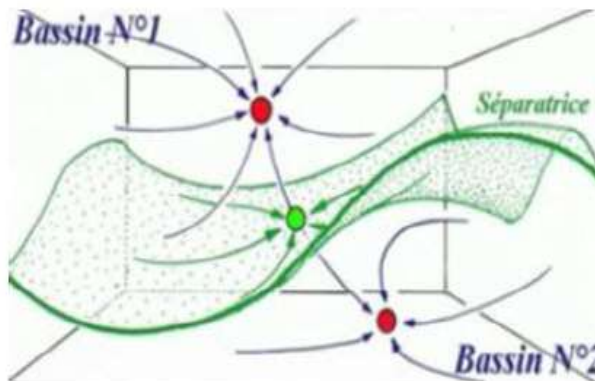


Figure III.2 : Exemple de deux bassins séparés par une séparatrice.

Comme toutes les trajectoires du gradient convergent vers les noyaux, des *bassins atomiques* apparaissent dans le dessin du gradient (Figure III.2). Ces bassins sont délimités par des surfaces interatomiques appelés séparatrices, qui satisfont l'équation :

$$\nabla\rho(r) \cdot n(r) = 0 \quad (7)$$

Ou $n(r)$ représente un vecteur normal à la surface. Cette procédure permet ainsi de réaliser un découpage de l'espace moléculaire en atomes. Ces derniers sont reliés par des liaisons caractérisées au moyen de leur point critique de liaison BCP.

III.8.1.2. Points critiques

Le découpage de l'espace moléculaire en régions disjointes repère plusieurs points stationnaires importants (maximum, minimum, point selle) dénommé Point Critique (CP pour critical point).

Quel que soit le type de points critiques, ce sont toujours des points pour lesquels le gradient de la densité électronique est nul ($\nabla\rho(r_c) = 0$).

Pour classer les différents types de points critiques, il faut trouver un critère de différenciation. Ce critère est obtenu via le Laplacien de la densité électronique : si la dérivée seconde de la densité électronique en ce point est négative, alors il s'agit d'un maximum local; si au contraire elle est positive, alors c'est un minimum local. Le calcul des dérivées secondes de $\rho(r_c)$ serait donc nécessaire.

En effet, considérant les dimensions (x, y, z), nous avons neuf dérivées secondes possibles qui sont représentées sous forme d'une matrice symétrique nommée, matrice Hessienne de $\rho(r_c)$. Les points critiques sont alors distingués par **un couple** de leurs (\mathbf{r}, \mathbf{s}) où \mathbf{r} représente le **rang** de la matrice Hessienne (nombre de valeurs propres non nulles) et \mathbf{s} la **signature** (somme algébrique des signes des valeurs propres). Ces valeurs propres sont notées comme suit ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$) avec comme convention ($\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$).

Pour les structures moléculaires stables, tous les points critiques sont de rang 3. Dans ce cas, on trouve quatre différentes possibilités:

- (3, +1) : trois valeurs propres positives \Rightarrow un minimum local de $\rho(r_c)$, il correspond à un point critique de cycle (RCP : Ring Critical Point)
- (3, -3) : trois valeurs propres négatives \Rightarrow un maximum local de $\rho(r)$, il désigne la position du noyau atomique (NCP : Nuclear Critical Point).
- (3, +3) : deux valeurs propres positives et une négative \Rightarrow il est un minimum selon deux coordonnées et un maximum selon une autre \Rightarrow un point selle, il correspond à un point critique de cage (CCP : Cage Critical Point)
- (3, -1) : deux valeurs propres négatives et une positive \Rightarrow il est un minimum selon une coordonnée et un maximum selon les deux autres \Rightarrow un point selle, il correspond à un point critique de liaison (BCP : Bond Critical Point)

La figure (III.3) illustre bien les différents types de points critiques CP cités précédemment.

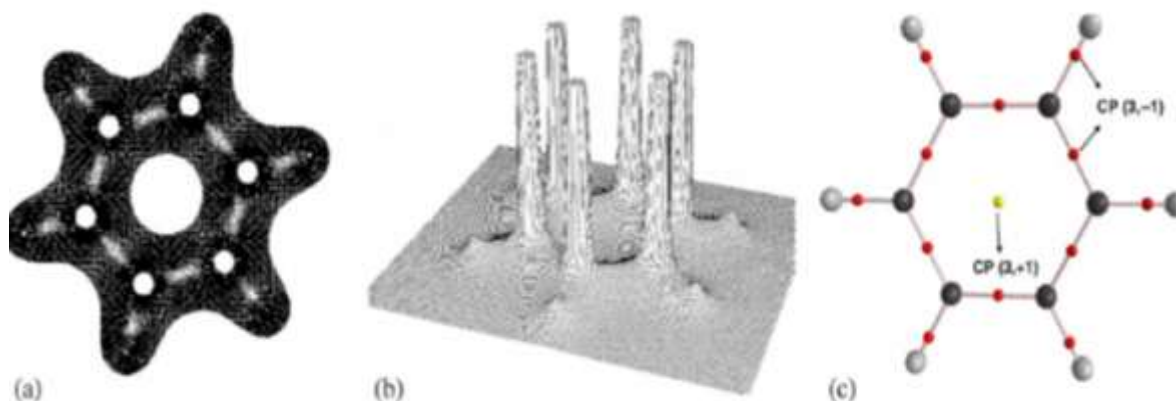


Figure III.3 : (a) Carte du contour de la densité électronique, (b) Carte stéréoscopique (topologique), (c) graphe moléculaire du Benzène.

Pour une distribution électronique, le nombre de points critiques présent dans un système moléculaire doit vérifier la relation de Poincare-Hopf suivante :

$$n(3, -3) - n(3, -1) + n(3, +1) - n(3, +3) = 1 \quad (8)$$

III.8.1.3. Nature de l'interaction interatomique

Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'analyse de la densité et de son gradient ne permet pas de donner des informations sur les appariements d'électrons. Untel manque a été résolu en considérant le Laplacien de la densité électronique $\nabla^2\rho(r_c)$ qui représente la somme des trois valeurs propres de la matrice Hessienne [54,55].

$$\nabla^2\rho(r_c) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (9)$$

La valeur du Laplacien en un point critique indique si la densité est localement concentrée ($\nabla^2\rho(r_c)<0$), ou même diluée ($\nabla^2\rho(r_c)>0$), toujours par rapport au voisinage de ce point. En général, les liaisons chimiques sont classées en deux catégories :

* *Interaction de partage d'électron (Shared Interaction)* : le Laplacien de la densité est négatif au point BCP : $\nabla^2\rho(r_c)<0$. Ce type d'interaction se produit souvent entre les atomes liés par une "liaison covalente".

**Interaction a couche fermée (Closed Shell Interaction)* : le Laplacien de la densité est positive au point BCP : $\nabla^2\rho(r_c)>0$. Ce type d'interaction correspond aux interactions "ioniques" et "van der Waals". De nombreuses applications de la théorie AIM, ont contribué dans le développement d'autres relations importantes entre le Laplacien de la densité électronique

aux PC et les paramètres topologiques énergétiques. L'une des relations principales est la forme locale du théorème du viriel[56,57]:

$$\frac{1}{4}\nabla^2\rho(r_c)= 2 G(r_c) + V(r_c) \quad (10)$$

ou $G(r_c)$ et $V(r_c)$ représentent respectivement la densité d'énergie cinétique, potentielle. $G(r_c)$ est une quantité positive alors que $V(r_c)$ est négative ; le balancement entre la densité d'énergie cinétique $G(r_c)$ et la densité d'énergie potentielle $V(r_c)$ révèle la nature de l'interaction interatomique établie entre les deux atomes impliqués.

Le théorème de Viriel, appliqué à un point critique de liaison BCP, implique des interactions ayant un Laplacien $\nabla^2\rho(r_c)<0$ sont dominées par une réduction locale de l'énergie potentielle. Inversement, celles possédant une valeur positive du Laplacien ($\nabla^2\rho(r_c)>0$), sont dominées par un excès local de l'énergie cinétique [58].

Cet équilibre entre $G(r_c)$ et $V(r_c)$ fournira des informations sur la déplétion ou la concentration de la densité électronique, et donc sur le type de liaison.

Un autre critère a été également utilisé pour caractériser l'interaction interatomique. Il s'agit du rapport "énergie cinétique/énergie potentielle" ($G(r_c)/ V(r_c)$) [59]. Lorsque ce rapport est supérieur à 1, la nature de l'interaction est purement non covalente.

Une autre alternative a été proposée par Roza et al pour évaluer la rigidité d'une interaction au point critique de liaison BCP (3,-1) [60]. Elle consiste à combiner le Laplacien de la densité électronique $\nabla^2\rho(r_c)$ avec l'énergie électronique totale $H(r_c)$.

Les interactions type HBs pourraient être classées selon les critères suivants:

- Les liaisons HBs fortes sont caractérisées par $\nabla^2\rho(r_c) < 0$ et $H(r_c) < 0$
- Les liaisons HBs de force moyenne sont caractérisées par $\nabla^2\rho(r) > 0$ et $H(r_c) < 0$
- Les liaisons HBs faibles sont définies par $\nabla^2\rho(r) > 0$ et $H(r) > 0$.

III.8.1.4. Notion de chemin de liaison (Bond Path)

Bader définit des chemins de liaison, correspondant aux trajectoires reliant deux attracteurs et passant par un point critique appelé point critique de liaison BCP. Ce point correspond à un minimum local de la densité électronique suivant le chemin de liaison et à un maximum suivant le plan perpendiculaire.

La présence d'un "bond path" ou un BCP entre deux atomes est la condition nécessaire et suffisante pour l'existence de liaison chimique entre deux atomes en question [61].

III.8.1.5. Ellipticité de la densité électronique

L'ellipticité de liaison, représentée par ε , est un autre paramètre intéressant qui fournit une mesure quantitative de l'anisotropie de la densité électronique au BCP.

L'équation de l'ellipticité s'écrit comme suit :

$$\varepsilon = (\lambda_1 / \lambda_2) - 1 \quad (11)$$

Où λ_1 et λ_2 représente les courbatures dans le plan perpendiculaire à la direction de la liaison, ils déterminent la symétrie de la densité électronique au niveau du point BCP.

*Si $\lambda_1 = \lambda_2$, donc $\varepsilon = 0 \Rightarrow$ la liaison présente une symétrie cylindrique, c'est le cas des liaisons simples (C-C) dans l'éthane et triples (C \equiv C) dans l'acétylène.

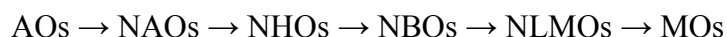
*Si $\lambda_1 > \lambda_2$, donc ε est élevée \Rightarrow la liaison présente une symétrie elliptique, cas des liaisons doubles (C=C).

Par conséquent, ε peut être utilisée comme un outil de mesure de la délocalisation.

III.8.2. Orbitale naturelle de liaison NBO (Natural Bond Orbital)

L'idée originale de la méthode NBO est de proposer un découpage de la densité électronique d'un système moléculaire pour décrire la structure électronique de la molécule dans un schéma de type Lewis [62].

Les orbitales NBO sont l'une d'une séquence d'ensembles d'orbitales naturelles localisées qui comprend l'orbitale atomique naturelle NAO (Natural Atomic Orbitals), l'orbitale hybride naturelle NHO (Natural Hybride Orbitals) et l'orbitale moléculaire semi-localisée NLMO (Natural Localized Molecular Orbitals).



En accord avec le concept NBO développé par Weinhold[63], une liaison Ω_{AB} est une combinaison linéaire de deux orbitales hybrides NHOs, h_A et h_B centrées sur les atomes A et B.

$$\Omega_{AB} = a_A h_A + b_B h_B \quad (12)$$

Avec $a_A h_A$ et $b_B h_B$ correspondent aux coefficients de polarisation qui vérifient la règle :

$$a_A + b_B = 1 \quad (13)$$

Cette liaison varie légèrement de la forme covalente ($a_A = b_B$) vers la forme ionique ($a_A \gg b_B$).

Pour compléter l'espace de valence, chaque orbitale liante Ω_{AB} doit être couplée avec une orbitale anti-liante orthogonale Ω_{AB} de la forme :

$$\Omega_{AB} = b_B h_A - a_A h_B \quad (14)$$

De cette manière, l'orbitale NBOs de type donneur de Lewis (liante) est complétée par une NBOs de type accepteur non-Lewis (anti-liante) qui est formellement vide selon la structure idéale de Lewis.

L'ensemble des NBO type Lewis contient également l'orbitale n_A , qui désigne le doublet libre (LP) monocentrique, il est composée d'une seule orbitale NBO normalisée :

$$n_A = h_A \quad (15)$$

Pour ne pas confondre l'orbitale polaire Ω_{AB} ou ($a_A \gg b_B$) avec l'orbitale n_A ou ($a_A = 1, b_B = 0$), l'analyse NBO identifie la liaison Ω_{AB} comme un doublet libre n_A lorsque plus de 95% de la densité électronique sont localisées sur l'atome A ($a_A^2 \geq 0.95$).

Les orbitales anti-liantes Ω_{AB} sont jugées les plus importantes du fait qu'elles contribuent à la stabilisation de résonance, les liaisons hydrogènes intermoléculaires et plusieurs autres formes d'interactions de type donneur-accepteur dans les systèmes supramoléculaires. C'est grâce aux valeurs d'énergies associées à ces types d'orbitales qu'il est devenu possible de comprendre et d'expliquer des phénomènes importants tels que la non-covalence et la délocalisation.

III.8.2.1. Evaluation de l'énergie des orbitales NBOs

Une analyse perturbatrice des interactions "donneur-accepteur", appelée analyse perturbatrice au second-ordre est effectuée entre les NBO occupées (donneuses) type de Lewis et les NBO inoccupées (accepteurs), non-Lewis. Elle mesure le transfert d'énergie engendré par la combinaison d'une NBO (i) occupée (donneur) et une NBO (j) vacante (accepteur).

L'énergie de stabilisation $E^{(2)}$ liée à la délocalisation de i vers j, est explicitement estimée par l'équation suivante [62,63]:

$$E^{(2)} = \Delta E_{ij} = \frac{q_i F_{ij}^2}{\epsilon_i - \epsilon_j} \quad (16)$$

Où q_i est l'occupation de l'orbitale donneuse, $F(i, j)$ est l'opérateur de Fock et ϵ_j , ϵ_i sont les énergies des orbitales NBO.

Comparé à l'orbitale liante NBO, la contribution à l'énergie de stabilisation de l'orbitale anti-liante est généralement inférieure à 1%, ce qui prouve la dominance des composantes de types Lewis dans la formation de la liaison.

Les orbitales associées à un effet de délocalisation sont décrites comme "donneur-accepteur", "transfert de charge" ou "base de Lewis-acide de Lewis".

Les développements théoriques ont permis de faire de la physique quantique appliquée à la chimie un outil indispensable associé à la chimie expérimentale.

Les méthodes DFT souffrent cependant d'un manque de procédures qui permettent d'améliorer les fonctionnelles et les propriétés moléculaires calculées, ce qui n'est pas le cas

avec les calculs ab initio pour lesquels il est a priori possible d'augmenter la qualité des résultats en augmentant le niveau des calculs ou la qualité de la base de fonctions. La seule limitation dans le cas ab initio étant naturellement liée au temps requis pour effectuer de tels calculs.

III.8.3. Interactions non-covalentes (NCI) et méthode du gradient réduit de la densité de charge (RDG)

L'analyse microscopique de toutes les propriétés physiques et électroniques d'un complexe de transfert de charge est basée essentiellement sur le comportement de l'ensemble de liaisons covalentes mais aussi sur les différentes interactions non covalentes.

Par définition, une liaison covalente est la mise en commun des électrons de valence de deux atomes, cette liaison est très forte et présente une énergie de l'ordre de centaine de kJ /mol [64]. Dans ce contexte, on peut parler aussi de la liaison ionique qui est généralement formée par la différence d'électronégativité entre atomes, c'est une liaison purement polarisée.

Il existe dans la pratique une autre famille de liaisons qui est très différente que celles ioniques ou covalentes, il s'agit d'interactions fortes et faibles à effet liant et anti- liant dans le complexe. La nature de ces interactions est purement électrostatique. L'importance de cet effet dépend de l'aspect quantitatif d'atomes dans la structure.

III.8.3.1. Moyen d'analyse et de visualisation des interactions non covalentes (NCI)

Le principe d'analyse des différentes interactions non covalentes est relatif à l'ensemble des forces d'échanges entre ions et dipôles dans le système étudié. Généralement, la répartition de dipôles ainsi que de charges ponctuelles fait partie de la densité de charge volumique ρ qui présente la grandeur rationnelle de cette analyse [65,66].

Le moyen le plus adapté pour la quantification des forces (énergies) d'interactions non covalentes sera essentiellement basé sur les variations ainsi que la répartition de ρ dans l'espace du complexe. À titre d'exemple, pour décrire les forces de Van Der Waals, il suffit d'analyser les zones de faible densité et cela afin de visualiser et de quantifier approximativement les interactions faibles [67].

III.8.3.2. Principe de la NCI

Le principe de cette méthode est basé sur l'exploitation du Gradient Réduit (RDG) de la densité de charge électronique noté $s(\rho)$. Ce terme considère conjointement le gradient $\nabla\rho$ ainsi que la valeur de la densité de charge ρ du système [68,69].

$$s(\rho) = \frac{|\nabla\rho|}{2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}\rho^{\frac{4}{3}}} \quad (17)$$

La visualisation de l'interaction non-covalente peut être établie dans les espaces de faibles ainsi de fortes valeurs de densité, et suivant l'aspect relatif du gradient réduit, on peut envisager deux situations possibles (Figure III.4):

$s(\rho) \rightarrow \infty$ pour lequel ρ est prédominante par rapport à $\nabla\rho$ ($\rho \rightarrow 0$), cette situation correspond à des régions de faible densité.

$s(\rho) \rightarrow 0$ dont $\nabla\rho \rightarrow 0$ est prédominant par rapport à ρ , c'est à dire que même pour des valeurs élevées de ρ , le gradient réduit reste relativement très faible. Les points de l'espace concernés correspondant à cette situation, sont généralement les points critiques de liaisons (BCP).

Un moyen classique qui permet d'identifier la présence ou l'absence d'interaction ente électrons partagés est le Laplacien $|\nabla^2\rho|$, qui caractérise la déplétion ou la concentration de densité de charge dans un espace donné du système, mais l'inconvénient de ce moyen mathématique, est au niveau de la caractérisation du type d'interaction en jeu. Pour cela, la NCI présente l'avantage de définir le type de contribution ou d'interaction non covalente à partir de l'exploitation du signe de la deuxième valeur propre λ_2 de la matrice Hessienne [67,68,69,].

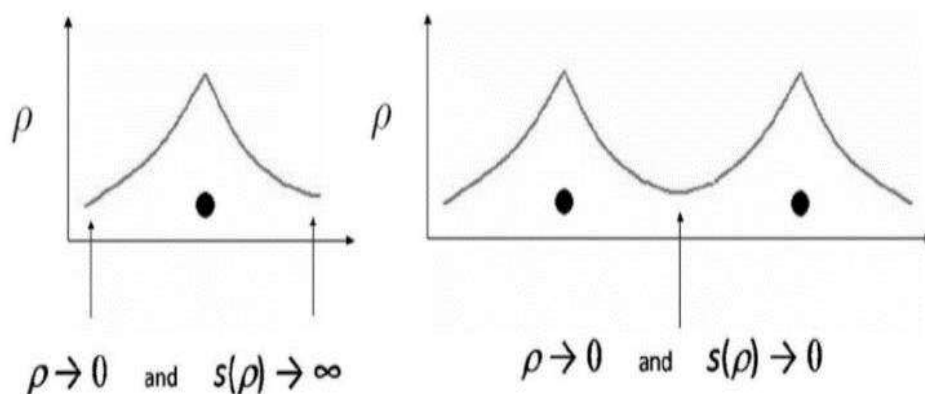


Figure III.4. Illustration de la prédominance du gradient $\nabla\rho$ par rapport à ρ

La visualisation des espaces d'interactions NCI est non seulement liée aux limites du gradient réduit (ρ), mais aussi pour des valeurs intermédiaires, et suivant la valeur du RDG, on peut caractériser tous les contributions possibles dans le système, à savoir les interactions non-covalentes faibles et fortes ainsi que des liaisons.

Selon les valeurs du (ρ) ainsi que le signe de λ_2 , on peut distinguer trois types d'interactions NCI [66] représentés généralement par des isosurfaces de différentes couleurs.

i) Interaction forte stabilisante (type I) :

Cette interaction concerne les régions d'espaces à valeurs élevées de ρ . La force de contribution dans ce type d'interactions est purement liée au gradient $\nabla\rho$. De plus, la nature de ce type de force peut être identifié par le signe négatif de λ_2 ($(\lambda_2) < 0$). Cette interaction à effet attractif est généralement engendrée entre les groupements donneurs et accepteurs à l'intérieur du système, elle est bi-centrique, et hautement localisée. Ce type de contribution est appelée aussi liaison hydrogène.

ii) Interaction forte déstabilisante (type II) :

Appelée aussi interaction de répulsion stérique, son effet purement déstabilisant est complètement opposé à celle de type I. L'identification de cette force est définie par (ρ signe $(\lambda_2) > 0$). Il s'agit d'une contribution répulsive entre les paires d'atomes ainsi que les contraintes externes, autrement dit, la répulsion stérique est due à une somme de contributions d'atomes proches et multicentriques.

iii) Interactions faibles ou de Van Der Waals (type III) :

Une interaction de Van Der Waals est une contribution délocalisée située dans une zone d'espace de faible densité de charge ρ . De même, le gradient réduit RDG pour ce type de force peut avoir toutes les valeurs possibles dans l'espace réel, et ceci suivant la plage de variation de $\nabla\rho$.

Contrairement au principe d'identification d'interactions de type I et II, qui sont purement lié à ρ signe (λ_2) , celles de Van Der Waals ne sont identifiées que par la faible valeur de ρ . De plus, elles sont considérées comme facteur important qui contribue d'une façon significative à l'énergie totale du système.

III.8.3.3. Visualisation NCI

Le moyen de visualisation de l'ensemble d'interactions est effectué par le code critique [70], qui permet l'exploitation des valeurs propres de la matrice Hessienne ainsi que la densité de charge électronique ρ munie de son gradient $\nabla\rho$. Il permet aussi d'attribuer une couleur à chaque type d'interaction (figure III.5) :

- Interactions stabilisantes (type I) en bleu
- Interactions déstabilisantes (type II) en rouge
- Interactions faibles (type III) en vert.

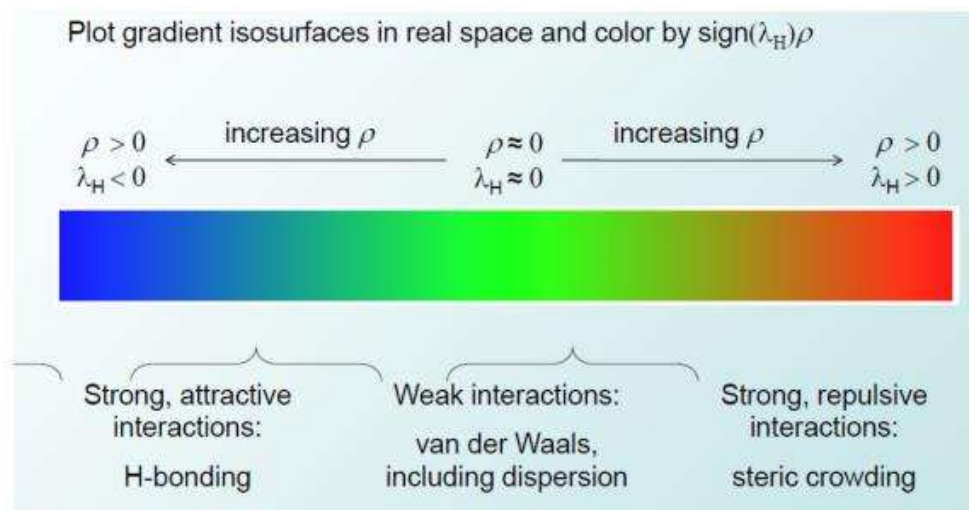


Figure III.5. Echelle de couleur RVB pour la représentation des interactions NCI suivant un ordre croissant de densité de charge [22].

Les iso-surfaces d'une représentation NCI en trois dimensions de l'ensemble des interactions NCI, présentent la signature de l'interaction ou de liaison en jeu dans le système [71]. Cette visualisation permet dans un cadre général d'identifier le type de liaison suivant le signe de λ , sans avoir la valeur du RDG. Pour cela une version plus pratique, qui assure une représentation détaillée de toutes les contributions électrostatiques, elle montre les variations du RDG en fonction de $\rho \text{sig}(\lambda_2)$. Son avantage est d'identifier l'interaction dans chaque point de l'espace à travers son indice de courbure de densité de charge totale λ_2 .

III.8.4. Analyse de décomposition énergétique EDA:

La compréhension et l'interprétation de la liaison chimique en terme d'interactions interatomiques covalentes et électrostatiques est un aspect fondamental de la chimie théorique. De nombreux modèles chimiques comme la méthode VSEPR, la conservation de la symétrie orbitale, la théorie des orbitales frontières, etc... parlent de liaison covalente et de liaison ionique. Dans l'approche valence-bond (VB), la liaison chimique est analysée en termes ioniques et covalents. Une liaison purement ionique est le résultat d'une attraction 100% électrostatique entre atomes chargés alors qu'une liaison purement covalente est formée entre deux atomes identiques et neutres. La liaison chimique entre deux atomes différents A-B est le résultat d'interactions de type covalent et de type ionique. Les analyses en terme de liaisons covalente et électrostatique (ou ionique) sont souvent faites sans l'étude explicite des contributions énergétiques à la liaison (électrostatique, polarisation, transfert de charge, échange). La discussion basée sur les électronégativités des atomes ou sur les charges

partielles atomiques pourrait être enrichie par le calcul des contributions covalentes et électrostatiques à la liaison. Les méthodes de décomposition de l'énergie d'interaction sont des méthodes d'analyse quantitative de la structure électronique des complexes et des propriétés qui en découlent (géométrie, réactivité).

Dans les paragraphes suivants, A indique que la fonction d'onde est anti symétrisée pour respecter le principe de Pauli. Pour plus de simplicité, désormais A^* et B^* fragments gelés (i.e., dans la géométrie du fragment au sein du complexe, cf. Figure III. 6) seront notées A et B. La fonction d'onde Hartree-Fock du fragment isolée A est $\mathcal{A}\psi_A^0$, l'énergie correspondante est E_A . $\mathcal{A}\psi_B^0$ et E_B sont définies de même pour le fragment B. La somme de E_A et E_B est notée E_0 . La molécule AB a pour fonction d'onde $\mathcal{A}\psi_{AB}$ et l'énergie de la molécule est E_{AB} , ainsi:

$$\Delta E_{\text{int}} = E_{AB} - E_0$$

La figure III.6 schématise les mélanges d'orbitales moléculaires en jeu dans les différents termes de l'énergie d'interaction.

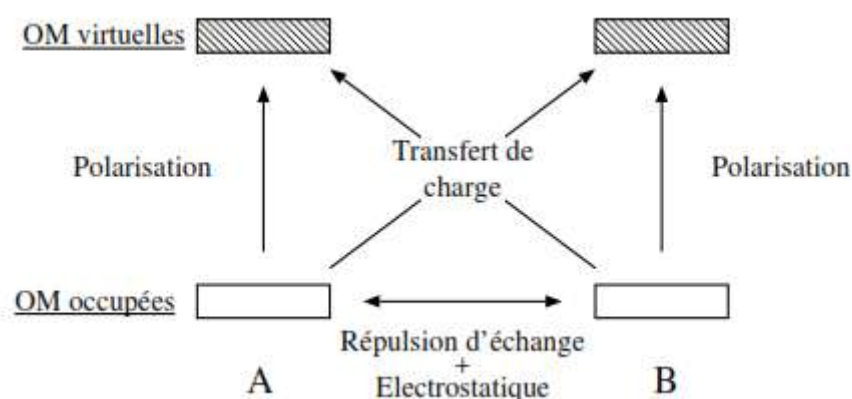


Figure III. 6. Représentation schématique des différentes contributions à l'interaction moléculaire.

III.8.4.1. Energie électrostatique

L'énergie électrostatique d'interaction est l'interaction entre les distributions électroniques non perturbées des deux fragments A et B. Cette contribution inclut les interactions entre toutes les charges permanentes et les multipôles, comme les interactions dipôle-dipôle, dipôle-quadrupôle... Cette interaction peut être attractive ou répulsive. On la détermine en considérant la fonction d'onde ψ_1 , produit de Hartree entre les fonctions d'onde non perturbées des fragments A et B isolés.

$$\psi_1 = \mathcal{A}\psi_A^0 \mathcal{A}\psi_B^0$$

E_1 est l'énergie associée à cette fonction d'onde ψ_1 . Elle est égale à la différence entre E_1 et E_0

$$\Delta E_{elsat} = E_1 - E_0 \quad (18)$$

Remarque: La fonction d'onde viole le principe de Pauli, elle n'est pas antisymétrisée. L'échange entre les fragments n'est pas permis, on supprime ainsi le terme de répulsion de Pauli.

III.8.4. 2. Energie de répulsion:

L'énergie de répulsion de Pauli vient de l'échange d'électrons entre les fragments A et B. C'est une interaction répulsive à courte portée due au recouvrement de la distribution électronique de A avec celle de B. C'est l'interaction entre les orbitales moléculaires occupées qui implique l'échange. On obtient l'énergie de répulsion de Pauli après la définition de la fonction d'onde ψ_3 produit de Hartree antisymétrisé. des fonctions d'onde de A et de B non perturbées. L'échange entre les électrons de A et de B est permis pour satisfaire le principe de Pauli.

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \mathcal{A}\psi_A^0 \mathcal{A}\psi_B^0 \\ \psi_3 &= \mathcal{A}(\mathcal{A}\psi_A^0 \mathcal{A}\psi_B^0) \\ \psi_3 &= \mathcal{A}\psi_1 \end{aligned} \quad (19)$$

E_3 est l'énergie de ψ_3 à la première itération du processus SCF :

$$\begin{aligned} \Delta E_{Pauli} &= E_3 - E_1 \\ \Delta E_{Pauli} &= E_3 - \Delta E_{elsat} - E_0 \end{aligned} \quad (20)$$

III.8.4. 3. Energie de polarisation

L'énergie de polarisation du fragment A par B est l'effet de la distorsion de la distribution électronique de A par B. Ce terme inclut les interactions entre les charges permanentes ou les

multipoles et les multipoles induits, comme dipôle-dipôle induit, quadripôle-dipôle induit...

Le terme ΔE_{pol} est la somme de deux contributions:

ΔE_{pol}^A , polarisation de A par B,

ΔE_{pol}^B polarisation de B par A.

Pour déterminer ΔE_{pol}^A , on considère la fonction d'onde ψ_2^A , produit de Hartree entre la fonction d'onde non perturbée de B et celle de A perturbée par la présence de B.

$$\psi_2^A = \mathcal{A}\psi_{pol}^A \mathcal{A}\psi_0^B \quad (21)$$

L'énergie ΔE_{pol}^A est obtenue en minimisant les orbitales de A en présence du champ électrostatique dû aux orbitales de B ($\mathcal{A}\psi_0^B$). Cette minimisation variationnelle consiste à autoriser le mélange occupées/virtuelles des orbitales moléculaires de A, tandis que les virtuelles de B sont exclues de l'espace vibrationnel. Elle permet d'obtenir

$$\begin{aligned} E_2^A &= \Delta E_{pol}^A + E_0 + \Delta E_{elstat} \\ E_2^A &= \Delta E_{pol}^A + E_1 \\ \Delta E_{pol}^A &= E_2^A - E_1 \end{aligned} \quad (22)$$

De façon identique, on obtient E_2^B donc ΔE_{pol}^B

III.8.4.4. Energie de transfert de charge

L'énergie de transfert de charge de A vers B est due au transfert de charge de orbitales moléculaires occupées de A vers les orbitales moléculaires virtuelles de B. Pour déterminer $\Delta E_{TC(A \rightarrow B)}$, on autorise la délocalisation intermoléculaire en mélangeant les orbitales moléculaires occupées de A avec les orbitales moléculaires virtuelles de B. On obtient alors $\mathcal{A}\psi_{TC}^A$, on construit ψ_4^A

$$\psi_4^A = \mathcal{A}\psi_{TC}^A \mathcal{A}\psi_0^B$$

L'énergie obtenue est $E_4^A = \Delta E_{TC(A \rightarrow B)} + E_0 + \Delta E_{elstat} = \Delta E_{TC(A \rightarrow B)} + E_1$ d'où :

$$\Delta E_{TC(A \rightarrow B)} = E_4^A - E_1 \quad (23)$$

Remarque. Un terme correctif est ajoutée à $\Delta E_{TC(A \rightarrow B)}$ pour palier un problème de non orthogonalisation d'OM.

Le transfert de charge inverse, notée $\Delta E_{TC(A \rightarrow B)}$, est celui provenant des orbitales occupées de B vers les orbitales virtuelles de A. Il est déterminé de façon similaire.

III.8.4.5. Energie d'interaction – E_{mix}

L'énergie d'interaction, ΔE_{int} , est donnée par :

$$\Delta E_{int} = \Delta E_{elstat} + \Delta E_{Pauli} + \Delta E_{pol}^A + \Delta E_{pol}^B + \Delta E_{TC(A \rightarrow B)} + \Delta E_{TC(B \rightarrow A)} + E_{mix} \quad (24)$$

Lorsque l'on ajoute les contributions précédentes, on n'obtient pas exactement l'énergie d'interaction de la molécule AB. On définit le terme E_{mix} par soustraction des contributions précédentes à l'énergie d'interaction. Si E_{mix} domine ΔE_{int} alors la décomposition de l'énergie est peu fiable. Cela est possible pour des interactions très fortes et est amplifiée par le fait que toutes les fonctions d'onde exceptée ψ_3 violent le principe de Pauli. En outre, lorsque l'on ignore la répulsion de Pauli dans le calcul des énergies de

polarisation et de transfert de charge, la procédure de minimisation de l'énergie peut aboutir à l'occupation des orbitales de cœur des sous-systèmes A et B par plus de deux électrons. Par ce biais, EDA est sensible au type et à la taille de la base utilisée. D'autres méthodes qu'EDA se sont affranchies de ce problème, et les notions de polarisation et de transfert de charge n'ont pas une unique définition.

Références Bibliographiques

- [1] Hohenberg, Pierre et Kohn, Walter. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 1964, vol. 136, no 3B, p. B864.
- [2] Cardey, Bruno. Etude théorique des mécanismes d'oxydation de thiols en milieu d'intérêt biologique. 2007. Thèse de doctorat. Université de Franche-Comté.
- [3] Hohenberg, P.C., W. Kohn, and L.J. Sham. 1990. The beginnings and some thoughts on the future. *Advances in Quantum Chemistry* 21: 7–26..
- [4] Essafi, Stephanie Labouille. Etudes Théoriques de Nouvelles Réactions Organométalliques: de la Catalyse à l'Or à la Chimie des Lanthanides Divalents. 2012. Thèse de doctorat. Ecole Polytechnique.
- [5] Kherrouba A. Etude par DFT et TD-DFT de la structure et des propriétés optiques de quelques complexes de métaux de transition. 2012. Magister. Constantine (Algérie).
- [6] Roynov, E. I., Vela, A., et Salahub, D. R. Nonlocal correlation functional involving the Laplacian of the density. *Chemical physics letters*, 1994, vol. 230, no 4-5, p. 419-428.
- [7] Becke, Axel D. Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing. *The Journal of chemical physics*, 1996, vol. 104, no 3, p. 1040-1046..
- [8] Chai, Jeng-Da et Head-Gordon, Martin. Systematic optimization of longrange corrected hybrid density functionals. *The Journal of chemical physics*, 2008, vol. 128, no 8, p. 084106.
- [9] Grimme, Stefan. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *Journal of computational chemistry*, 2004, vol. 25, no 12, p. 1463-1473.
- [10] Grimme, Stefan. Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation. *The Journal of chemical physics*, 2006, vol. 124, no 3, p. 034108.
- [11] Becke, Axel D. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *The Journal of chemical physics*, 1993, vol. 98, no 2, p. 1372-1377.
- [12] Becke, Axel: “Density-functional thermochemistry. III. The role of exact 55 exchange”. *J. Chem. Phys.*, 1993, Vol. 98, pages 5648–5652.
- [13] Becke, Axel: “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior”. *Phys. Rev. A*, 1988 .Vol. 38, pages 3098–3100,.
- [14] Burke, Kieron, Perdew, John P., et Wang, Yue. Derivation of a generalized gradient approximation: The PW91 density functional. In : *Electronic Density Functional Theory*. Springer US, 1998. p. 81-111.

- [15] Peverati, Roberto et Truhlar, Donald G. Exchange–correlation functional with good accuracy for both structural and energetic properties while depending only on the density and its gradient. *Journal of chemical theory and computation*, 2012, vol. 8, no 7, p. 2310-2319.
- [16] Lee, Chengteh, Yang, Weitao, et Parr, Robert G. Development of the ColleSalvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 1988, vol. 37, no 2, p. 785.
- [17] Wiitala, Keith W., Hoyer, Thomas R., et Cramer, Christopher J. Hybrid density functional methods empirically optimized for the computation of ^{13}C and ^1H chemical shifts in chloroform solution. *Journal of chemical theory and computation*, 2006, vol. 2, no 4, p. 1085-1092.
- [18] Boussouf Karim. Etude systématique des complexes $\text{Zn}^{+q}\text{Im}_n$ (où $q = 0, 1, 2$; $n = 1 - 4$). Thèse de doctorat en chimie analytique Université Paris-Est, 2016.
- [19] 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 Phys. Chem.* 1er Novembre 1994, vol 98, issue 45, p.11623-11627.
- [20] Zhao, Yan, Schultz, Nathan E., et Truhlar, D. G. Exchange-correlation functional, <http://dx.doi.org/10.1063/1.2126975>
- [21] Zhao, Yan et Truhlar, Donald G. A new local density functional for main group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. *The Journal of chemical physics*, 2006, vol. 125, no 19, p. 194101.
- [22] Zhao, Yan et Truhlar, Donald G. Exploring the limit of accuracy of the global hybrid meta density functional for main-group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2008, vol. 4, no 11, p. 1849-1868.
- [23] Zhao, Yan et Truhlar, Donald G. Applications and validations of the Minnesota density functionals. *Chemical Physics Letters*, 2011, vol. 502, no 1, p. 1- 13.
- [24] Zhao, Yan et Truhlar, Donald G. Density functionals with broad applicability in chemistry. *Accounts of chemical research*, 2008, vol. 41, no 2, p. 157- 167.
- [25] Silva, Pedro J. et Ramos, Maria Joao. Successes and failures of DFT functionals in acid/base and redox reactions of organic and biochemical interest. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2011, vol. 966, no 1, p. 120- 126.
- [26] Zhao, Yan et Truhlar, Donald G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals

and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (TheoreticaChimicaActa)*, 2008, vol. 120, no 1, p.215-241.

[27] Zhao, Yan etTruhlar,Donald G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (TheoreticaChimicaActa)*, 2008, vol. 120, no 1, p.215-241.

[28] Zhao, Yan etTruhlar, Donald G. Density functional for spectroscopy: no long-range self-interaction error, good performance for Rydberg and charge-transfer states, and better performance on average than B3LYP for ground states. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2006, vol. 110, no 49, p. 13126- 13130.

[29] Zhao,Y.; Truhlar, D.G. *Theor. Chem. Account* 2008, 120, 215. DOI 10.1007/s00214-007-0310-x

[30] MontgomeryJr, John A., Frisch, Michael J., Ochterski, Joseph W., et al. A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies. *The Journal of chemical physics*, 1999, vol. 110, no 6, p. 2822-2827.

[31] Koch, W. ;Holthausen, M.C. in *A Chemist's guide to Density Functional Theory*, Oxford University Press, New-York, 1989.

[32] (a) Parr, R. G. ; Yang, W. in *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New-York, 1989. (b)Labanowski, J. K; Andzelm, J. W. in *Density Functional Methods in Chemistry*, Springer-Verlag, New-York, 1991. (c) Bartolotti, L. J. ; Flurchick, K. in *Reviews in Computational Chemistry*, Ed. Lipkowitz, K. B. ; Boyd, D. B. , VCH Publishers, New-York, VII, 1996, 187. (d) St Amant, A. in *Reviews in Computational Chemistry*, Ed. Lipkowitz, K. B. ; Boyd, D. B. , VCH Publishers, New-York, VII, 1996, 217.

[33] (a) Gunnarsson, O. ; Lundqvist B.I. *Phys. Rev. B* 1976, 13, 4274. (b) Gunnarsson, O. ;Lundqvist, B.I. *Phys. Rev. B* 1976, 15, 6006 (erratum).

[34] Tozer, D.J. ; Amos R.D. ; Handy, N.C. ; Roos, B.O. ; Serrano-Andres, L. *Mol. Phys.* 1999, 97, 859.

[35] Gross, E.K.U. ; Dobson, J.F. ; Petersilka, M. in *Density Functional Theory*, Ed. Nalewajski, R.F., Springer : Heidelberg, 1996.

[36] Casida, M. E. ; Jamorski, C. ; Casida, K. C. ; Salahub, D.R. *J. Chem. Phys.* 1998, 108, 4439.

[37] Dreuw, A. ; Weisman, J. L. ; Head-Gordon, M. *J. Chem. Phys.* 2003, 119, 2943.

- [38] Feig, Michael et Brooks, Charles L. Recent advances in the development and application of implicit solvent models in biomolecule simulations. *Current opinion in structural biology*, 2004, vol. 14, no 2, p. 217-224.
- [39] Kirkwood, John G. Theory of solutions of molecules containing widely separated charges with special application to zwitterions. *The Journal of Chemical Physics*, 1934, vol. 2, no 7, p. 351-361.
- [40] Baldrige, Kim et Klamt, Andreas. First principles implementation of solvent effects without outlying charge error. *The Journal of chemical physics*, 1997, vol. 106, no 16, p. 6622-6633.
- [41] Cossi, Maurizio, Mennucci, Benedetta, Pitarch, Jesus, et al. Correction of cavity-induced errors in polarization charges of continuum solvation models. *Journal of Computational Chemistry*, 1998, vol. 19, no 8, p. 833-846.
- [42] Roux, Benoit et Simonson, Thomas. Implicit solvent models. *Biophysical chemistry*, 1999, vol. 78, no 1, p. 1-20
- [43] Basdevant, Nathalie. Un modèle de solvation semi-Implicite pour la simulation des macromolécules biologiques. 2003. Thèse de doctorat. Université d'Evry-Val d'Essonne.
- [44] Colonna-Cesari, François et Sander, Chris. Excluded volume approximation to protein-solvent interaction. *The solvent contact model*. *Biophysical journal*, 1990, vol. 57, n° 5, p. 1103-1107.
- [45] Kestner, N. R., *J. Chem. Phys.* 48, 252 (1968).
- [46] Jansen, H. B; Ros, P, *Chem. Phys. Lett.* 3, 140 (1969).
- [47] Liu, B; Malean, A. D, *J. Chem. Phys.* 59, 4557 (1973).
- [48] Jensen, F, *Chem. Phys. Lett.* 261, 633 (1996).
- [49] Senent, M. L ; Wilson, S. *Int. J. Quant. Chem.* 82, 282 (2001).
- [50] S. F. Boys, *Proc. R. Soc. A* 200, 542 (1950).
- [51]. K. Fukui. : *A Molecular Orbital Theory of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons*. *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 722-725.
- [52]. Abdelmalek Omar.: *Etude structurale et électronique par modélisation moléculaire de nouveaux matériaux organiques à base de TTF (TetraThiafulValene)*. Univ. *Batna*. 2007.
- [53]. Cheron, N. *Thèse de doctorat: Approche théorique de la réactivité des iso-nitriles en chimie organique*, Ecole Doctorale de Chimie de Lyon - ED206, 2011.
- [54]. Bader, R. F. W., Essen, H. W., *J. Chem. Phys.*, 1984, 80, 1943.
- [55]. Bader, R.F.W., Gillespie, R. J., Mac Dougall, J. P. , *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 7329.

- [56]. Bader R. F. W., 1990 Oxford.
- [57]. Bader R. F.W., *Acc. Chem. Res*, 1985, 18, 9.
- [58]. Kumar, P. S. V., Vendra, V. R. Subramanian, V., *J. Chem. Sci*, 2016. 128, 1527.
- [59]. Ziolkowski M, Grabowski, S. J., Leszczynski, J., *J Phys. Chem.* 2006, 110, 6514.
- [60]. Rozas, I., Alkorta, I., Elguero, J., *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 11154.
- [61]. Bader,R.F.W ; *J. Phys. Chem.* 2009,113, 10391.
- [62]. Lewis, G.N., *J. Am. Chem. Soc.*, 1916, 38, 762.
- [63]. Foster J.P., Weinhold F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 7211.
- [64] Granger, P. *Panorama des liaisons chimiques*, Paris, Elsevier-Masson, 1997.
- [65] Johnson, E. R.; Keinan, S.; Mori-Sánchez, P.; Contreras-García, J.; Cohen, A. J.; Yan.
- [66] Contreras-García, J.; Yang, W. *J. Phys. Chem. A* 2011, 115, 12983-12990.
- [67] Contreras-García, J.; Johnson, E. R.; Keinan, S.; Chaudret, R.; Piquemal, J. P.; Beratan, D. N.; Yang, W. *J. Chem. Theory Comput.* 2011, 7, 625-632.
- [68,69] Vanessa Riffet. *Interactions non-covalentes et propriétés physico-chimiques de petits systèmes biologiques : approches théoriques*. Chimie. Ecole polytechnique, 2014. Fr.
- [70] G. J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, and R. A. Fonnar, *Journal Applied Physics*.46, (1975) 2774.
- [71] Guedda Hayat. *Étude ab-initio de l'effet de la pression hydrostatique et non hydrostatique*

CHAPITRE

IV

RESULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre est consacré aux résultats et discussion du travail entamé. L'interaction entre deux molécules p-phénylènediamine (PPD) et l'acide 3,5-dinitrosalicylique (DNS) pour former le complexe de transfert de charge (PPD/DNS) a été étudiée à 298 K par modélisation moléculaire moyennant deux fonctionnelles d'échange ω B97X-D /6-311++G(d, p) et M06-2X/6-311++G(d, p) sous la même base 6-311++g(d,p). Les calculs ont été menés dans trois milieux: vide, eau et méthanol en utilisant le modèle de solvation explicite (CPCM).

Les structures initiales des deux molécules DNS et PPD ont été construites avec l'interface graphique GaussView 5.0 [1] et optimisées successivement sans aucune restriction avec les méthodes M06-2X/6-311G et ω B97X-D/6-311+G(d,p) en utilisant Gaussian 09 [2] .

Le niveau théorique ω B97X-D est composée de 22% de la fonctionnelle d'échange de Hartree Fock et comporte la correction de la dispersion utilisant l'amortissement zéro. Elle améliore la description des liaisons hydrogène et de van der Waals mieux que les fonctionnelles conventionnelles de DFT [3]. Par contre, la fonctionnelle globale M06-2X est hybride à 54% HF est la plus performante de la famille Minnesota 6. Elle est recommandée pour la description des interactions non covalentes [4].

En premier temps, un processus de complexation a été réalisé en contrôlant énergétiquement le transfert du proton de la DNS vers la PPD en fonction de la distance qui les sépare par l'analyse EDA. Une fois le complexe est formé par la fixation du proton sur l'azote du PPD, le complexe obtenu est soumis à des éventuelles optimisations par les mêmes méthodes utilisées dans l'optimisation des molécules DNS et PPD. Toutes ces optimisations sont obtenues dans le vide, l'effet du solvant a été considéré par l'optimisation du complexe obtenu dans l'eau ($\epsilon=78,5$) et le méthanol ($\epsilon=32,7$) en utilisant le modèle de solvation CPCM.

Après l'obtention des différentes structures les plus stables dans le vide, dans l'eau et dans le méthanol, différentes propriétés structurales, électroniques et interactions intermoléculaires ont été calculées et analysées.

IV.I. Modélisation par la fonctionnelle I:

Les structures initiales des deux molécules p-phénylènediamine (PPD) et l'acide 3,5-dinitrosalicylique (DNS) sont optimisées sans aucune restriction avec les méthodes M06-2X/6-31G, M06-2X/6-311G, M06-2X/6-311G(d,p), M06-2X/6-311+G(d,p), ω B97X-D/6-31G, ω B97X-D/6-311G, ω B97X-D /6-311G(d,p), ω B97X-D/6-311+G(d,p).

IV.I. 1. Méthodologie de calcul

Dans cette partie, nous considérons que le calcul de la méthode M06-2X/6-311+G(d,p) puisqu'il donne des résultats comparables à l'expérience. L'effet du solvant a été considéré dans l'eau ($\epsilon=78,5$) et le méthanol ($\epsilon=32,7$) en utilisant le modèle de solvation CPCM.

Les transitions électroniques sont analysées par la méthode TD-DFT à partir de l'état fondamental de la structure optimisée par la méthode M06-2X/6-311+G(d, p).

Les interactions intermoléculaires sont analysées par les techniques NBO, AIM et NCI dans le vide, dans l'eau et dans le méthanol par le biais des logiciels de modélisation moléculaires suivants: Gaussian 09 package [5]. , ADF package [6]. , Multi wfn program [7]. et VMD program [8].

IV.I.2. Processus de formation du complexe PPD/DNS

Le complexe de transfert de charge formé entre la PPD et la DNS a été étudié théoriquement par différentes méthodes de modélisation moléculaire. Après l'optimisation des deux molécules libres avant complexation, la PPD et la DNS sont placées l'une face à l'autre avec une distance d'environ 3Å mesurée entre l'hydrogène du groupement carboxylique de la DNS et l'azote du groupement NH₂ du PPD.

Il est important de noter que la formation du complexe étudié est due essentiellement à la migration du proton du groupement carboxylique de la DNS vers l'azote du groupement NH₂ du PPD. Ce processus est suivi énergétiquement par l'analyse EDA (energy decomposition analysis) [9], dans cette analyse l'énergie de formation entre deux fragments est divisée en quatre termes : énergie électrostatique, énergie cinétique, énergie coulombienne et énergie de dispersion.

Le processus de migration du proton est illustré sur la figure **IV.1**, il est bien clair que l'énergie de formation et ses composantes varient lors de l'approche du proton de DNS vers la PPD. Initialement, la diminution de l'énergie de formation est accompagnée par une diminution de l'énergie cinétique, l'énergie électrostatique et l'énergie de dispersion restent constantes durant le transfert du proton alors que l'énergie coulombienne augmente.

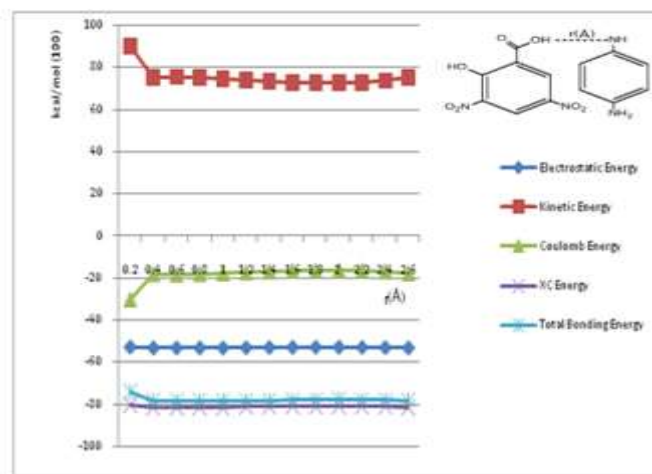


Figure IV.1. Profil énergétique de la migration du proton du DNS vers la PPD

Il est clairement observable qu'après le départ du proton toutes les énergies varient légèrement jusqu'à l'attachement de ce proton à l'azote du PPD.

La structure obtenue après ce processus est utilisée pour tous les calculs qui suivent.

La structure finale du complexe de transfert de charge obtenue par ce processus de migration du protons par la méthode M06-2X/6-311+G(d,p).est soumise à une série d'optimisation dans le vide, dans l'eau et dans le méthanol.

L'analyse EDA sur cette structure finale obtenue par la méthode M06-2X/6-311+G(d,p) est illustrée sur l'histogramme dans la figure IV.2.

Il est clair que dans les trois cas, vide, eau et méthanol, les énergies de dispersion et électrostatiques contribuent fortement à la formation de ce complexe.

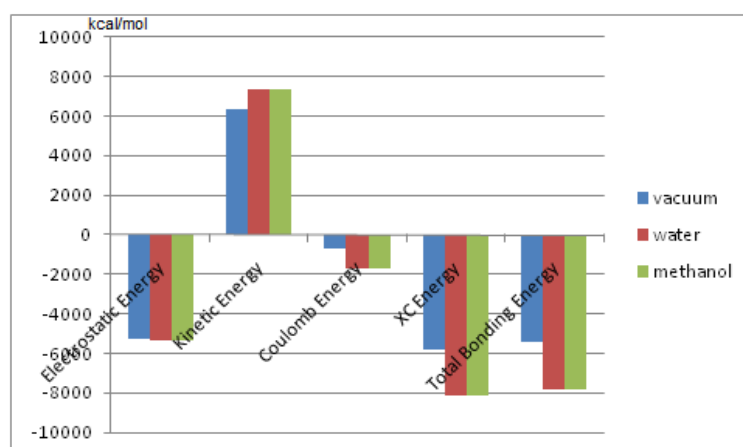


Figure IV.2. Contribution de l'énergie à partir de l'analyse EDA

IV.I.3. Optimisation des geometries

La structure du complexe DNS/PPD est optimisée par la méthode M06-2X/6-311+G(d,p) dans le vide, dans l'eau et dans le méthanol en utilisant la correction BSSE (basic superposition error); cette technique permet de calculer l'énergie de complexation en estimant les interactions intermoléculaires.

D'après les résultats de l'optimisation récapitulés dans le tableau.IV.1, les énergies de complexation sont négatives avec et sans correction BSSE ce qui montre que les complexes obtenus sont stables dans le vide, l'eau et dans le méthanol.

Un ordre de stabilité peut être établi selon les données du tableau IV.1:

$$CT(\text{eau}) < CT(\text{vide}) < CT(\text{méthanol}) \text{ (avec ou sans correction BSSE)}$$

Comparant les énergies de complexation obtenues en remarque que l'ordre de stabilité est conservée avec et sans correction BSSE donnant faveur au complexe optimisée dans l'eau avec une énergie de complexation de -160.93 kcal/mol et -164.94 kcal/mol avec et sans correction BSSE respectivement.

Un facteur influençant la stabilité des configurations étudiées est le moment dipolaire qui est une mesure directe de la polarité d'une molécule. Les résultats montrent que le complexe DNS/PPD dans l'eau est relativement plus polaire que dans les deux autres milieux.

$$\mu_{CT}(\text{eau}) < \mu_{CT}(\text{méthanol}) < \mu_{CT}(\text{vide})$$

Tableau IV.1. Energie de complexation, avec la correction BSSE et le moment dipolaire calculés par la méthode M06-2X/6-311+G(d,p).

		Vide	Eau	Methanol
Energies de complexation	Avec BSSE, (kcal/mol.)	-116.88	-164.94	-112.72
	Sans BSSE, (kcal/mol.)	-112.90	-160.93	-109.19
Moment dipolaire, (Debye)		11.10	12.28	11.94

IV.I.4. Structures des complexes de transfert de charges

D'après les structures optimisées des complexes de transfert de charge DNS/PPD obtenues dans la figure IV.3, le groupement NH_3^+ et carboxylate COO^- des deux molécules PPD et DNS respectivement sont proches l'une de l'autre et le groupement NO_2 du DNS est aussi proche du groupement amine NH_2 de PPD, alors que les deux cycles aromatiques sont parallèles. Cet

arrangement permet d'établir un grand nombre d'interactions entre les deux partenaires DNS et PPD.

Les trois structures optimisées dans le vide, dans l'eau et dans le méthanol présentent des liaisons hydrogène; dans la structure du vide, trois liaisons hydrogènes sont établies entre les oxygènes du groupement carboxylates O12 et O13 et l'oxygène O15 du groupement NO2 comme donneurs et les hydrogènes H1 et H35 comme accepteurs de protons. (O12...H1 à une distance de 2.49 Å, O13...H1 à 2.29 Å et O15...H35 à 2.37 Å). En plus des liaisons hydrogène intermoléculaires, une liaison hydrogène intramoléculaire a été observée entre O13 et H20 (1.72 Å).

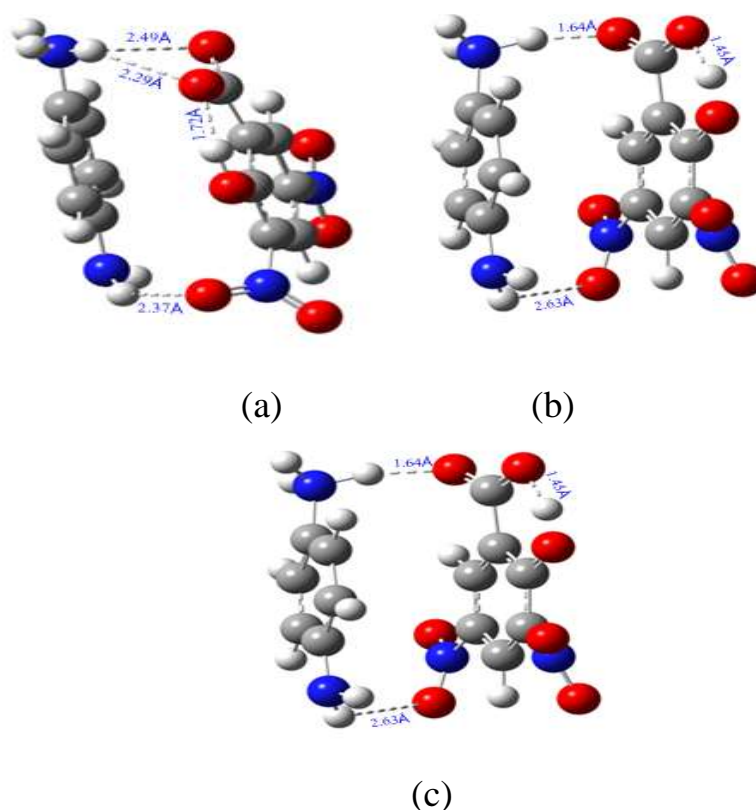


Figure. IV. 3. Structures optimisées du complexes de transfert de charge PPD/DNS; (a) Vide, (b) eau et (c) methanol

Il est remarquable qu'il y ait une grande ressemblance entre les deux structures optimisées dans l'eau et dans le méthanol. Dans ce cas deux liaisons hydrogène sont observées: la première est formée entre O12 et H1 à 1.64 Å alors que la deuxième est observée entre O16 et H35 à 2.63 Å.

Comparant les distances O...H avec la somme des rayons de van der Waals de l'oxygène et de l'hydrogène (2.72 Å), on observe que cette dernière est inférieure à la distance O...H intermoléculaire ce qui nous permet de conclure que la liaison hydrogène et les interactions

coulombiennes sont des forces stabilisantes dans le complexe de transfert de charge DNS/PPD [10].

IV.I.5. Paramètres géométriques du complexe de transfert de charge

Pour déterminer les sites affectés au cours de la formation du complexe de transfert de charge entre la molécule DNS et la molécule PPD, on a identifié dans les trois milieux (vide, eau et méthanol), les déviations des paramètres géométriques (longueurs de liaison) dans le complexe et dans les molécules libres des réactifs.

Les distances relativement courtes entre des atomes donneurs (oxygène) et des atomes accepteurs (hydrogène) laissent penser à priori que les complexes étudiés sont stabilisés par liaisons hydrogène. Ainsi, les oxygènes du groupement carboxylates O12 et O13 et l'oxygène O15 du groupement NO₂ comme donneurs et les hydrogènes H1 et H35 comme accepteurs de protons (O12...H1 à une distance de 2.49 Å, O13...H1 à 2.29 Å et O15...H35 à 2.37 Å). En plus des liaisons hydrogène intermoléculaires, une liaison hydrogène intramoléculaire a été observée entre O13 et H₂O (1.72 Å) dans la DNS.

Il est remarquable qu'il y a une grande ressemblance entre les deux structures optimisées dans l'eau et dans le méthanol. Dans ce cas deux liaisons hydrogène sont observées: la première est formée entre O12 et H1 à 1.64 Å alors que la deuxième est observée entre O16 et H35 à 2.63 Å.

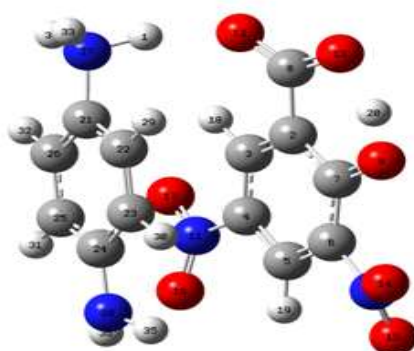


Figure. IV. 4. Numérotation des atomes dans le complexe

Comparant les distances O...H avec la somme des rayons de van der Waals de l'oxygène et de l'hydrogène (2.72Å) on observe que cette dernière est inférieure à la distance O...H

intermoléculaire ce qui nous permet de conclure que la liaison hydrogène et les interactions coulombiennes sont des forces stabilisantes dans le complexe de transfert de charge DNS/PPD.

Tableau IV.2. Paramètres géométriques des molécules DNS et PPD avant et après complexation obtenus par la méthode M06-2X/ 6-311+/G(d, p)

	PPD	DNS	CT, vide	CT, eau	CT, méthanol
O12-H1		0.967			
C8-O12		1.330	1.323	1.247	1.248
C8-O13		1.213	1.217	1.261	1.260
C8-C2		1.477	1.480	1.514	1.514
C7-O9		1.316	1.317	1.308	1.308
O9-H20		0.979	0.984	1.041	1.040
N11-O17		1.206	1.211	1.214	1.213
N11-O16		1.212	1.212	1.218	1.218
C5-H19		1.082	1.082	1.081	1.081
C6-N10		1.472	1.469	1.462	1.462
C4-N11		1.474	1.469	1.456	1.457
N10-O14		1.210	1.212	1.211	1.211
N10-O15		1.210	1.209	1.216	1.216
C3-H18		1.082	1.081	1.082	1.082
N27-H34	1.010		1.013	1.021	1.021
N27-H33	1.010		1.013	1.022	1.022
N27-H1			1.014	1.058	1.061
C21-N27	1.406		1.427	1.468	1.467
C24-N28	1.406		1.392	1.382	1.382
N28-H36	1.010		1.009	1.011	1.011
N28-H35	1.010		1.010	1.010	1.010
C25-H31	1.085		1.085	1.084	1.084
C26-H32	1.085		1.085	1.084	1.084
C23-H30	1.085		1.084	1.084	1.084
C22-H29	1.085		1.085	1.085	1.085

Pour contrôler les sites affectés au cours de la formation du complexe de transfert de charge entre la molécule DNS et la molécule PPD, on a effectué un recensement des longueurs de liaisons avant et après complexation par la méthode DFT aux niveaux théoriques M06-2X avec la base 6-311+/G(d, p) dans le vide, dans l'eau et dans le méthanol.

La modification des paramètres géométriques après complexation est une mesure directe de l'interaction entre les molécules. Le tableau ci-dessus illustre les longueurs de liaisons avant et après complexation des deux molécules DNS et PPD, il est clair que les deux molécules n'ont pas changé leurs arrangements spatiaux car la modification des paramètres géométriques est observée sur les longueurs de liaisons seulement.

D'après le tableau ci-dessus on peut dégager les constatations suivantes :

- Toutes les longueurs de liaisons ont subi une modification après formation du complexe.
- La modification est importante sur les liaisons comportant des hétéro-atomes et légère sur les liaisons C-H des cycles aromatiques.)
- La variation des longueurs de liaison dans l'eau et dans le méthanol est supérieure à celle dans le vide (influence de la constante diélectrique du solvant)
- La liaison C8-O12 a subi une compression importante après complexation qui est due à la formation d'une liaison hydrogène avec le groupement ammonium du PPD.
- La détente de la liaison C8-O13 est remarquable dans l'eau et dans le méthanol ce qui traduit la force de la liaison hydrogène établie entre l'oxygène O13 et l'hydrogène du groupement ammonium.

IV.I.6. Transitions électroniques par UV/Visible

La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps TD-DFT est une méthode très utilisée pour déterminer les longueurs d'onde d'absorption correspondantes aux transitions électroniques verticales dans un temps relativement court à partir de la structure optimisée à l'état fondamental [11, 12].

Pour déterminer la nature des transitions électroniques dans le complexe de transfert de charge DNS/PPD, le spectre d'absorption a été prédit en utilisant la technique TD-DFT sur la structure optimisée à l'état fondamental par la méthode B3LYP/6-311+G(d,p) dans le méthanol par le modèle de solvation CPCM. Le spectre d'absorption dépend de la nature d'interaction entre la PPD et la DNS.

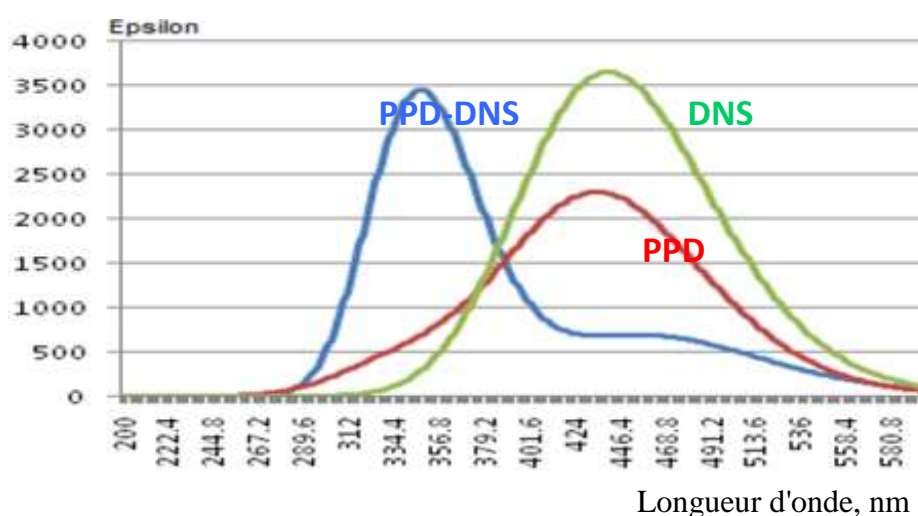


Figure. IV.5. Spectre d'absorption calculé par la méthode TD-DFT des deux molécules DNS et PPD et leur complexe PPD/DNS

La figure IV.5 représente le spectre UV-visible calculé pour les deux molécules PPD et DNS libres et leur complexe de transfert de charge DNS/PPD. Le spectre du complexe révèle trois bandes d'absorptions à 466.55, 442.14 et 348.43 nm qui sont différentes des absorptions des PPD et DNS libres à 304 et 321 nm respectivement.

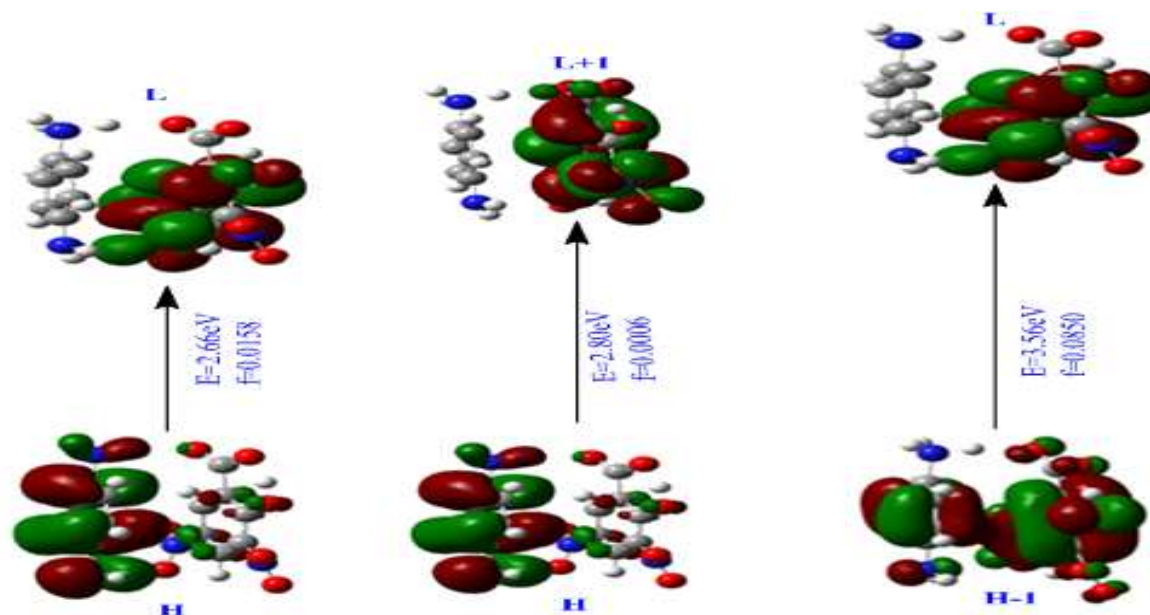


Figure. IV.6. Tracé des orbitales moléculaires, des énergies d'excitation verticales (E, eV) et les forces d'oscillateur (f) pour le complexe DNS/PPD

Ces bandes d'absorption correspondent aux transitions électroniques entre l'orbitale HOMO et les orbitales vacantes LUMO à différents niveaux énergétiques tels présentés dans la figure IV.6.

Les trois bandes d'absorption observées dans le complexe DNS/PPD correspondent aux transitions électroniques suivantes: entre $H \rightarrow L$, $H \rightarrow L + 1$ et $H-1 \rightarrow L$ avec des énergies d'excitation de 2.66, 2.80 et 3.56 eV auxquelles correspondent les longueurs d'onde maximales suivantes : 466.55, 442.14 et 348.43 nm respectivement.

Les différentes orbitales correspondantes aux transitions observées sont l'orbitale HOMO qui est représentée par les orbitales π délocalisées de la molécule PPD. Alors que les orbitales L et L+1 sont localisées sur les orbitales vacantes π^* du DNS. Ces excitations correspondent aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ intermoléculaires, ce qui traduit le transfert de charge entre PPD et DNS.

IV.I.7. Analyse par les orbitales NBO

L'interaction non covalente est un sujet de recherche intéressant et stimulant, pour y accéder on fait généralement recours à l'analyse par NBO qui est un outil très puissant pour étudier les interactions de type liaisons hydrogènes mutuelles entre les différents partenaires moléculaires

et fournit également une base pratique pour étudier le transfert de charge ou les interactions conjuguées dans ce type de système [13]. L'analyse des populations NBO réalisées dans cette étude devrait confirmer la contribution dans la stabilité du complexe.

Les énergies de stabilisation résultant de la théorie de micro-perturbations du second ordre sont rapportées selon l'équation [14].

$$E^{(2)} = q_i \frac{F(i, j)}{\epsilon_j - \epsilon_i}$$

Où: q_i est l'occupation de l'orbitale donneur, $F(i, j)$ est l'opérateur de Fock et ϵ_i, ϵ_j sont les énergies des orbitales NBO.

Plus la valeur $E^{(2)}$ est grande, plus l'interaction entre le donneur d'électrons et l'accepteur d'électrons est intense. La délocalisation de la densité électronique entre les orbitales occupées NBO de type Lewis (liaison ou doublet libre) et les orbitales non-Lewis inoccupées NBO de type non-Lewis (non-liant ou Rydberg) correspond à une interaction stabilisante donneur-accepteur.

Tableau IV.3. Les énergies de stabilisation entre les orbitales donneuses et les orbitales acceptrices dans le complexe étudié.

Donneur	Accepteur	$E^{(2)}$, kcal/mol
Vide		
LP (2)O12	BD*(1)N27-H1	1.04
LP (3)O12	BD*(1)N27-H1	2.00
LP (2)O13	BD*(1) N27-H34	0.18
LP (1)O12	BD*(1)N27-H1	0.36
LP (2)O15	BD*(1)N28-H35	0.11
BD (2)C2-C3	BD*(2)C24-C25	0.07
BD*(2)C24-C25	BD*(2)C2-C3	1.20
BD*(2)C21-C22	BD*(1)C8-O13	0.04
BD (1)N28-H35	BD*(2) N10-O15	0.03
BD (1)N27-H33	BD*(1)C8-O12	0.05
BD (2)C24-C25	BD*(2)C4-C5	0.03
BD (2)C24-C25	BD*(2)C2-C3	0.03
BD (2)C21-C22	BD*(1)C 8-O12	0.07
BD (2)C21-C22	BD*(2)C2-C3	0.13
BD*(2)N10-O15	BD*(1)N28-H35	0.12
BD*(2) C4-C5	BD*(2)C24-C25	0.55
BD (2)N9-O15	BD*(1)N28-H35	0.29
Eau		
LP (1)O12	BD*(1) N27-H 1	19.02
LP (3)O12	BD*(1) N27- H1	37.40
BD (2)C2 - C 3	BD*(2)C21-C26	0.06
BD (2)C2-C3	BD*(2) C22-C23	0.22

Méthanol		
LP (1)O12	BD*(1)N 27- H1	19.94
LP (2)O12	BD*(1)N27- H1	11.75
LP (3)O12	BD*(1)N27- H1	40.10
BD(2)C2- C3	BD*(2)C21- C26	0.05
BD(2)C2- C3	BD*(2)C22- C23	0.21
BD(2)C4 - C5	BD*(2)C22- C23	0.05
BD(2)C4- C5	BD*(2)C24- C25	0.64
BD(2)C6- C7	BD*(2)C22- C23	0.24
BD (2)N11- O17	BD*(2)C21- C26	0.08
BD (2) N11- O17	BD*(2)C24- C25	0.26
BD(2)C21- C26	BD*(2) C2- C3	0.78
BD(1)C21- N27	BD*(1)C8- O12	0.05
BD(2)C22- C23	BD*(2)C2 - C3	0.08
BD(2)C24- C25	BD*(2)C4- C 5	0.53
BD(2)C24- C25	BD*(1)C 4- N11	0.14
BD(2)C24- C25	BD*(2)N11- O17	0.73
BD(1)N27- H33	BD*(1)C8- O12	0.06
BD(1)N27- H34	BD*(1)C8- O12	0.05
BD(2)C4 - C5	BD*(2)C22- C23	0.06
BD(2)C4- C5	BD*(2)C24- C25	0.64
BD(2)C6- C7	BD*(2)C22-C23	0.24
BD(2)N11- O17	BD*(2)C21- C 26	0.08
BD (2)N11- O17	BD*(2)C24 - C25	0.26
LP (2)O12	BD*(2)C21- C26	0.10
LP (2)O12	BD*(1)N27- H33	0.10
LP (3)O12	BD*(2) C21- C26	0.09
LP (3)O12	BD*(1)C21- N 27	0.05
LP (3)O12	BD*(1)N27- H34	0.10
LP (1)O16	BD*(1)N28- H36	0.08
LP (2)O16	BD*(1)N28- H36	0.06
LP (3)O16	BD*(1)N28- H36	0.25
BD*(2)N11- O17	BD*(2) C21- C26	0.10
BD*(2)N11- O17	BD*(2)C24- C25	

Selon ces résultats, l'analyse NBO du complexe de transfert de charge DNS/PPD montre que l'interaction majoritaire est observée entre LP O12 du DNS et BD*(1) N27 - H 1 du PPD .

Dans le vide cette interaction est de 1.04, 2.0 et 0.36 kcal/mol. Pour les interactions LP (2) O 12 → BD*(1) N 27 - H 1, LP (3) O12 → BD*(1) N27 - H 1 et LP (1) O12 → BD*(1) N 27 - H 1 respectivement. Dans l'eau, les transitions LP (1) O 12 → BD*(1) N 27 - H 1 et LP (3) O12 → BD*(1) N27 - H possèdent les énergies de stabilisations 19.02 et 37.40 kcal/mol respectivement. Par contre, dans le méthanol, les énergies de stabilisations sont 19.94 et 11.75

kcal/mol qui sont associées aux interactions LP (1) O 12 \rightarrow BD*(1) N 27 - H 1, LP (2) O 12 \rightarrow BD*(1) N 27 - H 1, respectivement.

Il est clair que l'interaction BD \rightarrow BD* est énergétiquement faible devant l'interaction LP O12 \rightarrow BD*(1)N 27 - H1, l'énergie de stabilisation dans ce cas est comprise entre 0.03 et 1.20 kcal/mol dans le vide, entre 0.05 et 0.64 kcal/mol dans l'eau et entre 0.05 et 0.78 kcal/mol dans le méthanol.

En comparant l'énergie de stabilisation de l'interaction LP O12 \rightarrow LP*(1) H 1 et celle de l'interaction BD \rightarrow BD* on peut conclure que la liaison hydrogène contribue fortement à la stabilisation du complexe DNS/PPD que les interactions de van der Waals.

IV.I.8. Analyse AIM (atomes dans la molécule)

L'analyse QTAIM est largement utilisée pour étudier les interactions faibles, en particulier la liaison hydrogène. La densité électronique totale $\rho(r)$ et son Laplacien $\nabla^2\rho(r)$ sont des paramètres topologiques essentiels définissant les propriétés des points critiques des liaisons BCP [15-18]. Aux points critiques correspondant respectivement le rang et la signature de la matrice Hessienne, de coordonnées (3, -1), la densité électronique totale $\rho(r)$ et son Laplacien $\nabla^2\rho(r)$ doivent être positifs et compris entre 0,002 et 0,04 et entre 0,024 et 0,139 pour $\rho(r)$ et $\nabla^2\rho(r)$ respectivement tels que donnés par la théorie de Bader [19].

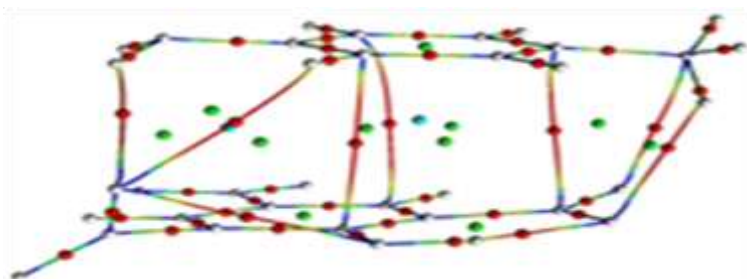
Tableau IV.4. Paramètres topologiques calculés par AIM au niveau théorique M06-2X/6-311G(d, p)

interaction	Distance, Å	$\rho(r)$	$\nabla^2 \rho(r)$
Vide			
N27-H1...O12	2.49	0.016	0.066
N27-H1...O13	2.29	0.015	0.046
C2...C21	3.36	0.014	0.046
C7...C23	3.07	0.011	0.031
C23-H30...O15	2.78	0.006	0.022
N28-H35...O15	2.37	0.011	0.041
Eau			
N27-H1...O12	1.64	0.051	0.132
C2...C22	3.28	0.008	0.024
C3...C21	3.26	0.007	0.025
C4...C24	3.21	0.008	0.026
C7...C22	3.42	0.011	0.031
N11...C23	3.08	0.008	0.032
N11-O16...H36	2.64	0.007	0.025
Méthanol			

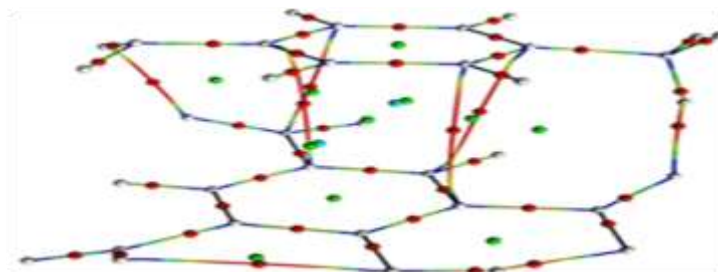
N27-H1...O12	1.63	0.053	0.133
C3...C21	3.27	0.007	0.025
C4...C24	3.21	0.008	0.026
C2...C22	3.28	0.008	0.024
N11-O16...H36	2.63	0.007	0.026
N11...C23	3.05	0.008	0.032

L'analyse AIM a été effectuée sur des structures optimisées par M06-2X/6 311+G(d, p) dans le vide, dans l'eau et dans le méthanol (figure. IV.7). D'après les paramètres topologiques récapitulés dans le tableau IV.4, la densité électronique ρ est comprise entre 0.006 et 0.053 u.a qui est comparable à l'intervalle proposé par Koch and Popelier [20]

a)



b)



c)

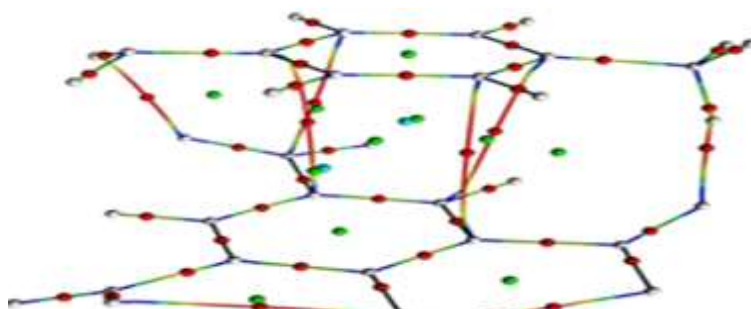


Figure. IV.7. Topographie moléculaire par analyse AIM du complexe PPD/DNS; (a) dans le vide, (b) dans l'eau et (c) dans le méthanol

Les valeurs positives du Laplacien de la densité électronique sont indicatives de l'épuisement de la charge électronique le long du chemin de la liaison qui est une caractéristique des interactions à enveloppe fermée telles que les liaisons hydrogène.

$\nabla^2\rho(r)$ varie de 0.022 à 0.133, la grande valeur est observée pour la liaison hydrogène N27-H1...O12 dans l'eau et dans le méthanol, alors que la faible valeur est observée pour l'interaction C23-H30...O15 dans le vide.

Les importantes valeurs de ρ (0.051 et 0.053) sont observées dans la liaison hydrogène N27-H1...O12 dans l'eau et dans le méthanol, respectivement. Ce résultat est en accord avec les résultats de l'analyse NBO montrant que la liaison hydrogène est la majeure contribution dans la formation du complexe DNS/PPD.

La densité électronique $\rho(r)$ des interactions de type C...C est comprise entre 0.006 à 0.014, 0.007 à 0.011, 0.007 à 0.008 dans le vide, dans l'eau et dans le méthanol, respectivement. Il est remarquable que les valeurs de $\rho(r)$ et $\nabla^2\rho(r)$ dans les points critiques sont importantes dans les liaisons hydrogène que dans les interactions de van der Waals.

IV.I.9. Analyse des interactions non covalentes NCI

L'illustration graphique des interactions intermoléculaires faibles telles que les liaisons hydrogène, les interactions de van der Waals et les interactions stériques répulsives peuvent être caractérisées par l'analyse NCI [21, 22] (Figure. IV.8) qui permet de mieux les identifier par rapport à l'analyse AIM [23, 24].

La figure IV.8 visualise l'isosurface NCI du complexe DNS/PPD dans l'eau au niveau théorique M06-2X/6-311G+(d, p). L'interprétation visuelle des différents modèles est comme suit: Les interactions de van der Waals ont une couleur verte, les liaisons hydrogène ont une couleur bleue et les zones avec des interactions stériques répulsives sont de couleur rouge.

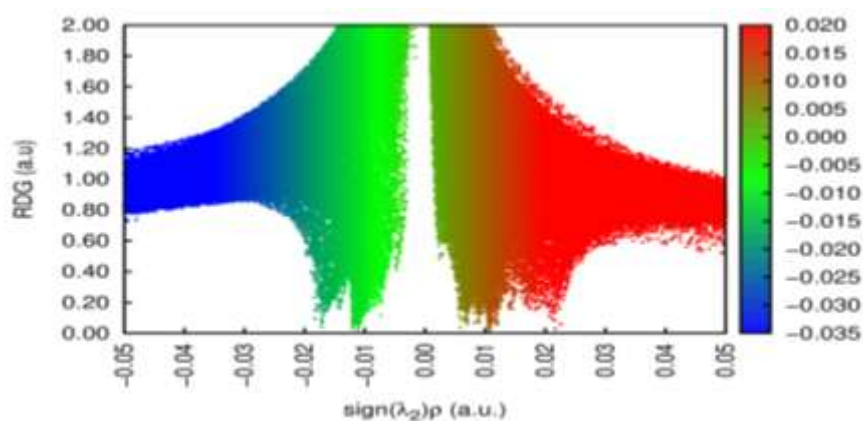


Figure IV.8. Illustration des interactions intermoléculaires par l'analyse NCI

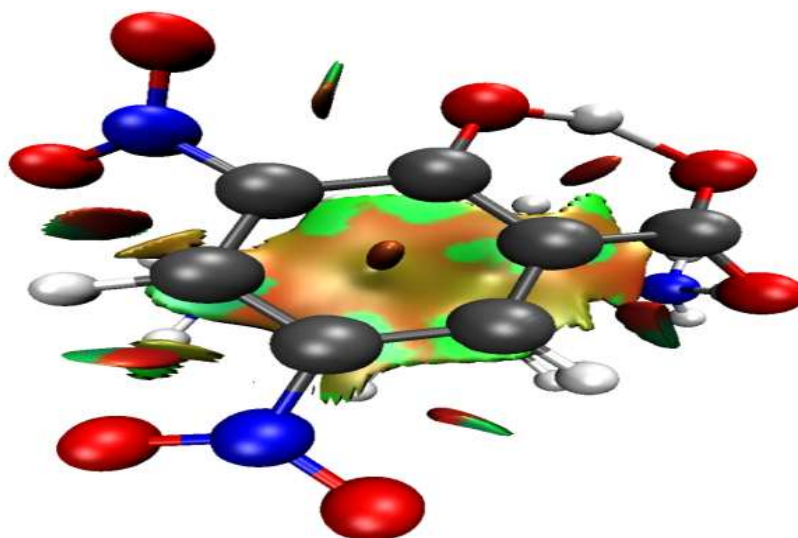


Figure IV.8. Illustration des interactions intermoléculaires par l'analyse NCI (suite)

A partir de la figure IV.8 il apparaît tout une gamme de liaisons faibles formées entre la DNS et la PPD. Toutefois une zone principalement attractive entre les deux molécules est détectée. Cette dernière témoigne d'une forte présence d'interactions de van der Waals, des liaisons hydrogène et des interactions stérique répulsives.

IV.II. Modélisation par la fonctionnelle II:

Dans cette deuxième partie nous discutons les résultats obtenus par la méthode ω B97X-D /6-311G++(d,p) dans le vide et dans le méthanol. Le choix de ces deux milieux est justifié par le fait que le méthanol est le milieu réactionnel où le complexe DNS/PPD a été préparé expérimentalement et le vide pour déterminer les interactions intrinsèques établies entre la DNS et la PPD sans inclure l'effet du solvant.

IV.II.1. Méthodologie de calcul

Différemment aux structures obtenues par la méthode M06-2X/6-311G+(d,p) dans les milieux suivants: vide, eau et méthanol, les structures obtenues par la méthode ω B97X-D /6-311G++(d,p) présente un arrangement spatial différent.

Les groupements fonctionnels NH_3^+ de la molécule PPD et COO^- de la molécule DNS sont proches pour assurer l'établissement des liaisons hydrogène tandis que les plans des deux cycles aromatiques de chacune de DNS et PPD forment un angle aigu contrairement aux structures optimisées par la méthode M06-2X/6-311G+(d,p) où les plans des cycles aromatiques sont parallèles.

Pour caractériser les structures obtenues par la méthode ω B97X-D/6-311G++(d,p), les énergies de complexation ainsi que les énergies des orbitales frontières sont calculées et discutées (Tableau IV.5).

Tableau IV.5. : Energie de complexation, moment dipolaire et énergies des orbitales frontières calculés par la méthode ω B97X-D /6-311G++(d,p)

Méthode	WB97XD/6-311++G(d,p)	
	Vide	Methanol
Énergie de complexation (kcal/mol)	-154.88	-155.98
μ (Debye)	6.37	14.19
E_{HOMO}	-7.57	-8.11
E_{LUMO}	-1.25	-1.10
$\Delta (E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}})$	-6.32	-7.01

L'énergie de complexation est donnée par l'expression suivante :

Energie de complexation = énergie du complexe DNS/PPD – (énergie du DNS + énergie du PPD)

D'après le tableau IV.5., les énergies de complexation dans le vide est dans le méthanol sont négatives indiquant que le complexe formé est stable avec une faveur énergétique dans le méthanol de 1.1 kcal/mol. Cette préférence est due essentiellement à l'augmentation de la polarité du milieu (μ dans le méthanol = 14.19 D), ce qui favorise l'établissement d'un grand nombre d'interactions électrostatiques entre les deux molécules DNS et PPD.

L'écart énergétique $\Delta(E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}})$ entre les énergies des orbitales frontières est une mesure directe de la stabilité d'une molécule ou d'un complexe. Plus l'écart est élevé en valeur absolue plus la molécule ou le complexe est plus stable est résiste à la radiation lumineuse. Dans notre étude l'écart énergétique $\Delta(E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}})$ du complexe CTC étudié dans le méthanol est supérieur à celui dans le vide confirmant la stabilité du complexe DNS/PPD dans le méthanol que dans le vide.

Le moment dipolaire est un facteur déterminant de la polarité d'une molécule, dans notre cas la polarité du complexe est augmentée avec la polarité du milieu, il est de 14.19 D dans le méthanol et de 6.37 D dans le vide.

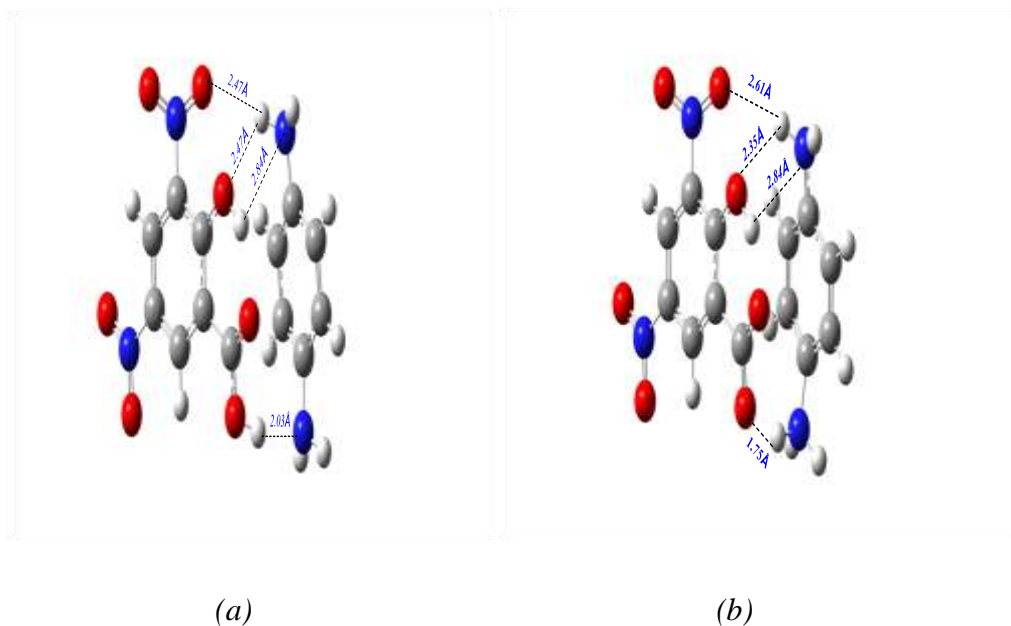


Figure VI.9. Structures optimisées par ω B97X-D /6-311G++(d,p) du complexe DNS/PPD : (a) dans le vide; (b) dans le méthanol

Il est clair d'après les structures du complexe que les deux groupements ammonium et carboxylate se disposent l'un face à l'autre pour permettre l'établissement d'un grand nombre d'interactions. Dans l'autre côté, le groupement amine en position para du PPD se situe près du groupement NO_2 à moins de 3Å entre les deux molécules. Cet arrangement particulier des groupements fonctionnels des deux molécules DNS et PPD assure la stabilité du complexe DNS/PPD formé (Figure VI.9).

IV.II.2. Transitions électroniques par UV/Visible

Le spectre d'absorption obtenu dans le méthanol du complexe du complexe DNS/PPD calculé par la méthode de densité TD-DFT (Figure.VI.10), présente trois bandes d'absorptions ;

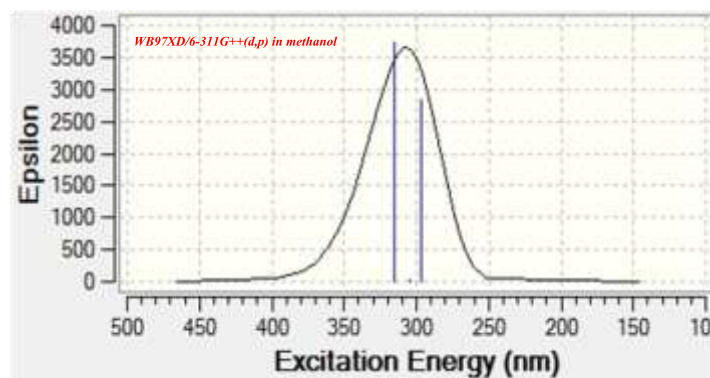


Figure.VI.10. Spectre d'absorption calculé par la méthode TD-DFT des deux molécules DNS et PPD et leur complexe PPD/DNS

Tableau IV.6. Les transitions électroniques verticales du complexe DNS/PPD

		E (eV)	f	Configuration
wB97XD /6-311++G (d,p) dans le méthanol	Band 1	3.93	0.0559	H-6→L+1(14.02%) H-5→L+1(9.22%) H-1→L+1(23.25%)
	Band 2	4.07	0.0003	H-7→L(88.39%)
	Band 3	4.17	0.0426	H-8→L+1 (16.31%) H-1→L+1 (14.32%) H→L (8.87%) H→L+1 (40.15%)

La première est intense elle possède une énergie d'excitation de 3.93 eV et une force d'oscillateur de 0.0559 qui est due aux transitions électroniques suivantes : H-6→L+1 (14.02%), H-5→L+1 (9.22%) et H-1→L+1 (23.25%).

Alors que la deuxième est moins intense avec une énergie d'excitation de 4.07eV, une force d'oscillateur de 0.0003 de la transition H-7→L (88.39%).

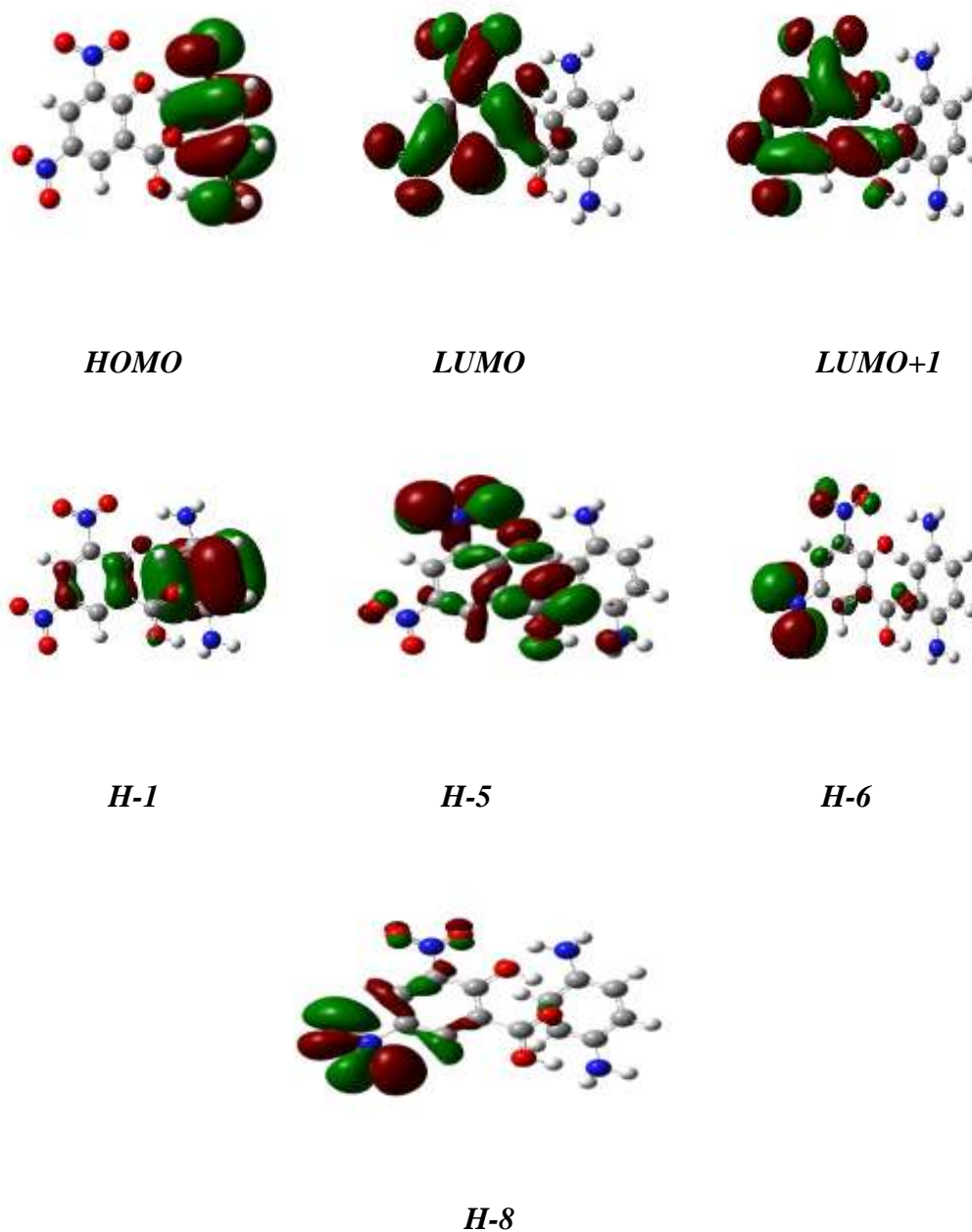


Figure.IV.11.Tracé des orbitales moléculaires, des énergies d'excitation verticale (E, eV) et les forces d'oscillateur (f) pour le complexe DNS/PPD

La troisième bande est due aux quatre transitions avec une énergie d'excitation de 4.17 eV et une force d'oscillateurs de 0.0426 qui est due aux transitions H-8→L+1 (16.31%) H-1→L+1 (14.32%) ; H→L (8.87%) et H→L+1 (40.15%)

Les orbitales moléculaires responsables des transitions électroniques observées sont : HOMO, HOMO-1, HOMO-5, HOMO-6 et HOMO-8 et elles sont partagées entre la DNS et la PPD. Tandis que les orbitales vacantes sont : LUMO et LUMO+1 qui sont localisées sur la

DNS (figure IV.11). Cette différence de distribution des orbitales occupées et des orbitales vacantes permet le transfert de charge entre les deux molécules.

IV.II.3. Analyse par les orbitales NBO

Le tableau IV.7. récapitule les résultats de l'analyse NBO sur les structures obtenues après optimisation du complexe DNS/PPD dans le vide et dans le méthanol par la méthode WB97XD/6-311++G(d,p).

Tableau. IV.7. Les orbitales naturelles et l'énergie correspondante $E^{(2)}$ pour l'association PPD/DNS.

Donneur	Accepteur	$E^{(2)}$	$E^{(2)}$
		WB97XD/6-311++G(d,p) vide	WB97XD/6-311++G(d,p) methanol
BD (2) C 1 - C 2	BD*(2) C 24 - O 29	0.23	0.08
BD (2) C 1 - C 2	BD*(1) O 25 - H 36	0.45	
BD (2) C 2 - C 3	BD*(2) C 24 - O 29	0.09	0.11
BD (2) C 4 - C 5	BD*(1) C 24 - O 28	0.12	0.06
BD (2) C 4 - C 5	BD*(2) C 24 - O 29	0.18	1.23
BD (2) C 5 - C 6	BD*(2) C 18 - C 19	0.31	0.06
BD (2) C 5 - C 6	BD*(2) C 24 - O 29	1.42	0.07
BD (1) C 5 - H 11	BD*(2) C 24 - O 29		
LP (1) N 7	BD*(1) C 23 - O 25	0.12	0.12
LP (1) N 8	BD*(1) H 15 - O 28	11.26	
BD (1) N 8 - H 16	BD*(1) C 24 - O 28		0.10
BD (1) N 8 - H 16	BD*(1) C 24 - O 29		0.06
BD (2) C 1 - C 2	BD*(1) O 25 - H 36	0.10	

Tableau. IV.7. Les orbitales naturelles et l'énergie correspondante $E^{(2)}$ pour l'association PPD/DNS.(suite)

BD(2) C 5 - C 6	BD*(1) C 24 - O 28	0.07	
BD (1) H 15 - O 28	BD*(2) C 3 - C 4	0.08	
BD (1) H 15 - O 28	BD*(1) N 8 - H 16	0.09	
BD (1) O 25 - H 36	BD*(2) C 1 - C 2	0.26	
LP (1) O 25	BD*(1) N 7 - H 14	0.13	0.41
LP (2) O 25	BD*(2) C 1 - C 2	0.37	
LP (2) O 25	BD*(1) C 1 - N 7	0.06	0.06
LP (2) O 25	BD*(2) C 5 - C 6	0.07	
LP (2) O 25	BD*(1) N 7 - H 14	0.20	0.41
LP (2) O 28	BD*(2) C 3 - C 4	0.06	
LP (2) O 28	BD*(2) C 5 - C 6	0.24	
LP (2) O 28	BD*(1) N 8 - H 16	0.07	12.25
LP (3) O 28	BD*(1) N 8 - H 16	0.13	15.30
LP (1) O 30	BD*(1) N 7 - H 14	0.46	1.42
LP (2) O 30	BD*(1) N 7 - H 14	0.67	0.50
LP (2) O 29	BD*(2) C 2 - C 3		0.06
BD (1) C 18 - C 24	BD*(1) N 8 - H 16		0.19
BD (2) C 21 - C 22	BD*(1) C 6 - H 12		0.05
BD (1) C 24 - O 28	BD*(1) N 8 - H 16		0.06
BD (2) C 24 - O 29	BD*(1) N 8 - H 16		0.12

Les différentes interactions observées sont de type: $BD \rightarrow BD^*$ et $LP \rightarrow BD^*$ dans le vide et dans le méthanol. Les interactions $BD \rightarrow BD^*$ qui représentent les interactions de van der Waals possèdent des faibles énergies de stabilisations et sont comprises entre 0.06 et 1.42 kcal/mol alors que les interactions $LP \rightarrow BD^*$ représentent la liaison hydrogène ou LP est le doublet libre de l'oxygène ou l'azote et BD^* est l'orbitale vacante de l'hydrogène lié à un hétéro atome. Cette interaction possède une forte énergie de stabilisation comprise entre 0.07 et 15.30 kcal/mol. Les interactions de type $LP N \rightarrow BD^* OH$ et $LP O \rightarrow BD^* NH$ sont formées entre le groupement amine et carboxylate du PPD et DNS respectivement.

D'après les résultats de l'analyse NBO obtenus on peut conclure que la liaison hydrogène contribue fortement à la stabilisation du complexe DNS/PPD.

IV.II.4. Analyse par les atomes dans la molécule (QTAIM)

Le calcul AIM a été effectué sur la base des structures optimisées ω B97x-D/6-311G++(d, p) dans le vide et dans le méthanol.

Le tableau IV.8. Récapitule les différents paramètres énergétiques calculés et les figures 3 présentent l'illustration topologique du complexe DNS/PPD dans le vide et dans le méthanol.

Tableau IV.8. Paramètres topologiques calculés par AIM au niveau théorique ω B97x-D/6-311G++(d, p)

<i>interaction</i>	<i>Distance(Å)</i>	$\rho(r)$	$\nabla^2 \rho(r)$	$G(r)$	$V(r)$	$H(r)$
<i>WB97XD/6-311++G(d,p) Vacuum</i>						
<i>O30...H14</i>	<i>1.92</i>	<i>0.02774</i>	<i>0.09620</i>	<i>0.02333</i>	<i>-0.02261</i>	<i>0.00071</i>
<i>WB97XD/6-311++G(d,p) methanol</i>						
<i>O30...H14</i>	<i>2.61</i>	<i>0.00563</i>	<i>0.02316</i>	<i>0.00437</i>	<i>-0.00295</i>	<i>0.00141</i>
<i>O28...H16</i>	<i>1.75</i>	<i>0.04187</i>	<i>0.12343</i>	<i>0.03507</i>	<i>-0.03928</i>	<i>-0.00421</i>
<i>O25...H14</i>	<i>2.35</i>	<i>0.01344</i>	<i>0.05519</i>	<i>0.01138</i>	<i>-0.00896</i>	<i>0.00241</i>

Dans le tableau IV.8, on observe que les valeurs de densité électronique $\rho(r)$ sont comprises entre 0.00563 et 0.04187 u.a, ce qui suggère que la liaison hydrogène établit est comparable à l'intervalle de Koch et Popelier [20] qui ont proposé un ensemble de critères pour l'existence des liaisons hydrogènes en se basant sur l'analyse AIM ; ces critères sont :

- Un modèle topologique correct (c'est-à-dire l'existence d'un point critique de liaison (BCP) et d'un chemin de liaison).
- La valeur appropriée de la densité électronique se situe dans un intervalle de [0.002-0.04 ua].
- La valeur de Laplacien de la densité électronique positive varie de 0.024 jusqu'au 0.139 ua.

Les valeurs du Laplacien $\nabla^2 \rho(r)$ varient de 0.02316 à 0.12343; la valeur la plus élevée a été observées pour la liaison hydrogène O28...H16 dans le méthanol, tandis que la valeur la plus faible a été observée pour l'interaction dans le méthanol entre la liaison hydrogène O30...H14. Ces valeurs positives du Laplacien de la densité électronique indiquent un épuisement de la charge électronique le long du chemin de liaison, caractéristique des interactions en coque fermée, telles que les liaisons hydrogène.

De plus et pour donner plus d'informations sur la puissance des interactions étudiées, le Laplacien calculé $\nabla^2\rho(r)$ est relié à la densité d'énergie électronique totale $H(r)$. Les interactions de type HB pourraient être classées selon les critères suivants:

- Les liaisons H fortes sont caractérisées par $\nabla^2\rho(r) < 0$ et $H(r) < 0$.
- Les liaisons H moyenne sont caractérisées par $\nabla^2\rho(r) > 0$ et $H(r) < 0$.
- Les liaisons H faible sont définies par $\nabla^2\rho(r) > 0$ et $H(r) > 0$.

Selon cette classification toutes les valeurs de $\nabla^2\rho(r)$ sont positives et l'analyse des propriétés énergétiques du BCP montre que la densité d'énergie totale $H(r)$ est négative pour la liaison O28...H16. Du tableau on remarque une prédominance de l'énergie cinétique $G(r)$ par rapport à l'énergie potentielle $V(r)$ et caractérise donc ces liaisons Hydrogène de nature partiellement covalente.

IV.II.5. Analyse de décomposition de l'énergie (EDA)

L'analyse de décomposition d'énergie (EDA) est une méthode puissante pour déterminer les interactions qui constituent une liaison chimique entre des fragments d'une molécule [165]. En EDA, l'énergie de liaison totale (ΔE_{totale}) est décomposée en quatre termes, énergie électrostatique ($\Delta E_{\text{electrostatic}}$), énergie cinétique ($\Delta E_{\text{cinétique}}$), énergie de Coulomb ($\Delta E_{\text{coulomb}}$) et énergie de dispersion ($\Delta E_{\text{dispersion}}$).

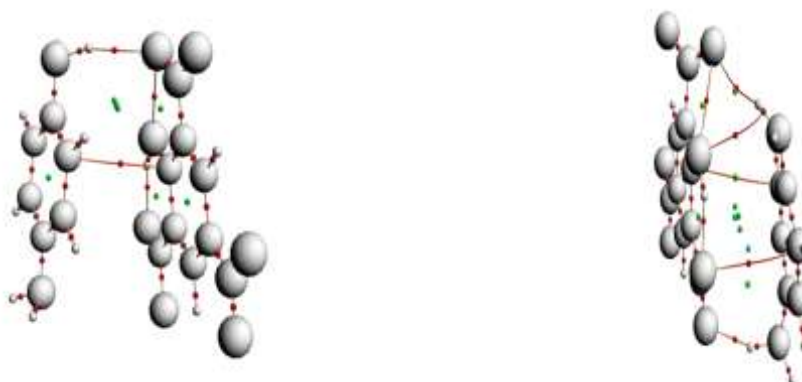
Tableau IV.9. Contribution énergétique par analyse de décomposition de l'énergie

E(Kcal/mol)	ω B97XD/6-311++G(d,p)	
	Dans le vide	Dans le méthanol
Energie électrostatique	-5121.13	-5244.40
Energie cinétique	5692.85	6220.49
Energie coulombienne	-438.99	-697.94
Energie de dispersion	-5623.53	-5786.95
Energie de liaison totale (ΔE_{totale})	-5490.80	-5508.80

Pour effectuer une analyse EDA, la molécule DNS est considérée comme un fragment et la PPD comme l'autre fragment. Les analyses EDA ont été obtenues sur des géométries optimisées dans le vide et dans le méthanol (Figure VI.12) par calcul ω B97x-D/6-311G++(d, p).

Les analyses de l'EDA présentées dans le tableau IV.9 indiquent que l'énergie totale de recouvrement est négative pour les deux modèles avec une préférence dans le méthanol. Les

contributions majeures à cette énergie de recouvrement totale sont les énergies de dispersion et l'énergie électrostatique.



WB97XD/6-311G++(d,p) dans le vide

WB97XD/6-311G++(d,p) dans le méthanol

Figure IV.12. Analyse de la topographie moléculaire obtenue à partir de l'analyse AIM.
Les petites sphères rouges indiquent les points critiques de liaison (BCP)

IV.II.6. Analyse des interactions non covalentes NCI

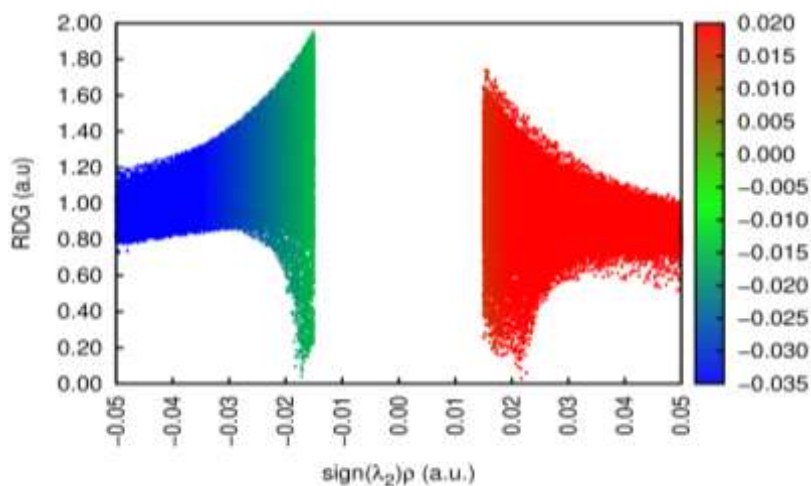


Figure IV.13. Illustration des interactions intermoléculaires par l'analyse NCI
Dans le vide

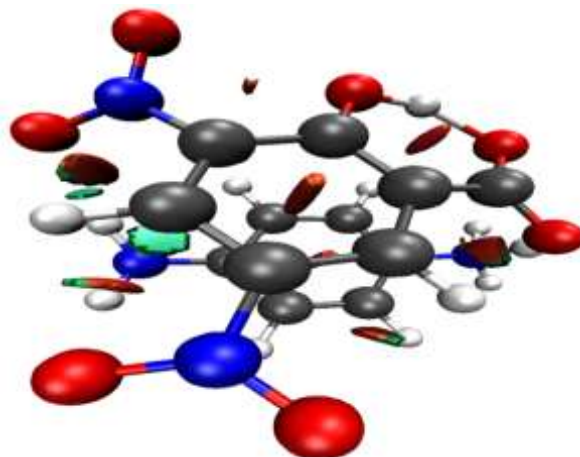


Figure IV.13. Illustration des interactions intermoléculaires par l'analyse NCI

Dans le vide (suite)

A partir de la figure IV.13 il apparait tout une gamme de liaisons faibles formées entre la DNS et la PPD. Toutefois une zone principalement attractive entre les deux molécules est détectée. Cette dernière témoigne d'une forte présence d'interactions de van der Waals, des liaisons hydrogène et des interactions stérique répulsives.

Références bibliographiques

- [1] Nielsen, A.B. and Holder, A.J. (2009) Gauss View 5.0, User's Reference. GAUSSIAN Inc., Pittsburgh.
- [2] Gaussian 09, Revision A.1, Gaussian, Inc., Wallingford, 2009 (CT, GaussView v 5.0.9 Visualizer and Builder).
- [3] Eram Khan, Anuradha Shukla, Anubha Srivastava, Poonam Tandon Molecular structure, spectral analysis and hydrogen bonding analysis of ampicillin trihydrate: A combined DFT and AIM approach October 2015 New Journal of Chemistry 39(12)
- [4]. Y. Zhao and, D. G. Truhlar. J. Chem. Phys., 2006, 125, 1–17.
- [5] Gaussian 09. Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, Jr J.A., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M.J., Heyd, J., Brothers, E.N., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A.P., Burant, J.C., Iyengar, S.S, Tomasi Title Suppressed Due to Excessive Length 15 J, Cossi, M., Rega, N., Millam, N.J., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, d., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J., Fox, D.J.: Gaussian 09, revision A.01 (2013)
- [6]. ADF2017, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>: E.J. Baerends, T. Ziegler, A.J. Atkins, J. Autschbach, O. Baseggio, D. Bashford, A. Bérces, F.M. Bickelhaupt, C. Bo, P.M. Boerrigter, L. Cavallo, C. Daul, D.P. Chong, D.V. Chulhai, L. Deng, R.M. Dickson, J.M. Dieterich, D.E. Ellis, M. van Faassen, L. Fan, T.H. Fischer, C. Fonseca Guerra, M. Franchini, A. Ghysels, A. Giammona, S.J.A. van Gisbergen, A. Goetz, A.W. Götz, J.A. Groeneveld, O.V. Gritsenko, M. Grüning, S. Gusarov, F.E. Harris, P. van den Hoek, Z. Hu, C.R. Jacob, H. Jacobsen, L. Jensen, L. Joubert, J.W. Kaminski, G. van Kessel, C. König, F. Kootstra, A. Kovalenko, M.V. Krykunov, E. van Lenthe, D.A. McCormack, A. Michalak, M. Mitoraj, S.M. Morton, J. Neugebauer, V.P. Nicu, L. Noodleman, V.P. Osinga, S. Patchkovskii, M. Pavanello, C.A. Peebles, P.H.T. Philipsen, D. Post, C.C. Pye, H. Ramanantoanina, P. Ramos, W. Ravenek, J.I. Rodríguez, P. Ros, R. Rüger, P.R.T. Schipper, D. Schlüns, H. van Schoot, G. Schreckenbach, J.S. Seldenthuis, M. Seth, J.G.

Snijders, M. Solà, M. Stener, M. Swart, D. Swerhone, V. Tognetti, G. te Velde, P. Vernooijs, L. Versluis, L. Visscher, O. Visser, F. Wang, T.A. Wesolowski, E.M. van Wezenbeek, G. Wiesenekker, S.K. Wolff, T.K. Woo, A.L. Yakovlev

[7] Multi Wave Function .T. Lu and F. Chen. *J. Comput. Chem.*, 33 (2012) 580.

[8] VMD.W. Humphrey, A. DDalke, and K. Schulten. *J. Mol. Graph.*, 14 (1996) 33.

[9] A. Suvitha and N. S. Venkataramanan. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 2017, 87, 207–218.

[10] R. F. W. Bader. *Accounts Chem. Res.*, 1985, 18, 9–15.

[11] 20. M. Shukla, N. Srivastava, and S. Saha. *J. Mol. Struct.*, 2012, 1021, 153–157.

[12]. O. R. Shehab and A. M. Mansour. *J. Mol. Struct.*, 2013, 1047, 121–135.

[13]. E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, and F. Weinhold. NBO, Ver. 3.1, Pittsburgh: Gaussian, Inc, 1992.

[14] F. Weinhold, C. R. Landis, and E. D. Glendening. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 2016, 35, 399–440.

[15] 24. R. F. W Bader. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Oxford University Press: Oxford, 1990.

[16] C. F. Matta and R. J. Boyd. *The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design*. Wiley; Weinheim, 2007.

[17]. P. S. V. Kumar, V. R. Vendra, and V. Subramanian. *J. Chem. Sci.*, 2016, 10, 1527–1536.

[18]. H. A. Yahia, O. A. Yahia, D. E. Khatmi, R. Belghiche, and A. Bouzitouna. *Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, DOI 10.1007/s10847-017-0753-1.

[19]. Bader R. F. W., Oxford University Press, Oxford, 1990

[20] Koch U, Popelier PLA. Characterization of C-H-O hydrogen bonds on the basis of the charge density. *J Phys Chem.*,1995. 99. 9747–9754.

[21] E. Zahedi, S. Shaabani, and A. Shiroudi. *J. Phys. Chem. A*, 2017, 121, 8504–8517.

[22] N. S. Venkataramanan, A. Suvitha, and Y. Kawazoe. *J. Mol. Liq.*, 2018, 49, 454–462.

[23] N. S. Venkataramanan and A. Suvitha. *J. Mol. Graph. Model.*, 2018, 81, 50–59.

[24] N. S. Venkataramanan and A. Suvitha, Y. Kawazoe. *J. Mol. Graph. Model.*, 2017, 78, 48–60.

Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons traité le complexe de transfert de charge CT (PPD/DNS) en étudiant les interactions formées entre la p-phénylènediamine (PPD) en tant que donneur et l'acide 3,5-dinitrosalicylique (DNS) accepteur avec migration intermoléculaire du groupe acide proton-amide.

Pour mieux cerner le processus de transfert de charge de notre complexe et de savoir également les résultats de la modélisation moléculaire on a utilisé les analyses :TD-DFT, NBO, EDA, QTAIM et NCI-RDG qui ont pu quantifier et interpréter les interactions intermoléculaires non covalentes entre PPD et DNS.

Notre étude DFT a conduit aux conclusions suivantes:

Les énergies de complexation introduisant la correction BSSE étaient négatives pour les structures optimisées dans le vide, l'eau et le méthanol confirmant la stabilité du complexe CT PPD / DNS.

L'analyse de décomposition énergétique montre que l'énergie de liaison totale était négative, ce qui donne la haute stabilité du complexe CT PPD / DNS avec une contribution majeure des interactions électrostatiques et de Van der Waals.

Les transitions électroniques verticales obtenues à partir du calcul TD-DFT révèlent l'occurrence d'un transfert de charge ($\pi \rightarrow \pi^*$) entre PPD et DNS pendant la formation du CT. L'analyse NBO indique que les interactions mutuelles entre les orbitales donneur et accepteur du PPD et du DNS se sont produites au cours du processus de complexation, en particulier l'interaction N27H1 \cdots O12H-bond avec une énergie de stabilisation élevée.

L'analyse QTAIM montre que la densité électronique $\rho(r)$ et le laplacien de la densité électronique $\nabla^2\rho(r)$ étaient positifs, indiquant la plus forte interaction N27H1 \cdots O12 H-bond et l'existence d'interactions de van der Waals entre PPD et DNS.

L'analyse du NCI confirme l'établissement d'interactions entre les liaisons H et van der Waals entre PPD et DNS.

Les structures optimisées à la fois sous vide et dans le méthanol pour notre complexe étaient stables. Alors que, pour WB97XD/6-311 ++, les structures optimisées G (d, p) dans le méthanol donne la structure la plus préférée avec une énergie d'interaction la plus négative avec un moment dipolaire élevé et un grand écart d'énergie entre HOMO et LUMO.

Les transitions électroniques verticales obtenues à partir du calcul TD-DFT révèlent l'occurrence d'un transfert de charge ($\pi \rightarrow \pi^*$) entre PPD et DNS lors de la formation du complexe.

L'analyse NBO montre que des interactions mutuelles entre les orbitales donneur et accepteur de PPD et DNS se sont produites dans le processus de complexation, en particulier entre une paire isolée de N, O et X \cdots H avec une énergie de stabilisation élevée.

L'analyse QTAIM montre que les valeurs de densité électronique $\rho(r)$ étaient positives et que le Laplacien de densité électronique $\nabla^2\rho(r)$ était positif, indiquant l'existence d'interactions de liaison H entre PPD et DNS.

L'analyse de décomposition d'énergie montre que l'énergie de liaison totale était négative, ce qui donne la grande stabilité de l'association PPD / DNS avec une contribution majeure des interactions électrostatiques et de Van Der Waals.