

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA

RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE 8 MAI 1945 GUELMA

Faculté des Mathématiques et de L'informatique et des Sciences de la Matière

Département des Sciences de La Matière

Mémoire de fin d'études

Master II



Spécialité : Chimie Physique et Analytique

Présenté par :

BOULBAZINE Yousra

ATHMANI Manal

***Etude computationnelle de la stabilité des
complexes d'inclusion des dérivés de
benzoate de méthyle/cucurbit[7]urile***

Sous la direction de :

Pr. NOUAR Leila

Juillet 2021

Dédicace

À ma merveilleuse famille

À mon père pour tout ce qu'il a fait de moi, pour son amour, son soutien moral et pour toute la confiance qu'il m'a toujours témoigné.

À ma mère pour ses sacrifices, ses encouragements et ses prodigieux conseils.

*À mes frères et un grand merci pour mon frère **Mohcen** pour ses aides et le courage qu'il me donner tout le parcours universitaire, **ma sœur** et **l'épouse de mon frère Badreddine** et n'oubliez pas leur fille la Princesse **Amira** pour leurs encouragements.*

*Je voudrais aussi remercier Ma chère amie **Athmani Manel** pour tout le temps que nous avons passé ensemble, surtout cette année. Et à tous ceux que je ne nomme pas, mais qui se reconnaîtront.*

Je dédie ce modeste travail

B. Yousra

Dédicace

À mon très cher père

Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager. Merci pour tes sacrifices et tes précieux conseils qui m'ont conduit à la réussite dans tous ce que je fais. Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.

À ma très chère mère

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

À toute ma famille et ma belle-famille,

Merci pour votre amour qu'Allah vous garde et vous procure santé et bonheur

*Je dédie le petit prince de notre famille **Mohamed Wassim**.*

*Enfin je remercie ma binôme **Boulbazine Yousra**, qui a contribué à la réalisation de ce modeste travail et je suis très fière de l'avoir comme amie ou bien comme*

une sœur.

A.Manal

Remerciements

Nous remercions, tout d'abord le Bon Dieu pour nous avoir donné le courage et la volonté pour réaliser ce mémoire. Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de « Chimie Computationnelle et Nanostructure » à l'université 8 mai 1945 Guelma.

*Nous tenons à remercions spécialement notre directrice de mémoire la professeure **NOUAR Leila** d'avoir bien assuré la direction et l'encadrement de notre travail de mémoire. Merci pour sa gentillesse, sa patience et ses précieux conseils. Nous avons beaucoup apprécié de travailler à ses côtés tant sur le plan scientifique que sur le plan humain. Nous gardons toujours beaucoup de plaisir à discuter avec elle et à bénéficier de ses conseils.*

*Nous remercions la doctorante **M^{elle} Djellala Imane** qui nous ont apporté de l'aide et soutien pendant ce travail et **M^{elle} Arar Nacira**, Ingénieure du laboratoire LCCN*

Nos vifs remerciements vont également aux membres de jury.

Nous témoignons enfin toute notre reconnaissance à nos familles, nos collègues ainsi que toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Résumé

Dans ce présent travail, nous avons investi théoriquement, la structure et les propriétés électroniques de complexes d'inclusion des cucurbit [7] uriles (CB7) avec les dérivés de benzoate de méthyle en utilisant la méthode DFT standard et dispersée.

Les résultats obtenus avec la fonctionnelle hybride B3LYP-D3/6-31G(d) indiquent clairement que les complexes formés sont thermodynamiquement favorables avec ou sans solvant. Les résultats indiquent que IV@CB [7] est le complexe le plus favorable dans la phase gazeuse et la phase aqueuse.

Les calculs des spectres UV-visibles par la méthode TD-DFT ont été analysés et discutés. Pour quantifier les interactions entre l'hôte et l'invité, les paramètres topologiques issus de l'approche AIM et la méthode du gradient de densité réduite (RDG) des interactions non-covalentes (NCI) ont été calculés et interprétés. En fin, La résonance magnétique nucléaire du proton RMN ^1H a été calculée et comparée par les valeurs expérimentales.

Mots clés : (CBn), complexes d'inclusion, DFT, TD-DFT, AIM, RDG, NCI et RMN ^1H

Abstract

In this work, we have theoretically investigated the structural and electronic properties of cucurbit [7]uril (CB7) inclusion complexes with methyl benzoate derivatives using the dispersed DFT method.

The results obtained with the hybrid functional B3LYP-D3/6-31G(d) clearly indicate that the complexes formed are thermodynamically favorable with or without solvent. The results indicate that IV@CB[7] is the most favorable complex in the gas and aqueous phases.

The calculations of the UV by the method TD-DFT were analyzed and discussed. To quantify host-guest interactions, topological parameters derived from the AIM approach and the Reduced Density Gradient (RDG) method of non-covalent interactions (NCI) were calculated and interpreted. Finally, the nuclear magnetic resonance of the RMN ^1H proton was calculated and compared by the experimental values.

Keywords: (CBn), inclusion complexes, DFT, TD-DFT, AIM, RDG, NCI and RMN ^1H

الملخص

في هذا العمل ، درسنا نظرياً البنية والخواص الإلكترونية لمعقدات cucurbit [7] uril (CB7) مع مشتقات بنزوات الميثيل باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية DFT.

وتشير النتائج التي تم الحصول عليها باستعمال B3LYP-D3/6-31G بوضوح إلى أن المعقدات التي تشكلت مفضلة من حيث الديناميكا الحرارية مع المذيب أو بدونه. وتشير النتائج إلى أن [7] CB@IV هو المعقد الافضل في الفراغ و الماء المائية.

تم تحليل ومناقشة حسابات الأطياف المرئية بالطريقة TD-DFT. لتحديد كمية التفاعلات بين المضيف والضيف، والبارامترات الطوبولوجية من نهج AIM ، وأسلوب تدرج الكثافة المخفضة (RDG) للتفاعلات غير التساهمية (NCI). أخيراً ، تم حساب وتفسير الرنين المغناطيسي النووي لبروتون ^1H RMN ومقارنته بالقيم التجريبية..

الكلمات المفتاحية: ^1H RMN و AIM, RDG, NCI, DFT, TD-DFT, complexes d'inclusion, (CBn)

Liste des figures

Chapitres	Page
Chapitre I. Molécules hôte, invitée et Complexes d'inclusion	
Figure 1. La Structure des cucurbituriles CB [5], CB [6], CB [7] et CB [8].	6
Figure 2. Préparation générale du glycoluril 1.	7
Figure 3. Procédé général de préparation du polymère de Behrend.	7
Figure 4. Dimensions des cucurbit[n]uriles.	9
Figure 5. Structure de benzoate de méthyle.	10
Figure 6. La représentation 3D d'un complexe CB/substrat.	13
Figure 7. Les catégories des interactions ioniques et dipolaires.	14
Chapitre III. Les résultats et les discussions	
Figure 1. Les structures géométriques initiales des dérivées de benzoate de méthyle (a) et la cucurbit [7] urile (b).	35
Figure 2. Les modèles proposés pour les quatre complexes.	36
Figure 3. Histogramme présente la variation des énergies de complexation avec les méthodes B97/6-31G(d),B3LYP/6-31G(d) et B97-D3/6-31G(d), B3LYP-D3/6-31G(d)(a ,b) dans la phase gazeuse et B97/6-31G(d),B3LYP/6-31G(d) et B97-D3/6-31G(d), B3LYP-D3/6-31G(d) (a' ,b') dans phase aqueuse.	40
Figure 4. Structures géométriques pour les complexes I@CB[7] (a,a'), II@CB[7] (b,b'),III@CB[7] (c,c') et IV@CB[7] (d, d') optimisées par B3LYP-D3/6-31G(d) dans la phase gazeuse.	41
Figure 5. Structures géométriques pour les complexes I@CB[7] (a,a'), II@CB[7] (b,b'),III@CB[7] (c,c') et IV@CB[7] (d, d') optimisées par B3LYP-D3/6-31G(d) dans la phase aqueuse.	43
Figure 6. Variation des longueurs d'onde en fonction de ω .	46
Figure 7. Analyse de la topographie moléculaire pour les deux Complexes II@CB7 (a, a') et IV@CB7 (b, b') obtenues par analyse AIM dans la phase gazeuse (a, b) et dans la phase aqueuse (a',b') calculées avec la fonctionnelle B3LYP -D3 /6-31G(d).	55

Liste des figures

Figure 8. La visualisation spatiale 3-D de l'isosurface des interactions non-covalentes pour les deux Complexes II@CB7 et IV@CB7 dans phase aqueuse calculées par la fonctionnelle B3LYP -D3 /6-31G(d).	56
Figure 9. La représentation graphique du gradient de la densité réduite en fonction du signe $(\lambda_2)\rho$ représentant les régions des interaction non covalente pour les deux complexes II@CB7 (a) et IV@CB7 dans phase aqueuse calculées par la fonctionnelle B3LYP -D3 /6-31G(d).	57

Liste des tableaux

Chapitres	Page
Chapitres I. Molécules hôte, invitée et Complexes d'inclusion	
Tableau 1. Dimensions et propriétés physiques des cucurbites[n]uriles.	9
Tableau 2. Propriétés physiques de benzoate de méthyle.	11
Tableau 3. Les dérivées de benzoate de méthyle.	12
Tableau 4. Les différentes interactions supramoléculaires.	16
Chapitres III. Les résultats et les discussions	
Tableau 1. Les énergies de complexation et de déformations en Kcal/mol pour les complexes I@CB [7], II@CB [7], III@CB [7] et IV@CB [7] dans la phase gazeuse et dans le solvant (l'eau) calculées avec les fonctionnelles B97/6-31G(d), B97-D3 /6-31G(d), B3LYP /6-31G(d) et B3LYP-D3 /6-31G(d).	39
Tableau 2. Les transitions électroniques pour les complexes II@CB [7], IV@CB [7] et les composées II et IV estimées dans l'eau avec la fonctionnelle B3LYP-D3 /6-31G(d).	47
Tableau 3. Les énergies HOMO, LUMO, le potentiel électronique (μ), la dureté (η), l'électronégativité (χ), l'indice d'électrophilicité global (ω) et La mollesse (s) selon la fonctionnelle B3LYP-D3/6-31G(d) pour les complexes I@CB [7], II@CB [7], III@CB [7] et IV@CB [7] dans la phase gazeuse et dans l'eau.	49
Tableau 4. Valeurs des déplacements chimiques calculées et expérimentales	51
Tableau 5. Les Paramètres QTAIM (en a, u) et les énergies d'interaction des liaisons hydrogène E_{int} (en kcal/mol) pour le complexe II@CB [7] dans la phase gazeuse et dans l'eau calculés avec la fonctionnelle B3LYP -D3/6-31G(d).	54
Tableau 6. Paramètres QTAIM (en a,u) et les énergies d'interaction des liaisons hydrogène E_{int} (en kcal/mol) pour le complexe IV@CB[7] dans la phase gazeuse et dans l'eau calculés avec la fonctionnelle B3LYP -D3/6-31G(d).	54

Liste des abréviations

AIM	Atome dans la molécule.
B3LYP	Becke-3 paramètres- Lee, Yang, Parr.
B97	Becke 1997
CB[n]	Cucurbituriles (n unités glycoluril).
CB [5]	Cucurbit [5]urile.
CB [6]	Cucurbit [6] urile.
CB [7]	Cucurbit [7]urile.
CB [8]	Cucurbit [8]urile.
CB [10]	Cucurbit [10]urile.
CPCM	la Méthode du Continuum Polarisable de type Conducteur
DFT	la théorie de la fonctionnelle de la densité.
DFT- D3	Terme de correction d'énergie de dispersion.
GGA	Approximation du gradient généralisé
HOMO	La plus Haute Orbitale Moléculaire Occupé.
KS	Kohn Sham
LUMO	La plus Basse Orbitale Moléculaire Vacante.
LDA	Approximation de la densité locale.
LCAO	Combinaisons Linéaires d'Orbitales Atomiques
NCI	Intéractions Non-Covalentes
OM	Orbitales Moléculaires
OMF	Orbitales Moléculaires Frontières
PCL	Les principaux Points Critiques des Liaisons
RDG	Le Gradient de Densité Réduite
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire.
RMN ¹ H	Résonance Magnétique Nucléaire du proton.
UV	Ultraviolet.

Table des matières

Résumé.....	iv
Liste des figures.....	vii
Liste des tableaux.....	ix
Liste des abréviations.....	x
Table des matières.....	xi
Introduction générale.....	2
Chapitre I. Molécules hôte, invitée et Complexes d'inclusion.....	5
1. Les Cucurbituriles.....	6
1.1. Définition et généralités	6
1.2. Synthèse des cucurbituriles	7
1.3. Propriétés physico-chimiques générales des cucurbituriles.....	8
1.3.1. Taille des cucurbituriles	8
1.3.2. Propriétés physico-chimiques.....	9
1.3.3 Applications des cucurbituriles.....	10
2. Benzoate de méthyle	10
2.1. Définition générale	10
2.2. Synthèse et réactions	11
2.3. Propriétés physique de benzoate de méthyle	11
3. généralité sur les complexes d'inclusion.....	12
3.1. Conception du système hôte-invité.....	13
4. Les interactions supramoléculaires	14
4.1. Les interactions ioniques et dipolaires	14
4.2. Interactions dipôle-dipôle.....	15
4.3. Liaisons hydrogène	15
4.4. Interaction de Van der Waals	15
4.5. Interactions hydrophobes	15
Références.....	17
Chapitre II. La DFT et les approches théoriques	19
1. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	20
1.1. Équation Hohenberg et Kohn.....	20
A. Premier théorème de Hohenberg et Kohn.....	20

Table des matières

B. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.....	21
1.2. Equations de Kohn-Sham et leur résolution	22
2. Approximations utilisées en DFT	25
2.1. Fonctionnelles d'échange-corrélation.....	25
2.1.1. Approximation de la densité locale LDA	25
2.1.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	25
2.1.3. Les Fonctionnels hybrides	26
3. Les effets de dispersion	27
4. Les bases des orbitales atomiques.....	27
5. Orbitales Frontières HOMO-LUMO	28
6. Descripteurs globaux de réactivité dérivant de la DFT	28
6.1. Le potentiel chimique électronique (μ) et la dureté (η)	29
6.2. L'électronégativité (χ)	29
6.3. La mollesse (S)	29
6.4. Energie gap (ΔE).....	29
6.5. L'indice de l'électrophile globale ω	30
6.6. Electrophilie (ECT)	30
6.7. Charge électronique maximale	30
7. La méthode topologique (AIM)	30
8. La méthode des interactions non-covalentes (NCI).....	31
9. Spectroscopie.....	31
9.1. UV-visible.....	31
9.2. La résonance magnétique nucléaire (RMN).....	31
Références.....	32
Chapitre III. Les résultats et les discussions	33
Introduction.....	34
1. Méthodologie de calculs.....	36
2. Résultats et discussions	37
2.1. Analyse des énergies et des structures géométriques des complexes.....	37
2.2. Analyse du spectre UV-visible.....	45
2.3. Analyse des orbitales moléculaires frontières (OMF).....	48

Table des matières

2.4. Analyse par RMN 1H des complexes.....	50
2.5. Analyses de la nature des interactions non-covalentes intermoléculaires.....	52
2.5.1. Analyse des atomes dans les molécules.....	52
2.5.2. Analyse des interactions non covalente - Analyse du gradient de densité réduite.....	56
Références.....	58
Conclusion générale	61
Annexe	63



INTRODUCTION GÉNÉRALE



Introduction générale

Ces derniers temps de nombreux groupes de recherche de diverses disciplines (synthèse organique, biochimie, chimie supramoléculaire etc...) ont marqué des progrès significatifs dans l'étude des grands systèmes moléculaires.

La chimie supramoléculaire a connu un essor considérable au cours de ces deux dernières décennies. Cette chimie est basée sur des interactions entre molécules où aucune liaison covalente n'est établie entre les espèces qui interagissent. Une définition bien adaptée à cette discipline a ainsi été donnée par Jean-Marie Lehn [1,2] : la chimie supramoléculaire est alors définie comme « la chimie des assemblages de molécules et des liaisons intermoléculaires » ou « la chimie au-delà de la molécule individuelle ». Elle peut être regroupée en deux grandes familles des complexes de type récepteur-substrat et les complexes de type hôte-invité et ce dernier nous s'intéresse, plus particulièrement, dans ce travail.

Communément l'hôte (molécule cage) est une molécule de grande taille (enzymes, composés cycliques, ...) capable de stabiliser un invité (du simple cation monoatomique jusqu'à la protéine ou la chaîne d'un polymère). Parmi les molécules cages les plus utilisées on trouve les cucurbituriles CB[n] qui sont des molécules cages synthétiques constituées d'un nombre d'unités glycoluril (n) dont les applications en chimie, en biologie et en physique ont commencé à être exploitées au début des années 2000. Ces molécules récentes rejoignent le groupe des récepteurs synthétiques comprenant par exemple les calixarènes et les cryptophanes.

L'encapsulation dans les cucurbituriles est gouvernée par des interactions non covalentes entre les molécules invitées et la molécule hôte. Pour étudier la géométrie et identifier les différentes interactions entre ces deux partenaires la modélisation moléculaire présente un grand intérêt dans l'étude des complexes d'inclusion [3]

Le but de ce mémoire est d'étudier les complexes d'inclusion formés de dérivés de benzoate de méthyle avec la molécule cage la Cucurbit[7]urile dans les phases gazeuse et aqueuse. Cette étude est basée sur des méthodes de la chimie théorique à l'aide des logiciels (**Gaussian, Hyperchem et Chem3D, ADF et Multiwavefunction**) afin de déterminer les géométries les plus stables, les propriétés électroniques, les interactions non covalentes responsables à la stabilité des complexes d'inclusion.

Ce mémoire est structuré comme suit :

- Le **premier chapitre** est consacré à l'état de l'art sur les molécules cages (les cucurbites[n]uriles), les molécules invitées et les complexes d'inclusion.
- Le **deuxième chapitre** est dédié à un bref rappel sur la méthode DFT.
- Le **troisième chapitre** regroupe les résultats et les discussions obtenus.
- Une conclusion générale.

Références

[1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27(1988) 89.

[2] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry Concepts and Perspectives*, Weinheim VCH, New York (1995).

[3] Cheriet Mouna. Thèse de doctorat soutenue en (2018/2019) à l'Université 8 Mai 1945 Guelma.



CHAPITRE I

**Molécules hôtes, invitée et Complexes
d'inclusion**



1. Les Cucurbituriles

1.1. Définition et généralités

Les cucurbituriles (CB_n ou CB[n]) est une famille (hôtes) macrocycliques obtenus facilement par une réaction de condensation catalysée par un acide de glycori 1 et de formaldéhyde, formant des oligomères cycliques de n unités glycoluriles pontées par 2n groupes méthylène. Behrend et ses collaborateurs ont commencé leur synthèse en 1905 (nommée polymère de Behrend) [1].

Cependant, leur nature est restée inaccessible jusqu'en 1981, lorsque Mock et al. [2] ont décrit les propriétés chimiques et structurales de l'urine de cucurbitacées [6] (CB[6]). Le nom particulier émerge de la ressemblance structurale avec la famille des citrouilles (lat. : cucurbitacea). Dans les années suivantes, d'autres membres de la famille CB[n] (n = 5, 7, 8 et 10) (voir la **Figure 1**) ont été isolés avec succès par Kim [3], Day [4] et Nau [5], ce qui a élargi le champ de la chimie CB[n] énormément [6,7].

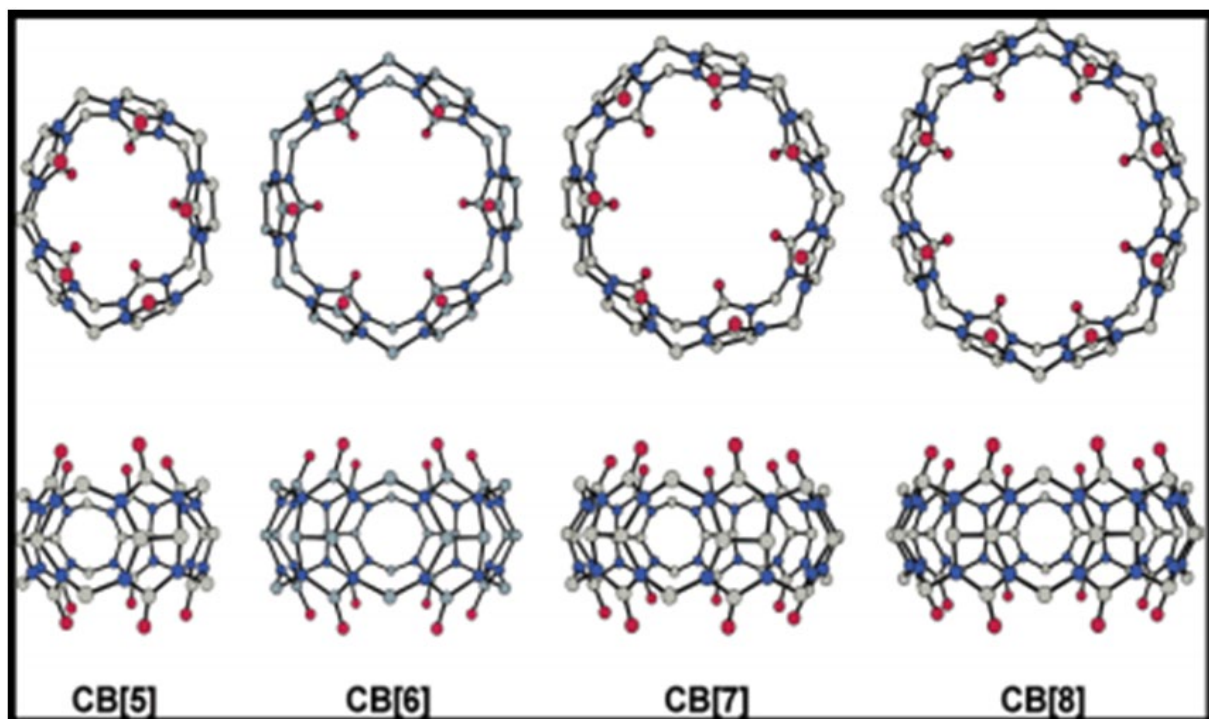


Figure 1. La structure des cucurbituriles CB[5], CB[6], CB[7] et CB[8].

1.2. Synthèse des cucurbituriles

Les cucurbituriles sont des oligomères cycliques constitués d'unités glycoluril. Le Glycoluril **1** est un bicyclic préparé avec un rendement de 80 %, en une étape par une réaction de condensation d'équivalent de glyoxal **3** et de 2 équivalents d'urée **4** en milieu acide à 85 °C comme le montre la **Figure 2** [8].

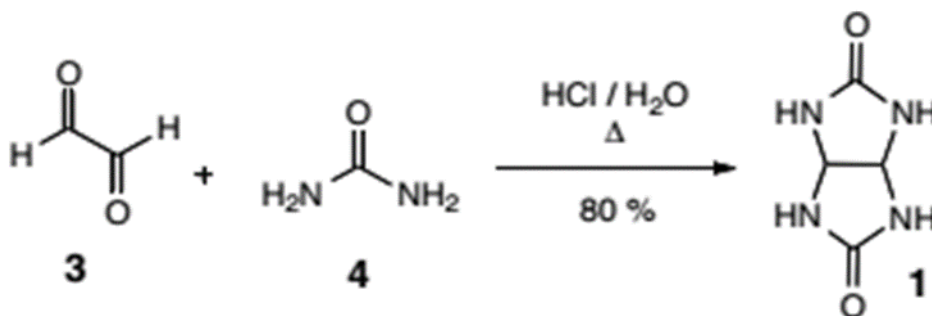


Figure 2. Préparation générale du glycoluril **1**.

En 1905, Behrend [9] décrit que la condensation du glycoluril **1** en présence d'un excès de formaldéhyde en milieu acide génère un polymère après une série de précipitations (voir la **Figure 3**).

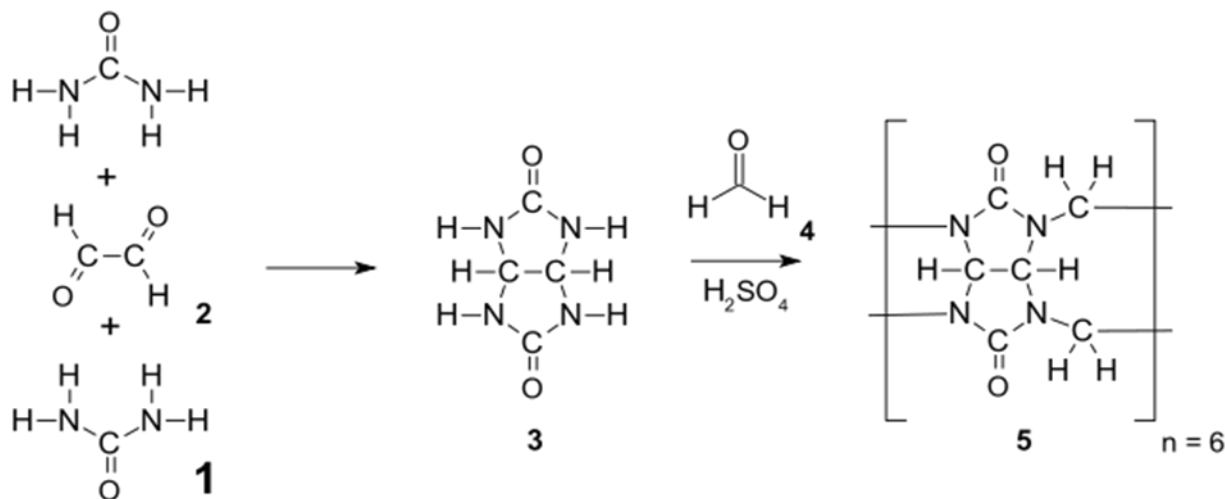


Figure 3. Procédé général de préparation du polymère de Behrend.

La structure de ce précipité cristallin appelé polymère de "Behrend" n'a pas été déterminée à l'époque. Les auteurs ont montré que ce produit de formule brute $C_{10}H_{11}N_7O_4 \cdot (H_2O)_2$, et très probablement de nature polymérique, est à la fois très stable et capable de former des complexes avec des composés tels que le permanganate de potassium ($KMnO_4$), le nitrate d'argent ($AgNO_3$), l'hydrate acide d'hexachloroplatine (H_2PtCl_6), le tétrachloroaurate de sodium ($NaAuCl_4$), et des colorants tels que le rouge de congo et le bleu de méthylène.

Il a fallu attendre plus de 75 ans pour que l'équipe de Mock rapporte en 1981 l'entière caractérisation de ce polymère [10]. Un complexe de cette molécule a pu être cristallisé en présence de $CaSO_4$ dans une solution d'acide sulfurique, et il a été analysé par diffraction des rayons X. Cette technique a permis d'identifier sa structure comme étant un hexamère cyclique de diméthanoglycoluril, dont la cavité interne et les portails ont des tailles respectives de 5,5 Å et 4 Å.

Quelques années plus tard, des analogues structuraux de taille différente du CB[6], appelés CB[5], CB[7], CB[8] et CB[10] ont pu être identifiés lors de la réaction de formation du CB[6] [11]. Ils présentent respectivement 5, 7, 8 et 10 motifs glycolurils, et sont obtenus avec respectivement 10 %, 20 %, 10 % et 2 % de rendement.

L'équipe de Day a également rapporté en 2001 la synthèse sélective du CB[6] et de ses différents analogues en fonction du solvant utilisé, de la quantité d'acide et de la température [12].

En 2010, une synthèse de cucurbituriles a été réalisée par utilisation de microondes, ce qui représente un immense progrès dans la chimie des cucurbituriles car cette technique permet d'accéder à ces couronnes en quelques minutes [13].

1.3. Propriétés physico-chimiques générales des cucurbituriles

1.3.1. Taille des cucurbituriles

Les différentes cucurbituriles (CB[5] à CB[10]) présentent une hauteur commune de 9,1 Å, mais leur largeur équatoriale (diamètre de la cavité interne) varie de façon évidente avec la taille de la couronne. Les diamètres internes et ceux des portails augmentent d'environ 1,5 Å en passant à l'homologue supérieur. Les portails d'accès à la cavité hydrophobe sont plus étroits de 2 Å par rapport à la cavité elle-même, ce qui confère un caractère constrictif à la couronne et qui produit une réelle barrière stérique pour l'association et la dissociation d'éléments dans la couronne [14].

A titre de comparaison, la taille de la cavité des CB[6], CB[7] et CB[8] est semblable à celle des α -, β - et γ -cyclodextrines [15]. La **Figure 4** et le **Tableau 1** résument quelques caractéristiques des différentes cucurbituriles.

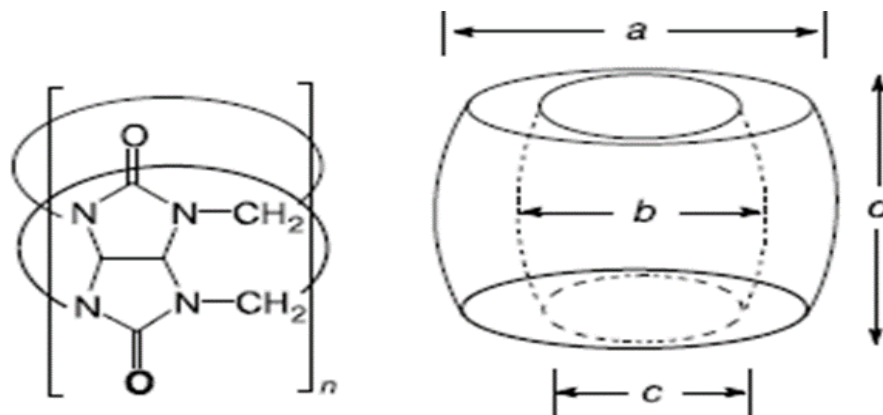


Figure 4. Dimensions des cucurbit[n]uriles.

Tableau 1. Dimensions et propriétés physiques des cucurbit[n]uriles.

	M (g/mol)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	d (Å)	V. cavité (Å ³)	Solubilité dans L'eau (mM)
CB5	830	13.1	4.4	2.4	9.1	82	20-30
CB6	996	14.4	5.8	3.9	9.1	164	0.018
CB7	1163	16	7.3	5.4	9.1	279	20-30
CB8	1329	17.5	8.8	6.9	9.1	479	<0.01

1.3.2. Propriétés physico-chimiques

La faible solubilité des cucurbituriles limite leur utilisation. En effet, le CB[6] et le CB[8] sont pratiquement insolubles dans l'eau moins que 10^{-5} M alors que le CB[5] et le CB[7] le sont modestement ($2,3 \cdot 10^{-2}$ M, ce qui est comparable à la solubilité des cyclodextrines qui est de $1,6 \cdot 10^{-2}$ M).

Par ailleurs, les CB[5] à CB[7] ont une stabilité thermique très élevée : des études par chauffage jusqu'à 370°C n'ont montré aucune dégradation [16]. À l'inverse, les CB[8] et CB[10] se dégradent, à haute température, en analogues plus petits (CB[5] à CB[7]).

1.3.3. Applications des cucurbituriles

Les propriétés de reconnaissance et de complexation des cucurbituriles les ont amenés à être utilisés dans un certain nombre d'applications chimiques et biologiques. Exemples d'applications en :

- Pharmacologie.

-Catalyse.

2. Benzoate de méthyle

2.1. Définition générale

Le benzoate de méthyle (**Figure 5**) est un composé organique de formule chimique $C_6H_5CO_2CH_3$. C'est un liquide incolore peu soluble dans l'eau, mais miscible aux solvants organiques. Il a une odeur agréable, rappelant fortement le fruit de l'arbre feijoa, et il est utilisé en parfumerie. Il trouve également une utilisation comme solvant et comme pesticide utilisé pour attirer les insectes tels que les abeilles orchidées [17].

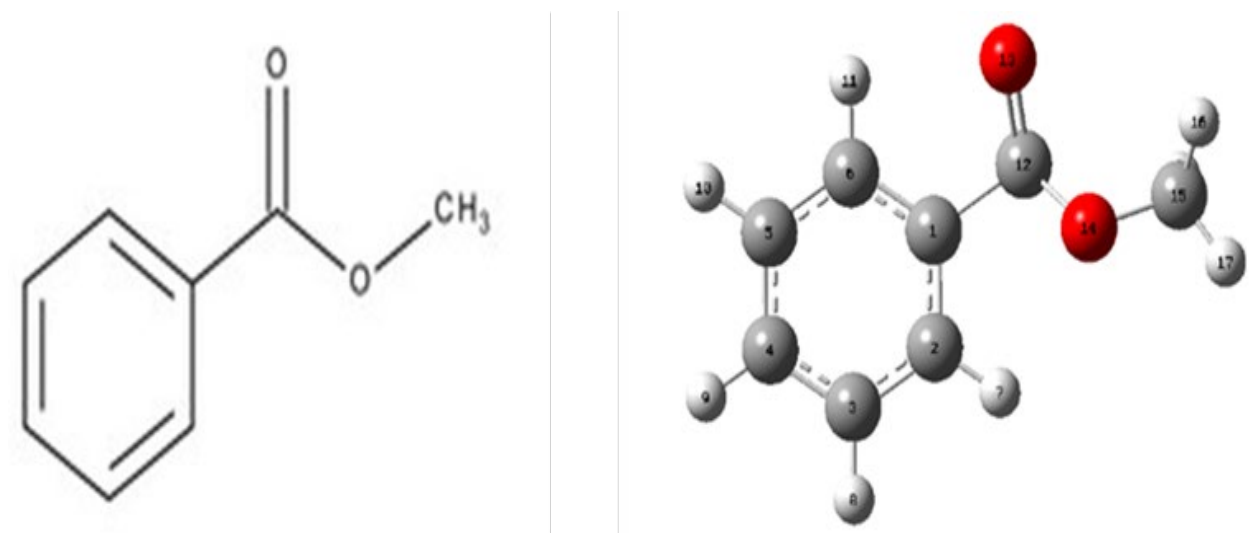
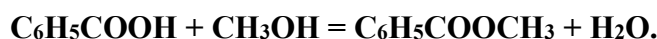


Figure 5. Structure de benzoate de méthyle.

2.2. Synthèse et réactions

Le benzoate de méthyle est formé par condensation du méthanol avec l'acide benzoïque, en présence d'un acide fort comme l'acide chlorhydrique. Il réagit à la fois sur le cycle et le groupement ester. Il réagit facilement par substitution électrophile, comme lors de sa nitration par réaction avec l'acide nitrique pour donner le 3-nitrobenzoate de méthyle. Il peut également être hydrolysé par addition d'hydroxyde de sodium aqueux, formant du méthanol et du benzoate de sodium, qui peut être acidifié avec HCl aqueux pour former de l'acide benzoïque [18] (voir l'équation suivante).



2.3. Propriétés physiques de benzoate de méthyle

Dans le Tableau ci-dessous nous présentons quelques propriétés de benzoate de méthyle

Tableau 2. Propriétés physiques de benzoate de méthyle [19].

Formule	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2 / \text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$
Masse moléculaire g/mol	136.1
Point d'ébullition	198-200°C
Point de fusion	-12°C
Solubilité dans l'eau	Insoluble
Pression de vapeur, Pa à 39°C	133
Densité de vapeur relative (air = 1)	4.7
Masse volumique à 25°C (g/ml)	1,1

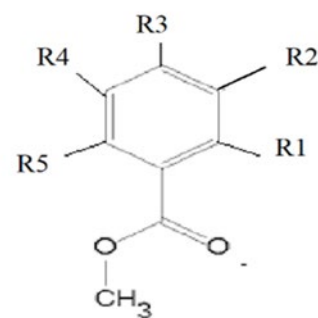
Le benzoate de méthyle possède quatre dérivés nommés :

- Methyl o-methoxy p-aminobenzoate (I).
- Methyl o-hydroxy p-aminobenzoate (II).
- Methyl o-methoxy P-diméthylaminobenzoate (III).
- Methyl o-hydroxyp-diméthylaminobenzoate(IV).

Dans le **Tableau 3** nous regroupons les structures des dérivés de benzoate de méthyle.

Tableau 3. Les dérivées de benzoate de méthyle.

		Benzoate de méthyle				
		R1	R2	R3	R4	R5
I	methyl o-methoxy					
	p-aminobenzoate	H	H	NH ₂	H	OCH ₃
II	methyl o-hydroxy					
	p-aminobenzoate	H	H	NH ₂	H	OH
III	methyl o-methoxy					
	p-dimethylaminobenzoate	H	H	N(CH ₃) ₂	H	OCH ₃
IV	methyl o-hydroxy					
	p-dimethylaminobenzoate	H	H	N(CH ₃) ₂	H	OH



3. Généralités sur les complexes d'inclusion

Un complexe d'inclusion est une association moléculaire entre une ou plusieurs molécules dont l'une est l'hôte (le récepteur) et l'autre l'invitée (le substrat).

La molécule « invitée » est alors encapsulée de façon totale ou partielle, le récepteur jouant le rôle de molécule « hôte ». La **Figure 6** montre un exemple d'un complexe d'inclusion.

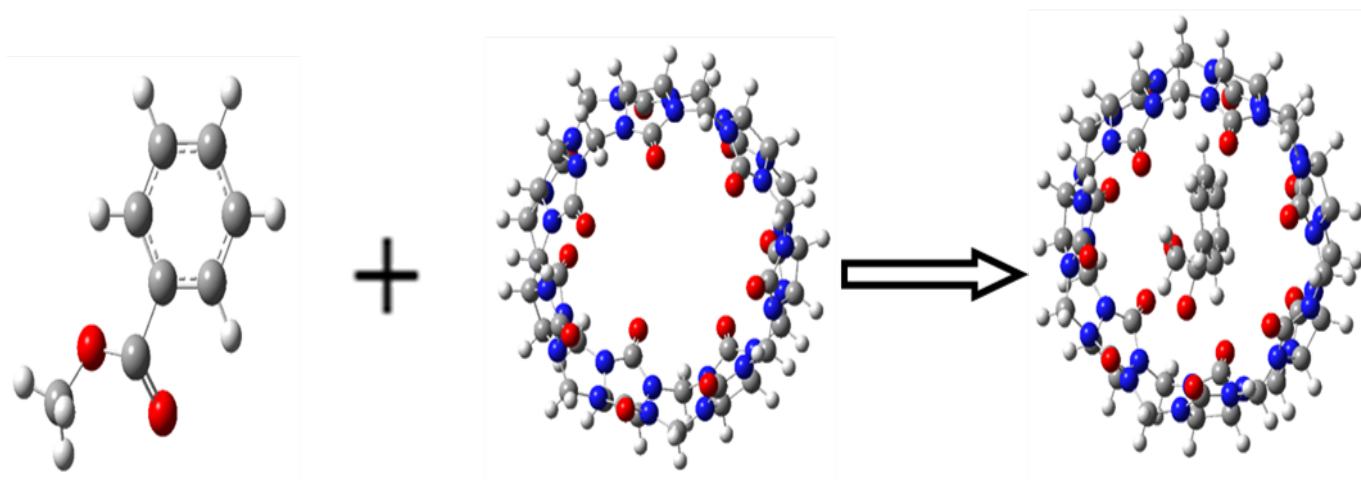


Figure 6. La représentation 3D d'un complexe invité/CB.

3.1. Conception du système hôte-invité

Les associations entre une molécule hôte et une molécule invitée sont généralement basées sur des interactions non-covalentes multiples et simultanées entre plusieurs sites de la molécule. Il est également possible que ces interactions soient en fait une combinaison d'interactions non-covalentes telles que cation / anion, liaisons hydrogène ...

Ce principe de complexation multi-sites est ainsi très courant dans le monde du vivant et assure l'efficacité et le bon déroulement de nombreux phénomènes biologiques telles que dans les systèmes enzyme-substrat ou anticorps-antigène.

L'inclusion des molécules invitées dans la cavité des molécules hôtes constitue une encapsulation moléculaire et ces molécules voient leurs propriétés physicochimiques modifiées. Parmi ces modifications, on peut citer [20,21] :

- L'amélioration de la dissolution et de la solubilité du soluté et l'augmentation de sa biodisponibilité (dans le cas de principes actifs).
- La modification de ses propriétés spectrales (déplacements chimiques en RMN, longueur d'onde du maximum d'absorption en UV, intensité de la fluorescence, etc.).
- La modification de sa réactivité (en règle générale diminuée). Le soluté bénéficie ainsi d'une protection contre la dégradation thermique ou photochimique, l'oxydation, l'hydrolyse et voit sa stabilité accrue, la diminution de sa diffusion et de sa volatilité.

4. Les interactions supramoléculaires

Les interactions non-covalentes représentent les énergies qui maintiennent ensemble les espèces supramoléculaires et ces interactions sont considérablement plus faibles que les interactions covalentes, qui peuvent varier entre 150 kJ mol^{-1} et 450 kJ mol^{-1} pour les liaisons simples. Le **Tableau 4** décrit les liaisons non-covalentes vont de 2 kJ mol^{-1} pour les interactions de dispersion, à 300 kJ mol^{-1} pour les interactions « ion-ion » [22].

4.1. Les interactions ioniques et dipolaires

Les interactions ioniques et dipolaires peuvent être divisées en trois catégories : interactions ion-ion, ion-dipôle et dipôle-dipôle (voir la **Figure 7**) sont basées sur l'attraction coulombienne entre charges opposées [23]. La plus forte de ces interactions est ion - ion, comparable aux interactions covalentes. Les interactions ion-ion ne sont pas directionnelles à la nature, ce qui signifie que l'interaction peut se produire dans n'importe quelle orientation.

Cependant, les interactions ion-dipôle et dipôle-dipôle ont des aspects dépendant de l'orientation nécessitant que deux entités soient alignées de sorte que les interactions soient dans la direction optimale [23,24].

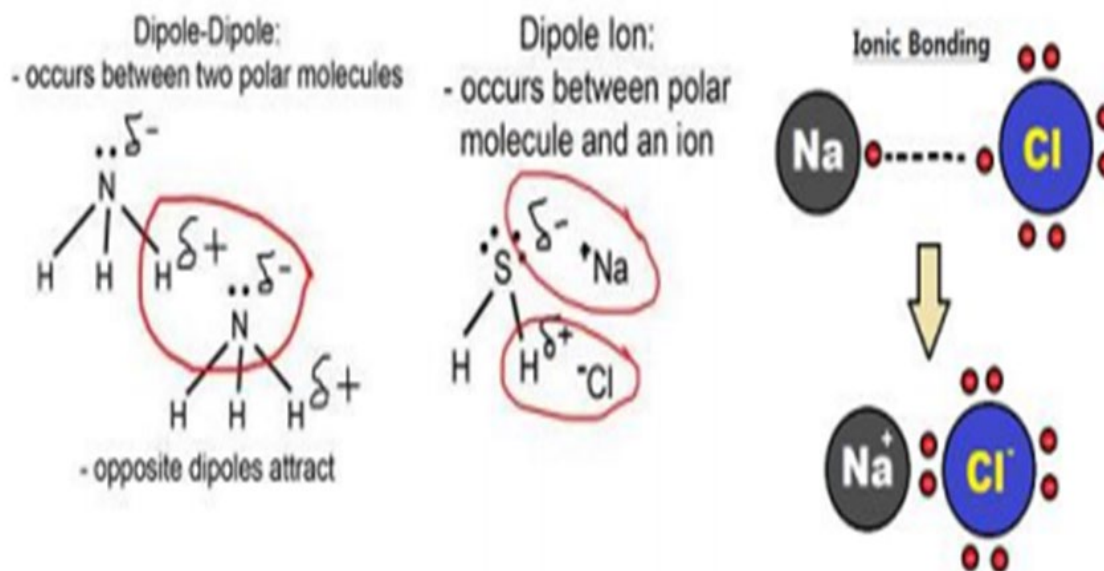


Figure 7. Les catégories des interactions ioniques et dipolaires.

4.2. Interactions dipôle-dipôle

Les principales interactions π - que l'on peut trouver dans les systèmes supramoléculaires sont les interactions cation - π et les interactions π - π . les interactions cation - π sont bien connues dans le domaine de la chimie organométallique [25].

4.3. Liaisons hydrogène

La liaison hydrogène est sans doute l'interaction non-covalente la plus importante dans la conception d'architectures supramoléculaires, en raison de sa force et de son haut degré de directivité. Les accepteurs de liaison hydrogène sont des dipôles avec des atomes attracteurs d'électrons par lesquels l'atome d'hydrogène chargé positivement peut interagir [26].

4.4. Interaction de Van der Waals

Les interactions entre molécules neutres se forment à partir d'interactions électrostatiques entre dipôles permanents et/ou dipôles induits. Ces forces sont responsables d'interactions multiples entre atomes voisins non liés et sont appelées communément force de Van der Waals. On englobe sous le nom de liaison de Van der Waals trois types d'interactions intermoléculaires les effets de Keesom, d'induction de Debye et de dispersion de London [27].

4.5. Interactions hydrophobes

Les effets hydrophobes sont également à prendre en considération [28]. Souvent Considérés comme une force, les effets hydrophobes sont en fait la manifestation de l'exclusion des grosses molécules ou particules des solvants polaires (souvent l'eau). Ces Effets ont un rôle très important dans la complexation de molécules organiques par des Hôtes macrocycliques dans l'eau et peuvent être divisés en deux composantes : Entropique et enthalpique.

- L'effet hydrophobe enthalpique consiste en la stabilisation des molécules d'eau qui ne solvatent plus l'hôte après la complexation avec le substrat.
- L'effet hydrophobe entropique consiste en la plus grande continuité dans la structure du solvant après complexation entre la molécule hôte et la molécule invitée.

Tableau 4. Les différentes interactions supramoléculaires.

	Forces (kJmol⁻¹)	Exemple
Ion-ion	200-300	Chlorure de tétrabutylammonium
Ion-dipole	50-200	Complexe 15-couronne-5 de sel de sodium
Dipole-dipole	5-50	Acétone
Liaison hydrogène	4-120	Eau
π – cation	5-80	K ⁺ en benzène
π – π	0-50	Benzène et graphite
Van der Waals	<5 variables en fonction de la surface	Argon ; emballage dans des cristaux moléculaires
Effet hydrophobe	Solvant-solvant énergie d'interaction	Composés d'inclusion de cyclodextrine

Références

- [1] R. Behrend, E. Meyer, F. Rusche, *Justus Liebigs. Ann. Chem.* 1(1905)339.
- [2] W. A. Freeman, W. L. Mock, N. Y. Shih, *J. Am. Chem. Soc.* 103(1981)7367-7370.
- [3] J. Kim, I. S. Jung, S. Y. Kim, E. Lee, J. K. Kang, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* 122(2000)540-541.
- [4] A. Day, A. P. Arnold, R. J. Blanch, B. J. Snushall, *Org. Chem.* 66(2001)8094-8100.
- [5] C. Marquez, H. Fang, W. M. Nau, *IEEE Trans. NanoBiosci.* 3(2004)39-45.
- [6] Kimoon Kim, N. Selvapalam and Dong Hyun Oh, *J Incl Phenom Macrocycl Chem*, 50(2004)31- 103.
- [7] Jae Wook Lee, S. Samal, N. Selvapalam, Hee Joon Kim and Kimoon Kim, *Acc. Chem. Res.* 36(2003)621.
- [8] F.B. Slezak, H. Bluestone, T.A. Magee, J. H. Wotiz, *J. Org. Chem.*, 27(1962)2181- 2183.
- [9] R. Behrend, E. Meyer, F. Rusche, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 339(1905)1-37.
- [10] L. N. Rogoza, N. F. Salakhutdinov, G. A. Tolstikov, *Mini. Rev. Org. Chem.* 6(2009) 135-151.
- [11] M. P. Mendez, M. E. Landon, M. K. McCloud, P. Davidson, P. J. Christensen, *Emerg. Infect. Dis.* 15(2009)578-580.
- [12] J. Kim, I. S. Jung, S. Y. Kim, E. Lee, J. K. Kang, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* 122(2000)540-541.
- [13] N. J. Wheate, N. Patel, O. B. Sutcliffe, *Future Med. Chem.* 2(2010)231-236.
- [14] P. Pulay, J.F. Hinton, *EncyclopediaMagn.Reson.* JohnWiley&Sons,Ltd.,2007
<https://doi.org/10.1002/9780470034590.emrstm0501>.
- [15] [http://refhub.elsevier.com/S0167-7322\(18\)34795-0/rrf0320](http://refhub.elsevier.com/S0167-7322(18)34795-0/rrf0320).
- [16] J. Szejtli, *Pure Appl. Chem.*, 76(2004)1825-1845.
- [17] <https://www.definitions.net/definition/methyl+benzoate>.
- [18] https://fr.linkfang.org/wiki/Benzoate_de_m%C3%A9thyle#cite_ref-G_5-3.
- [19] https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=fr&p_card_id=1187&p_version=2.
- [20] J. Szejtli, *Pure Appl. Chem.* 76(2004)1825-1845.
- [21] E. Martin del Valle, *Proc. Biochem.* 39(2004)1033-1046.
- [22] Jonathan W. Steed, David R. Turner and Karl J. Wallace, *John Wiley & Sons*, (2007).
- [23] H. Dodziuk, *Wiley-VCH, Weinheim* (2006).
- [24] J. Cheng, X. Luo, X. Yan, Z. Li, Y. Tang, H. Jiang and W. Zhu; *China Ser. B-Chem.* 51(2008)709.
- [25] E. Mileo, P. Franchi, R. Gotti, C. Bendazzoli, E. Mezzina and M. Lucarini, *Chem. Comm.*, 11(2008)1311.
- [26] M. Lucarini, B. Luppi, G.F. Pedulli and B.P. Roberts, *Chem. Eur. J.*, 5(1999)2048.
- [27] A. Bondi *J. Phys. Chem.* 68(1964)441-451.

[28] D. B. Smithrud, E. M. Sanford, I. Chao, S. B. Ferguson, D. R. Carcanague, J. D. Evanseck, K. N. Houk, F. Diederich, *Pure & Appl. Chem.* 62(1990)2227-2236



CHAPITRE II

La DFT et les approches théoriques



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

Dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**en anglais DFT**) on exprime l'énergie en fonction de la densité électronique. Les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent L.H. Thomas (1927), E. Fermi (1927, 1928) et P.A. Dirac (1930) sur le modèle du gaz d'électrons non interagissant.

Le but des méthodes DFT est de déterminer des fonctionnelles qui permettent de donner une relation entre la densité électronique et l'énergie [1]. La DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [2], qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique. Les deux théorèmes montrent l'existence d'une fonctionnelle de la densité qui permet de calculer l'énergie de l'état fondamental d'un système.

1.1. Équation Hohenberg et Kohn

A. Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Ce théorème de Hohenberg et Kohn montre que la densité électronique est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système. Si on considère un gaz d'électrons, le potentiel externe agissant sur ces particules détermine l'état fondamental de ce système et la densité de charge correspondante [2]. Ainsi, toutes les propriétés concernant cet état sont des fonctionnelles du potentiel externe. Comme cela a été démontré initialement par Hohenberg et Kohn, en raison de la correspondance biunivoque existant entre le potentiel externe v_{ext} et la densité électronique $\rho(r)$.

L'expression de l'Hamiltonien électronique d'un système polyélectronique est :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \Delta_i + \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} + v_{ext}(r_i) \quad (\text{II.1})$$

$$\text{Avec : } v_{ext}(r_i) = - \sum_{k=1}^N \frac{z^k}{R_{ki}} \quad (\text{II.2})$$

$v_{ext}(r_i)$: Potentiel externe de l'électron i .

$\rho(r)$: La densité électronique.

L'énergie totale du système peut s'écrire comme la somme de trois fonctionnelles : celle de l'énergie potentielle noyau-électron, de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle électron-électron.

$$E[\rho] = V_{ne}[\rho] + T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (\text{II.3})$$

On posant : $V_{ne}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ (II.4)

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (\text{II.5})$$

La fonctionnelle d'énergie s'écrit alors :

$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho] \quad (\text{II.6})$$

Où $F[\rho]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et qui regroupe tous les termes indépendants du potentiel externe. Cette fonctionnelle contient l'énergie cinétique électronique et l'énergie potentielle répulsive électron-électron.

B. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Ce second théorème stipule que la fonctionnelle de la densité qui permet d'accéder à l'énergie de l'état fondamental donne la plus basse énergie si la densité est celle de l'état fondamental. Ce théorème se base sur le principe variationnel analogue à celui proposé dans l'approche de Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde, mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique :

$$\frac{\partial E[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} = 0 \quad (\text{II.7})$$

Ce deuxième théorème peut être énoncé de la façon suivante :

L'énergie associée à toute densité d'essai satisfaisant aux conditions aux limites, et à un potentiel $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental.

1.2. Equations de Kohn-Sham et leur résolution

Ce sont Kohn et Sham, en 1965, qui ont élaboré une méthode pratique pour trouver l'énergie de l'état fondamental à partir de la densité électronique de l'état fondamental [3], Parce que les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent pas une procédure pour calculer cette énergie. L'idée de Kohn-Sham est d'utiliser un système fictif de n électrons non interagissant, de même densité électronique que le système réel en interaction

$$\rho_{\text{fictif}}(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) \quad (\text{II.8})$$

L'Hamiltonien du système s'écrit dans cette approximation de la manière suivante :

$$\hat{H}^{\text{KS}} = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{\text{fictif}}(\mathbf{r}_i) \right] = \sum_{i=1}^n h_i^K \quad (\text{II.9})$$

Et accepte pour solution un déterminant de Slater. Les orbitales moléculaires de ce déterminant sont obtenues après la résolution de l'équation :

$$\sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{\text{fictif}}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i^{\text{KS}} = \varepsilon_i \varphi_i^{\text{KS}} \quad (\text{II.10})$$

L'expression de l'énergie d'un système contenant n électrons interagissant entre eux est donnée par l'équation (11)

$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} + F[\rho] \quad (\text{II.11})$$

L'objectif est d'exprimer l'énergie du système réel en fonction de l'énergie cinétique du Système fictif $T_{\text{fictif}}[\rho]$.

La différence de l'énergie cinétique entre le système réel et le système fictif noté ΔT est :

$$\Delta T = T[\rho] - T_{\text{fictif}}[\rho] \quad (\text{II.12})$$

La différence entre l'énergie potentielle non-classique et la répulsion coulombienne entre deux distributions de charges ponctuelles notée ΔV est :

$$\Delta V = V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (\text{II.13})$$

La fonctionnelle de la densité $E[\rho]$ peut être exprimée comme la somme :

- De l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interactif caractérisé par la même densité que celle du système réel $T_{\text{fictif}}[\rho]$
- De l'interaction de coulomb classique entre les électrons ou terme de Hartree $E_H[\rho]$ Avec :

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (\text{II.14})$$

- Du potentiel externe agissant sur les particules $V_{\text{ne}}[\rho]$

$$V_{\text{ne}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II.15})$$

- D'une fonctionnelle décrivant l'interaction inter-électronique, non fournie à partir du système non interactif et exprimée comme $E_{\text{xc}}[\rho] = \Delta T[\rho] - \Delta V[\rho]$ appelée énergie d'échange- corrélation. Elle rend compte des effets à plusieurs corps qui ne sont pas décrits dans les autres termes. Ce terme contient toutes les différences entre le système fictif non interactif et le système réel interactif (incluant des corrections à la fois de l'interaction de coulomb et de l'énergie cinétique).

$$E[\rho] = T_{\text{fictif}}[\rho] + E_H[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (\text{II.16})$$

$$E[\rho] = T_{\text{fictif}}[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \int \rho(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (\text{II.17})$$

Cette dernière équation peut être réécrite, après regroupement des trois derniers termes, sous la forme :

$$E[\rho] = T_{\text{fictif}}[\rho] + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.18})$$

Le procédé utilisé pour trouver les solutions aux équations de Kohn-Sham est un processus itératif, sur la variable (k) définissant le nombre de cycle, successif auto-cohérent SCF (Self Consistent Field).

Une densité initiale $\rho_{k=1}$ permet de déterminer $V_{\text{eff}}(k=1)$ avec :

$$V_{\text{eff}} = \frac{\delta V_{ne}}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta EH}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta EXC}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II.19})$$

On utilise ce potentiel effectif dans les n équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir φ_i^{KS}

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{\text{eff}}\right] \varphi_i^{KS} = \epsilon_i^{KS} \quad (\text{II.20})$$

Enfin la dernière équation indique comment accéder à la densité à partir des n fonctions d'onde mono électroniques et permet de définir une nouvelle densité $\rho_{(k+1)}$:

$$\rho_{(k+1)} = \sum_{i=1}^n |\varphi_i^{KS}|^2 \quad (\text{II.21})$$

Le processus est repris jusqu'à convergence de la densité, et de l'énergie ϵ_i , c'est-à-dire jusqu'à ce que les fonctions propres φ_i^{KS} et les valeurs propres ϵ_i soient pratiquement inchangées par rapport au cycle précédent ($k-1$). Le potentiel d'échange-corrélation est défini comme la dérivée de l'énergie échange corrélation par rapport à la densité électronique :

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial Exc[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II.22})$$

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

2. Approximations utilisées en DFT

2.1. Fonctionnelles d'échange-corrélation

2.1.1. Approximation de la densité locale LDA

La fonctionnelle d'échange-corrélation est une grandeur physique dépendante de plusieurs paramètres comme la densité électronique, l'énergie cinétique, etc... Afin d'obtenir une bonne approximation de cette fonction, elle doit reproduire au mieux les caractéristiques physiques du trou d'échange-corrélation. Elle se base sur les propriétés d'un gaz homogène d'électrons ; la densité électronique et la fonction d'onde sont considérées localement comme constantes. Par le concept de LDA il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale d'un système inhomogène. L'énergie de corrélation d'un gaz uniforme d'électrons n'est pas déterminée exactement. Cependant, certaines expressions approchées permettent de décrire les densités électroniques faibles ou élevées. Cette approximation considérée localement permet de décrire correctement les systèmes ayant une densité électronique variant faiblement dans l'espace [4].

2.1.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Au niveau moléculaire, les inhomogénéités de la densité peuvent se révéler les Conséquentes et le besoin d'introduire ces effets dans la fonctionnelle d'échange-corrélation. Ainsi, dans le but de rechercher de meilleures performances et des résultats bien précis, et comme une tentative de hiérarchisation des approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation [5]. Une autre approximation très intéressante en LDA est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [6] qui consiste à rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient c-à-d. inclure une correction de gradient, pour prendre en compte localement des inhomogénéités des densités dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation.

2.1.3. Les Fonctionnels hybrides

Le terme hybride fait référence à l'utilisation combinée de l'énergie d'échange exacte du modèle Hartree-Fock et de l'énergie d'échange-corrélation au niveau DFT. La construction des fonctionnels hybrides a constitué un bon avancement dans le domaine du traitement de l'énergie d'échange-corrélation en permettant une incorporation explicite du caractère non-local à travers l'utilisation du terme exact de l'énergie d'échange.

Afin d'améliorer encore les performances de la DFT, une troisième génération de fonctionnelles a été définie.

Ces fonctionnelles comportent un certain pourcentage de l'échange non local Hartree-Fock, l'énergie d'échange et de corrélation s'écrit :

$$E_{xc}^{hybride} = \alpha E_x^{HF} + (1-\alpha) E_x^{LDA} + b E_x^{GGA} + E_c^{LDA} + c E_c^{GGA} \quad (\text{II.23})$$

- **La fonctionnelle B3LYP**

La fonctionnelle hybride la plus connue et la plus utilisée par les chimistes est la B3LYP qui contient des fractions de l'énergie d'échange de LDA, HF et B (Becke 1988) ainsi que l'énergie de corrélation de LDA et de GGA (LYP), le tout modulé par trois paramètres empiriques.

$$E_{xc}^{B3LYP} = a_0 E_x^{LDA} + (1-a_0) E_x^{exact} + a_1 E_x^{B88} + E_c^{LDA} + a_2 (E_c^{LYP} + E_c^{LDA}) \quad (\text{II.24})$$

Cette fonctionnelle donne des résultats remarquablement précis pour un grand nombre de systèmes [7].

- **La fonctionnelle B97-D**

Une nouvelle fonctionnelle de densité (DF) de type GGA pour la chimie générale des applications appelées B97-D sont proposées. Elle est basée sur la série de puissance de Becke et est explicitement paramétré en incluant des corrections de dispersion par paires d'atomes amorties de la forme $C6 \cdot R^{-6}$ [8].

3. Les effets de dispersion

Il existe différentes approches pour prendre en compte les effets de dispersion qui sont manquantes dans la DFT. Parmi elles, (i) certaines fonctionnelles incluent explicitement un terme de dispersion non local, (ii) d'autres sont paramétrées, comme les fonctionnelles du Minnesota, et (iii) une autre approche consiste à ajouter un terme correctif empirique de dispersion. La discussion dans cette partie est centrée sur le point (iii), il s'agit d'une correction que nous avons utilisée dans ce mémoire.

Grimme a proposé une forme de correction pour le traitement des effets de dispersion manquante dans la DFT (DFT-D, DFT-D2 et DFT-D3) et elle est actuellement la plus utilisée. Cette correction se fait par l'ajout de termes correctifs empiriques dépendant du nombre d'atomes N , du coefficient de dispersion pour la paire d'atome i et j C_6^{ij} , de la distance inter-atomique R_{ij} , d'un facteur d'échelle S_6 et d'une fonction d'amortissement $f_{\text{dmp}}(R_{ij})$ tel que :

$$E_{DFT-D} = E_{KS-DFT} + E_D \quad (\text{II.25})$$

Où E_D est l'énergie de dispersion [9].

Le terme de correction d'énergie de dispersion (D3) est une fonction relativement simple de distances interatomiques. Dans DFT-D et DFT-D2, les corrections énergétiques ne considèrent que des paires d'atomes et dans DFT-D3, elles considèrent les triplets d'atomes pour tenir compte des effets à trois corps.

L'énergie ainsi dans la DFT-D3 est donnée par:

$$E_{DFT-D3} = E_{KS-DFT} + E_D \quad (\text{II.26})$$

4. Les bases des orbitales atomiques

Les orbitales moléculaires obtenues par les méthodes ab-initio ou DFT sont exprimés comme des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO) [10].

Plusieurs catégories de bases peuvent être distinguées, nous décrivons seulement les bases utilisées dans notre travail.

A-La base 6-31G

La base 6-31G est constituée de deux familles de fonctions : (i) une fonction de base approchée par 6 gaussiennes pour décrire les électrons de cœur ; (ii) deux fonctions de base approchées respectivement par 3 et 1 gaussiennes pour décrire les électrons de valence et G désigne une gaussienne.

B-La base 6-31G(d)

La base 6-31G(d) signifie ainsi qu'un jeu de fonctions **d** a été ajouté à tous les atomes (sauf H) dans la molécule.

5. Orbitales Frontières HOMO-LUMO

Une combinaison linéaire des orbitales atomiques donnent naissance aux orbitales moléculaires différentes (OM).

A partir de 1970, Fukui s'intéressait au déroulement des réactions chimiques, il visualise le rôle des orbitales frontières en décrivant les diagrammes de leur transformation.

D'après Fukui, les premières orbitales concernées dans une interaction chimique sont la dernière orbitale occupée HOMO (en anglais Highest Occupied Molecular Orbitals) et la première orbitale inoccupée LUMO (en anglais Lowest Unoccupied Molecular Orbitals). Ces deux orbitales qualifiées de « frontières » sont séparées par une énergie appelée bande interdite (« gap » en anglais). Ces orbitales présentent un réel intérêt puisqu'elles contribuent dans le transport de charge lors d'une réaction chimique à contrôle frontalier.

Le caractère donneur et accepteur d'électron peut être déduit à partir des valeurs de l'énergie des orbitales moléculaires (HOMO, LUMO).

- **HOMO** : traduit le caractère électro-donneur (nucléophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est élevée, plus la molécule cédera facilement des électrons.
- **LUMO** : traduit le caractère électro-accepteur (électrophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est faible, plus la molécule acceptera facilement des électrons

6. Descripteurs globaux de réactivité dérivant de la DFT

Les Descripteurs globaux de réactivité dérivant de la théorie conceptuelle de la fonctionnelle de la densité sont utilisés pour décrire la réactivité des systèmes. Les divers indices de réactivité [11] sont : Le potentiel chimique (μ), la dureté (η), la mollesse globale (s), l'électronégativité (χ) et l'indice global d'électrophile (ω) [12].

6.1. Le potentiel chimique électronique (μ) et la dureté (η)

Le potentiel chimique sert à déterminer le sens du transfert d'électrons lors d'une condensation entre deux molécules. La dureté donne une idée sur la durée relative d'une molécule à conserver les électrons dans son environnement, Le potentiel chimique électronique μ et la dureté globale η peuvent être calculés à partir des énergies des orbitales moléculaires frontières E_{HOMO} et E_{LUMO} selon les formules suivantes [13] :

$$\mu = (E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}}) / 2 \quad (\text{II.27})$$

$$\eta = (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}) / 2 \quad (\text{II.28})$$

6.2. L'électronégativité (χ)

L'électronégativité permet de mesurer l'aptitude d'un atome d'une molécule à attirer des électrons [14].

$$\chi = -\mu \quad (\text{II.29})$$

6.3. La mollesse (S)

La mollesse globale S d'une molécule est exprimée comme l'inverse de la dureté et traduit une mesure de la polarisabilité de la molécule, elle calculée selon la formule (30) :

$$S = 1/\eta \quad (\text{II.30})$$

6.4. Energie gap (ΔE)

C'est l'énergie minimum nécessaire pour exciter un électron dans une molécule. Une faible valeur de ΔE se traduit par une efficacité inhibitrice importante. Lorsque ΔE diminue, la réactivité de l'inhibiteur vis-à-vis de la surface du fer augmente [15].

$$\text{La différence d'énergie } \Delta E = (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}) \quad (\text{II.31})$$

6.5. L'indice de l'électrophile globale ω

Dans le cadre de la théorie des orbitales frontières, l'électrophilie globale (ω) est principalement expliquée par un recouvrement maximal de la LUMO de l'électrophile et l'HOMO du nucléophile plus l'énergie de stabilisation est importante, plus le système est électrophile, elle est donnée par la formule (32) :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (\text{II.32})$$

ω : est appelé « indice global d'électrophile ». Il s'agit d'une grandeur positive. Plus la valeur de ω est élevée, plus le système est électrophile.

6.6. Electrophilie (ECT)

Pour connaître la direction du transfert de charge, nous calculons le transfert de charge basé sur l'électrophilie (ECT) à l'aide de la formule. (33) :

$$\text{ECT} = (\Delta N_{\text{max}})_{\text{hôte}} - (\Delta N_{\text{max}})_{\text{invité}} \quad (\text{II.33})$$

6.7. Charge électronique maximale

La charge électronique maximale (ΔN) que l'électrophile peut accepter de l'environnement est calculée à l'aide de l'Eq. (34) :

$$(\Delta N_{\text{max}})_{\text{hôte/ invité}} = -\mu / \eta \quad (\text{II.34})$$

7. La méthode topologique (AIM)

Bader a défini un chemin de liaison [16], par un point critique de liaison (3,-1), et les noyaux atomiques sont liés par l'intermédiaire de ce chemin de liaison, pour mieux comprendre la structure électronique de tels systèmes, l'analyse de AIM ('' en anglais Atoms In Molécules'') développée au début des années 70, par Richard. F.W. Bader [16], démontre qu'elle permet de donner une description topologique d'une molécule et de ses liaisons chimiques [17,18] ; Le principe de base est situé sur l'utilisation de la densité électronique comme $V(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$.

8. La méthode des interactions non-covalentes (NCI)

C'est une méthode d'analyse, utilisant la densité électronique du système ρ , et permet d'identifier la nature des liaisons non-covalentes intervenant dans la structure du système étudié [19-20]. Afin d'analyser la nature des interactions, une fonction scalaire a été introduite, il s'agit du gradient réduit de la densité $s(\rho)$ dépendant à la fois de ρ et de son gradient :

$$S(\rho) = \frac{|\nabla\rho|}{2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}\rho^{\frac{4}{3}}} \quad (\text{II.35})$$

Le gradient de densité réduite (RDG) est une quantité fondamentale sans dimension utilisée pour décrire l'écart par rapport à une distribution homogène d'électrons [21].

9. La spectroscopie

La spectroscopie, ou spectrométrie, est l'étude expérimentale ou théorique du spectre d'un phénomène physique, c'est-à-dire de sa décomposition sur une échelle d'énergie, ou toute autre grandeur se ramenant à une énergie (fréquence, longueur d'onde, etc.).

9.1. UV-visible

La spectrophotométrie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode physique non destructive dans les laboratoires d'analyses qui est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée, elle permet entre autres, d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté.

9.2. La résonance magnétique nucléaire (RMN)

Le RMN est une technique d'analyse spectroscopique de base en chimie. Elle fournit des informations sur l'environnement des noyaux atomiques permettant d'identifier la structure des composés en phase liquide ou solide. Elle est également utilisée pour étudier certaines propriétés physiques des molécules [22]. Le RMN, permet d'obtenir des informations sur la structure de la chaîne carbonée d'une molécule, en particulier sur les atomes d'hydrogène (appelés protons) portés par celle-ci.

Références

- [1] (a) Parr. R. G. and Yang. W. Oxford University Press, (1989).
(b) Bartolotti. L. J. and Flurchick. K., *Rev. Comput. Chem.*, 7(1996)187.
(c) Amant. St., *Rev. Comput. Chem.*, 7(1996)217.
(d) Ziegler. T., *Chem. Rev.*, 91(1991)651.
(e) Baerends. E. J. et Gritsenko. O. V., *J. Phys. Chem.*, 101(1997)5383.
- [2] Hohenberg. P. and Kohn. W., *Phys. Rev.*, 136(1964) B846.
- [3] Kohn. W. and Sham. L.J., *Phys. Rev.*, 140(1965)1133.
- [4] M. Rahim, Thèse de Doctorat soutenue le (26/05/2015) à l'université de Guelma.
- [5] S.H.Vosko.L.Wilk,andM.Nussair "Can.J.Phys.58(8)(1980)1200-1211..
- [6] D. Langreth, J. Perdew, *Phys. Rev. B* 21(1980)5469
- [7] M. Gerloch, Weinheim, (1994)37.
- [8] GRIMME, Stefan.. *Journal of computational chemistry*, vol. 27(15) (2006)1787-1799.
- [9] Grimme, S. J. *Comput. Chem.* 25(2004)1463-1473.
- [10] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem Rev*, 88(1988)899–926.
- [11] Doucet, J.P. Weber, J., AcademicPress, London (1996)266.
- [12] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, *Corrosion et anticorrosion*, chapitre 13. Lavoisier, Paris (2002).
- [13] C. Corminboeuf, F. Tran, J. Weber, and *Journal of Molecular Structure: Theochem.* 762 (2006).
- [14] W. VanGunsteren, H. J Berendsen, *C. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990)992.
- [15] H. Zhao, X. Zhang, J. Lin, H. Hud, L. Qianshu, *Corros. Sci.* 83(2014)261–271.
- [16] Bader. R. F. W. *J. Phys. Chem.* 102 (1998)7314.
- [17] Bentien, A.; Palmqvist, A. E. C. Bryan, J. D. *Chem., Int. Ed. Engl.* 39(2000)3613.
- [18] Oxford University Press, Oxford, (1997)
- [19] Johnson, E. R.; Keinan, S.; Mori-Sánchez, P.; Contreras-García, J.; Cohen, A. J.; Yang, W. J. *Am. Chem. Soc.* 132(2010)6498-6506.
- [20] Contreras-García, J. ; Yang, W. J. *Phys. Chem. A* 115(2011)12983-12990.
- [21] P.; Kohn Hohenberg. W. *Phys. ReV*, (1964).
- [22] Souhila Ghani mémoire de magister soutenue le (08/06/2011) à l'université d'Oran Es-Sénia



CHAPITRE III

Les résultats et les discussions

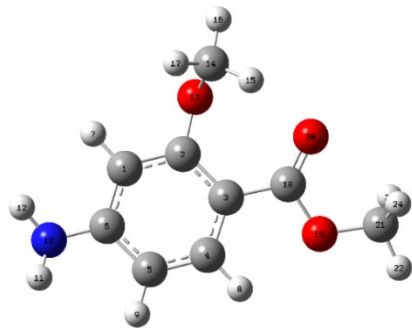


Introduction

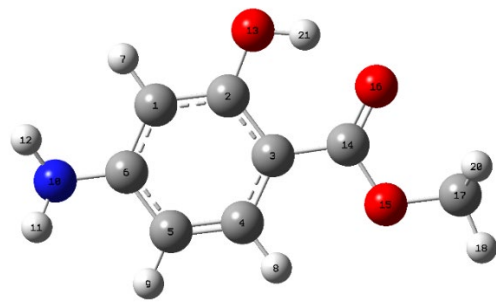
L'encapsulation des quatre dérivés de benzoate de méthyle (I-IV) (voir **Figure.1. a**) dans la molécule hôte macrocyclique cucurbitate [7] urile (CB [7]) (voir **Figure.1. b**) a été étudiée à l'aide des méthodes de la mécanique quantique.

Parmi les homologues CB [n], l'hôte CB [7] est généralement la plus utilisée en raison de sa solubilité dans l'eau, la taille de la cavité appropriée et sa remarquable capacité à former les complexes de type hôte-invité [1]. De plus, le CB [7] a une faible toxicité [2], une stabilité chimique et thermique élevée [3].

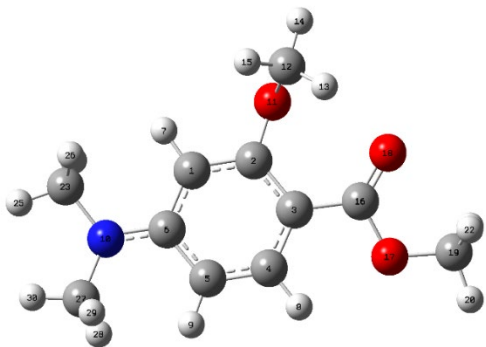
La complexation de ces quatre dérivés de benzoate de méthyle avec la CB [7] a été étudiée expérimentalement en solution aqueuse en utilisant la technique spectroscopique RMN de proton [4]. Il a été constaté que les quatre dérivés de benzoate de méthyle forment des complexes d'inclusion stable de type 1 : 1. Les données expérimentales indiquent clairement que les dérivés hydroxy (II et IV) forment des complexes d'inclusion plus stables avec CB [7] que les deux dérivés méthoxy (I et III). Les changements observés dans les signaux de RMN ^1H indiquent que les dérivés hydroxy (II et IV) sont plus profondément intégrés dans la cavité CB [7]. D'après les données expérimentales, nous avons remarqué que les résultats obtenus sont insuffisants pour décrire la nature des interactions intermoléculaires entre l'hôte et les dérivés de benzoate de méthyle. Ainsi, nous entreprenons ce travail de recherche pour compléter les résultats expérimentaux et de réaliser une étude théorique plus approfondie pour expliquer les interactions non-covalentes responsables à la formation et à la stabilité de ces complexes d'inclusion.



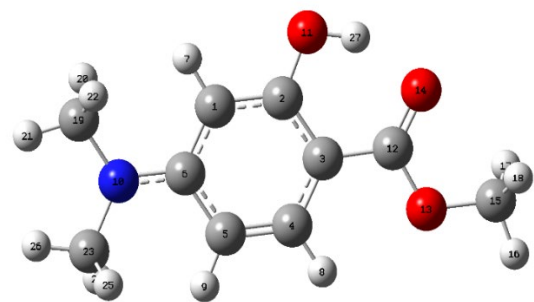
(I) : Methyl o-methoxy p-aminobenzoate



(II) : Methyl o-hydroxy p-aminobenzoate

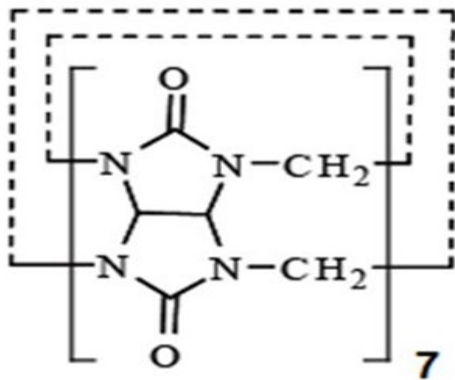


(III) : Methyl o-methoxy p-dimethylaminobenzoate



(IV) : Methyl o-hydroxy p-dimethylaminobenzoate

(a)



(b)

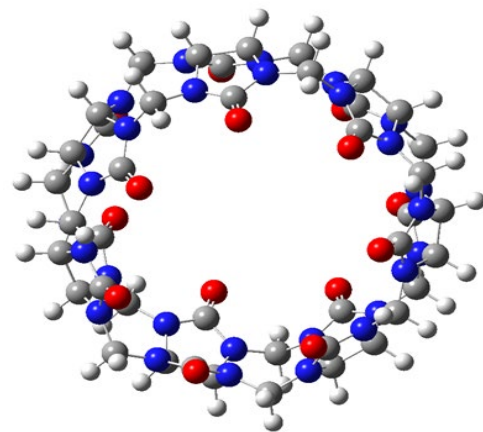


Figure1. Les structures géométriques initiales des dérivés de benzoate de méthyle (a) et la cucurbit[7] urile (b).

1. Méthodologie de calculs

Les structures initiales de la CB [7] et les quatre dérivés de benzoate de méthyle ont été construites avec le logiciel Hyperchem 7.51 [5] et ont été optimisées avec les fonctionnelles B97/6-31G(d), B3LYP/6-31G(d), B97-D3 /6-31G(d) et B3LYP-D3/6-31G(d) implantées dans le logiciel Gaussian 09 W [6] en phase gazeuse et en solution aqueuse (modèle de solvant CPCM). Les effets de solvation implicite ont été mis en œuvre en utilisant la méthode du continuum polarisable de type conducteur (CPCM).

Les complexes d'inclusion ont été générés en suivant la méthode décrite dans la littérature [7,8] en utilisant les fonctionnelles B97/6-31G(d) et B3LYP/6-31G(d). Vu la forme symétrique de la molécule hôte ; nous générons un seul complexe pour chaque dérivé. Chaque molécule invitée est placée au centre de la cavité de la CB[7] aucune contrainte n'a été imposée à l'ensemble du système, en particulier aucun paramètre n'a été fixé. Ainsi, les molécules invitées étaient libres de se déplacer dans la cavité de CB[7] durant l'optimisation. Par conséquent, les changements de conformations de l'hôte ainsi que les molécules invitées étaient explicitement autorisés. Les modèles proposés pour les quatre complexes sont représentés sur la **Figure 2**.

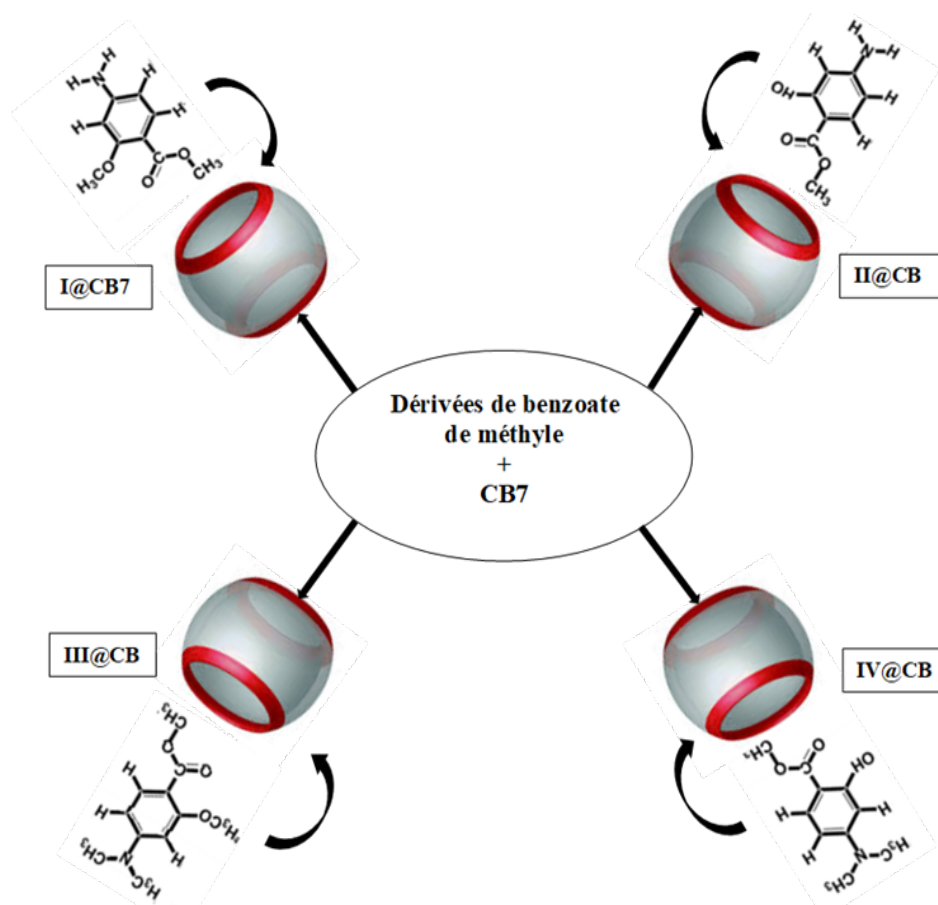


Figure 2. Les modèles proposés pour les quatre complexes.

Après, les structures géométriques des quatre complexes d'inclusion ont été réoptimisées en utilisant la dispersion avec les fonctionnelles B97-D3 /6-31G(d) et B3LYP-D3 /6-31G(d). Les méthodes DFT-D corrigées à longue distance sont très utiles en chimie quantique pour étudier divers types d'interactions non-covalentes dans les systèmes supramoléculaires [9]. Ensuite nous avons analysé les résultats des spectres UV-Vis en utilisant l'approche de la Dépendance dans le temps de la théorie de la fonctionnelle de la densité (en anglais TD-DFT) [10] et les descripteurs globaux résultants des Orbitales Moléculaires de Frontière (OMF). Les déplacements chimiques ont été déterminés en utilisant la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton RMN ^1H selon la méthode de Gauge incluant l'orbite atomique (en anglais GIAO) [11] pour les complexes ; puis sont comparés aux données expérimentales.

En fin, Afin de connaître et de catégoriser la nature des interactions intermoléculaires existantes entre l'hôte et les invités pour les complexes d'inclusion les plus favorables obtenus avec la fonctionnelle B3LYP -D3/6-31G(d), nous avons effectué des analyses : de gradient de densité réduite (GDR) (en anglais RDG) et la topologie de la densité électronique moléculaire par la théorie des atomes dans les molécules (AIM) proposée par Bader; très utile pour explorer les principaux points critiques des liaisons (PCL) responsables des fortes interactions entre les invités et l'hôte dans les complexes.

2. Résultats et discussions

2.1. Analyse des énergies et des structures géométriques des complexes.

Pour évaluer la stabilité des complexes formés, nous avons calculé les énergies de complexation en utilisant l'équation suivante :

$$\Delta E_{\text{complexation}} = E_{\text{complexe}} - (E_{\text{hôte}} \text{ et } E_{\text{invité}})_{\text{optimisé à l'état isolé}} \quad (\text{III.1})$$

Où E_{complexe} , $E_{\text{hôte}}$ et $E_{\text{invité}}$ représentent respectivement l'énergie totale du complexe et les énergies de l'hôte et de l'invité à l'état isolé (avant complexation).

L'énergie de déformation $E_{\text{déformations (Hôte ou invité)}}$ est donnée selon l'équation suivante :

$$E_{\text{déformation (Hôte ou invité)}} = E^{\text{SP}}_{\text{(Hôte ou invité)}} - E_{\text{(Hôte ou invité) optimisé}} \quad (\text{III.2})$$

Où $E^{\text{SP}}_{\text{(Hôte ou invité)}}$ est l'énergie ponctuelle du composé (hôte ou invité) dans le complexe optimisé et $E_{\text{(Hôte ou invité) optimisé}}$ est l'énergie lorsque l'hôte ou l'invité est optimisé avant complexation. Elle peut être définie comme une énergie de perturbation et correspond à

l'énergie nécessaire pour transformer les partenaires isolés de leurs géométries d'énergie minimale à la géométrie acquise dans le complexe.

Les résultats de calcul des énergies de complexation et de déformation des quatre complexes I@CB[7], II@CB[7], III@CB[7] et IV@CB[7] obtenus avec les fonctionnelles B97/6-31G(d), B3LYP/6-31G(d), B97-D3/6-31G(d) et B3LYP-D3/6-31G(d) sont donnés dans le **Tableau 1**. L'analyse de ce Tableau montre que :

-Toutes les énergies de complexation sont négatives, cela confirme que les complexes sont formés avec succès et sont thermodynamiquement favorables.

-Les résultats de calculs de la DFT standard avec les deux fonctionnelles : B97/6-31G(d) et B3LYP/6-31G(d) dans les deux phases montrent que les complexes II@CB[7] et IV@CB[7] sont les plus favorables.

Les résultats de calculs de la DFT –D3 montrent que :

-Le complexe III@CB[7] et IV@CB[7] dans la phase gazeuse sont plus favorables avec la fonctionnelle B97-D3/6-31G(d), par contre dans le solvant II@CB[7] et IV@CB[7] sont les plus favorables.

-Avec la fonctionnelle B3LYP-D3/6-31G(d) les complexes II@CB[7] et IV@CB[7] sont les plus favorables dans les deux phases.

-En général, à l'exception de la fonctionnelle B97-D3/6-31G(d) dans la phase gazeuse, les résultats montrent que les complexes II@CB[7] et IV@CB[7] sont les plus favorables dans les deux phases.

-Les meilleurs résultats sont obtenus avec la DFT-D3, surtout avec la méthode B3LYP-D3/6-31G(d). Les résultats de cette méthode concordent bien avec les données expérimentales qui indiquent clairement que les dérivés hydroxyles (II et IV) forment des complexes d'inclusion plus stables avec CB[7] que les deux dérivés méthoxy (I et III) [4].

-La comparaison des quatre complexes montre que le complexe IV@CB[7] est le plus favorable.

-Dans le solvant nous avons constaté, une augmentation des valeurs des énergies de complexation pour les deux méthodes. Cette augmentation pourrait être due aux faibles interactions entre les molécules hôte et invitées induite par le phénomène de solvatation.

-D'après l'histogramme représenté dans **la Figure 3**, nous avons constaté que la fonctionnelle B3LYP-D3/6-31G(d) dans la phase aqueuse est la mieux adaptée pour l'étude de ces complexes.

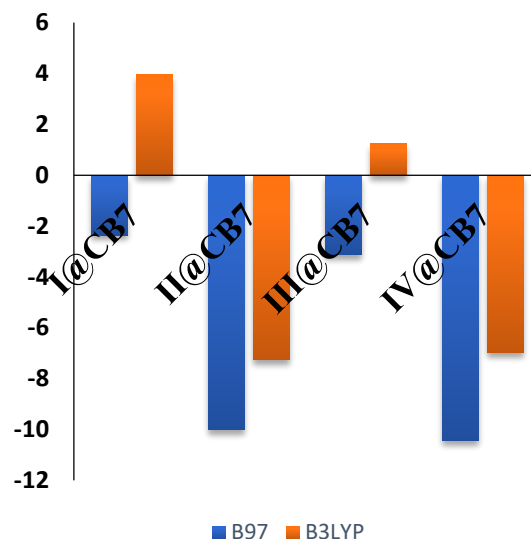
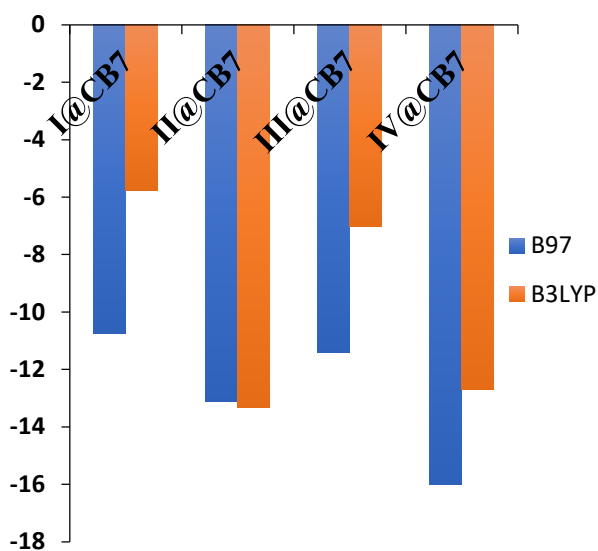
-De plus, nous avons rapporté dans le **Tableau 1** les résultats des énergies de déformation des molécules l'hôte et invitées ; car la distorsion de la géométrie de l'hôte et les invités se reflète dans l'énergie de déformation. L'analyse de ces valeurs montre :

-Que les valeurs correspondantes sont plus importantes dans le solvant que dans la phase gazeuse.

-A l'exception du composé I, toutes les valeurs des énergies de déformation de la CB[7] sont plus grandes que celles des invités. Cela est dû à la flexibilité de la molécule hôte qui peut être l'une des exigences lors de la formation des complexes d'inclusion d'une part et le changement de sa conformation pour accueillir les invités à l'intérieure de sa cavité d'autre part.

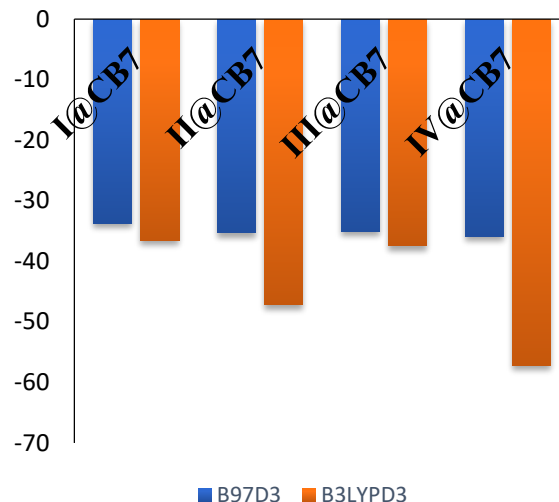
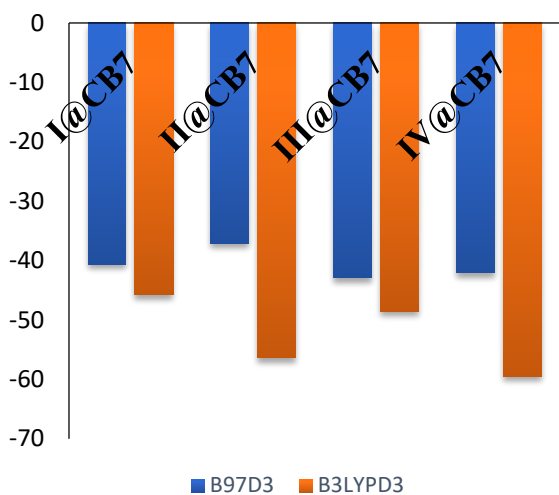
Tableau 1. Les énergies de complexation et de déformations en Kcal/mol pour les complexes I@CB [7], II@CB [7], III@CB [7] et IV@CB [7] dans la phase gazeuse et dans le solvant (l'eau) calculées avec les fonctionnelles B97/6-31G(d), B97-D3 /6-31G(d), B3LYP /6-31G(d) et B3LYP-D3 /6-31G(d).

Méthodes	B97/6-31G(d) / B97-D3/6-31G(d)				B3LYP /6-31G(d) / B3LYP-D3/6-31G(d)			
	I@CB[7]	II@CB[7]	III@CB[7]	IV@CB[7]	I@CB[7]	II@CB[7]	III@CB[7]	IV@CB[7]
En phase gazeuse								
$\Delta E_{\text{complexation}}$	-10.76 / -40.58	-13.10 / -37.08	-11.39 / -42.89	-16.00 / -42.02	-5,75/-45,76	-13,31/-56,31	-7,03/-48,46	-12,71/-59,44
$E_{\text{déformation}}(\text{CB}[7])$	2.73 / 4.91	0.57 / 1.89	3.29 / 5.05	0.98 / 4.74	2,54/3,88	0,77/3,08	2,87/4,64	0,89/6,05
$E_{\text{déformation}}(\text{invite})$	4.24 / 3.01	0.33 / 0.54	2.46 / 1.70	0.34 / 0.53	5,83 /3,89	1,10/-12,03	2,70/2,12	0,37/-12,42
En phase aqueuse								
$\Delta E_{\text{Complexation}}$	-2.36 / -33.71	-10.01 / -35.31	-3.13 / -34.99	-10.43 / -35.87	3,95/-36,48	-7,25/-47,22	1,23/-37,37	-6,97/-57,17
$E_{\text{déformation}}(\text{CB}[7])$	3.47 / 5.98	1.12 / 1.39	4.61 / 5.00	1.40 / 2.45	3,27/11,27	1,27/10,18	2,87/12,23	1,24 /11,55
$E_{\text{déformation}}(\text{invite})$	5.15 / 1.85	0.69 / 0.52	1.86 / 1.38	0.08 / 0.19	8,01/3,17	0,93/-8,02	2,72/3,57	0,08 /-17,96



(a) : la variation des énergies avec les méthodes B97/6-31G(d) et B3LYP/6-31G(d) dans la phase gazeuse

(a') : la variation des énergies avec les méthodes B97/6-31G(d) et B3LYP/6-31G(d) dans la phase aqueuse



(b) : la variation des énergies avec les méthodes B97-D3/6-31G(d) et B3LYP-D3/6-31G(d) dans la phase gazeuse

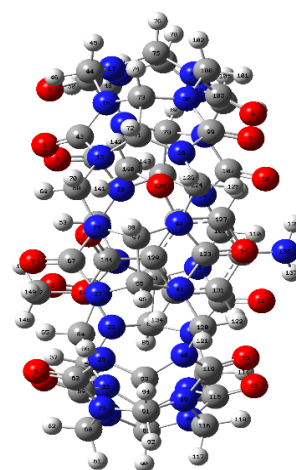
(b') : la variation des énergies avec les méthodes B97-D3/6-31G(d) et B3LYP-D3/6-31G(d) dans la phase aqueuse

Figure 3. Histogramme présente la variation des énergies de complexation avec les méthodes B97/6-31G(d), B3LYP/6-31G(d) et B97-D3/6-31G(d), B3LYP-D3/6-31G(d) (a, b) dans la phase gazeuse et B97/6-31G(d), B3LYP/6-31G(d) et B97-D3/6-31G(d), B3LYP-D3/6-31G(d) (a', b') dans phase aqueuse.

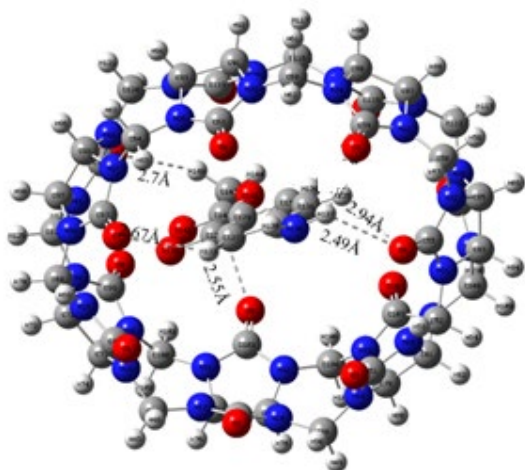
Dans les **Figures 4** et **5** nous avons illustré les structures géométriques des quatre complexes optimisés dans les deux phases. Ces Figures montrent clairement, que pour les complexes II@CB [7] et IV@CB [7], les molécules invitées sont entièrement encapsulées à l'intérieur de la cavité de la CB [7], tandis que pour les complexes I-CB [7] et III-CB [7], seule la partie du cycle benzénique est située à l'intérieur de la cavité CB [7]. A travers ces structures, nous avons remarqué que les complexes d'inclusion sont stabilisés par la présence des liaisons hydrogènes établies entre les molécules invitées et la molécule hôte.



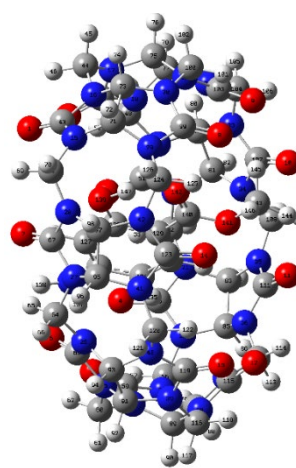
(a): vue de face



(a') :vue de profil



(b) : vue de face



(b') :vue de profil

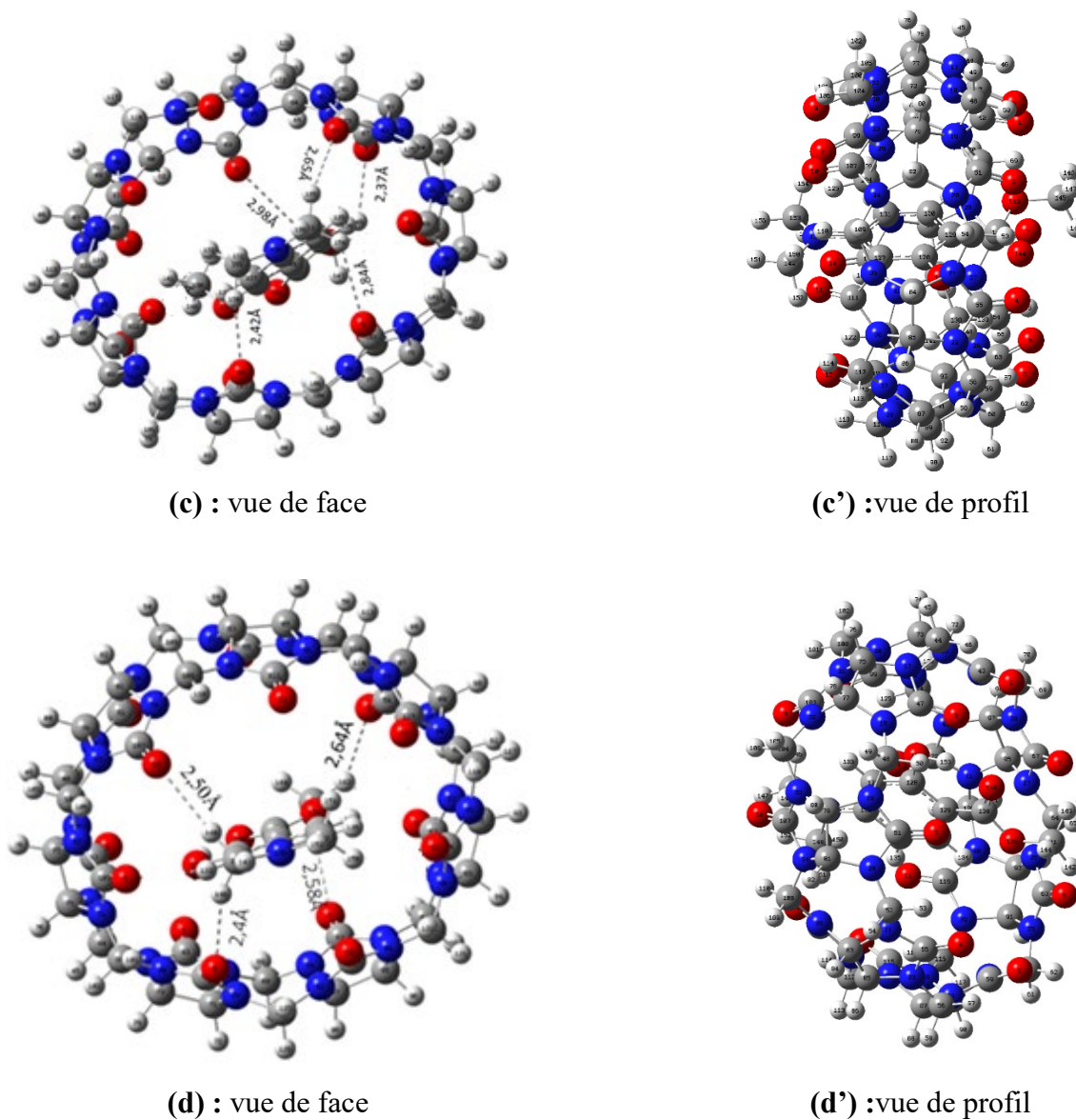
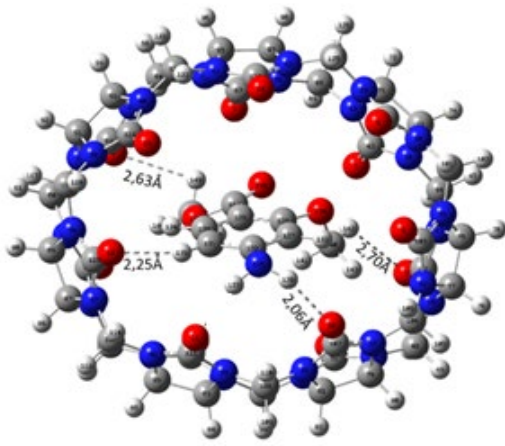
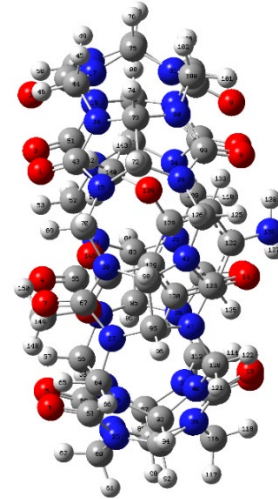


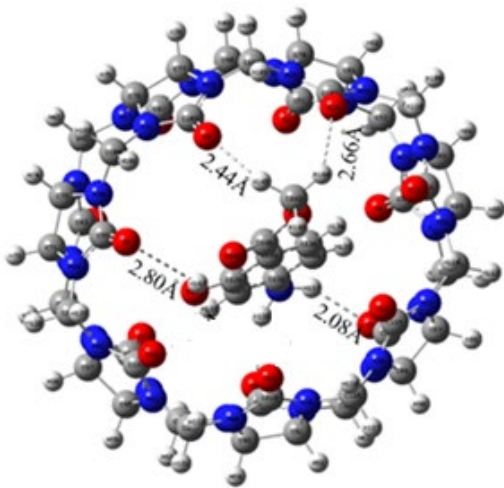
Figure 4. Structures géométriques pour les complexes I@CB[7] (a,a'), II@CB[7] (b,b'), III@CB[7] (c,c') et IV@CB[7] (d, d') optimisées par B3LYP-D3/6-31G(d) dans la phase gazeuse.



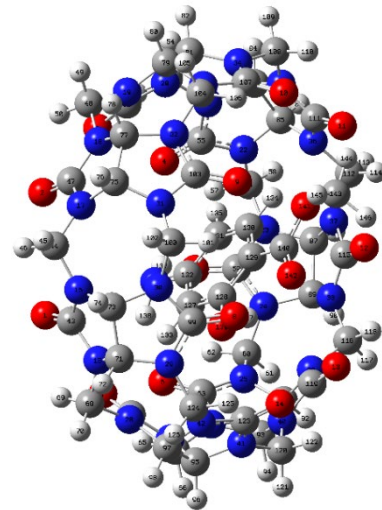
(a) : vue de face



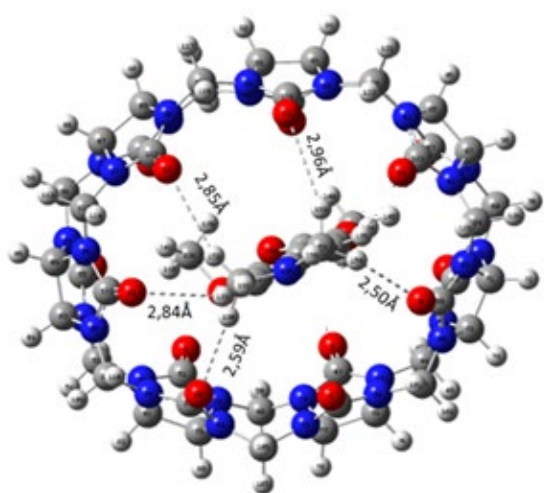
(a') : vue de profil



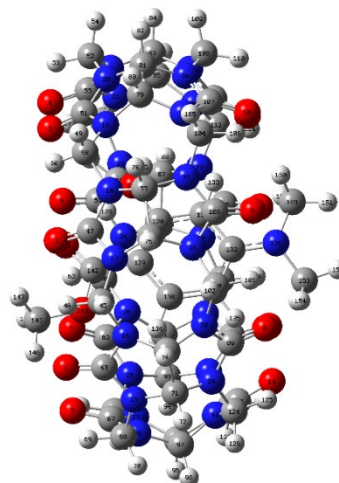
(b) : vue de face



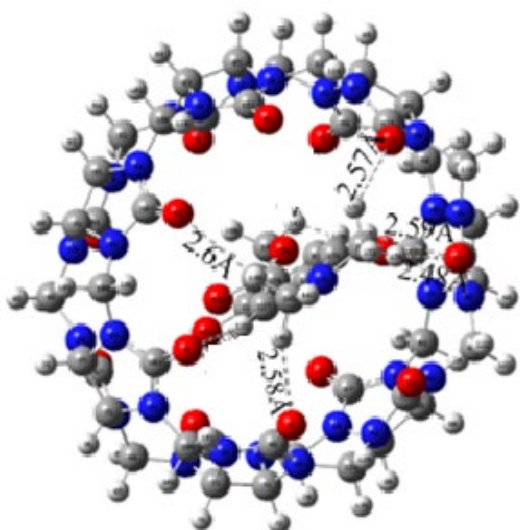
(b') : vue de profil



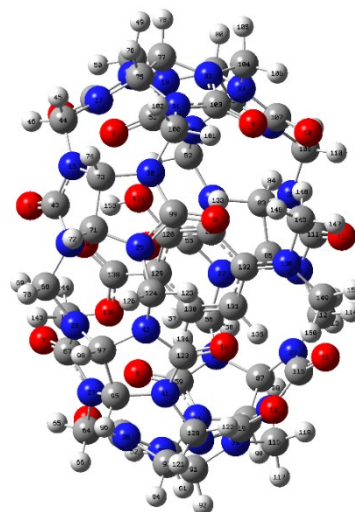
(c) : vue de face



(c') : vue de profil



(d) : vue de face



(d') : vue de profil

Figure 5. Structures géométriques pour les complexes I@CB[7] (a,a'), II@CB[7] (b,b'), III@CB[7] (c,c') et IV@CB[7] (d, d') optimisées par B3LYP-D3/6-31G(d) dans la phase aqueuse.

2.2. Analyse du spectre UV-visible

Pour étudier la nature des transitions électroniques, les spectres UV-Vis des molécules invitées et leurs complexes optimisés dans l'eau avec la méthode B3LYP-D3/6-31G(d) ont été réalisés via, l'approche de la dépendance dans le temps (en anglais TD-DFT). Les longueurs d'onde (λ), les forces d'oscillation (f), les énergies d'excitation (E) et la contribution des orbitales moléculaires majeures et mineures pour les transitions électroniques sont présentées dans le **Tableau 2 (et Tableau 1S en annexe)**. Les pics d'absorption (λ) associées ont été représentés sur la **Figure 6**.

Ici, nous avons présenté uniquement une discussion détaillée des résultats des deux complexes les plus favorables II@CB[7] et IV@CB[7], les deux autres I@CB[7] et III@CB[7] sont donnés **en annexe** :

- **Pour le complexe II@CB[7]**

Nous avons remarqué l'existence de trois bandes pour le composé II dont les longueurs d'onde (λ) sont rangées dans l'intervalle 403,08- 628,12nm. La plus importante est obtenue pour une longueur d'onde égale à 628,12nm ayant pour valeurs de la force d'oscillation (f) et l'énergie de transition (E) respectivement égales à 0,0006 et 1,9739eV. Cette absorption est générée de la transition HOMO-3 ----> LUMO avec une contribution de 27,69 %.

Après la formation du complexe les valeurs des longueurs d'onde (λ) sont décalées vers des valeurs basses, rangées entre 235,74 et 281,49nm. La bande la plus intense apparait pour une valeur de $\lambda=281,49$ nm résultant de la transition HOMO-1 ---> LUMO avec une contribution de 16,95 %.

- **Pour le complexe IV@CB[7]**

Avant complexation, le composé IV présente des bandes d'absorption centrées sur des longueurs d'onde rangées entre 475.42 et 631.88nm. La plus intense (631.88nm) a pour valeurs de la force d'oscillation (f) et l'énergie de transition (E) égales respectivement à 0,0009 et 1,9621eV. Cette absorption est générée de la transition HOMO-2----> LUMO avec une contribution de 56,28%. Après complexation, les longueurs d'ondes sont rangées dans l'intervalle 247,21-299,93nm. La plus intense (299,93nm) est générée avec une contribution de 97,12 % de la transition HOMO----> LUMO ayant pour valeurs de la force d'oscillation et l'énergie de transition sont égales respectivement à 0,3499 et 4,1338 eV.

Les changements des valeurs des longueurs d'ondes observées sur la **Figure 6** et le **Tableau 2** peuvent être dus :

- Aux nouvelles conformations des structures géométriques des invités lors de la complexation avec la CB[7] pour former les complexes d'inclusion
- Aux changements dans les orbitales moléculaires responsables des transitions électroniques ainsi que leurs contributions.

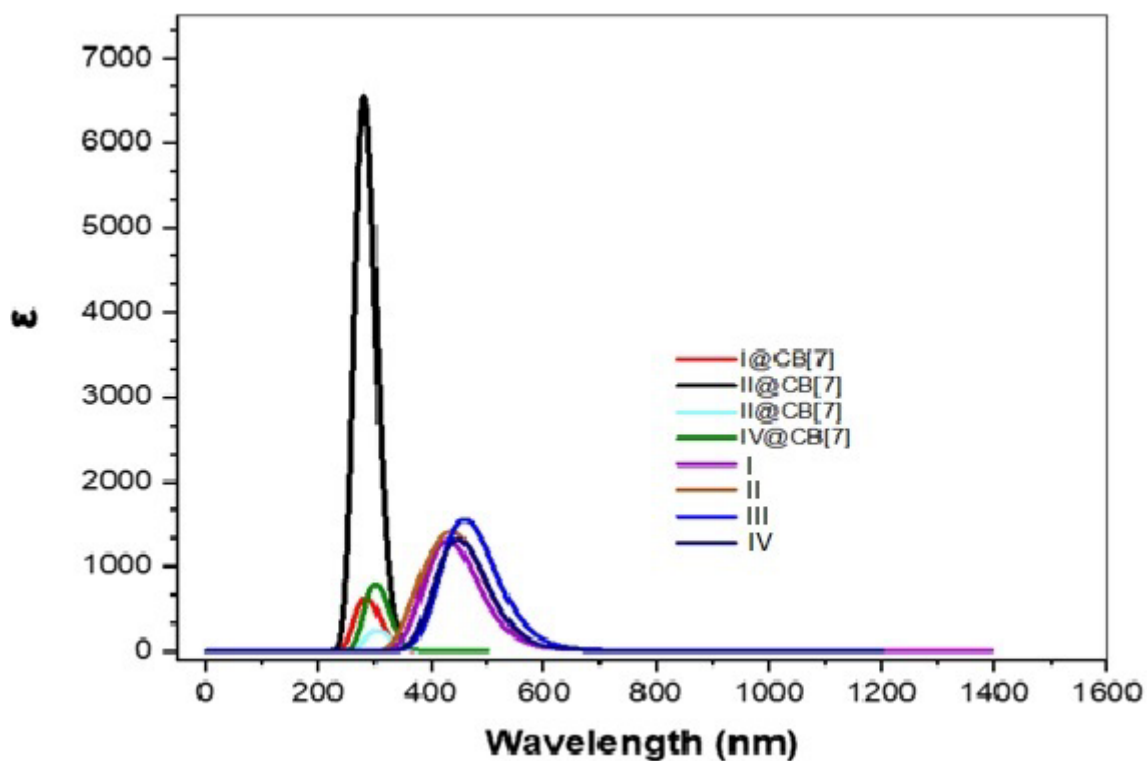


Figure 6. Variation des longueurs d'onde en fonction de ω .

Tableau 2. Les transitions électroniques pour les complexes II@CB [7], IV@CB [7] et les composées II et IV estimées dans l'eau avec la fonctionnelle B3LYP -D3 /6-31G(d).

		$\lambda(\text{nm})$	E(ev)	f	Configuration
II	Band 1	628.12	1.9739	0.0006	H-3 ----> L (27,69 %) H-1 ---> L (40,38 %)
	Band 2	480.45	2.5806	0.0344	H-1 ----> L (7,75 %) H ----> L (86,45%)
	Band 3	403.08	3.0759	0.0336	H-3 ----> L (58,21 %) H-2----> L (17 ,06 %)
II@CB7	Band 1	281,49	4,4045	0,2147	H-1 ----> L (16, 95 %) H ---> L (75, 45 %) H----> L+1 (4, 29 %)
	Band 2	269,13	4,6068	0,0982	H-1 ----> L (63, 95 %) H ----> L+1 (13, 53 %)
	Band 3	235,74	5,2594	0,1113	H-1 ----> L+16 (2, 27 %) H----> L+1 (76, 60 %)
IV	Band 1	631.88	1.9621	0.0009	H-2 ---> L (56,28 %)
	Band 2	510.18	2.4302	0.0000	H ----> L (99,07 %)
	Band 3	475.42	2.6079	0.0355	H-2 ---> L (17,50 %) H-1 ----> L (80,51 %)
IV@CB7	Band 1	299,93	4,1338	0,3499	H ---> L (97, 12 %)
	Band 2	276,38	4,4859	0,0091	H-1 ----> L (74, 80 %)
	Band 3	247,21	5,0154	0,1120	H-1 ---> L (22, 88 %) H ----> L+1 (73, 27 %)

2.3. Analyse des orbitales moléculaires frontières (OMF)

Pour mieux comprendre la stabilité globale et la réactivité chimique des quatre complexes, ainsi le changement des structures électroniques, nous avons étudié les orbitales moléculaires frontières résultant de l'analyse UV-visible. La plus haute orbite moléculaire occupée (HOMO) représente la capacité de donner un électron, tandis que l'orbite moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO) représente la capacité d'accepter un électron. L'écart énergétique $\Delta E_{(HOMO-LUMO)}$ est un facteur important de stabilité et les produits chimiques avec des valeurs plus élevées ont tendance à avoir une stabilité plus élevée et une faible réactivité [12]. Les valeurs des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO sont utilisées pour calculer les descripteurs de réactivité globale tels que la dureté chimique (η), l'indice d'électrophilicité (ω) et le potentiel chimique électronique (μ). Ces descripteurs sont calculés selon les formules données dans le **chapitre 2**.

Les résultats de calculs obtenus avec la fonctionnelle B3LYP-D3/6-31G(d) dans la phase gazeuse et dans l'eau sont résumés dans le **Tableau. 3**. A partir du **Tableau. 3**, nous avons remarqué que :

-Les valeurs de l'écart énergétique $\Delta E_{(HOMO-LUMO)}$ du complexe I@CB [7] sont les plus élevées dans les deux phases comparativement aux autres complexes, cela explique que le I@CB [7] est le plus stable mais il est le moins réactif.

-Les valeurs des potentiels chimiques des quatre complexes sont négatives dans les deux phases ; cela montre la spontanéité du phénomène d'inclusion entre les dérivés de benzoate de méthyle et la CB [7]. De plus, les valeurs du potentiel chimique des quatre invités sont inférieures à celles de la CB [7], cela indique que le transfert de charge est dirigé de la molécule hôte vers les molécules invitées lors de la formation des complexes d'inclusion.

-La dureté chimique (η), permet de comprendre la réactivité chimique et est une mesure de la résistance du système au transfert de charge. Plus les valeurs sont élevées, moins le système est susceptible de subir un transfert d'électrons. D'après ces résultats le complexe I@CB [7] à un faible transfert d'électrons et par conséquent il est le plus résistant au transfert de charge.

-L'indice d'électrophilicité global (ω) est un paramètre positif ; plus sa valeur est grande plus le composé a un caractère électrophile [13]. Les résultats indiquent que le complexe II@CB [7] est le plus électrophile dans les deux phases.

-Le transfert de charge basé sur l'électrophilie (TCE) a été calculé pour déterminer la direction du transfert de charge. Si $TCE > 0$, le transfert charge passe de l'invité (donneur) vers l'hôte (accepteur), et si $TCE < 0$, le transfert de charge passe de l'hôte (donneur) vers l'invité

(accepteur) [14]. Comme la montre dans le **Tableau. 3**, les valeurs TCE sont négatives dans les deux phases, ce qui indique que le transfert de charge se dirige de la CB [7] à la molécule invitée pour les quatre complexes.

Tableau 3. Les énergies HOMO, LUMO, le potentiel électronique (μ), la dureté (η), l'électronégativité (χ) et l'indice d'électrophilicité global (ω) selon la fonctionnelle B3LYP-D3/6-31G(d) pour les complexes I@CB [7], II@CB [7], III@CB [7] et IV@CB [7] dans la phase gazeuse et dans l'eau.

Méthode	B3LYP-D3/6-31G(d)								
	I	II	III	IV	CB[7]	I@CB [7]	II@CB [7]	III@CB [7]	IV@CB [7]
En phase gazeuse									
HOMO (eV)	-6,49	-6,31	-6,16	-6,19	-6,48	-4,14	-4,22	-3,69	-3,72
LUMO (eV)	-3,12	-2,90	-2,87	-2,89	0,73	0,57	0,46	0,70	0,72
Egap (eV)	3,37	3,41	3,29	3,30	7,21	4,71	4,69	4,39	4,44
μ (eV)	-4,80	-4,60	-4,52	-4,54	-2,88	-1,78	-1,88	-1,49	-1,50
η (eV)	1,68	1,71	1,64	1,65	3,61	2,36	2,34	2,20	2,22
ω (eV)	6,85	6,21	6,20	6,25	1,15	0,67	0,75	0,51	0,50
ΔN	2,85	2,70	2,75	2,75	0,80	-	-	-	-
ECT	-	-	-	-	-	-2,06	-1,90	-1,95	-1,95
En phase aqueuse									
HOMO (eV)	-6,75	-6,48	-6,21	-6,22	-6,70	-5,52	-5,54	-5,15	-5,17
LUMO (eV)	-3,35	-3,22	-3,23	-3,23	0,68	-0,66	-0,77	-0,59	-0,73
Eg (eV)	3,40	3,26	2,99	2,99	7,38	4,86	4,77	4,56	4,44
μ (eV)	-5,05	-4,85	-4,72	-4,72	-3,01	-3,09	-3,16	-2,87	-2,95
η (eV)	1,70	1,63	1,49	1,50	3,69	2,43	2,38	2,28	2,22
ω (eV)	7,49	7,21	7,45	7,46	1,23	1,97	2,09	1,80	1,96
ΔN	2,97	2,97	3,16	3,16	0,82	-	-	-	-
ECT	-	-	-	-	-	-2,15	-2,16	-2,34	-2,34

2.4. Analyse par RMN ^1H des complexes

La technique de spectroscopie RMN, en particulier la RMN du proton ^1H , est couramment utilisée pour confirmer la formation et la conformation des complexes d'inclusion. Dans ce travail, l'interaction des dérivés du benzoate de méthyle avec la CB[7] a également été étudiée avec la méthode de Gauge incluant l'orbite atomique indépendantes (en anglais GIAO), dans la phase aqueuse en utilisant la fonctionnelle B3LYP-D3/ 6-31G (d). Le tétraméthyle de silane (TMS) est pris comme référence pour le calcul des déplacements chimiques selon l'équation (III.3) [15].

$$\delta = \sigma_{\text{TMS}} - \sigma_{\text{hôte/invité}} \quad (\text{III.3})$$

La structure des complexes d'inclusion formés peut être confirmée par les changements des déplacements chimiques des molécules invitées et de la molécule hôte. Comme on peut le voir, dans le **Tableau 4**. Les déplacements chimiques pour les différents protons sont différentes pour les dérivés méthoxy (A et C) et hydroxy (B et D) avec CB[7], ce qui indique que les complexes d'inclusion de dérivés hydroxy et méthoxy avec CB[7] sont de nature différente.

-Après complexation des dérivés de benzoate de méthyle avec la CB[7], les protons aromatiques du cycle benzénique (Ha, Hb, Hc et Hd) subissent des déplacements chimiques soit vers des valeurs supérieures ou vers des valeurs inférieures.

-Pour les complexes **I et III** nous avons observé une augmentation des valeurs des déplacements chimiques pour Ha et Hb, par contre pour le Hc il y'a diminution du déplacement chimique.

- Pour le **complexe II** : Ha et Hb ont subi des décalages vers des valeurs supérieures tandis que Hc et Hd vers des valeurs inférieures.

- Pour le **complexe IV** : Ha, Hb, Hc et Hd ont subi des décalages vers des valeurs supérieures.

-Pour le He et le Hf il y'a un décalage des déplacements chimique vers des valeurs inférieures (He pour les complexes I et III et Hf pour les complexes II et IV).

-Le changement dans les déplacements chimiques pour les quatre complexes indique que le cycle benzénique est entièrement inclus à l'intérieur de la cavité de la CB[7] d'une part et aux nouveaux réarrangements des molécules invités pour former des complexes d'inclusion stables d'autre part .

En conclusion, La comparaison des déplacements chimiques expérimentales et calculées

($\Delta\delta = \delta_{\text{expérimental}} - \delta_{\text{calculé}}$), présentées dans le **Tableau 4** montre que la fonctionnelle B3LYP-D3/6-31G (d) prédit des résultats satisfaisants lorsque ceux-ci sont comparés aux valeurs expérimentales

Tableau 4. Valeurs des déplacements chimiques calculées et expérimentales.

Composé	Valeurs	CH ₂	CH	CH ₂	A	b	c	d	e	f
CB[7]	Calculé	4,366	5,626	6,180	-	-	-	-	-	-
	Expérimental	4,245	5,544	5,811	-	-	-	-	-	-
	$\Delta\delta$	-0,121	-0,082	-0,369	-	-	-	-	-	-
I	Calculé	-	-	-	6,723	6,895	8,411	4,277	4,567	-
	Expérimental	-	-	-	6,506	6,440	7,763	3,844	3,874	-
	$\Delta\delta$	-	-	-	-0,217	-0,455	-0,648	-0,433	-0,693	-
I@[CB7]	Calculé	4,402	5,619	6,175	6,929	7,202	3,992	3,764	3,256	-
	Expérimental	4,239	5,537	5,807	6,536	6,495	7,751	4,187	4,187	-
	$\Delta\delta$	-0,163	-0,082	-0,368	-0,393	-0,707	-0,241	0,077	0,585	-
II	Calculé	-	-	-	6,162	6,618	8,331	4,230	-	-
	Expérimental	-	-	-	6,300	6,393	7,724	3,911	-	-
	δ	-	-	-	0,138	-0,225	-0,607	-0,319	-	-
II@[CB7]	Calculé	4,409	5,629	6,181	6,170	6,250	7,779	4,409	-	-
	Expérimental	4,187	5,475	5,785	6,128	6,128	7,469	4,187	-	-
	δ	-0,222	-0,154	-0,396	-0,042	-0,122	-0,31	-0,222	-	-
III	Calculé	-	-	-	6,245	6,658	8,407	4,218	4,419	3,506
	Expérimental	-	-	-	6,366	6,490	7,845	3,848	3,933	3,059
	$\Delta\delta$	-	-	-	0,121	-0,168	-0,562	-0,37	-0,486	-0,447
III@[CB7]	Calculé	4,346	5,617	6,171	6,518	7,078	8,166	4,235	3,991	3,15
	Expérimental	4,241	5,539	5,804	6,659	6,659	7,821	3,837	3,837	3,053
	$\Delta\delta$	-0,105	-0,078	-0,367	0,141	-0,0419	-0,345	-0,398	-0,154	-0,097
IV	Calculé	-	-	-	6,135	6,686	8,373	4,242	-	3,460
	Expérimental	-	-	-	6,269	6,477	7,783	3,914	-	3,032
	δ	-	-	-	0,134	-0,209	-0,59	-0,328	-	-0,428
IV@[CB7]	Calculé	4,366	5,619	6,180	6,138	6,753	7,899	4,386	-	3,13
	Expérimental	4,236	5,533	5,804	6,216	6,388	7,691	3,914	-	3,042
	δ	-0,13	-0,086	-0,376	0,078	-0,365	-0,208	-0,472	-	-0,088

2.5. Analyses de la nature des interactions non-covalentes intermoléculaires

Dans le but de connaître la nature des interactions non-covalentes intermoléculaires qui stabilisent les complexes d'inclusion nous avons réalisé :

L'analyse des atomes dans les molécules (en anglais : Atoms-in-molecules (AIM)) et l'analyse des interactions non-covalente - Analyse du gradient de densité réduite (en anglais : Non-covalent Interaction Analysis – Reduced Density Gradient (NCI-RDG) analysis).

Les résultats de calculs concernent seulement les complexes les plus favorables obtenus avec la fonctionnelle B3LYP-D3/6-31G(d).

2.5.1. Analyse des atomes dans les molécules

La théorie quantique des atomes dans les molécules proposées par Bader [16] a été largement appliquée pour analyser la nature des interactions dans divers systèmes moléculaires par le biais de différentes propriétés topologiques aux points critiques de liaisons (PCL) [17,18]. La densité électronique totale $\rho(r)$ et son Laplacien ($\nabla^2\rho(r)$), l'énergie cinétique ($G(r)$), l'énergie potentielle ($V(r)$) et l'énergie totale ($H(r)$) ($H = G + V$) sont calculés et leurs résultats sont regroupés dans les **Tableaux 5 et 6**.

Plusieurs remarques sont tirées à partir des **Tableaux 5 et 6** :

-Les valeurs de $\rho(r)$ et ($\nabla^2\rho(r)$) sont positives dans les deux phases.

Pour le complexe II@CB7 les valeurs de $\rho(r)$ dans la phase gazeuse (et l'eau) sont comprises entre 0,0041-0,0157ua (et 0,0042-0,0197ua) et leur Laplacien ($\nabla^2\rho(r)$) varie de 0,0159-0,0666ua (et 0,0191-0,0813ua).

-Pour le complexe IV@CB7 les valeurs de $\rho(r)$ dans la phase gazeuse (et l'eau) sont comprises entre 0,0056-0,0100ua (et 0,0050-0,0081ua) et leur Laplacien ($\nabla^2\rho(r)$) varie de 0,0226-0,0427ua (et 0,0348-0,0267ua).

-Les valeurs estimées de $\rho(r)$ et leur Laplacien ($\nabla^2\rho(r)$) se trouvent respectivement dans l'intervalle 0,0020—0,0400ua et 0,0240—0,1390ua. Ces résultats respectent les critères de Bader [15] pour l'établissement des liaisons hydrogène entre les dérivés de benzoate de méthyle et la CB [7].

-Sur la base du critère de Rozas et ses collaborateurs [19] les liaisons hydrogène sont classées en trois catégories :

- Liaisons hydrogène faibles : $\nabla^2\rho(r) > 0$ et $H(r) > 0$.
- Liaisons hydrogène modérées $\nabla^2\rho(r) > 0$ et $H(r) < 0$.
- Liaisons hydrogène fortes ou très fortes $\nabla^2\rho(r) < 0$ et $H(r) < 0$.

- Selon ce classement les valeurs des $\nabla^2\rho(r)$ et $H(r)$ sont positives, cela montre que les liaisons établies entre l'hôte et les invités dans les deux complexes sont des liaisons d'hydrogène faibles. Les valeurs du rapport $-G(r)/V(r) > 1$, indiquent que les interactions sont non-covalentes [20].

- De plus, l'énergie d'interaction des liaisons d'hydrogène (E_{int}) est utilisée pour estimer la force des interactions. Cette grandeur a été introduite par Espinosa [21], elle est exprimée par l'équation suivante :

$$E_{int} \text{ (kcal/mol)} = -313.754 V(r) \quad \text{(III. 4)}$$

À partir des valeurs des énergies d'interaction données dans les **tableaux 5 et 6**, nous avons observé que les interactions intermoléculaires les plus fortes pour :

- Le complexe II@CB [7] : N136-H137...O5 dans la phase gazeuse et dans l'eau sont N136-H137...O5 et N136-H138...O6. Leurs énergies sont estimées respectivement à 3,77, 4,52 et 4,71 kcal/mol.
- Le complexe IV@CB [7] : C141-H142...O5 dans la phase gazeuse et dans l'eau C145-H146...O9. Leurs énergies sont égales respectivement à 1,95 et 1,51 kcal/mol. Ces liaisons contribuent fortement à la stabilité des deux complexes.

Tableau 5. Les paramètres QTAIM (en ua) et les énergies d'interaction des liaisons hydrogène E_{int} (en kcal/mol) pour le complexe II@CB[7] dans la phase gazeuse et dans l'eau calculés avec la fonctionnelle B3LYP -D3/6-31G(d).

Interaction	d(Å)	$\rho(r)$	$\nabla^2 \rho(r)$	G(r)	V(r)	H(r)	-G/V	- E_{int}
En phase gazeuse								
C143-H145...O9	2,55	0,0071	0,0299	0,0057	-0,004	0,0017	1,43	1,26
C130-H134...O12	2,87	0,0041	0,0159	0,0029	-0,0019	0,001	1,53	0,63
C143-H146...O14	2,7	0,0051	0,0212	0,004	-0,0026	0,0013	1,54	0,82
C127-H133...O7	2,67	0,0062	0,0245	0,0047	-0,0032	0,0014	1,47	1,00
N136-H137...O5	2,16	0,0157	0,0666	0,0139	-0,0112	0,0027	1,24	3,77
C131-H135...O4	2,94	0,0045	0,0171	0,0032	-0,0021	0,0011	1,52	0,63
N136-H137...O4	2,49	0,0079	0,0355	0,0068	-0,0047	0,0021	1,45	1,51
En phase aqueuse								
C143-H145...O9	2,44	0,0088	0,0384	0,0075	-0,0053	0,0021	1,42	1,69
C143-H144...O10	2,66	0,0059	0,0257	0,0048	-0,0032	0,0016	1,50	1,00
O139-H147...O8	2,80	0,0042	0,0191	0,0035	-0,0022	0,0013	1,59	0,69
N136-H137...O5	2,08	0,0190	0,0787	0,0170	-0,0143	0,0027	1,19	4,52
N136-H138...O6	2,06	0,0197	0,0813	0,0177	-0,0150	0,0027	1,18	4,71
C127-H133...O7	2,51	0,0082	0,0329	0,0064	-0,0046	0,0018	1,39	1,44

Tableau 6. Les paramètres QTAIM (en ua) et les énergies d'interaction des liaisons hydrogène E_{int} (en kcal/mol) pour le complexe IV@CB[7] dans la phase gazeuse et dans l'eau calculés avec la fonctionnelle B3LYP -D3/6-31G(d).

Interaction	d(Å)	$\rho(r)$	$\nabla^2 \rho(r)$	G(r)	V(r)	H(r)	-G/V	- E_{int}
En phase gazeuse								
C145-H146...O8	2,4	0,0100	0,0410	0,0082	-0,0061	0,002	1,57	0,44
C141-H142...O5	2,64	0,0063	0,0267	0,0051	-0,0034	0,0016	1,34	1,95
C141-H142...O6	2,47	0,0099	0,0427	0,0084	-0,0062	0,0022	1,48	0,94
C141-H143...O7	2,58	0,0071	0,0307	0,0058	-0,004	0,0018	1,5	1,07
C149-H150...O13	2,69	0,0056	0,0226	0,0043	-0,0029	0,0014	1,45	1,26
En phase aqueuse								
C131-H135...O13	2,59	0,0077	0,0302	0,0059	-0,0042	0,0017	1,4	1,32
C149-H151...O12	2,57	0,0071	0,0293	0,0056	-0,0039	0,0017	1,44	1,26
C145-H146...O9	2,6	0,0081	0,0350	0,0068	-0,0048	0,002	1,42	1,51
C145-H148...O10	2,6	0,0050	0,0197	0,0037	-0,0025	0,0012	1,48	0,82
C127-H133...O9	2,61	0,0066	0,0267	0,0051	-0,0036	0,0016	1,42	1,13
C145-H146...O8	2,58	0,0076	0,0310	0,006	-0,0043	0,0017	1,4	1,38

Dans la **Figure 7**, nous avons présenté les interactions intermoléculaires résultantes de l'analyse des atomes dans les molécules.

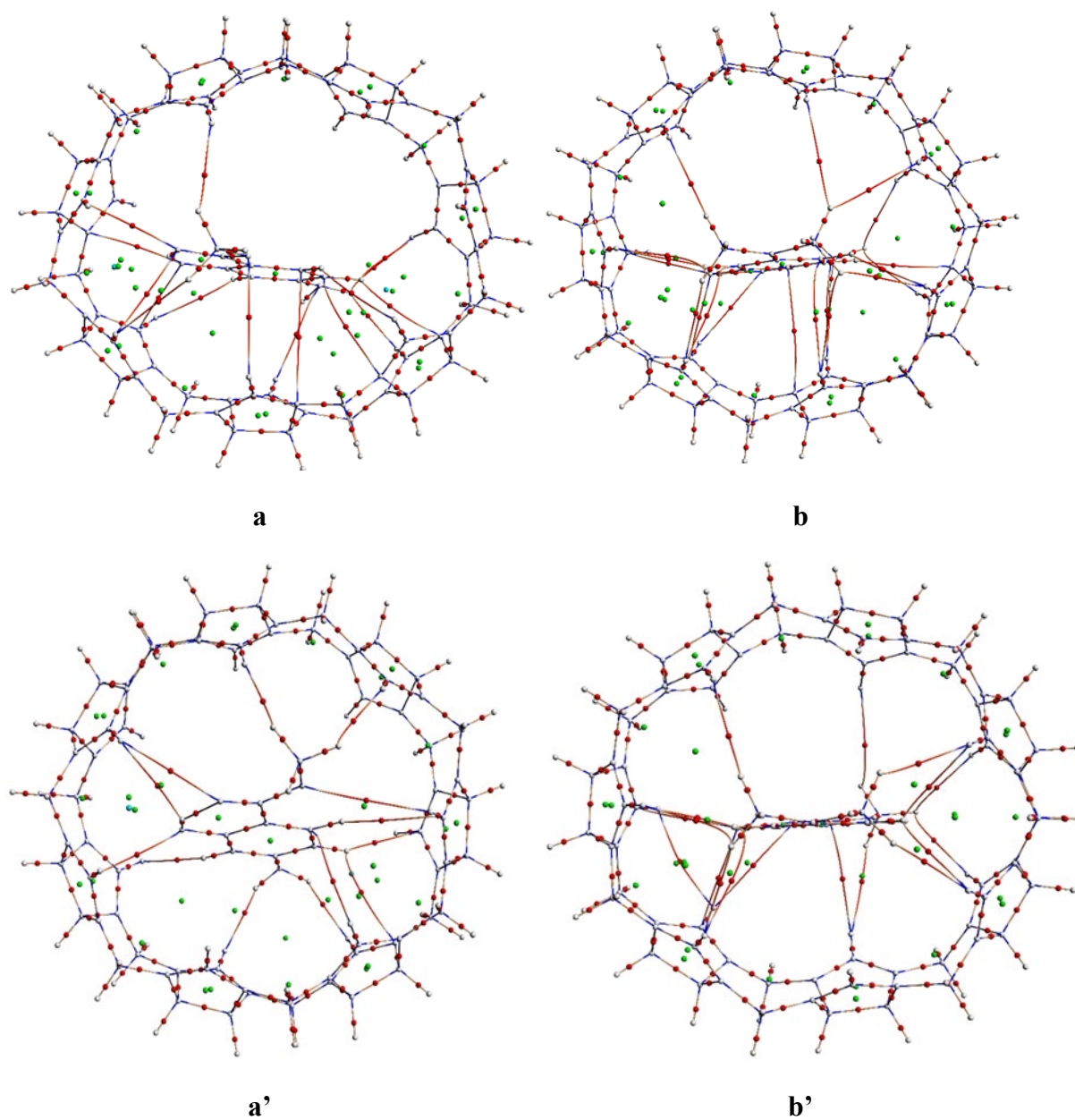


Figure 7. Analyse de la topographie moléculaire pour les deux Complexes II@CB7 (a, a') et IV@CB7 (b, b') obtenues par analyse des atomes dans les molécules dans la phase gazeuse (a, b) et dans la phase aqueuse (a', b') calculées avec la fonctionnelle B3LYP -D3 /6-31G(d).

2.5.2. Analyse des interactions non covalente - Analyse du gradient de densité réduite

La méthode d'analyse des interactions non-covalentes permet la visualisation graphique des régions où les interactions non-covalentes se produisent dans l'espace réel entre l'hôte et l'invité. Elle est aussi capable de distinguer les différents types d'interactions : comme les liaisons hydrogène, les interactions de van der Waals et les interactions stériques répulsives [22]. Les résultats ont été réalisés et tracés respectivement par l'utilisation de Multiwfn et programmes VMD [23-24].

La visualisation spatiale 3-D de l'isosurface des interactions non-covalentes illustrée sur la **Figure 8**, montre la présence de trois couleurs : bleue pour les liaisons hydrogène, verte pour les interactions de van der Waals et le rouge pour les interactions stériques répulsives. D'après cette Figure nous avons observé la présence des taches vertes, entre les invités et l'hôte, tandis que des taches rouges ont été observées à proximité des unités glycol-uriles de la CB [7] et entre les oxygènes des groupements carbonyles des deux invités et des stries (rayures) bleues, qui sont causées par la liaison hydrogène entre l'hôte et les molécules l'invitées.

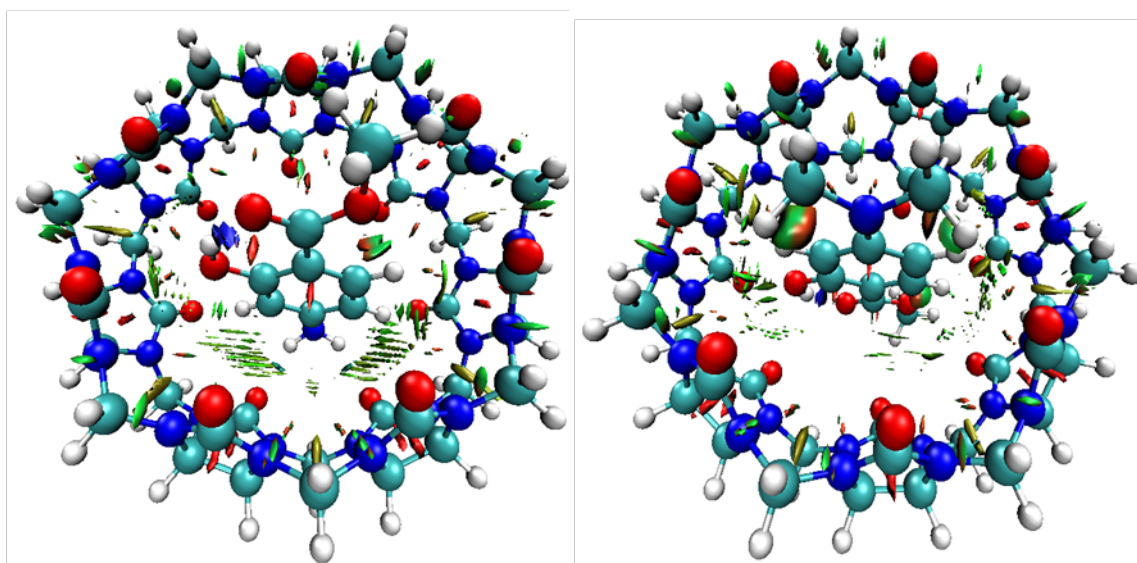


Figure 8. La visualisation spatiale 3-D de l'isosurface des interactions non-covalentes pour les deux Complexes II@CB7 et IV@CB7 dans phase aqueuse calculées par la fonctionnelle B3LYP -D3 /6-31G(d).

La représentation graphique du gradient de densité réduite en fonction du signe $(\lambda_2)\rho$ pour les deux complexes II@CB [7] et IV@CB [7] calculée avec la fonctionnelle B3LYP-D3/6-31G(d) est illustrée sur la **Figure 9**.

Selon le signe $(\lambda_2)\rho$, la nature des interactions sont classées en trois catégories :

- Si $(\lambda_2)\rho < 0$: interactions attractives et liantes : liaisons hydrogène.
- Si $(\lambda_2)\rho > 0$: interactions répulsives .
- Valeurs $(\lambda_2)\rho$ proches de zéro indiquant la présence des interactions de van der Waals.

D'après cette Figure nous avons remarqué la présence de trois régions : La première région de couleur bleue s'étend entre -0,05 à -0,02ua ($(\lambda_2)\rho < 0$), la deuxième est rangée entre -0,01 et 0,00ua ($(\lambda_2)\rho \approx 0$) et la troisième est située +0,05 à +0,02ua ($(\lambda_2)\rho > 0$) correspondant respectivement aux liaisons hydrogènes, aux interactions de van der Waals et aux interactions répulsives. D'après ces résultats nous concluons que la stabilité des complexes est gouvernée par la présence des liaisons hydrogènes et les interactions de Van Der Waals. De plus les résultats obtenus avec l'analyse du gradient de densité réduite concordent bien avec ceux obtenus avec l'analyse des atomes dans les molécules.

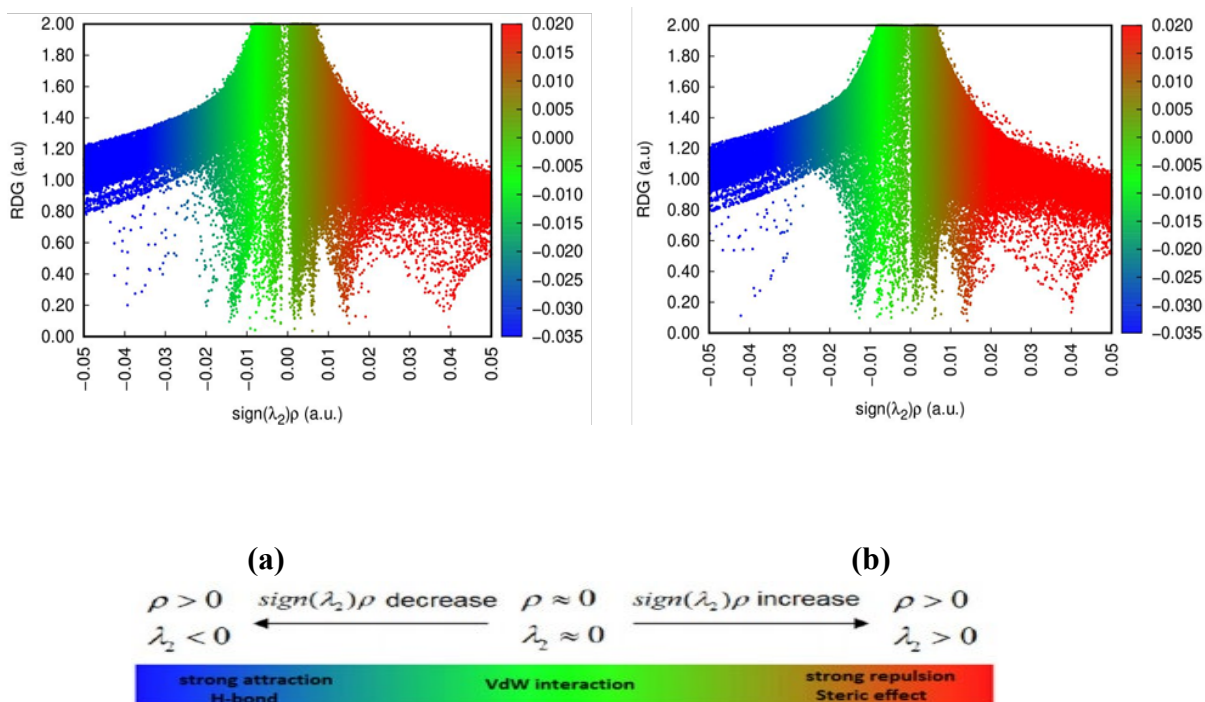


Figure 9. La représentation graphique du gradient de la densité réduite en fonction du signe $(\lambda_2)\rho$ représentant les régions des interaction non covalente pour les deux complexes II@CB7 (a) et IV@CB7(b) dans phase aqueuse calculées par la fonctionnelle B3LYP -D3 /6-31G(d).

Références

- [1] Kuok, K.I., Li, S., Wyman, I.W., Wang, R. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 1398(2017)108–119.
- [2] Uzunova, V.D., Cullinane, C., Brix, K., Nau, W.M., Day, A.I. *Org. Biomol. Chem.* 8 (2010) 2037–2042.
- [3] Germain, P., Létouffle, J.M., Merlin, M.P., Buschmann, H.J. *Thermochim. Acta.* 315(1998) 87–92.
- [4] Karolina Baranowska, Michał Mońka, Nikola Szpakowska, Zbigniew Kaczyński, Piotr Bojarski, Marek Józefowicz. *Journal of Molecular Liquids* 318(2020) 113921.
- [5] Hyperchem, Release 7.51 for windows 2002 Hypercube. Inc.
- [6] 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, J.A. Jr., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., 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, O., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J., Fox, D.J. : *Gaussian 09, Revision B.01.* Gaussian Inc, Wallingford (2010).
- [7] Cheriet Mouna. Thèse de doctorat soutenue en (2018/2019) à l'Université 8 Mai 1945 Guelma.
- [8] Imane, D., Leila, N., Fatiha, M., Abdelkrim, G., Mouna, C., Ismahan, L. & Brahim, H. *Journal of Molecular Liquids*, 309(2020)113233.
- [9] Dabbagh, H.A., Zamani, M., Farrokhpour, H.: *Chem. Phys* 393(2012)86–95.
- [10] Wolinski, K., Hinton, J.F., Pulay, P.J. *Am. Chem. Soc.* 112(1990)8251–8260
<https://doi.org/10.1021/ja00179a005>.
- [11] Shukla, M., Srivastava, N., Saha. *J. Mol. Struct.* 1021(2012)153–157.
- [12] Karelson, M., Lobanov, V.S., Katritzky. *Chem. Rev.* 96(1996)1027–1043
- [13] J. Padmanabhan, R. Parthasarathi, V. Subramanian, P.K. Chattaraj *J. Phys. Chem. A* 111(2007)1358–1361
- [14] Lei Li, Ran Jia, Qing-Chuan Zheng.. *Computational Materials Science* 181(2020)109-751.
- [15] Abdelaziz Bouhadiba, Youghourta Belhocine, Mohamed Rahim, Imene Djilani ,Leila Nouar, Djamel Eddine Khatmi. *Journal of Molecular Liquids* 233 (2017) 358–363
- [16] R.F.W. Bader, Oxford University Press, Oxford (1990) ISBN 0198558651.
- [17] F. Mine Balci,. *Chem.* 1117(2017)41–46.
- [18] M. Zaboli, H. Raissi, . *Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 188(2018)647–658
- [19] I. Rozas, I. Alkorta, J. Elguero *J. Am. Chem. Soc.* 122(2000)11154–11161.
- [20] Natarajan Sathiyamoorthy Venkataramanan, Ambigapathy Suvitha, Yoshiyuki Kawazoe. *Journal of Molecular Graphics and Modelling* 78 (2017) 48–60
- [21] Espinosa, E., Molins, E., Lecomte, and C. *Chem. Phys. Lett.* 285 (1998)170–173.

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

[23] E. Runge, E.K.U. Gross, Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 997–1000.

[24] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, J. Mol. Graph. 14 (1996) 33–38 27–38.



CONCLUSION GENERALE



Dans ce travail, la DFT standard et dispersée avec les deux fonctionnelles : B97/6-31G(d) et B3LYP /6-31G(d) a été utilisée pour étudier les complexes d'inclusion des quatre dérivés de benzoate de méthyle avec la CB[7]. Les résultats montrent que :

- les complexes formés sont thermodynamiquement stables.
- Les meilleurs résultats sont obtenus avec la fonctionnelle B3LYP-D3/6-31G(d) dans la phase aqueuse. Les résultats de cette méthode concordent bien avec les données expérimentales.
- Les changements des valeurs des longueurs d'ondes observées sont dus aux nouvelles conformations des structures géométriques des invités lors de la complexation avec la CB[7] pour former les complexes d'inclusion et aux changements dans les orbitales moléculaires responsables des transitions électroniques.
- Les valeurs négatives de TCE dans les deux phases, indiquent que le transfert de charge se dirige de la CB[7] vers la molécule invitée pour les quatre complexes.
- L'analyse des interactions intermoléculaires via, les atomes dans les molécules et le gradient de la densité réduite montre que ces complexes sont stabilisés par des interactions non-covalentes de type liaisons hydrogènes et interactions de van der Waals.
- En fin, La comparaison des déplacements chimiques expérimentaux et calculés, montre que la fonctionnelle B3LYP-D3/6-31G (d) prédit des résultats satisfaisants lorsque ceux-ci sont comparés aux valeurs expérimentales.



Annexe



Tableau 1S . Les transitions électroniques pour les complexes I@CB [7], III@CB [7] et les composées I et III estimées dans l'eau avec la fonctionnelle B3LYP -D3 /6-31G(d).

		$\lambda(\text{nm})$	E(ev)	f	configuration
I	Band 1	676.06	1.8339	0.0003	H-5---> L (2,63%) H-3---> L (10,45%) H-1---> L (31,62%) H---> L (51,37%)
	Band 2	456.80	2.7142	0.0301	H ---> L (47,71 %)
	Band 3	416.14	2.9794	0.0218	H-3 ---> L (26,36 %) H-2 ---> L (29,45 %)
I@CB7	Band 1	275.08	4.5071	0.2571	H ---> L (88,76 %)
	Band 2	264.48	4.6878	0.0371	H-1 ----> L (57,59 %) H ---> L (6,77 %) H----> L+1 (22 ,47 %)
	Band 3	255.80	4.8470	0.0087	H-4 ---> L (15,23 %) H-3 ---> L (43 ,19 %) H ---> L+1 (33,67 %)
III	Band 1	631.12	1.9645	0.0009	H-2 ----> L (63,26 %)
	Band 2	511.40	2.4244	0.0001	H ---> L (98,74 %)
	Band 3	486.38	2.5491	0.0455	H-2 ---->L (14,98 %) H-1 ----> L (83,10 %)
III @CB7	Band 1	291.75	4.2497	0.3487	H ----> L (97,28 %)
	Band 2	271.02	4.5747	0.0166	H-1 ---> L (20,42 %) H----> L+1 (77,86 %)
	Band 3	253.18	4.8970	0.0076	H-13 ---->L (4,43 %) H-1 ----> L (12,20 %)