

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



## Thèse de Doctorat 3<sup>ème</sup> Cycle (LMD)

Présentée à l'Université 8 Mai 1945 – Guelma

**Faculté:** de mathématiques, de l'informatique et des sciences de la matière

**Département:** sciences de la matière

**Spécialité:** Chimie physique et analytique

**Option:** Chimie appliquée

**Présentée par:** MOHAMDI Messaouda

**Sujet de thèse:** Synthèse et étude physicochimique des complexes des quinones et de la  $\beta$ -cyclodextrine avec les sulfamoyl d'oxazolidinones et d'aminoesters par spectrophotométrie « Etude théorique et expérimentale »

### Devant le jury composé de:

Président:	Mme Habiba GUEBAIIIA	Pr. Université de Guelma
Directeur de thèse:	Mr Mohamed ABDAOUI	Pr. Université de Guelma
Examineurs:	Mr Zine REGAINIA	Pr. Université de Souk-Ahras
	Mr Messaoud LIACHA	Pr. Université d'Annaba
Invitée:	Mme Fatiha Madi	M.C. Université de Guelma

2017

## REMERCIEMENTS

Avant toute chose, je remercie Dieu, le tout puissant, pour m'avoir donnée la force et la patience.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Université de Guelma.

Je remercie sincèrement mon directeur de thèse Monsieur: Mohamed ABDAOUI Professeur à l'Université de Guelma pour m'avoir encadrée et accompagnée pendant ces six années. Il était disponible malgré ses nombreuses charges. J'apprécie bien sa précision, sa patience, ses conseils et son enthousiasme pour le bon déroulement de mon travail de chercheur.

Je tiens à exprimer ma gratitude à M<sup>me</sup> Nadja Bensouilah pour les discussions que j'ai eues avec elle et pour son encouragement et son soutien.

Je remercie Madame Guebailia Habiba, Professeur de l'Université de Guelma, d'avoir apporté son caution scientifique en acceptant de juger ce travail.

Mes remerciements les plus profonds vont aussi aux: Professeur Zine Regainia de l'Université de Souk-Ahras et le Professeur Messaoud Liacha de l'Université d'Annaba, qui ont accepté d'être les examinateurs de cette thèse.

Je remercie de même Fatiha Madi Maître de conférence de l'Université de Guelma pour ses conseils précieux, son encouragement, son soutien et pour m'avoir fait l'honneur de participer au Jury de soutenance.

Mes remerciements vont spécifiquement à la doctorante Amal Zaboub, pour son amitié, de m'avoir aidée et les discussions que nous avons partagées tout au long de ces six années.

Je tiens également à remercier Mme Trad Nadia pour son expérience et son enthousiasme scientifique permanent qui ont été très enrichissants pour moi.

Je remercie encore Mr. Rabah Oumeddour, Melle Soraya Nigri et Melle Bekkar Khaoula pour avoir accepté de réaliser les spectres d'IR.

J'ai aussi beaucoup de reconnaissance pour mes collègues de laboratoire LCA : Zadam Besma, Zen Soumia, Bouzit Habiba, Stiti Maamar, Hassina Fisli et Nadjoua Cheghib.

Merci à l'ingénieur de laboratoire M<sup>me</sup> Boulouf Assia pour son aide.

Je remercie spécialement mes parents, mes frères et sœurs et grand mère Fada pour leur soutien constant qu'ils m'ont apporté.

J'ai une pensée très particulière pour mon frère Mohamed El Salah pour sa présence à mes côtés. Et grand merci à mon petit frère ABD ALHAKIM.

Je voudrais remercier mon oncle EL Bahi Azzag pour ses multiples services.

Je remercie enfin toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

***Merci ma mère : "je ne suis rien sans toi"***

## Résumé

Dans ce travail de thèse, nous avons décrit dans un premier temps la synthèse d'une nouvelle série de bis-L-aminoesters sulfone renfermant le motif sulfone dérivés d'aminoesters (L-glycinate de méthyle, L-phénylalaninate de méthyle et L-leucinate de méthyle) puis la synthèse de N-glycinate de méthyle sulfamoyloxazolidinone.

Par la suite, nous nous sommes intéressés à l'obtention des complexes de transfert de charge issus de ces deux types de donneurs d'électrons (sulfamoyl d'aminoesters et sulfamoyl d'oxazolidinones) avec trois catégories d'accepteurs d'électrons à savoir: (le 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ), le Chloranil (CHL)) (quinones) et le Tétracyanoéthylène (TCNE). Ces complexes ont été caractérisés par les techniques spectroscopiques usuelles (IR-TF, UV-Vis et RMN).

La stœchiométrie des complexes formés étant de 1:1 et leurs constantes de stabilité ont été évaluées en appliquant l'équation de Benesi–Hildebrand.

Par ailleurs, une étude théorique à l'aide des méthodes DFT/CAM-B3LYP et TD-DFT, nous a permis d'étudier en détail les propriétés structurales, électroniques et spectroscopiques des donneurs, des accepteurs et de leurs complexes.

D'autre part, nous avons étudié l'analyse de la population naturelle (NPA) et nous avons calculé également les énergies de stabilisation ( $E^2$ ) des interactions donneur-accepteur en utilisant l'analyse des orbitales naturelles de liaison (NBO) confirmant ainsi la formation de leurs complexes.

Dans la dernière partie de ce travail, une étude expérimentale basée sur les données spectrales de IR-TF, UV-Vis et RMN et une étude théorique du complexe d'inclusion du (S,S)-bis-N,N-sulfonyl bis-L-glycinediméthylester dans la  $\beta$ -Cyclodextrine ont été rapportées.

Ces nouveaux complexes synthétisés laissent présager d'intéressantes applications sur le plan biologique.

**Mots clef:** Sulfonamides, DDQ, TCNE, CHL, CTC, Complexes d'inclusion, DFT-CAM-B3LYP, TD-DFT/CAM-B3LYP, NBO.



## **Abstract:**

In this work, we first described the synthesis of a new series of bis-L-aminoesters sulfone containing the sulfone moiety derived from aminoesters (methyl L-glycinate, methyl L-phenylalanate and methyl L-leucinate), then the synthesis of N-glycinate of methyl sulfamoyloxazolidinone.

Then, we were interested in obtaining charge transfer complexes from these two types of electron donors (sulfamoyl of aminoesters and sulfamoyl of oxazolidinones) with three categories of electron acceptors, Namely (2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ), Chloranil (CHL)) (quinones) and Tetracyanoethylene (TCNE). These complexes were characterized by the usual spectroscopic techniques (IR-TF, UV-Vis and NMR).

The stoichiometry of these complexes was 1:1 and their stability constants were evaluated by applying the Benesi-Hildebrand equation.

In addition, a theoretical study using the DFT / CAM-B3LYP and TD-DFT methods allowed us to study in detail the structural, electronic and spectroscopic properties of donors, acceptors and their complexes.

On the other hand, we studied the natural population analysis (NPA) and we also calculated the stabilizing energies ( $E^2$ ) of the donor-acceptor interactions using the analysis of natural orbital binding (NBO) confirming the formation of their complexes.

In the last part of this work, an experimental study based on the spectral data of FT-IR, UV-Vis and NMR and a theoretical study of the inclusion complex of (S,S)-bis-N,N-sulfonyl bis-L-glycine diméthylester in  $\beta$ -cyclodextrin have been reported. These new synthesized complexes suggest interesting biological applications.

**Keywords:** Sulfonamides, DDQ, CTC, Inclusion complexes, DFT-CAM-B3LYP, TD-DFT/CAM-B3LYP, NBO.

## ملخص

في هذه الأطروحة، وصفنا في خطوة أولى تخليق سلسلة جديدة من bis-L-aminoesters sulfone تحتوي على شق سلفون مستمدة من استرات امينية (methyl L-glycinate, methyl L-phenylalanate) (and methyl L-leucinate) ثم تلاها تخليق N-glycinate de méthyle sulfamoyloxazolidinone وفي وقت لاحق ركزنا على الحصول على معقدات انتقال الشحنة من هذين النوعين المانحين للإلكترونات (sulfamoyl d' aminoesters et sulfamoyl d' oxazolidinones) مع ثلاث مستقبلات الإلكترونات هي: 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ), Tétracyanoéthylène (TCNE) Chloranil (CHL).

بعدها قمنا بتحليل هذه المعقدات باستعمال التقنيات الطيفية التقليدية مثل الأشعة تحت الحمراء (FTIR) و الأشعة فوق البنفسجية (UV-Vis) و الرنين النووي المغناطيسي (RMN). ولقد وجد ان صيغة الارتباط لهذه المعقدات هي 1 : 1 وجرى أيضا تقييم لثوابت استقرارها من خلال تطبيق معادلة بينزي هيلدبراند.

وعلاوة على ذلك، فان الدراسة النظرية باستخدام أساليب TD-DFT و DFT / CAM-B3LYP سمحت لنا دراسة المفصلة للخواص البنوية و الالكترونية و الطيفية للجزيئات المانحة و المستقبلة و المعقدات الناتجة عنها.

من ناحية أخرى، قمنا بدراسة الشحنات الطبيعية و طاقة الاستقرار (E2) للافعال المتبادلة بين الجزيئات المانحة و الجزيئات المستقبلة بواسطة تحليل NBO و بهذا أثبتنا تشكل معقداتها. و في الجزء الأخير من هذا العمل، قمنا بدراسة تجريبية معتمدين على الأطياف تحت الحمراء و فوق البنفسجية و الرنين النووي المغناطيسي و أخرى نظرية لمعقد الاحتواء (S,S)-bis-N,N-sulfonylbis-L-glycinediméthylester /  $\beta$ -CD . هذه المعقدات الجديدة التي قمنا بتحضيرها يمكن ان يكون لها دور بيولوجي.

**الكلمات الدالة:** سيلفوناميد, DDQ, TCNE, CHL, CTC, معقد الاحتواء, DFT-CAM-B3LYP, TD-DFT/CAM-B3LYP, NBO.

## Liste des figures

Figure	Page
<b><i>PREMIERE PARTIE: <u>Chapitre I:</u></i></b>	
<b>Figure 1:</b> Principaux agents d'oxydation et de déshydrogénation.	31
<b>Figure 2:</b> Quelques activités biologiques des quinones.	33
<b><i><u>Chapitre II:</u></i></b>	
<b>Figure 3 :</b> Activité biologique des sulfamides linéaires.	39
<b><i><u>Chapitre III:</u></i></b>	
<b>Figure 4:</b> Représentations de la structure chimique des cyclodextrines naturelles (Uekama et al. 1998 [88] ; Armspach et al. 1999 [89]).	47
<b>Figure 5:</b> Schéma représentatif des complexes d'inclusion formés par les cyclodextrines de stoechiométrie 1:1, 2:1, 1:2 (molécules hôtes arbitraires).	49
<b><i><u>Chapitre IV:</u></i></b>	
<b>Figure 6:</b> Interaction Donneur/Accepteur vue par NBO.	59
<b><i>DEUXIEME PARTIE: <u>Chapitre I:</u></i></b>	
<b>Figure 7:</b> Les spectres IR des trois dérivés du bis-L-aminoesters sulfone.	66
<b>Figure 8:</b> spectre RMN du proton de <b>15(a)</b> dans CDCl <sub>3</sub> δ en ppm.	67
<b>Figure 9 :</b> Spectres IR des complexes de TC <b>15(a)</b> avec les trois accepteurs DDQ, TCNE et CHL.	72
<b>Figure 10 :</b> transfert de charge D15(a)-DDQ.	74
<b>Figure 11:</b> spectres RMN <sup>13</sup> C de D15(a)-DDQ dans DMSOd <sub>6</sub> : δ en ppm.	74
<b>Figure 12:</b> Courbes de titrage spectrophotométriques de donneur <b>15 (a, b et c)</b> et donneur <b>16</b> avec les accepteurs DDQ, TCNE et CHL dans l'acétonitrile à 25C°.	76
<b>Figure 13 :</b> Spectres électroniques des complexes CT de donneur <b>15(a)</b> avec les accepteurs DDQ, TCNE et CHL dans l'acétonitrile.	77
<b>Figure 14:</b> Spectres d'absorption UV-Vis des complexes CT de donneur <b>15(a)</b> avec les accepteurs TCNE et CHL dans l'acétonitrile, dichlorométhane et	78

méthanol.	
<b>Figure 15:</b> Spectres électroniques des complexes CT: <b>15(b)</b> -DDQ, TCNE - CHL dans l'acetonitrile.	79
<b>Figure 16:</b> Spectres électroniques des complexes CT de donneur <b>15(c)</b> avec les accepteurs: DDQ, TCNE et CHL dans l'acetonitrile.	80
<b>Figure 17:</b> Spectres électroniques des complexes CT de donneur <b>16</b> avec les accepteurs: DDQ, TCNE et CHL dans l'acetonitrile.	81
<b>Figure 18:</b> Tracé des courbes de Benesi-Hildebrand des complexes de transfert de charge de stœchiométrie 1:1.	83
<b>Figure 19:</b> Titrage spectrophotométrique du donneur <b>15(a)</b> par les trois accepteurs DDQ, TCNE et CHL dans l'acetonitrile.	84
<b>Figure 20:</b> Spectres IR du complexe D15(a)-DDQ obtenu par la méthode micro-ondes.	86
<b>Figure 21:</b> Spectres électroniques de complexe <b>15(a)</b> -DDQ obtenu selon les deux méthodes: classique a) et micro-ondes b).	87
<b>Figure 22:</b> Mise en évidence de la formation du complexe d'inclusion <b>15(b)</b> - $\beta$ -CD dans le DMSO.	89
<b>Figure 23:</b> Titration spectrophotométrique du ligand <b>15(b)</b> par la $\beta$ -cyclodextrine dans le DMSO.	89
<b>Figure 24:</b> Mise en évidence de la formation du complexe d'inclusion <b>15(b)</b> - $\beta$ -CD dans le mélange éthanol/eau.	90
<b>Figure 25:</b> Spectres d'absorption de complexe d'inclusion en solution aqueuse.	91
<b>Figure 26:</b> Spectres IR de la molécule hôte ( $\beta$ -CD) (en noir), de la molécule invitée ( <b>15(b)</b> ) (en rouge) et leur complexe(en vert) dans le KBr.	92
<b>Figure 27:</b> Spectre RMN $^{13}\text{C}$ du complexe d'inclusion <b>15(b)</b> - $\beta$ -CD dans le DMSO-d <sub>6</sub> .	93
<b><u>Chapitre II:</u></b>	
<b>Figure 28:</b> structures chimiques du donneur <b>15(a)</b> et des trois accepteurs (DDQ, CHL et TCNE).	95
<b>Figure 29:</b> variation de l'énergie électronique E en fonction des angles de (20 angles de torsion) du donneur <b>15(a)</b> .	97

<b>Figure 30:</b> Variation d'énergie de l'angle dièdre C1-N2-S3-O7 (HF/3-21G).	97
<b>Figure 31:</b> Structures moléculaires du donneur <b>15(a)</b> et accepteurs TCNE, CHL et DDQ optimisés (dans le vide) par la méthode CAM-B3LYP / 6-31G ++ (d, p).	99
<b>Figure 32:</b> Structure optimisée du complexe <b>D15(a)</b> -TCNE: a) CAM-B3LYP / 6-31G ++ (d, p); b) CAM-B3LYP / 6-311G ++ (d, p) dans le vide.	102
<b>Figure 33:</b> Structures du complexe <b>D15(a)</b> -CHL optimisées dans le vide: a) avec la base CAM-B3LYP / 6-31 G ++ (d, p); b) avec la base CAM-B3LYP / 6-311 G ++ (d, p).	105
<b>Figure 34:</b> Structures des complexes <b>D15(a)</b> -TCNE et <b>D15(a)</b> -CHL optimisées dans l'acétonitrile: a); b) avec la base CAM-B3LYP 6-31 G ++ (d, p) et c); d) avec la base CAM-B3LYP 6-311 G ++ (d, p).	107
<b>Figure 35:</b> Géométrie du complexe <b>D15(a)</b> -DDQ optimisé en phase gazeuse (a) et dans l'acétonitrile (b) (CAM-B3LYP/6-31G++ (d, p)).	114
<b>Figure 36:</b> Spectres d'absorption électronique obtenus par la méthode TD-DFT / CAM-B3LYP / 6-31G++(d, p) dans l'acétonitrile : a) <b>15(a)</b> , b) TCNE, c) CHL, d) DDQ, e) D15(a)-TCNE, f) D15(a)-CHL et g) D15(a)-DDQ.	122
<b>Figure 37:</b> Représentation des Orbitales Moléculaires (Oms) du complexe <b>D15(a)</b> -TCNE des principales excitations avec leurs énergies.	124
<b>Figure 38:</b> Représentation des Orbitales Moléculaires (Oms) du complexe <b>D15(a)</b> -CHL des Principales excitations avec leurs énergies.	124
<b>Figure 39:</b> Représentation des Orbitales Moléculaires (Oms) du complexe D15(a)-DDQ des Principales excitations avec leurs énergies.	125
<b>Figure 40:</b> Spectres d'absorption électronique obtenus par la méthode TD-DFT / CAM-B3LYP / 6-31G++(d, p) dans le dichlorométhane pour a) <b>D15(a)</b> -TCNE, c) <b>D15(a)</b> -CHL et dans le méthanol pour b) <b>D15(a)</b> -TCNE, d) <b>D15(a)</b> -CHL.	127
<b>Figure 41:</b> Spectres IR du donneur <b>15(a)</b> (a), accepteurs (TCNE (b), CHL (c), DDQ (d)) et leurs complexes ( <b>D15(a)</b> -TCNE (e), <b>D15(a)</b> -CHL (f), <b>D15(a)</b> -DDQ (g)) obtenus par la méthode DFT/CAM-B3LYP/6-31G++(d, p) (en phase gazeuse).	130
<b>Figure 42:</b> variation de l'énergie E en fonction des angles (20 angles de torsion) de <b>15(b)</b> .	137

<b>Figure 43:</b> Variation d'énergie de l'angle dièdre C1-N2-S3-O7 (HF/3-21G).	137
<b>Figure 44:</b> Processus d'inclusion manuelle du <b>15(b)</b> dans la $\beta$ -CD	138
<b>Figure 45:</b> Energies de complexation du complexe d'inclusion <b>15(b)</b> / $\beta$ -CD à différentes positions (Z).	139
<b>Figure 46:</b> Structure optimale du complexe d'inclusion <b>15(b)</b> / $\beta$ -CD obtenue par la méthode semi-empirique PM3.	139
<b>Figure 47:</b> structures des minimums énergétiques du complexe obtenu par le calcul ONIOM (B3LYP/631G++(d, p):PM3) dans le vide (a), dans l'eau (b) et dans l'éthanol (c).	144

## Liste des tableaux

Tableau	Page
<b><i>PREMIERE PARTIE: <u>Chapitre III:</u></i></b>	
<b>Tableau 1:</b> Principales caractéristiques et dimensions de l' $\alpha$ -, $\beta$ -, et $\gamma$ -cyclodextrines.	48
<b><i>DEUXIEME PARTIE: <u>Chapitre I:</u></i></b>	
<b>Tableau 2:</b> déplacements chimiques des bis-aminoesters sulfone ( $\delta$ en ppm).	67
<b>Tableau 3 :</b> Fréquences vibrationnelles IR du donneur <b>15 (a)</b> , des accepteurs DDQ, TCNE, CHL et leurs complexes de TC.	73
<b>Tableau 4:</b> Déplacements chimiques $\delta$ en ppm du complexe TC de <b>15(a)</b> par rapport au DDQ libre.	75
<b>Tableau 5:</b> les longueurs d'ondes auxquelles les complexes de TC sont mesurées dans trois solvants.	79
<b>Tableau 6:</b> Evaluation des constantes de formation des complexes TC déterminées par l'équation de Benesi-Hildebrand.	83
<b><i><u>Chapitre II:</u></i></b>	
<b>Tableau 7:</b> Les valeurs de l'énergie de liaison des complexes <b>D15(a)</b> -TCNE, <b>D15(a)</b> -CHL et <b>D15(a)</b> -DDQ calculées par la méthode DFT / CAM-B3LYP.	99
<b>Tableau 8:</b> Distances intramoléculaires ( $\text{Å}$ ) pour les molécules libres : accepteurs, donneur <b>15(a)</b> et leurs complexes (optimisés dans le vide et dans l'acétonitrile) avec la base CAM-B3LYP / 6-31G ++ (d, p).	103
<b>Tableau 9:</b> Distances intramoléculaires ( $\text{Å}$ ) pour les molécules libres : accepteurs, donneur <b>15(a)</b> et leurs complexes. (Optimisées avec la CAM-B3LYP / 6-311G ++ (d, p) dans le vide et dans l'acétonitrile).	104
<b>Tableau 10:</b> les charges calculées par l'analyse de la population naturelle (NPA) du donneur <b>15(a)</b> , du TCNE, du CHL et de leurs complexes en utilisant la méthode CAM-B3LYP/6-31G++ (d,p).	109
<b>Tableau 11:</b> les charges calculées par l'analyse de la population naturelle (NPA) du donneur 15(a), du TCNE, du CHL et de leurs complexes en utilisant la méthode CAM-B3LYP/6-311G++ (d,p).	111
<b>Tableau 12:</b> distances ( $\text{Å}$ ) optimisées par la méthode CAM-B3LYP/6-31G++	

(d, p) pour le DDQ, le donneur <b>15(a)</b> et leur complexe dans le vide et dans l'acétonitrile.	115
<b>Tableau 13:</b> Angles (°) optimisés pour le DDQ, le donneur <b>15(a)</b> et leur complexe calculés par la méthode CAM-B3LYP/6-31G++ (d, p). (Dans le vide et dans l'acétonitrile).	115
<b>Tableau 14:</b> Résultats de l'analyse de la population naturelle (NPA) du <b>15(a)</b> , du DDQ et de leur complexe obtenus par la méthode CAM-B3LYP/6-31G++ (d,p).	116
<b>Tableau 15:</b> Les valeurs de $\lambda_{\max}$ théoriques et expérimentales du donneur <b>15(a)</b> et des accepteurs.	118
<b>Tableau 16:</b> Maxima d'absorption des spectres (nm), énergies d'excitation, contributions orbitales et leurs forces d'oscillateur correspondantes des trois complexes de TC, calculées par la méthode TD-DFT/CAM-B3LYP.	120
<b>Tableau 17:</b> Les valeurs des bandes d'absorption ( $\lambda_{\max}$ ) théoriques et expérimentales des trois complexes.	123
<b>Tableau 18:</b> Propriétés électroniques des complexes <b>D15(a)</b> -TCNE et <b>D15(a)</b> -CHL dans les trois solvants obtenus par la méthode TD-CAM-B3LYP / 6-31 G ++ (d, p).	126
<b>Tableau 19:</b> Fréquences vibrationnelles IR du donneur <b>15(a)</b> , TCNE, CHL, DDQ et leurs complexes de TC calculées par la méthode DFT/CAM-B3LYP/6-31G++(d, p) en phase gazeuse.	129
<b>Tableau 20:</b> les interactions donneur-accepteur et les énergies correspondantes $E^2$ (kcal / mol) dans le vide.	132
<b>Tableau 21:</b> les interactions donneur-accepteur et les énergies correspondantes $E^2$ (kcal / mol) dans l'acétonitrile.	134
<b>Tableau 22:</b> Valeurs énergétiques caractéristiques des structures les plus stables du complexe <b>15b</b> / $\beta$ -CD calculées par la méthode PM3 et ONIOM.	141



## Liste des Schémas

<i>Schémas</i>	<b>Page</b>
<b><i>PREMIERE PARTIE: <u>Chapitre I:</u></i></b>	
<b>Schéma-1:</b> Oxydation des quinones.	31
<b>Schéma-2:</b> Synthèse de 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ).	32
<b>Schéma-3:</b> Substitution et réduction de quinone.	32
<b>Schéma-4:</b> Substitution nucléophile de quinone.	32
<b>Schéma-5:</b> Synthèse du tétracyanoéthylène	34
<b>Schéma-6:</b> Réactivité du tétracyanoéthylène : a) cycloaddition [2+2], b) avec les nucléophiles, c) comme oxydant.	35
<b><i><u>Chapitre II:</u></i></b>	
<b>Schéma-7 :</b> Synthèse de chloro-N-alkylsulfamoyle	40
<b>Schéma-8 :</b> Chloration de sulfoxyde	41
<b>Schéma-9:</b> Méthode de synthèse des azasulfurylpeptides.	42
<b>Schéma-10 :</b> Méthode générale de synthèse des bis sulfamides à partir de SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .	42
<b>Schéma-11:</b> Synthèse de bis-oxazolidinone sulfone.	43
<b>Schéma-12:</b> Synthèse de carboxylsulfamides selon la procédure standard	43
<b>Schéma-13:</b> Synthèse de carboxylsulfamides sous micro-onde	44
<b>Schéma-14:</b> Synthèse des N-sulfamoyloxazolidinones.	44
<b><i>DEUXIEME PARTIE: <u>Chapitre I:</u></i></b>	
<b>Schéma-15:</b> Protection des acides aminés.	64
<b>Schéma-16:</b> Synthèse des bis-L-aminoesters sulfone.	65
<b>Schéma-17:</b> Synthèse de N-glycinate de méthyle sulfamoyloxazolidinone	68

## *Liste des abréviations*

**Δ:** Reflux

**A:** accepteur

**ACN (MeCN):** acétonitrile

**Ar-NH<sub>2</sub>:** Arylamine

**ASF:** azasulfurylphenylalaninyl

**B3LYP:** Becke 3-Parameter Lee-Yang-Parr

**Bn:** Benzyle

**Boc:** tert-Butyloxycarbonyle

**br:** broad

**Br<sub>2</sub>:** dibrome

**BrEtOH:** 2-Bromoéthanol

**BRL:** Bromanil (Tetrabromo-1,4-benzoquinone)

**CAM-B3LYP:** Coulomb-attenuated functional- Becke 3-Parameter Lee-Yang-Parr

**CCM:** Chromatographie sur Couche Mince

**CD:** Cyclodextrine(s)

**CDCl<sub>3</sub>:** chloroforme deutéré

**CH<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub>:** dichlorométhane

**CH<sub>3</sub>OH (MeOH):** méthanol

**CHCl<sub>3</sub>:** Chloroforme

**CHL:** Chloranil (Tetrachloro-1,4-benzoquinone)

**CTC :** Complexe de Transfert de Charge

**Cu:** cuivre

**d:** (RMN) doublet

**D:** donneur

**DDQ:** 2,3-dichloro -5,6 -dicyano-1,4-benzoquinone

**DFT:** DensityFunctionalTheory

**DMAP:** 4-diméthylaminopyridine

**DMSO:** diméthylsulphoxyde  
**ET<sub>2</sub>O:** éther diéthylique  
**Gly:** glycine  
**GTO:** Gaussian Type Orbital  
**h:** heure  
**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:** acide sulfurique  
**HCl:** acide chlorhydrique  
**HF:** Hartree-Fock  
**HIV-1:** Human Immunodeficiency Virus 1  
**HNO<sub>2</sub>:** acide nitreux  
**HOMO:** Highest Occupied Molecular Orbital  
**Hz:** Hertz  
**iBut:** isobutyle  
**ICS:** Isocyanate de chlorosulfonyle  
**IPCM:** Isodensity Polarized Continuum Model  
**iPro :** isopropyle  
**J:** (RMN) constante de couplage  
**KBr:** bromure de potassium  
**KCN:** cyanure de potassium  
**Leu:** leucine  
**LUMO:** Lowest Unoccupied Molecular Orbital  
**M:** Masse molaire  
**m:** médium  
**m:** multiplet  
**Me:** méthyle  
**mn:** minute  
**MRM:** Méthode des Rapports Molaires

**NaSET:** thioéthylate de sodium

**NBO:** Natural Bond Orbitals

**NPA:** Natural Population Analysis

**OA:** orbitale atomique

**OMs:** Orbitales Moléculaires

**ONIOM:** Our own N-layered Integrated molecular Orbital and molecular Mechanics

**PCM:** Polarized Continuum Model

**P<sub>f</sub>:** Point de fusion

**Ph:** Phényle

**PM3:** Méthode semi-empirique (Parametric Method 3)

**PM6:** Méthode semi-empirique (Parametric Method 6)

**ppm:** Partie par million

**Pro:** proline

**Rd:** Rendement de la réaction

**R<sub>f</sub>:** Rapport frontal

**s:** (RMN) singulet

**S:** Sinister

**S:** strong

**SbCl<sub>5</sub>:** pentachlorure d'antimoine

**SCF:** Self Consistent Field

**SEP:** Surface d'énergie potentielle

**SO<sub>2</sub>:** dioxyde de soufre

**SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:** chlorure de sulfuryle

**SOCl<sub>2</sub>:** chlorure de thionyle

**STO:** Slater Type Orbital

**t.a:** température ambiante

**t:** (RMN) triplet

**T:** température

**t-BuOH:** tertio-butanol

**t-But:** tert-Butyle

**TCNE:** Tétracyanoéthylène

**TCNQ:** 7,7,8,8-tétracyano-*p*-quinodiméthane

**TDDFT:** Time-Dependent Density Functional Theory

**TEA (Et<sub>3</sub>N):** Triéthylamine

**UV-vis :** ultra-violet visible

**IR-TF:** Infra rouge à transformée de fourier

**RX:** Rayons X

**RMN:** Résonance Magnétique Nucléaire

**v:** very

**vs:** very strong

**W:** weak

**β-CD:** β-cyclodextrine.

**V:** stretching

**δ:** (RMN) déplacement chimique

# Sommaire

Introduction générale.....23

## ***PREMIERE PARTIE : Aperçu bibliographique***

### ***Chapitre I : les accepteurs et les complexes de transfert de charge***

I- La théorie de MULLIKEN.....	28
I-1- Etat énergétique de l'interaction intermoléculaire par transfert de charge. ....	29
I-2-Forces de transfert de charge.....	30
I-3-Les accepteurs.....	30
I-3-1-les quinones.....	30
I-3-1-1-Les Propriétés des quinones.....	30
I-3-1-2-Agents d'oxydation.....	31
I-3-1-3-Réactivité des quinones.....	31
I-3-1-3-1-Réactions d'addition .....	31
I-3-1-3-2-Réactions de substitution.....	32
I-3-1-4-Exemple d'utilisation des quinones.....	33
I-3-2-Tétracyanoéthylène.....	34
I-4-Etude physico-chimiques des complexes.....	35
I-4-1-Détermination de la stœchiométrie et de la constante de stabilité du complexe formé.....	36
I-4-2-Détermination de la stœchiométrie.....	36
I-4-3-Détermination de la constante de stabilité.....	36
I-5-Energie de transition.....	37

### ***Chapitre II : Aperçu Bibliographique sur les Sulfonamides***

II- les sulfamides linéaires.....	39
II-1- Activité biologique.....	39
II-2-Aperçu bibliographique sur la synthèse des sulfamides.....	40
II-2-1-Synthèse des sulfamides à partir de chlorure de sulfuryle (SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ).....	40
II-2-1-1-Rappel bibliographique sur le chlorure de sulfuryle.....	40
II-2-1-2-Synthèse de chloro-N-alkylsulfamoyle.....	40
II-2-1-3-Chloration des sulfoxydes.....	41

II-2-1-4-Méthode de synthèse des azasulfurylpeptides .....	41
II-2-1-5-Synthèse de bis-oxazolidinone sulfone.....	42
II-2-2-Synthèse des sulfamides à partir de l'isocyanate de chlorosulfonyle (ICS)....	43
II-2-2-1-Rappel bibliographique sur l'ICS.....	43
II-2-2-2-Synthèse des carboxylsulfamides.....	43
II-2-3-Réactivité des sulfamides linéaires.....	44
II-2-3-1-Préparation de N-sulfamoyloxazolidinone.....	44

### **Chapitre III : La chimie supramoléculaire**

III-La chimie supramoléculaire.....	46
III-1-Cyclodextrines naturelles : structures et propriétés.....	46
III-1-1-Les complexes d'inclusion basés sur la $\beta$ -cyclodextrine.....	48

### **Chapitre IV : Approche théorique sur La modélisation moléculaire**

IV-Théories et modèles de la chimie quantique.....	51
IV-1-Méthode semi-empirique.....	52
IV-2-Les méthodes ab initio.....	52
IV-2-1-La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	53
IV-2-2-Fonction de base.....	53
IV-2-2-1-Les fonctions de type Slater.....	54
IV-2-2-2-Les fonctions gaussiennes.....	54
Base minimale.....	55
Base double-zêta ou N-X1G .....	55
La base 3-21G.....	55
La base 6-31G.....	55
La base 6-311G .....	56
Base polarisée.....	56
Base diffuse.....	56
IV-2-3-Succès et limites de la DFT.....	57
IV-2-4-Etats excités-théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT).....	57
IV-3- Le modèle de solvation .....	57
IV-4-Analyse Natural Bond Orbital (NBO).....	58

IV-5-Fréquences vibrationnelle moléculaire.....	60
IV-6-L'approche ONIOM.....	60
IV-7-Procédure de calcul.....	61
IV-8-Logiciels utilisés.....	61

## ***DEUXIEME PARTIE: Résultats et Discussion***

### ***Chapitre I : Résultats expérimentale***

I-Etudes expérimentale des complexes.....	64
I-1-Etudes expérimentale des complexes de transfert de charge .....	64
I-1-1-Synthèse du bis-aminoesters sulfone et N-glycinate de méthyle sulfamoyloxazolidinone.....	64
I-1-1-1-Préparation des Aminoesters chlorhydrates.....	64
I-1-1-2-Préparation du bis -L-aminoesters sulfone.....	65
I-1-1-2-1-Caractérisation par spectroscopie IR .....	65
I-1-1-2-2-Caractérisation par spectroscopie RMN du proton.....	67
I-1-1-3-Synthèse de la N-glycinate de méthyle sulfamoyloxazolidinone .....	68
I-1-1-3-1-Caractérisation par spectroscopie IR .....	68
I-1-1-3-2-Caractérisation par spectroscopie RMN <sup>1</sup> H .....	69
I-1-2-Formation des complexes de TC à l'état solide.....	69
I-1-2-1-Caractérisation par Spectroscopie IR .....	70
I-1-2-2-Caractérisation par RMN- <sup>13</sup> C du complexe de D15(a)-DDQ.....	73
I-1-3-Etude en solution des complexes de transfert de charge.....	75
I-1-3-1-Détermination de la stœchiométrie des CTC.....	75
I-1-3-2-Etude par spectrophotométrie UV-Vis des complexes de TC.....	77
I-1-3-2-1-Etude des complexes 15(a)-DDQ et TCNE-CHL dans l'acétonitrile.....	77
I-1-3-2-1-1-Effet de solvant.....	78
I-1-3-2-2-Les complexes de transfert de charge:15(b)- DDQ et TCNE -CHL.....	79
I-1-3-2-3-Les complexes TC entre donneur 15(c) et accepteurs: DDQ, TCNE et CHL.....	80
I-1-3-2-4-Les complexes TC entre donneur 16 et accepteurs: DDQ, TCNE et CHL..	81



I-1-3-3-Détermination de la constante de formation ( $K_{ctc}$ ) des complexes TC.....	82
I-1-4-Essai d'obtention du complexe 15(a)-DDQ à l'état solide sous microonde....	85
I-1-4-1-Caractérisation par spectroscopie IR ... ..	85
I-1-4-2-Caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible .....	86
I-2-Etude expérimentale du complexe d'inclusion entre la $\beta$ -cyclodextrine et le ligand 15 (b) comme molécule invitée.....	88
I-2-1-Etude par spectrophotométrie UV-Visible du complexe en solution.....	88
I-2-1-1-Etude de la complexation dans différents solvants.....	88
I-2-1-1-1- Complexation dans le DMSO.....	88
I-2-1-1-2- Complexation dans le mélange éthanol/eau.....	90
I-2-2-Etude du complexe d'inclusion 15(b)- $\beta$ -CD à l'état solide.....	90
I-2-2-1-Caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible.....	91
I-2-2-2-Caractérisation par spectroscopie IR .....	91
I-2-2-3 Caractérisation par RMN du $^{13}\text{C}$ du complexe d'inclusion 15 (b)- $\beta$ -CD.....	92
Conclusion.....	93

## **Chapitre II : Résultats théorique**

II-Modélisation des interactions intermoléculaires.....	95
II-1-Etude théorique des complexes de transfert de charge .....	95
II-1-1-Les molécules étudiées.....	95
II-1-2-Méthodes et Programmes utilisé.....	96
II-1-2-1-Analyse conformationnelle.....	96
II-1-2-2- Simulations des complexes de transfert de charge.....	98
II-1-2-2-1-Etude des complexes de TC: D15(a)-TCNE et D15(a)-CHL .....	100
II-1-2-2-1-1-Géométrie et optimisation.....	100
II-1-2-2-1-2- Analyse de la population naturelle (Natural population analysis).....	107
II-1-2-2-2- Le complexe de TC: D15(a)-DDQ .....	113
II-1-2-2-2-1-Géométrie et optimisation.....	113
II-1-2-2-2-2-Charges NBO.....	116
II-1-2-2-3-Spectres d'absorption électronique.....	117
II-1-2-2-3-1-Pour le complexe D15(a)-TCNE.....	119
II-1-2-2-3-2-Pour le complexe D15(a)-CHL .....	119
II-1-2-2-3-3-Pour le complexe D15(a)-DDQ.....	119

II-1-2-2-4-Analyse orbitale.....	123
II-1-2-2-5-Effet de solvant sur le spectre théorique UV-Vis.....	125
II-1-2-2-6-Calcul de fréquence IR.....	127
II-1-2-2-7-Analyse NBO (Natural Bond Orbital).....	131
II-2-Etude théorique du complexe d'inclusion (15(b) / $\beta$ -CD) .....	136
II-2-1-Mode et profils d'insertion.....	136
II-2-2-Etude conformationnelle de la molécule libre 15(b).....	136
II-2-3- Etude du processus d'inclusion de la molécule 15(b) dans la $\beta$ -CD.....	138
II-2-3-1-Résultats du traitement semi-empirique PM3.....	139
II-2-3-2-Analyse des résultats par la méthode ONIOM .....	140
II-2-3-3-Calcul des propriétés énergétiques du complexe 15(b)/ $\beta$ -CD .....	140

***TROISIEME PARTIE: Appareillages et protocoles expérimentaux***

<b>Conclusion générale.....</b>	<b>160</b>
<b>Perspective .....</b>	<b>161</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>162</b>

## *Introduction générale*

## **Introduction générale**

Plusieurs familles d'antibactériens agissent en inhibant la synthèse des acides nucléiques (rifamycines, sulfamides, diaminopyridines), en modifiant leur conformation (quinolones, coumarines) ou en provoquant des lésions irréversibles (nitro-imidazolés, nitrofuranes). Certains sont des antibiotiques au sens strict car produits naturellement et d'autres sont des antibactériens de synthèse comme les sulfamides. Ces derniers occupent toujours une place importante dans la chimiothérapie de plusieurs autres maladies (anti-diabétiques, anti-glaucome, diurétiques, oncostatiques etc).

Les sulfamides ont un large spectre antibactérien en étant actifs sur des bactéries à Gram positif (dont les streptocoques, staphylocoques, corynébactéries, *Listeria*, *Nocardia* et mycobactéries) et des bactéries à Gram négatif (entérobactéries, *Neisseria*). Les sulfamides sont aussi actifs sur des cellules plus complexes comme des champignons (*Pneumocystis jirovecii*), des parasites (*Isospora belli*, toxoplasmes et *Plasmodium*).

Cependant, on a constaté que la majorité des sulfamides sont instables et non hydrosolubles, en plus qu'ils présentent de nombreux phénomènes de résistance acquise, ce qui peut limiter leur utilisation.

En effet, les sulfamides présentent des propriétés structurales, physiques et chimiques qui conditionnent leur devenir dans l'organisme et leur activité antibactérienne, ils sont caractérisés par la présence de deux groupements fonctionnels leur conférant un caractère amphotère. Le caractère basique est lié à la fonction amine primaire, le caractère acide à la fonction sulfonamide. Au pH biologique 7,4, le caractère acide domine, la fonction amine n'étant jamais sous forme ionisée. A l'état de base par exemple, les sulfamides sont pratiquement insolubles dans l'eau.

De ce fait, nous envisageons dans un premier temps, une pharmacomodulation qui mène à la synthèse d'une nouvelle série de bis-L-aminoesters sulfone renfermant le motif sulfone dérivés d'aminoesters (L-glycinate de méthyle, L-phénylalaniolate de méthyle et L-leucinate de méthyle) dans le but de jouer un rôle de vecteur et de transporteurs membranaires, permettant ainsi la modulation de la balance hydro lipophile .

Et considérant l'intérêt présenté par les oxazolidinones comme étant une nouvelle classe d'agents antibactériens, nous présentons aussi la synthèse d'un nouveau candidat potentiel le N-glycinate de méthyle sulfamoyloxazolidinone.

En effet, l'association à la fois d'un hétérocycle oxazolidinone et un motif sulfamide au sein d'une même molécule peut engendrer un effet de synergie et générer d'intéressantes propriétés chimiques et/ou pharmacologiques.

Dans un second temps, il nous a semblé intéressant de conduire une étude expérimentale au moyen des spectrométries UV-Visible, IR et RMN <sup>13</sup>C sur les complexes de transfert de charge et du complexe d'inclusion entre les molécules synthétisées et les accepteurs d'électrons: DDQ, TCNE, CHL et la molécule invitée (**15(b)**) et la  $\beta$ -cyclodextrine respectivement; et ce dans le but d'améliorer leur stabilité, leur hydrosolubilité, ainsi que leur biodisponibilité et de réduire enfin leurs effets secondaires indésirables

D'autre part, une étude théorique de ces complexes moléculaires à l'aide des méthodes de la chimie quantique (PM6, DFT/CAM-3LYP, ONIUM, NBO .....etc), sera entreprise dans le but de valider les résultats expérimentaux. Cette étude consiste à déduire avec une très grande précision la géométrie optimale et les paramètres essentiels et les différentes propriétés physico-chimiques des complexes formés dans le vide et en solutions (Energies, longueurs de liaisons, angles de valence, angles de torsion, charges Mulliken, fréquences et analyse par les orbitales frontières,....etc).

Le contenu de cette thèse s'articule autour de trois parties distinctes, précédées par une Introduction Générale et suivies respectivement par une Conclusion Générale et Perspective.

**La première partie** constitue un aperçu bibliographique sur notre étude, elle se compose de quatre chapitres:

Le premier chapitre présente les complexes de transfert de charge: leur obtention et leurs propriétés physiques et chimiques.

Dans un deuxième chapitre, nous présentons de manière succincte la synthèse, la réactivité et l'activité biologique des sulfamides.

Le troisième chapitre rapporte une synthèse bibliographique sur les cyclodextrines et leurs intérêts en tant que vecteurs biologiques par formation de complexes d'inclusion.

Le quatrième chapitre est consacré pour l'essentiel à la modélisation moléculaire et les différents concepts et méthodes théoriques de la chimie quantique utilisés dans notre travail.

**La deuxième partie** présente les études théoriques et expérimentales proprement dites menées dans ce travail et la discussion des résultats obtenus. Elle est composée de deux chapitres:

Dans le premier chapitre sont décrites en détail, la synthèse et la caractérisation d'une nouvelle série de bis-L-aminoesters sulfone et du N-glycinate de méthyle sulfamoyloxazolidinone, ainsi que la formation des complexes de transfert de charge et du complexe d'inclusion entre les molécules synthétisées et les accepteurs d'électrons: DDQ, TCNE, CHL et la molécule invitée (15(b)) et la  $\beta$ -cyclodextrine respectivement.

Le deuxième chapitre rapporte une étude théorique par modélisation moléculaire de tous ces complexes.

**La troisième partie** regroupe les protocoles expérimentaux et les caractérisations des composés synthétisés.

***PREMIERE PARTIE:***  
***Aperçu bibliographique***

*Chapitre I: les accepteurs et  
les complexes de transfert de charge*



## I-La théorie de MULLIKEN

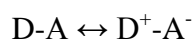
MULLIKEN [21] considéra que l'absorption dans l'ultraviolet d'une solution de complexe n'est autre que la bande d'absorption du solvant. Dès 1952, ce même auteur [22] montra que la bande ultra-violette de la solution est caractéristique du complexe, et non de ses constituants.

Cette dernière hypothèse a donné naissance à la "théorie des complexes par transfert de charge" et a suscité de très nombreux travaux qui ont permis d'approfondir nos connaissances sur la nature des liaisons intermoléculaires.

Outre les travaux consacrés aux solutions d'iode, qui sont de loin les plus nombreux [23-24], de nombreuses recherches ont été consacrées à l'étude des solutions d'autres accepteurs [24].

Si les complexes intermoléculaires ont d'abord été étudiés en ordre principal par spectroscopie d'absorption dans le visible et l'ultraviolet, de nombreuses autres méthodes d'investigation seront bientôt appliquées à leur étude, notamment la spectroscopie infrarouge [25-26].

La théorie simplifiée des complexes par transfert de charge, proposée par MULLIKEN [22-24], décrit ces systèmes en termes d'hybrides de résonance entre une structure non-liante et une structure dative.



**L'état fondamental N(\*)**, la structure d'un complexe du type 1:1, formé à la suite de l'interaction d'une molécule donneur D et d'une molécule accepteur A, est exprimée en première approximation par la relation:

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

Où  $\Psi_0$  est la fonction d'onde décrivant la structure non-liante. Elle fait intervenir les interactions de Van der Waals entre dipôles et dipôle-dipôle induit ainsi que les forces de dispersion de London;

Où  $\Psi_1$ , représente la fonction d'onde décrivant la structure dative et exprime la répartition des charges électroniques dans l'état ionique  $D^+ - A^-$  où un électron du donneur D est transféré vers l'accepteur A; cette fonction contient les interactions coulombiennes (\*\*); a et b sont les coefficients exprimant le poids de la structure non-liante et de la structure dative respectivement. Dans la plupart des cas, et en particulier dans les complexes faibles, la structure non liante est prépondérante à l'état fondamental.

Dans l'expression (I, 1) de  $\Psi_N$ ,  $a \gg b$

**L'état excité V (\*)**, la fonction d'onde représentative du système

$$\text{est donnée par : } \Psi_V = a^* \Psi_1(D^+ - A^-) - b^* \Psi_0(D,A) \quad (\text{I, 2})$$

Où  $a^*$  et  $b^*$  représentent les contributions des fonctions  $\Psi_1$  et  $\Psi_0$  respectivement,  $\Psi_0$  et  $\Psi_1$ , sont les fonctions d'onde représentatives de la structure non-liante et de la structure dative respectivement.

A l'état excité, la structure dative est prépondérante  $a^* \gg b^*$

Suite à un développement théorique, basé sur les relations (I, 1) et (I, 2),

MULLIKEN décrit qualitativement les spectres des complexes par transfert de charge. Si cette théorie, dont nous n'analyserons qu'un seul aspect dans la suite de ce travail, a fait l'objet de plusieurs critiques [26], elle est aujourd'hui incluse dans le cadre d'une théorie plus générale [24]. En particulier MULLIKEN envisage l'interaction qui donne lieu au complexe par transfert de charge entre molécules isolées [24], ce qui n'est rigoureusement réalisé qu'en phase gazeuse.

**Remarque :**

(\*) Nous respectons les notations utilisées par MULLIKEN pour désigner l'état fondamental "N" et l'état excité "V" •

(\*\*) MULLIKEN [11] a reconsidéré le problème de l'importance relative des forces électrostatiques (Coulombienne et de polarisation) et les forces de "transfert de charge" c'est-à-dire les forces impliquées dans la stabilisation du complexe par résonance.

**I-1-Etat énergétique de l'interaction intermoléculaire par transfert de charge**

Dans le cadre de la théorie simplifiée, proposée par MULLIKEN [22], nous considérons que le complexe formé constitue un hybride de résonance entre la structure dative [représentée par  $\Psi_1(D^+ - A^-)$ ] et une structure non-liante [représentée par  $\Psi_0(D,A)$ ].

L'énergie E de l'état fondamental associée à la fonction d'onde totale du complexe est:

$$(W_0 - E)(W_1 - E) = (H_{01} - ES)^2 \quad (\text{I, 3})$$

$W_0$  : Energie associée à la structure(DA)

$$W_0 = \int \Psi_0 H \Psi_0 dr$$

$W_1$  : Energie associée à la structure ( $D^+A^-$ )

$$W_1 = \int \Psi_1 H \Psi_1 dr$$

H : Hamiltonien exacte d'un complexe formé d'un nombre entier de noyaux et d'électrons.

S : Recouvrement des fonctions correspondants aux structures (D,A) et (D<sup>+</sup>A<sup>-</sup>).

$$S = \int \Psi_1 \Psi_2 dr$$

H<sub>0</sub> : Energie d'interaction de (D,A) et (D<sup>+</sup>A<sup>-</sup>)

$$H_{01} = \int \Psi_1 H \Psi_0 dr$$

## I-2-Forces de transfert de charge

Dans ce type de liaison un électron ou, le plus souvent, une fraction de charge électronique passe d'une molécule sur une autre. Cette interaction ne s'observe qu'entre une molécule appelée "donneur" qui perd facilement un électron et une autre molécule appelée "accepteur" qui capte facilement un électron. En conclusion, il y a une création d'une attraction électrostatique entre les deux molécules. Ces transferts d'énergie et d'électron peuvent être de type inter ou intramoléculaire.

## I-3-Les accepteurs

### I-3-1-Les quinones

Les quinones constituent une classe chimique à part entière en raison de leurs propriétés physiques, chimiques et pharmacologiques.

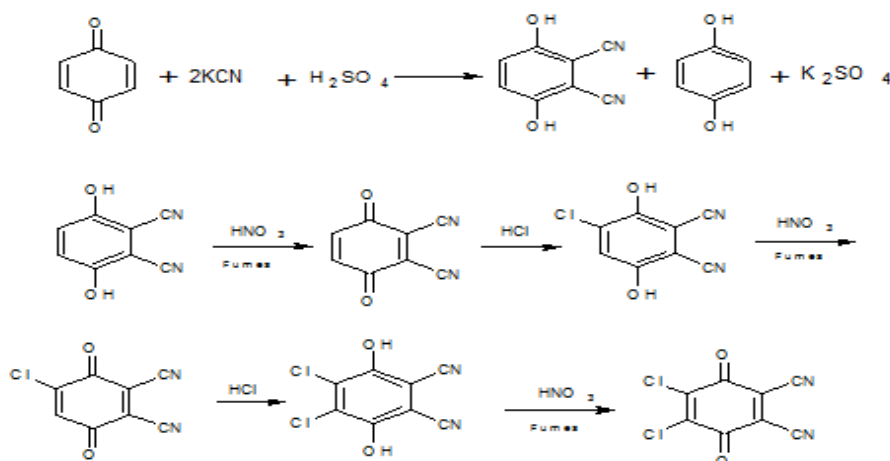
#### I-3-1-1- Propriétés des quinones

Les quinones, se caractérisent structurellement par la présence de deux groupements carbonyles faisant partie d'un système conjugué cyclique. Et notamment la présence d'un système  $\pi$  conjugué, induit une distribution des charges sur le système quinonique.

Les quinones peuvent subir une attaque nucléophile en 1,2 ou en 1,4, une espèce nucléophile dure s'additionnant préférentiellement en position 2 et un nucléophile mou s'additionnant plutôt en position 4.

La principale propriété des quinones est leur caractère oxydant: elles sont capables d'accepter deux électrons et deux protons pour former successivement une radicale semiquinone anionique ou neutre et une hydroquinone.

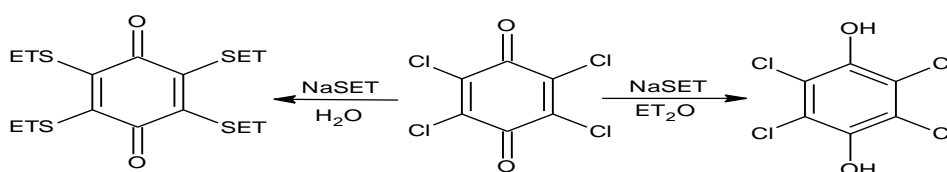




**Schéma-2:** Synthèse de 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ).

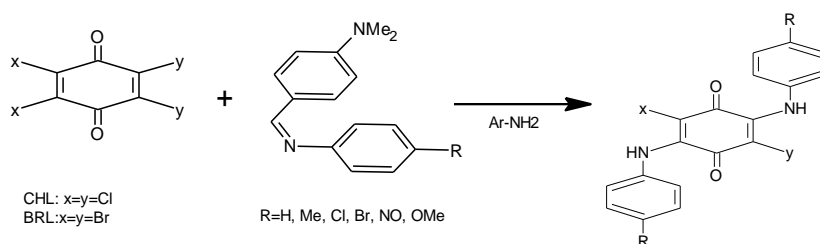
### I-3-1-3-2-Réactions de substitution

L'action du thioéthylate de sodium sur le p-chloranile est une tétrasubstitution qui est observée en milieu aqueux, alors que dans l'éther, la quinone est simplement réduite en hydroquinone (Schéma 3) [31].



**Schéma-3:** Substitution et réduction de quinone.

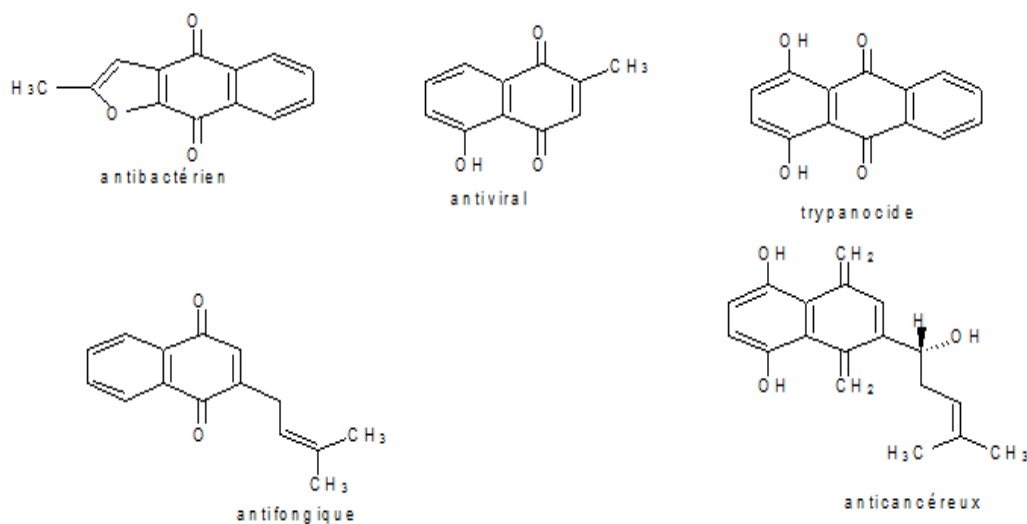
La complexation des imines avec le CHL et BRL fragilise donc la liaison C=N vis-à-vis de l'hydrolyse; le produit de coupure réagit immédiatement in situ sur la quinone selon une substitution nucléophile passant par un intermédiaire de complexe arylamine-CHL (ou-BRL) [32] (Schéma 4)



**Schéma-4:** Substitution nucléophile de quinone.

### I-3-1-4-Exemple d'utilisation des quinones

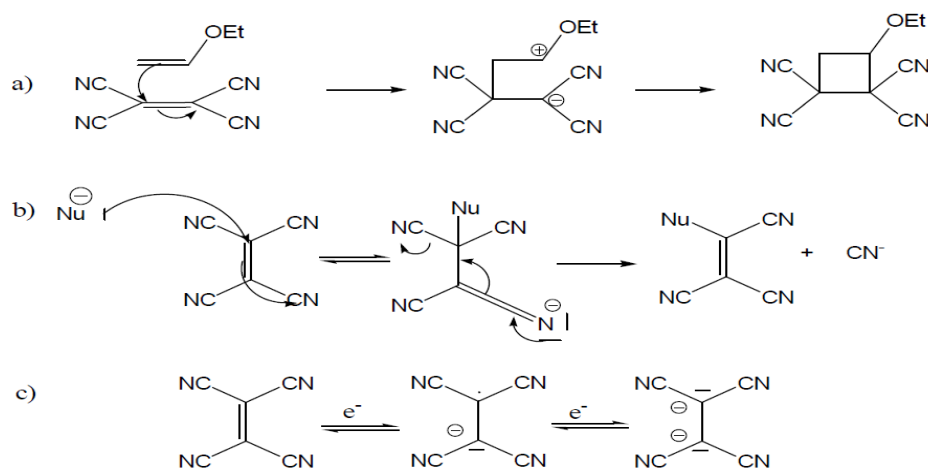
Les quinones, de par leurs nombreuses propriétés, sont souvent mises en jeu par les chimistes et dans les processus naturels. En chimie, elles peuvent être utilisées pour la mesure de pKa d'acides et de superacides en solvants organiques[33] ou aqueux [34-35-36], et aussi comme oxydants chimiques[37], comme ligands de complexes organométalliques[38-39], en tant que réactifs de synthèse de molécules bioactives [40- 41-42] ou comme accepteurs d'électrons dans des systèmes destinés à imiter les premières étapes de photosynthèse[43] . Les quinones sont aussi très étudiées dans le cadre de la recherche de nouveaux médicaments à activités antibactériennes,[44] antivirales,[45] trypanocides,[46] anticancéreuses,[47] antipaludiques [48-49] et antifongiques [50].(Figure 2)



**Figure 2:** Quelques activités biologiques des quinones.

Dans la nature, les quinones servent par exemple, aux transports d'électrons dans le système photosynthétique [51-52], de cofacteurs aux déshydrogénases [53] et à des aminoydases à cuivre [54] ou comme agents de défense chez certaines plantes et insectes.





**Schéma-6:** Réactivité de tétracyanoéthylène : a) cycloaddition [2+2], b) avec les nucléophiles, c) comme oxydant.

Le tétracyanoéthylène, considéré comme un accepteur d'électrons remarquable, joue un rôle important dans l'étude des complexes de transfert de charge avec les composés aromatiques riches en électrons [59]. Il est aussi capable de jouer le rôle de ligand et est capable de lier jusqu'à quatre métaux avec des applications dans les matériaux présentant des propriétés magnétiques.[58c]. Parmi ses analogues, on peut citer le 7,7,8,8-tétracyano-p-quinodiméthane (TCNQ), qui joue aussi un rôle important dans la formation de complexes de transfert de charge[60].

#### I-4-Etude physico-chimiques des complexes

L'étude des propriétés physico-chimiques d'un complexe constitue une large partie de la chimie organique moderne. Plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées pour mettre en évidence la formation de différents complexes en particulier les spectroscopies UV-visible, RMN, RX et IR.

Au cours de notre travail, nous avons appliqué les spectroscopies UV-Vis, RMN et IR pour l'étude et l'identification de nos composés.

La spectrophotométrie d'absorption présente l'avantage d'être quantitative puisque le signal observé peut être interprété en terme de pourcentage de complexe. De plus cette technique est très appréciée pour déterminer la stœchiométrie et la constante de stabilité d'un complexe.



### I-4-1-Détermination de la stœchiométrie et de la constante de stabilité du complexe formé

Après avoir mis en évidence la formation du complexe, on doit déterminer sa stœchiométrie c'est-à-dire sa composition et évaluer par la suite sa constante de stabilité qui reflète l'intensité des forces d'interaction entre les espèces moléculaires participant à la formation du complexe considéré.

#### I-4-1-1 Détermination de la stœchiométrie

Les études spectrophotométriques décrites dans la littérature pour déterminer la composition ou la stœchiométrie des complexes moléculaires reposent sur les deux méthodes suivantes: La méthode des variations continues et la méthode de rapports molaires.

▪la méthode des variations continues [61-62-63] impose 2 conditions:

-Les concentrations initiales des solutions mères utilisées doivent être identiques.

- Le volume des mélanges des deux solutions reste constant.

▪Dans la méthode de rapports molaires pour les complexes de transfert de charge, l'absorbance est représentée en fonction du rapport de concentrations du donneur et de l'accepteur ( $[D] / [A]$ ), et le point relatif au changement de pente de la courbe, correspond à la **stœchiométrie** du complexe formé.

#### I-4-1-2-Détermination de la constante de stabilité

Dans la littérature, on trouve différentes méthodes pour la détermination de la constante de stabilité d'un complexe moléculaire. Différentes représentations graphiques existent, provenant de la même équation initiale qui a été proposée pour la première fois par **Benesi** et **Hildebrand** en 1949 [64]. Dans le cas d'un complexe de stœchiométrie 1:1, cette approche permet de déterminer graphiquement la constante K à condition que l'un des deux composés soit en très large excès par rapport à l'autre, c'est-à-dire :  $[A] \ll [D]$  avec  $[A]$ : fixe On peut écrire:

$$[A]/\text{abs} = 1/K\epsilon.1/ [D] + 1/\epsilon$$

On établit alors une relation qui correspond à l'équation d'une droite de type :

$$y = a x + b$$

où **a** : représente la pente.

Par extrapolation à l'origine, on peut déterminer la valeur permettant le calcul de K.

### **I-5-Energie de transition**

L'énergie de transition de transfert de charge est donnée par la relation de mécanique quantique suivante :

$$E=hc/\lambda = h\nu = W_E - W_N \quad (I, 4)$$

$$E \equiv W_N = W_0 - (H_{01} - W_0 S)^2 / (W_1 - W_0) \quad (I, 5)$$

$$E \equiv W_N \approx W_0.$$

où  $W_N$  : Energie associée à la fonction d'onde de l'état fondamental du complexe.

Et  $W_E$  : Energie de l'état excité du complexe.

$$W_N = W_1 + (H_{01} - W_1 S)^2 / (W_1 - W_0) \quad (I, 6)$$

$$W_N \equiv W_0$$

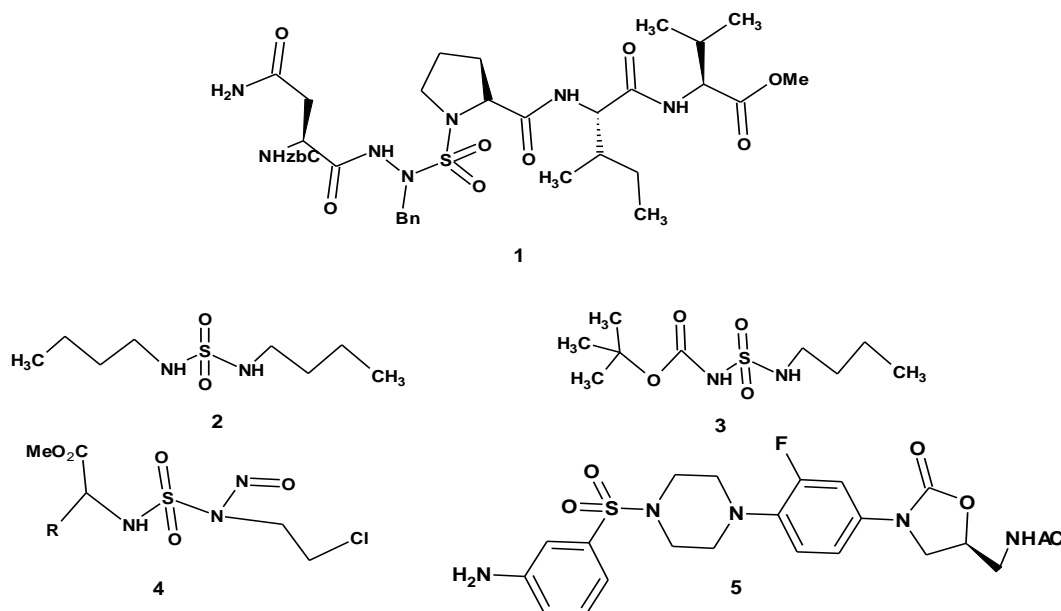
*Chapitre II: Aperçu Bibliographique sur  
les Sulfonamides*

## II- les sulfamides linéaires

### II-1- Activité biologique

Les molécules contenant les atomes d'azote, soufre et oxygène forment un groupe de composés de très haute importance en pharmacologie. En effet, plusieurs molécules contenant ces atomes ont des effets biologiques positifs sur la santé et sont très utiles en médecine. Il suffit de penser au peptide: azasulfurylphenylalaninyl (ASF) **1** [67] (figure 3) qui a été rapporté comme inhibiteur de la (HIV-1) protéinase du virus d'immunodéficience humaine-1, probablement en imitant l'état de transition pour l'hydrolyse de la liaison amide. On peut mentionner aussi d'autres agents pouvant produire des effets bénéfiques dans le traitement de certaines pathologies notamment les maladies neurologiques et cérébrovasculaires **2 et 3** [68-69] ainsi que le cancer **4** [70-71].

Et selon YINGJIE CUI et al [72], l'introduction du groupement sulfonyle dans la structure de l'oxazolidinone conduit au composé YC20 **5** (figure3) qui est quatre fois plus active sur des souches de Gram+ que son analogue linézolide appartenant aussi à la famille des sulfamides.



**Figure 3:** Activité biologique des sulfamides linéaires.

Sur le plan chimique, les sulfamides linéaires jouent un rôle essentiel dans la synthèse de molécules spécifiques qui peuvent avoir des propriétés importantes.

Dans la nature, on retrouve aussi d'autres types de composés comportant les atomes d'azote et d'oxygène. Parmi ceux-ci, on retrouve les acides aminés, les amino alcools et les oxazolidinones. Ces composés ont manifesté différents types d'activités biologiques et sont devenus des cibles de choix pour les chimistes organiciens. Aussi, ils sont de plus en plus utilisés comme auxiliaires ou ligands chiraux en synthèse organique pour une multitude de transformations chimiques.

## II-2-Aperçu bibliographique sur la synthèse des sulfamides

Plusieurs méthodes de synthèse des sulfamides linéaires ont été décrites dans la littérature.

### II-2-1-Synthèse des sulfamides à partir de chlorure de sulfuryle (SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

#### II-2-1-1-Rappel bibliographique sur le chlorure de sulfuryle

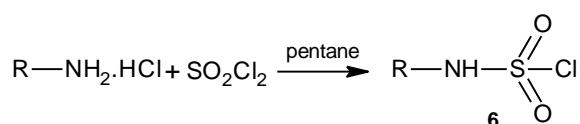
Le chlorure de sulfuryle est un produit toxique, Il se présente comme un liquide incolore à odeur piquante, ce dernier jaunit rapidement par décomposition en SO<sub>2</sub> et HCl, qui graduellement forme de l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) avec l'humidité de l'air. [73]

Les chlorures de sulfuryle sont d'importants intermédiaires de synthèse.

Il possède deux sites électrophiles identiques pouvant subir des réactions de substitution. La réactivité exceptionnelle de ce réactif permet son utilisation dans beaucoup de transformations synthétiques, dont nous citerons quelques exemples.

#### II-2-1-2-Synthèse de chloro-N-alkylsulfamoyle

Les chlorures de N-alkylsulfamoyle ont été préparés par Ziegler et Orchin [74] et aussi par Binkley et Degering [75]. Le procédé est basé essentiellement sur la réaction d'alkylamine ou de chlorhydrate d'alkylamine avec le chlorure de sulfuryle. (Schéma7 )

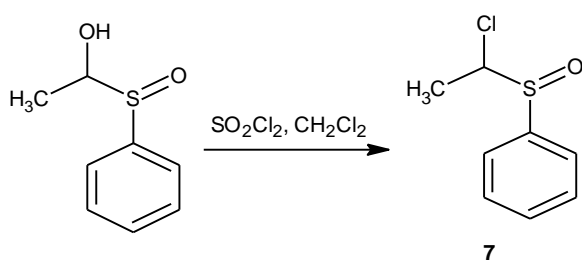


**Schéma-7:** Synthèse de chloro-N-alkylsulfamoyle.

### II-2-1-3-Chloration des sulfoxydes

En général, les sulfoxydes réagissent rapidement avec le chlorure de sulfuryle pour donner les sulfoxydes chlorés correspondants.

En effet l'éthanolphénylsulfoxyde est converti en chloroéthylphénylsulfoxyde. [76] (Schéma 8)



**Schéma-8:** Chloration de sulfoxyde.

### II-2-1-4-Méthode de synthèse des azasulfurylpeptides

La méthode initiale de synthèse des azasulfurylpeptides utilise du chlorure de sulfuryle (SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) avec une quantité catalytique de chlorure d'antimoine (V) (SbCl<sub>5</sub>) pour coupler une amine avec un dérivé d'hydrazide. Toutefois, cette approche peut mener à la formation d'un sulfamide symétrique (schéma 9). De plus, afin d'insérer des chaînes latérales sur les azasulfurylpeptides, des dérivés d'hydrazides N-benzylés préalablement synthétisés ont été utilisés comme exemple [77]. Depuis, aucune autre approche n'a été développée démontrant une possible difficulté dans la synthèse de ces composés.

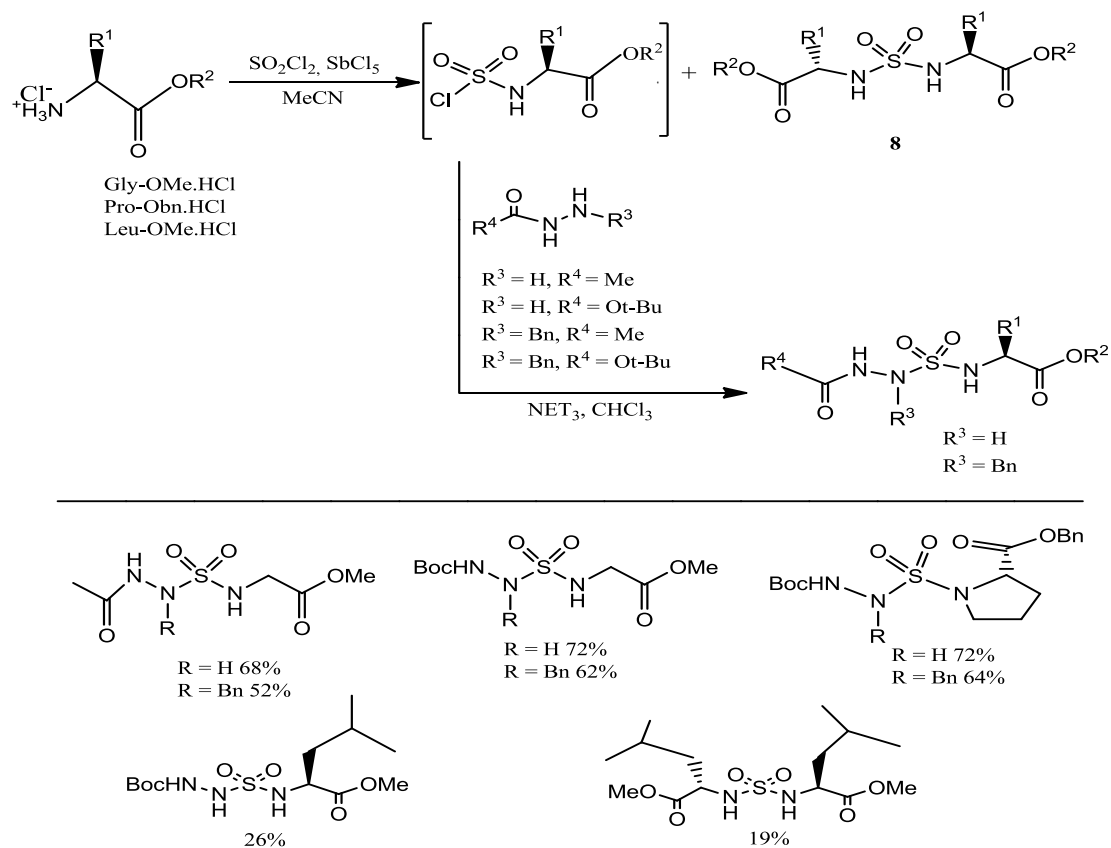
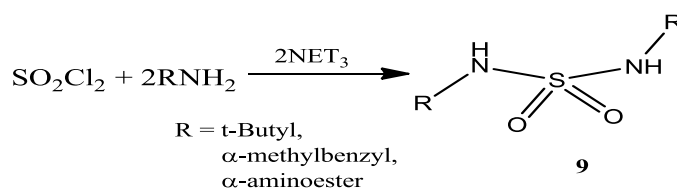


Schéma-9: Méthode de synthèse des azasulfurylpeptides.

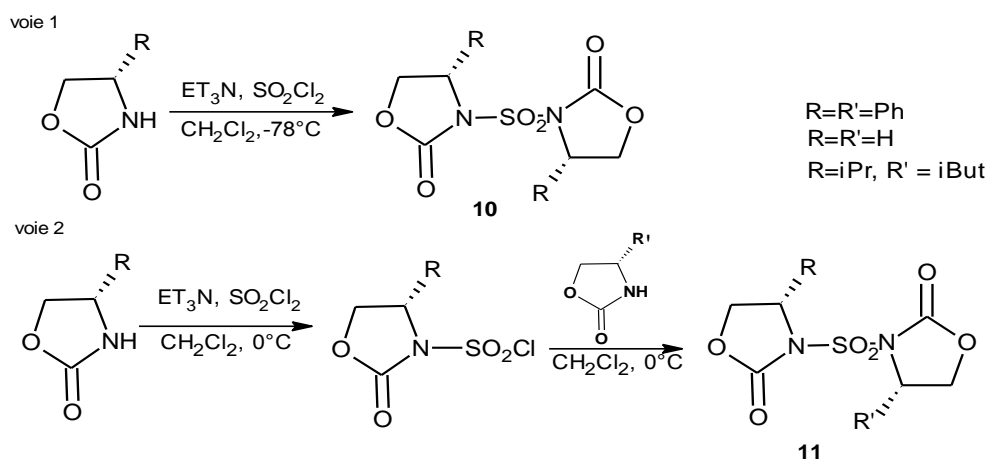
En règle générale, la synthèse de bis-sulfamide impliquant la réaction entre une amine et  $SO_2Cl_2$  [78-79] (schéma 10), est un processus à haut rendement qui se produit en une seule étape. De nombreux dérivés sont facilement obtenus en faisant varier la nature de l'amine :

Schéma-10: Méthode générale de synthèse des bis sulfamides à partir de  $SO_2Cl_2$ .

### II-2-1-5-Synthèse de bis-oxazolidinone sulfone

D'après la littérature, Berredjem, et al [80], ont pu accéder aux bis-oxazolidinones sulfone par deux voies synthétiques: La première voie consiste à faire réagir le chlorure de sulfuryle avec l'oxazolidinone chirale à basse température, en présence de triéthylamine dans le dichlorométhane anhydre.

Dans la deuxième voie, la synthèse de bis-oxazolidinone sulfone est réalisée en deux étapes : Formation du chlorosulfonyloxazolidinone en milieu basique (triéthylamine) en présence de chlorure de sulfuryle à 0°C, suivi par la condensation d'un équivalent d'oxazolidinone (schéma 11).



**Schéma-11:** Synthèse de bis-oxazolidinone sulfone.

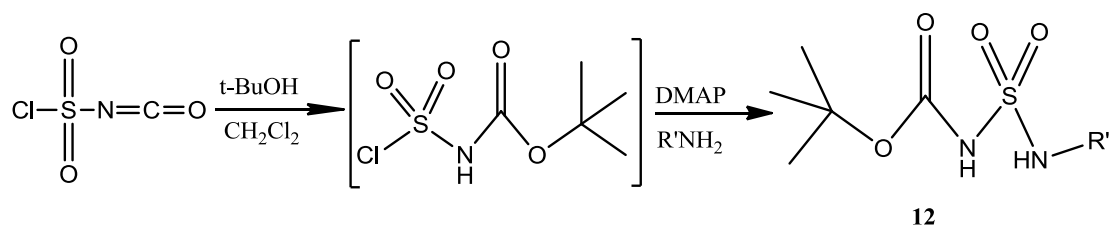
## II-2-2-Synthèse des sulfamides à partir de l'isocyanate de chlorosulfonyle (ICS)

### II-2-2-1-Rappel bibliographique sur l'ICS

L'isocyanate de chlorosulfonyle (ICS) est un réactif chimique particulier. C'est un agent électrophile bifonctionnel qui s'hydrolyse rapidement en contact de l'air. Son utilisation nécessite des précautions particulières (solvant anhydre, milieu neutre) ce qui limite son utilisation.

### II-2-2-2-Synthèse des carboxylsulfamides

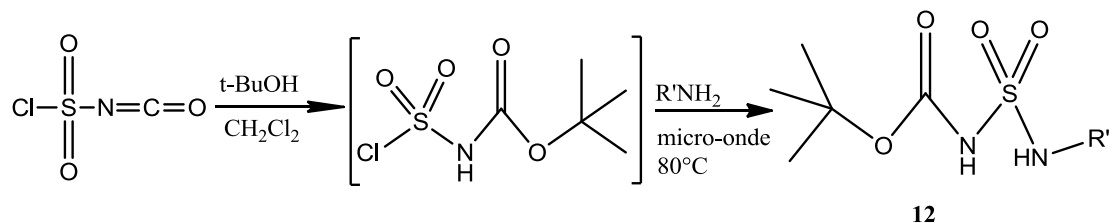
Les carboxylsulfamides **12** ont été synthétisés avec des procédures standards selon une réaction one pot contenant l'isocyanate de chlorosulfonyle, le *tertio*-butanol et l'amine correspondante en présence de DMAP [81] (schéma 12).



**Schéma-12:** Synthèse de carboxylsulfamides selon la procédure standard.



Une autre méthode utilisant l'ICS, le tertio-butanol et l'amine sous micro-onde pour la préparation des carboxylsulfamides a été récemment décrite [82] (schéma 13).



**Schéma-13:** Synthèse de carboxylsulfamides sous micro-onde.

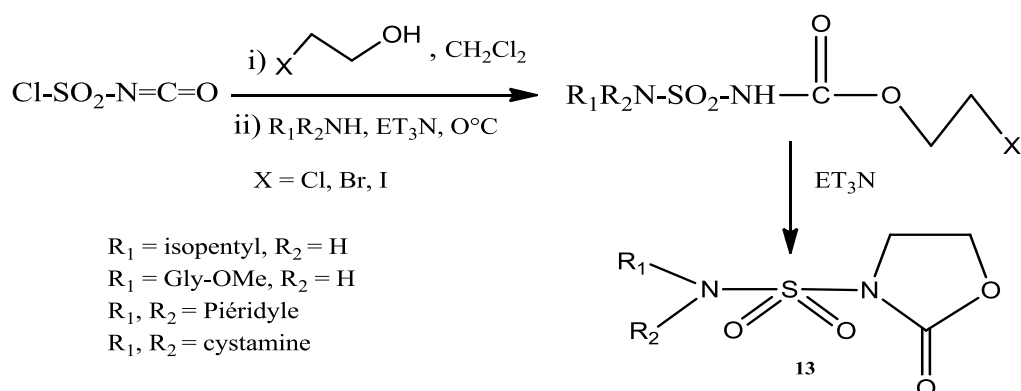
### II-2-3-Réactivité des sulfamides linéaires

Les sulfamides linéaires constituent une classe très intéressante de composés chimiques. Ils jouent un rôle essentiel en synthèse de molécules spécifiques qui peuvent avoir des propriétés importantes.

Les sulfamides linéaires présentent sur l'azote carbamique un proton labile et une charge anionique non délocalisée, ce qui leur confère un excellent pouvoir nucléophile, cette propriété a été mise à profit pour des réactions de cyclisation, de substitution et de condensation.

#### II-2-3-1-Préparation de N-sulfamoyloxazolidinone

L'addition de l'halogénoalcool sur l'ICS en présence d'une amine secondaire en milieu basique à basse température permet l'obtention des carboxylsulfamides; une cyclisation interne conduit à la formation de la partie oxazolidinone. (Schéma 14) [83]



**Schéma-14:** Synthèse des N-sulfamoyloxazolidinones.

## *Chapitre III: La chimie supramoléculaire*

### III-La chimie supramoléculaire

La chimie supramoléculaire est un domaine à part entière de la chimie. Contrairement à la chimie moléculaire, elle n'étudie que les interactions faibles non-covalentes. Elle n'implique donc pas la formation de nouvelles orbitales moléculaires. Elle ne fait appel qu'aux interactions entre les molécules, aux phénomènes de reconnaissance, d'attraction et de répulsion.

Une partie de la chimie supramoléculaire concerne les complexes de type « substrat-récepteur » encore appelé complexes « hôte-invité ». Parmi les molécules hôte les plus employées, on peut citer les cyclodextrines, les éthers couronnes, les cucurbituriles, les calixarènes et, plus récemment, les pillararènes.

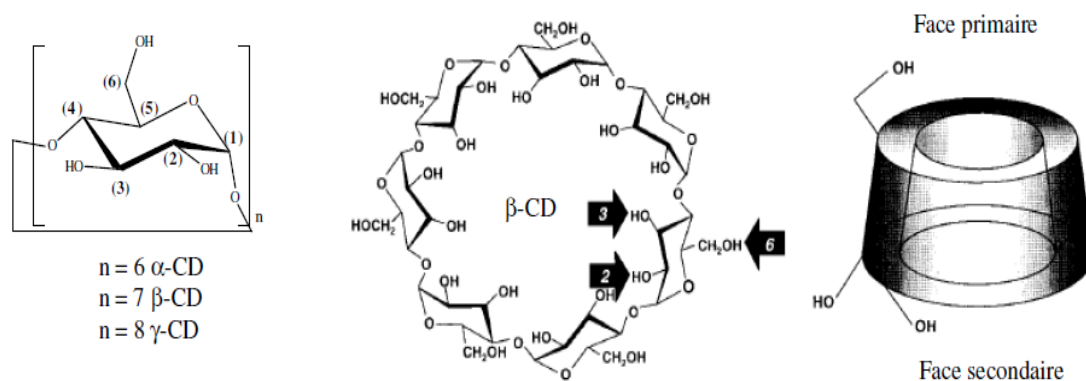
Par souci de clarté, nous ne décrivons dans la suite de ce chapitre que ceux utilisés dans nos travaux, les cyclodextrines.

#### III-1-Cyclodextrines naturelles : structures et propriétés

Les cyclodextrines sont des oligosaccharides cycliques non réducteurs provenant de la dégradation enzymatique de l'amidon. Elles ont été découvertes en 1891 par Villiers [84], puis étudiée plus en détail par Schardinger à partir de 1903 [85], ce qui justifie une des appellations des CD, les « dextrines de Schardinger ».

Lors de ce processus de dégradation, la structure en hélice de l'amidon est brisée. Il s'ensuit une cyclisation intramoléculaire conduisant à la formation de la structure cyclique des cyclodextrines [86]. Par ce traitement, on obtient majoritairement trois composés cycliques nommés  $\alpha$ -,  $\beta$ -, et  $\gamma$ -cyclodextrines, comprenant respectivement six, sept et huit unités de  $\alpha$ -D-glucopyranose en configuration chaise reliées entre elles par des liaisons  $\alpha$ -1,4. Leur structure en trois dimensions apparaît sous la forme d'un cône tronqué à l'extérieur duquel se trouvent les groupements hydroxyles. La partie extérieure est donc hautement hydrophile. Les hydroxyles secondaires portés par les carbones C2 et C3 se situent sur le côté le plus large du cône appelé face secondaire tandis que les hydroxyles primaires en C6 se trouvent du côté le plus étroit (face primaire) (Figure 4).

La libre rotation des hydroxyles primaires diminue le diamètre effectif de la cavité du côté où ils se trouvent alors que les hydroxyles secondaires sont en position plus figée. L'intérieur de la cavité est constituée par des atomes d'hydrogène portés par les carbones C3 et C5 ainsi que par les atomes d'oxygène participant à la liaison glycosidique ce qui lui confère un caractère apolaire [87].



**Figure 4:** Représentations de la structure chimique des cyclodextrines naturelles (Uekama et col. 1998 [88]; Armspach et col. 1999 [89]).

Les propriétés physico-chimiques essentielles et les dimensions moléculaires des trois principales cyclodextrines sont données dans le tableau 1 et montrent que la  $\beta$ -cyclodextrine est la moins soluble des cyclodextrines. Cette faible solubilité peut être expliquée par la formation d'une ceinture continue de liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyles O2H et O3H d'unités de glucose adjacentes [90] qui rend la molécule de  $\beta$ -cyclodextrine plus rigide que les molécules de  $\alpha$ - ou  $\gamma$ -cyclodextrines.

Par ailleurs les cyclodextrines montrent une bonne stabilité en conditions alcalines mais peuvent être dégradées par hydrolyse acide ce qui conduit à la formation de glucose, détruisant ainsi la structure de la cyclodextrines. Elles présentent également une très faible cyto-toxicité [91] qui peut être pratiquement éliminée par modifications chimiques des cyclodextrines. Cette cyto-toxicité, pour de hautes concentrations, entraîne une hémolyse par absorption des molécules de cholestérol et de phospholipides présentes dans la membrane cellulaire et conduit à la destruction de la cellule [92-93]. C'est la  $\beta$ -cyclodextrine qui présente la toxicité la plus élevée pour l'organisme humain.

**Tableau.1:** Principales caractéristiques et dimensions de l'  $\alpha$ -,  $\beta$ -, et  $\gamma$ -cyclodextrines.

[94-95-96]

	$\alpha$ -cyclodextrine	$\beta$ -cyclodextrine	$\gamma$ -cyclodextrine
Formule brute	C <sub>36</sub> H <sub>60</sub> O <sub>30</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>70</sub> O <sub>35</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>80</sub> O <sub>40</sub>
Masse moléculaire (kg/mol)	0.972	1.135	1.297
Diamètre interne de la cavité(Å)	4.7-5.3	6.0-6.5	7.5-8.3
Diamètre externe de la cavité(Å)	14.6 ± 0.4	15.4 ± 0.4	17.5 ± 0.4
longueur de la cavité	7.9 ± 0.1	7.9 ± 0.1	7.9 ± 0.1
Volume de la cavité (Å <sup>3</sup> )	174	262	427
pKa à 25C°	12.33	12.20	12.08
Solubilité dans l'eau à 25C° (g/L)	14.5	1.85	23.2

### III-1-1-Les complexes d'inclusion basés sur la $\beta$ -cyclodextrine

Un complexe d'inclusion est formé à partir d'une espèce réceptrice qui inclut plus ou moins profondément un substrat moléculaire ou ionique sous l'effet d'interactions faibles. Aucune liaison covalente n'est créée, ce qui permet une dissociation aisée du complexe formé.

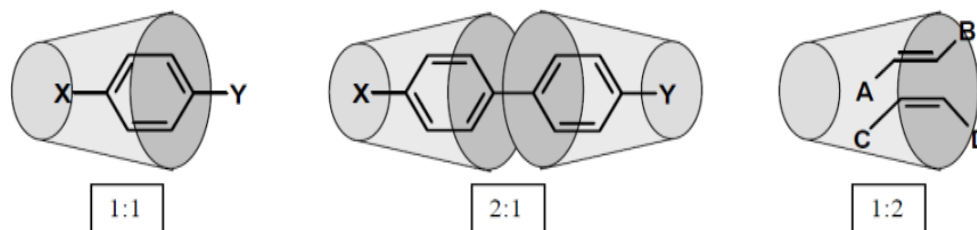
Etant donné leur structure particulière et la dualité de leur polarité, les cyclodextrines sont capables d'augmenter la solubilité aqueuse de composés en formant des complexes d'inclusion. Possédant une cavité plutôt hydrophobe, elles peuvent encapsuler des substances ou des parties de molécules à caractère lipophile.

C'est en 1948 que Freudenberg et al [97] rapporte pour la première fois la possibilité pour ces composés de former des complexes d'inclusion.

Néanmoins le développement pionnier fut surtout réalisé par les groupes de Cramer [98] et French [99], dans les années 1950, qui travaillèrent sur la synthèse et la purification des premiers complexes d'inclusion à base de cyclodextrines.

Selon la taille du composé apolaire, des complexes de stœchiométries diverses peuvent être formés. On parle de complexe 1:1 lorsqu'une molécule invitée interagit avec une molécule de cyclodextrine. Un complexe 1:2 voire 1:3 est formé si la molécule invitée est de grande taille et si plusieurs molécules de cyclodextrines peuvent interagir avec elle. Par contre, un rapport 2:1 est obtenu dans le cas où la cavité de la cyclodextrine est suffisamment spacieuse pour accueillir deux molécules. (Connors, 1997 [100]).

Le cas extrême de stœchiométrie de complexation est celui des rotaxanes qui sont un assemblage supramoléculaire de plusieurs cyclodextrines « enfilées » sur une longue chaîne aliphatique. La figure 5 montre le cas des complexes 1:1, 1:2, et 2:1.



**Figure 5:** Schéma représentatif des complexes d'inclusion formés par les cyclodextrines de stoechiométrie 1:1, 2:1, 1:2 (molécules invités arbitraires).

***Chapitre IV: Approche théorique sur  
la modélisation moléculaire***

## **IV-Théories et modèles de la chimie quantique**

La modélisation moléculaire est l'application des méthodes de calculs théoriques telles que la mécanique moléculaire (MM), la dynamique moléculaire (DM), la mécanique quantique (QM: ab-initio, semi- empiriques).....etc, pour résoudre des problèmes impliquant la structure moléculaire et la réactivité chimique.

Dans la partie modélisation moléculaire de notre travail, nous nous sommes basés en particulier sur la mécanique quantique pour effectuer nos calculs théoriques

L'équation proposée par Schrödinger en 1926 est à la base de la chimie quantique [101]. Cette équation est cependant trop compliquée à résoudre pour des systèmes comportant plus de deux électrons. Pour la résolution de cette équation, il est nécessaire d'effectuer certaines approximations afin de calculer les fonctions d'onde du système. Parmi ces approximations il en existe trois qui sont les plus souvent utilisées: Approximation de Born-Oppenheimer, approximation orbitale et la théorie LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals).

Les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger sont multiples. On peut citer:

- ✓ Structures et énergies moléculaires
- ✓ Energies et structures des états de transition
- ✓ Fréquences de vibration, spectres IR et Raman
- ✓ Propriétés thermochimiques
- ✓ Energies de liaison
- ✓ Chemins réactionnels
- ✓ Orbitales moléculaires
- ✓ Charges atomiques
- ✓ Moments multipolaires
- ✓ Déplacements chimiques RMN et susceptibilités magnétiques
- ✓ Affinités électroniques et potentiels d'ionisation
- ✓ Polarisabilités et hyperpolarisabilités
- ✓ Potentiels électrostatiques et densités électroniques

Dans le domaine de la chimie-physique quantique, deux grandes familles de méthodes sont utilisées: Les méthodes semi-empiriques et les méthodes ab initio.



#### **IV-1-Méthode semi-empirique**

Les méthodes semi-empiriques [102] de chimie quantique sont basées sur le formalisme de Hartree- Fock , mais certains paramètres sont introduits pour simplifier les calculs. Ces paramètres proviennent, soit de données expérimentales, soit de calculs ab initio. Les méthodes semi-empiriques permettent de modéliser les “ gros ” systèmes moléculaires grâce à deux approximations: La première consiste à ne prendre en compte que la couche de valence. La seconde consiste à négliger la plupart des intégrales de répulsion électronique à plusieurs centres.

On peut donc considérer les méthodes semi-empiriques comme intermédiaires entre les méthodes quantiques les plus sophistiquées et la mécanique moléculaire. L'avantage des méthodes semi-empiriques par rapport aux méthodes quantiques ab initio est la diminution des temps de calcul, car le nombre d'intégrales à calculer est réduit. Plusieurs méthodes semi-empiriques sont disponibles avec un degré de précision et une rapidité différents Pople, 1970.

Pour nos calculs théoriques, nous avons choisi la méthode PM3 (parametric method 3), car de nombreuses études ont montré qu'elle donnait une meilleure description des géométries et propriétés électroniques moléculaires ainsi que les interactions intermoléculaires dans les complexes d'inclusions et de transfert de charge.

Et nous avons utilisé aussi la méthode nommée PM6 pour obtenir les minima globaux ou locaux correspondent à des géométries « stables » de ces complexes.

La méthode PM6 a été proposée par Stewart [103].Et contrairement aux autres méthodes semi-empiriques, elle a adopté les paramètres d'interaction diatomique noyau-noyau de Voityuk's [104] et utilise l'approximation de Thiel [105] en ajoutant des orbitales «d» des éléments hypervalents du groupe principal de la classification périodique.

#### **IV-2-Les méthodes ab initio**

Elles ne font appel à aucun paramètre ajusté à l'expérience. Les calculs sont généralement plus complexes, mais cette complexité ne signifie pas que les résultats soient exacts et non critiquables. En effet, ces méthodes utilisent toutes des approximations. Les calculs ab initio proviennent soit des méthodes d'Hartree Fock (et post Hartree Fock), soit de celles de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces deux approches diffèrent dans la résolution de l'équation de Schrödinger.

Contrairement à la méthode d'Hartree Fock, la description du système quantique dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité est basée non pas sur la fonction d'onde mais sur la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ .

#### **IV-2-1-La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)**

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est actuellement l'une des méthodes les plus efficaces pour traiter les systèmes chimiques au niveau ab initio. Plusieurs raisons majeures ont contribué à sa popularité pour les applications chimiques :

- Cette théorie inclut dans son formalisme une grande part de la corrélation électronique,
- La méthode peut être appliquée à tout type de système: covalent, ionique ou métallique,
- Les ressources informatiques nécessaires sont moins importantes que pour les calculs "post-HF", rendant ainsi accessible les études de systèmes moléculaires de plus grande taille.
- L'aspect mono déterminant permet une interprétation « chimique » de la fonction d'onde issue de ce formalisme.

L'idée principale de la DFT est ancienne. Il a fallu attendre les années soixante pour qu'apparaisse la théorie de la fonctionnelle de la densité, basée sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn (Hohenberg, 1964 [106]). Les premiers travaux permettant d'exprimer l'énergie d'un système en fonction de sa seule densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  [107].

#### **IV-2-2-Fonction de base**

Les orbitales atomiques et moléculaires résultent d'une combinaison linéaire de fonctions de base monoélectroniques, sachant qu'une base d'orbitales atomiques est définie pour chaque atome de la molécule. De surcroît, chaque orbitale (atomique ou moléculaire) peut être également développée sous la forme d'une combinaison linéaire de fonctions monoélectroniques  $\phi_\mu$  appelées fonctions de base:

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu i} \phi_\mu$$

Les termes  $c_{\mu i}$  sont généralement désignés sous le nom de coefficients d'expansion des orbitales moléculaires  $\Psi_i$ .

Il y a deux sortes de fonctions de bases qui sont d'un usage commun :

#### **IV-2-2-1-Les fonctions de type Slater**

Ce sont des fonctions notées par STO (STO= Slater type orbitals en Anglais) [108] : sont caractérisées par une discontinuité à l'origine donnant une densité électronique correcte :

$$S(\zeta, r) = N r^{n-1} \exp(-\zeta r) Y_{\ell m}(\theta, \phi)$$

Les  $Y_{\ell m}$  sont les harmoniques sphériques,  $N$  est une constante de normalisation,  $\zeta$  l'exposant de l'orbitale,  $n$  et  $\ell$  et  $m$  les nombres quantiques : principal, orbital et magnétique successivement, et  $r$  le vecteur position de l'électron en prenant comme origine la position du noyau.

#### **IV-2-2-2-Les fonctions gaussiennes**

Ces fonctions ont été proposées par Boys (notée par GTO [109] (GTO= Gaussian type orbitals en Anglais) ; elles sont utiles pour la simplification du calcul des intégrales biélectroniques. La forme générale d'une gaussienne est :

$$g(\alpha, r) = N X^n Y^m Z^\ell \exp(-\alpha r^2)$$

Où  $\alpha$  est une constante qui spécifie la taille ou extension spatiale de la fonction et  $N$  est une constante de normalisation, Des combinaisons linéaires de primitives gaussiennes sont utilisées pour former les fonctions de base  $\phi_\mu$  et sont appelées gaussiennes contractées.

L'utilisation des orbitales gaussiennes est cependant beaucoup plus répandue (logiciels Gaussian 98, Games US, Molpro) car les calculs sont beaucoup plus faciles avec les fonctions gaussiennes et, de plus, une fonction Slater peut être correctement approximée en faisant une combinaison de fonctions gaussiennes.

Pour notre étude, nous utiliserons des bases de gaussiennes, c'est-à-dire des bases qui utilisent des fonctions d'orbitales atomiques de type gaussiennes. En pratique, plus la base est grande et complète, plus flexible est la description des orbitales. En effet, moins de restrictions sont imposées aux positions des électrons dans l'espace.

Lorsqu'une seule fonction de base est utilisée par orbitale atomique, la base est dite minimale. Si deux fonctions de base sont utilisées, la base est dite double- $\zeta$  (DZ). On peut aussi ajouter des fonctions de polarisation, c'est-à-dire, des fonctions de base de nombre quantique de moment angulaire supérieur.

De telles fonctions accroissent la flexibilité de la base en autorisant les charges électroniques à se délocaliser. De plus, on utilise des orbitales d'exposants petits qui diminuent progressivement lorsque le rayon augmente afin de décrire les régions de l'espace éloignées du noyau. Ces orbitales sont dites diffuses; elles sont importantes pour l'étude d'anions et d'états excités comme des états de Rydberg.

### **Base minimale**

En pratique, les orbitales atomiques de type Slater (STO) sont approchées par une combinaison de plusieurs orbitales atomiques Gaussiennes (GTO). Les plus communément utilisées sont celles développées par Pople et collaborateurs [110]. Elles sont nommées STO-nG, encore appelées bases minimales, n représente le nombre de Gaussiennes primitives ajustées à une orbitale de type Slater (STO). La base minimale la plus simple est la base STO-3G, Ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par trois fonctions Gaussiennes primitives.

### **Base double-zêta ou N-X1G**

Le niveau suivant développé par Pople comprend les bases de type valence séparée SV (SV= split-valence). La nomenclature **N-X1G**, N primitives sur les couches intérieures, X1 nombre des primitives pour les contractions des couches de valence. X est la notation pour les ensembles de bases de qualité double-zêta (DZ).

Par exemple 3-21G, 6-31G, 6-311G donnent de bons résultats pour les calculs de géométrie et pour les propriétés des électrons de valence, tout en prenant en compte les électrons de cœur. Elles permettent donc de bien décrire la liaison chimique.

**La base 3-21G** est une split valence-double zêta (SV-DZ), où chaque orbitale atomique des couches internes est décrite par une contraction de 3 gaussiennes primitives. Les orbitales de la couche de valence sont réparties en deux groupes: les orbitales proches du noyau sont décrites par une contraction de deux gaussiennes primitives, et les orbitales éloignées par une seule gaussienne primitive.

**La base 6-31G** décrit une orbitale atomique par la combinaison de six fonctions gaussiennes par orbitale de cœur, de trois autres pour la description des électrons de valence et d'une dernière pour description des électrons de valence les plus éloignés du noyau (externe).

**La base 6-311G** est une split valence-triple zêta (SV-TZ) dans laquelle les orbitales de cœur (couches internes) sont exprimées par une contraction de 6 gaussiennes primitives. Les orbitales de la split couche de valence sont exprimées par des contractions de 3, 1 et 1 primitives respectivement. Décrit une orbitale atomique par la combinaison de six fonctions gaussiennes par orbitale de cœur, de trois autres pour la description des électrons de valence et d'une dernière pour description des électrons de valence les plus éloignés du noyau (externe).

### **Base polarisée**

Les bases polarisées contiennent des OA de polarisation qui permettent une description fine des systèmes plus ou moins polarisés, c'est à dire, des fonctions de base de nombre quantique de moment angulaire supérieur. De telles fonctions accroissent la flexibilité de la base en autorisant les charges électroniques à se délocaliser, par exemple des systèmes ioniques.

En pratique, des orbitales virtuelles sont ajoutées afin de prendre en compte la déformation des orbitales lorsqu'elles participent à une liaison. Par exemple, des orbitales p sont ajoutés pour l'atome d'hydrogène et des orbitales d sont ajoutés pour les atomes de la deuxième période de la classification périodique.

Par exemple, dans la base 6-31G\*\* des fonctions polarisées sont ajoutées sur les atomes lourds (première étoile) et sur les hydrogènes (deuxième étoile). La base 6-31G\*\* peut être notée également 6-31G (d, p).

### **Base diffuse**

Les bases diffuses sont indispensables à inclure dans la base d'orbitale atomique chaque fois que le phénomène physique décrivant la propriété étudiée nécessite une bonne description de l'espace situé au-delà des orbitales de valence (espace diffus). Ils sont utilisés pour décrire des régions éloignées des noyaux, qui augmentent la taille du nuage électronique. Pour les espèces ayant des doublets libres et les espèces chargées (anions), la présence d'orbitales diffuses sont nécessaires pour les systèmes ayant de faibles interactions intermoléculaires (exemple: liaisons hydrogène). Ces bases profitent aussi à la description des liaisons chimiques classiques, affinant la description de ces interactions.

Ces bases sont désignées par un signe + (atomes lourds) ou ++ si la molécule possède des atomes d'hydrogène.

### **IV-2-3- Succès et limites de la DFT**

Le succès et la popularité de la DFT sont relativement récents [111]. W. Kohn a obtenu le prix Nobel pour ses travaux sur cette théorie en 1998. Depuis le début des années 90, le nombre de publications scientifiques dans différents domaines de la chimie et de la physique utilisant la DFT a connu une ascension remarquable.

Les développements récents utilisent un formalisme dépendant du temps (TD-DFT de l'anglais Time Dependant Density Functional Theory) [112] qui permet de décrire les états excités.

### **IV-2-4-Etats excités-théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT)**

Jusqu'ici la tâche principale des calculs de TDDFT a été de déterminer et d'interpréter des spectres électroniques d'absorption.

Lorsque l'on veut étudier les états excités d'une molécule en DFT, il n'est pas possible d'étendre simplement les équations de Kohn-Sham. Pour y remédier, il faut utiliser une autre approche qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT).

Le théorème de Runge et Gross [113] établit de façon similaire au premier théorème de Hohenberg et Kohn, qu'il existe une relation directe entre la densité électronique dépendante du temps et le potentiel externe auquel il est soumis. Dès lors, le potentiel et la fonction d'onde sont dépendants de la densité.

### **IV-3-Le modèle de solvation**

La possibilité d'intégrer les effets dus au solvant pour le calcul des différentes propriétés des systèmes chimiques reste un challenge dans la chimie quantique, car cela implique l'intervention de la mécanique statistique et donc, l'ajout de difficultés d'ordre supérieure. La majorité des réactions chimiques et biologiques ont cependant lieu en solution, le désir du chimiste théoricien est donc celui de pouvoir posséder et utiliser des modèles permettant de tenir compte des effets dus au solvant.

En particulier, la nature du solvant, cela a pu être observé expérimentalement a maintes reprises, peut avoir une grande influence sur l'énergie d'activation d'une réaction chimique, voire sur la nature du mécanisme réactionnel mis en jeu.

En d'autres termes, la solvataion peut modifier de façon considérable la topologie de la surface d'énergie potentielle. Pour tenir compte de la présence d'un solvant, deux stratégies peuvent être adoptées: soit des molécules de solvant sont explicitement incluses dans le système moléculaire à modéliser, soit le solvant est traité comme un continuum diélectrique [114-115]. Dans ce dernier cas, différents modèles ont été élaborés.

Pour tenir compte du solvant en chimie quantique, deux grandes familles de modèle de solvataion ont été développées : un modèle explicite, dans lequel le solvant est représenté par de nombreuses molécules de solvant, et un modèle implicite où les molécules de solvant sont « simulées » par un continuum diélectrique polarisable.

Ce dernier type de modèle permet d'étudier le soluté solvaté à des niveaux de calcul élevés car les molécules de solvant ne sont pas directement prises en compte.

Parmi les modèles de type continuum, Les modèles PCM (PCM pour Polarized Continuum Model) C'est celui qui a été utilisé dans ce travail.

Le modèle Polarisé Continu de Tomasi (PCM) définit la cavité comme une union d'une série de sphères atomiques assemblées. L'effet de polarisation continu du solvant est représenté numériquement : Il est calculé par une intégration numérique plutôt que par une approximation analytique utilisée dans le modèle Onsager.

Le modèle isodensité PCM (IPCM) définit la cavité comme une surface d'isodensité de la molécule. Cette isodensité est déterminé par un processus itératif dans lequel un cycle SCF est effectué et convergé en utilisant cette cavité isodensité. La résultante est alors utilisée pour calculer une nouvelle surface isodensité et le cycle est répété jusqu'à ce que la forme de cavité ne change plus sur le résultat du SCF. Une surface isodensité est une forme très naturelle, elle correspond à la forme réactive de la molécule (plutôt d'être une forme plus simple, prédéterminée comme une sphère ou un jeu de sphères qui se répètent).

#### **IV-4-Analyse Natural Bond Orbital (NBO)**

L'idée originale de la méthode NBO est de proposer un découpage de la densité électronique d'un système moléculaire pour décrire la structure électronique de la molécule dans un schéma de type Lewis [116].

Ainsi la densité est décrite sur et entre les atomes avec des doublets de coeur (CR), des doublets non-liants (LP), des doublets de liaison (BD) résultants de la mise en commun par deux atomes de deux électrons dans des orbitales hybrides.

La diagonalisation de la matrice densité d'ordre un  $\gamma(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_1')$  conduit à l'obtention des orbitales naturelles qui sont les fonctions propres de cette matrice [117]. Les valeurs propres représentent alors les occupations fractionnaires des orbitales naturelles. Cette approche permet de calculer correctement les diverses propriétés monoélectroniques. Inspiré par cette approche, Weinhold [118] a proposé l'analyse NBO dont la procédure se déroule en trois étapes. La première étape consiste à diagonaliser la matrice densité d'ordre un en blocs monocentriques atomiques sans diagonaliser la matrice dans son entier (orbitales atomiques naturelles NAO).

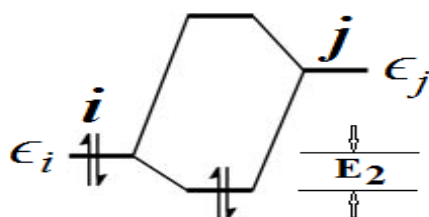
La seconde étape du processus NBO consiste à orthogonaliser les orbitales NAO. La dernière étape est une recherche d'orbitales naturelles hybrides, processus qui diagonalise des blocs bicentriques ou tricentriques d'orbitales naturelles orthogonalisées. Cette analyse est cohérente en général avec les structures de Lewis, car la troisième étape commence par sélectionner les blocs monocentriques avec une occupation ( $\geq 1.90$ ), ce qui correspond aux orbitales monocentriques de coeur ou de valences (paires libres et liaisons). Les autres orbitales sont ensuite orthogonalisées par blocs bicentriques.

Dans l'espace NBO, chaque orbitale naturelle de liaison (doublement occupée : la structure naturelle de Lewis) est associée à une orbitale "antibonding" (non-Lewis) :

$$\sigma_{AB} = c_A h_A + c_B h_B$$

$$\sigma^*_{AB} = c_B h_A - c_A h_B$$

Où  $h_i$  est une orbitale naturelle hybride et  $c_i$  son coefficient de polarisation de l'atome  $i$ .



**Figure 6:** Interaction Donneur/Accepteur vue par NBO.



Une analyse perturbative des interactions “donneur-accepteur” (Figure 6), appelée “analyse perturbative au second-ordre” est effectuée entre les NBO occupées et vacantes.

Elle mesure le transfert d'énergie engendré par la combinaison d'une NBO occupée (i d'énergie  $\epsilon_i$ ) et d'une NBO vacante (j d'énergie  $\epsilon_j$ ) en prenant en compte l'élément hors-diagonal de la matrice de Fock F (i; j) ainsi que l'occupation  $q_i$  de la NBO i :

$$E_2 = \Delta E_{ij} = q_i \frac{F(i,j)^2}{\epsilon_j - \epsilon_i}$$

#### **IV-5-Fréquences vibrationnelle moléculaire**

Le calcul des fréquences vibrationnelles à permis de classifier un point stationnaire sur la SEP trouvée par une méthode d'optimisation de géométrie [119] comme:

- un minimum local (toutes les fréquences vibrationnelles sont réelles).
- un point de selle d'ordre n (n fréquences imaginaires).

#### **IV-6-L'approche ONIOM**

La méthode ONIOM [120] permet d'étudier des systèmes de grande taille à un niveau de calcul élevé et avec un temps de calcul réduit. Elle consiste à découper le système étudié en plusieurs couches, chacune des couches étant traitée à un niveau de calcul différent. Cette méthode permet donc de décrire de façon précise la partie du système qui présente un intérêt particulier pour l'étude, appelée couche interne ou encore système modèle, et de décrire de façon moins précise le reste du système, appelé couche externe ou environnement. L'addition de la couche interne et de la couche externe constitue le système en entier, appelé système réel. Le système modèle est traité à un « haut » niveau de théorie (QM) et le système réel est traité à un « bas » niveau de théorie (MM). L'énergie totale du système est:

$$E_{tot,ONIOM} = E_{réel}^{bas} + E_{modèle}^{haut} - E_{modèle}^{bas}$$

La méthode ONIOM permet d'obtenir l'énergie du système réel à un niveau de calcul élevé, appelé haut niveau, (E (haut, réel)) à partir de :

- l'énergie du système réel calculée à un niveau de calcul moins élevé, appelé bas niveau, (E (bas, réel)) et de:
- l'énergie du système modèle calculée à haut niveau (E (haut, modèle)) et à bas niveau (E (bas, modèle)).

Dans notre cas, la méthode utilisée pour traiter le haut niveau est la méthode DFT, avec la fonctionnelle B3LYP. La méthode utilisée pour traiter le bas niveau est la méthode PM3.

#### **IV-7-Procédure de calcul**

La démarche générale suivie pour effectuer les calculs présentée comme suit :

La molécule étudiée est d'abord définie par les coordonnées et par la nature des atomes qui la composent. chaque mouvement, que ce soit déplacement ou rotation génère différents conformères. La géométrie de la molécule est ensuite optimisée à l'aide de calculs itératifs réalisés avec la méthode et la base de calcul choisies. La géométrie la plus stable obtenue possède une énergie propre, correspondant à un minimum d'énergie sur la surface d'énergie potentielle. La nature du point stationnaire correspondant à cette énergie peut être déterminée par un calcul de fréquences.

Si on se situe sur un minimum de la surface, toutes les fréquences seront positives. Les propriétés des molécules libres et leurs complexes (absorption en UV, charge Mulliken et charge NBO, analyses NBO et gaps d'énergie) peuvent ensuite être étudiées à partir de la structure optimisée. Dans le cas où les systèmes étudiés sont de grande taille, un système modèle, de plus petite taille, sera dans un premier temps choisi pour représenter au mieux les propriétés de la molécule.

#### **IV-8-Logiciels utilisés**

Il existe plusieurs logiciels dans le domaine de la chimie théorique. Pour notre travail, nous avons essentiellement utilisé le programme Gaussian 09 [121] et son interface graphique Gauss View version 5.0.8 [122] pour les calculs, et le programme ChemSketch version 12.0 et le logiciel Hyperchem version 8.0 [123] pour les dessins. La construction du complexe d'inclusion est effectuée avec le logiciel ChemDraw version 12.0 est un logiciel développé en 2003 par Cambridge Soft.

## ***DEUXIEME PARTIE:***

### ***Résultats et Discussion***

## *Chapitre I: Résultats expérimentaux*

## I-Etudes expérimentale des complexes

### I-1-Etudes expérimentale des complexes de transfert de charge

Nous rapportons dans un premier temps la synthèse d'une nouvelle série de bis-L-aminoesters sulfone renfermant le motif sulfone dérivés d'aminoesters (L-glycinate de méthyle, L-phénylalaniinate de méthyle et L-leucinate de méthyle) puis la synthèse de N-glycinate de méthyle sulfamoyloxazolidinone.

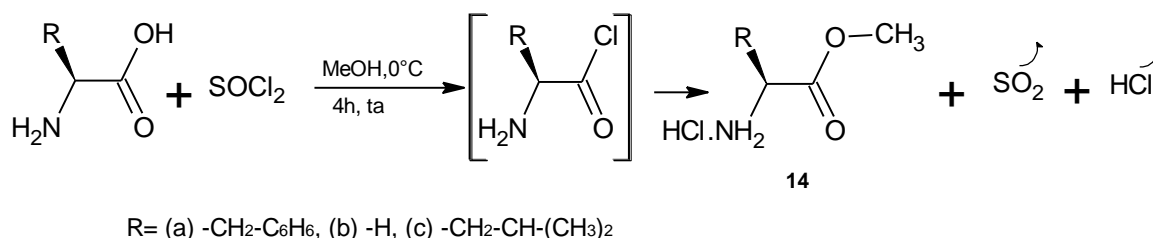
Ensuite, nous allons étudier l'importance des différentes interactions non-covalentes des complexes de transfert de charge (TC) entre les molécules synthétisées et les accepteurs d'électrons: DDQ, TCNE et CHL.

#### I-1-1-Synthèse du bis-aminoesters sulfone et N-glycinate de méthyle

##### sulfamoyloxazolidinone

##### I-1-1-1-Préparation des aminoesters chlorhydrates

Avant de nous engager dans la synthèse, Nous avons tout d'abord effectué une recherche bibliographique sur l'estérification des aminoacides citée dans la littérature ; On peut mentionner entre autre la méthode classique de Fischer, la méthode de sel alcalin, la méthode utilisant le chlorure de tosyle et la méthode de Brunner et Hubber. Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi le procédé de Brunner et Hubber [124]; il permet d'accéder facilement à l'aminoester chlorhydrates sans traitements appropriés et avec des rendements quantitatifs. Cette réaction est effectuée par action du chlorure de thionyle sur l'aminoacide qui donne un intermédiaire réactionnel instable; ce dernier réagit avec les alcools (dans notre cas le méthanol) pour conduire aux esters d'acide aminés **14** sous forme de poudre blanche. (Schéma 15).

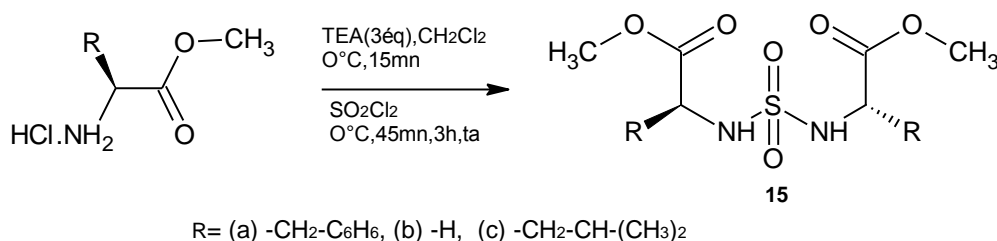


**Schéma-15:** Protection des acides aminés.

### I-1-1-2-Préparation du bis –L-aminoesters sulfone

La réaction a été menée selon une méthode récente développée par Dougherly [125] d'après le schéma réactionnel ci-dessous (schéma 16). Ainsi le bis-L-aminoesters sulfone peut être synthétisé par l'utilisation de la triéthylamine comme base pour la déprotection de l'aminoester chlorhydraté à 0°C pendant 15 min, et l'addition de chlorure de sulfuryle à 0°C durant 45 min, le mélange réactionnel est maintenu à température ambiante pendant 3 heures et la réaction est suivie par CCM qui montre la formation d'un seul produit.

Les bis-L-aminoesters sulfone sont obtenus sous forme de solide blanc après recristallisation dans l'éther, et parfois après purification sur colonne de gel de silice éluée au dichlorométhane/méthanol (98/2).



**Schéma-16:** Synthèse des bis-L-aminoesters sulfone.

#### I-1-1-2-1-Caractérisation par spectroscopie IR

La figure 7 présente les spectres IR des trois dérivés obtenus, nous pouvons remarquer l'apparition de deux bandes de vibration intenses respectivement pour les composés N, N'-bis-L-phénylalaninate de méthyle sulfone (ou (S, S)-bis-N,N-sulfonyl bis –L-phénylalanine diméthylester)**15(a)**, N,N'-bis–L-glycinate de méthyle sulfone (ou(S,S)-bis-N,N-sulfonyl bis–L-glycine diméthylester) **15(b)** et N,N'-bis–L-leucinate de méthyle sulfone (ou (S,S)-bis-N,N-sulfonyl bis–L-leucine diméthylester)**15(c)** à 3329 cm<sup>-1</sup>, 3279 cm<sup>-1</sup> et 3309 cm<sup>-1</sup> pour la première bande de vibration  $\nu$ (NH) et 1736 cm<sup>-1</sup>, 1752 cm<sup>-1</sup> et 1732 cm<sup>-1</sup> pour la deuxième bande de vibration  $\nu$  (C=O). On note également une bande caractéristique d'absorption située à 1362 cm<sup>-1</sup>, à 1352 cm<sup>-1</sup> et à 1357 cm<sup>-1</sup> correspondant aux élongations  $\nu$ (SO<sub>2</sub>) respectivement pour les trois composés.

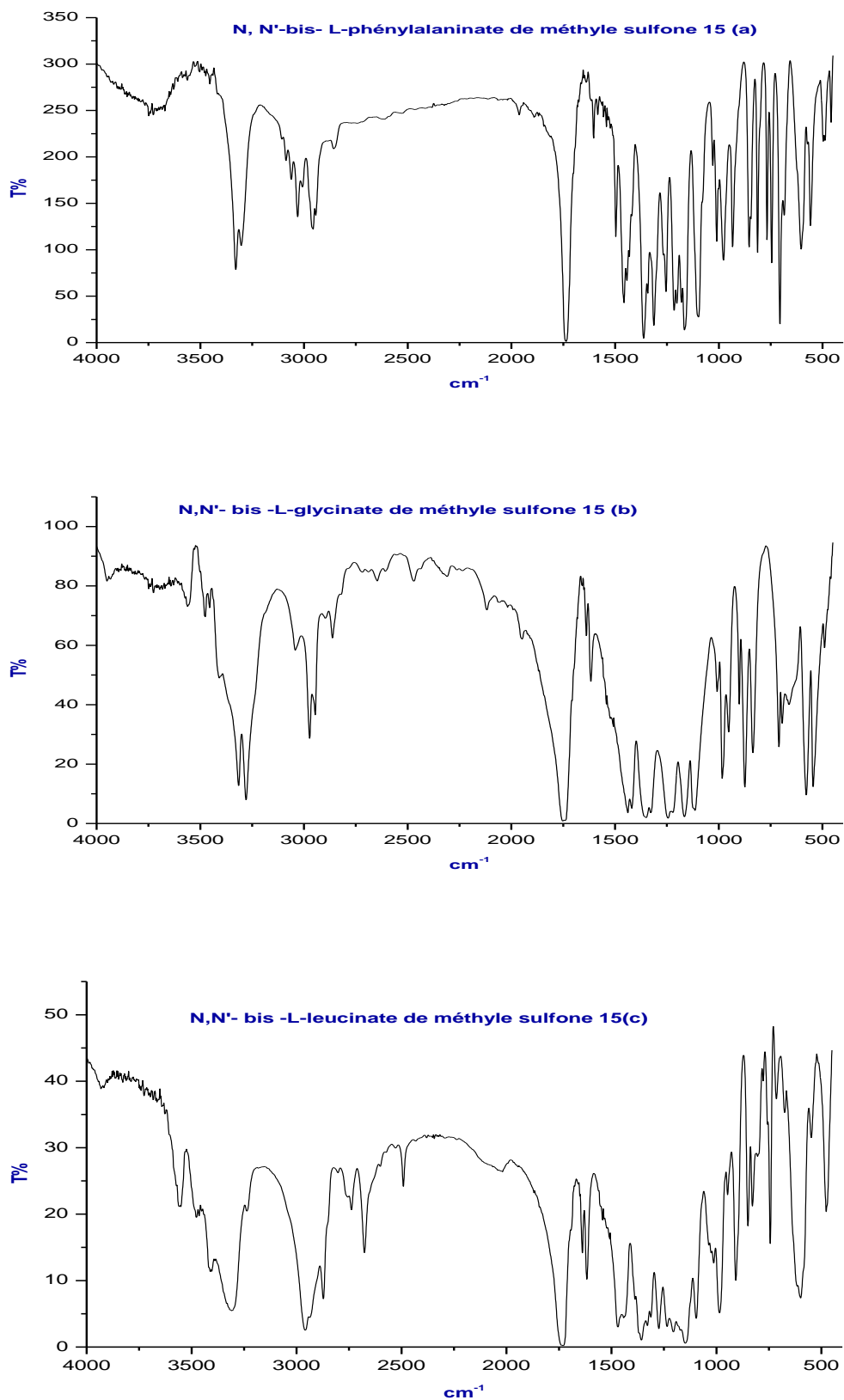


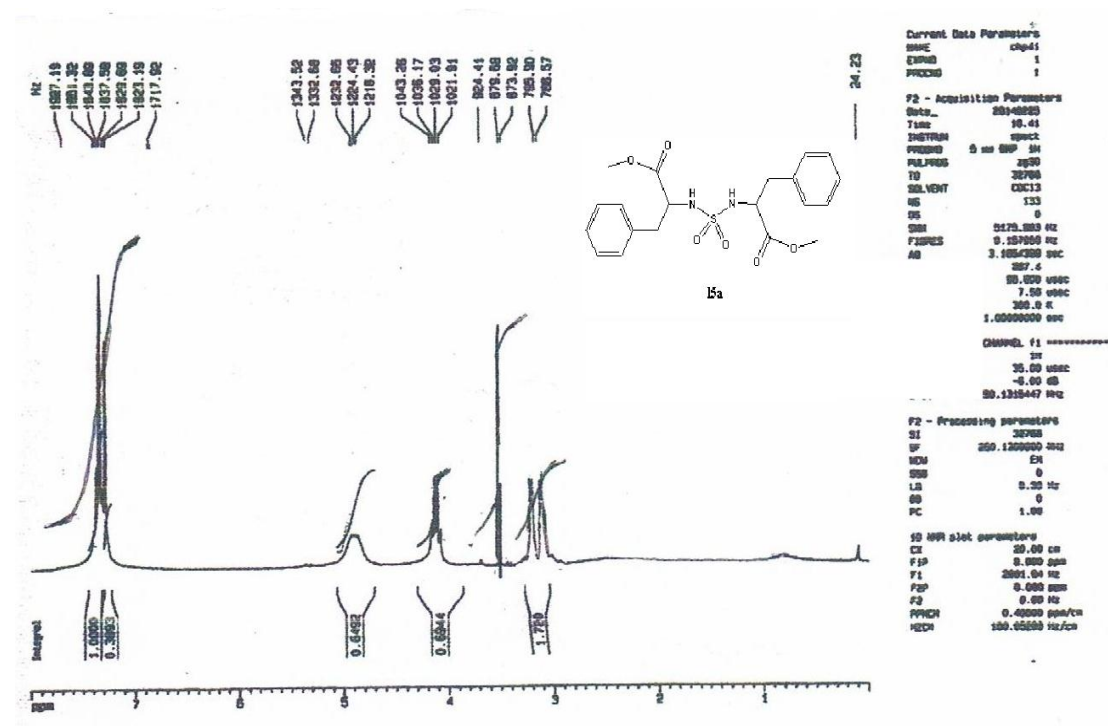
Figure 7: Les spectres IR des trois dérivés du bis-L-aminoesters sulfone.

## I-1-1-2-2-Caractérisation par spectroscopie RMN du proton

La formation des bis-aminoesters sulfone **15(a)**-**15(c)** est confirmée par l'apparition d'un signal caractéristique du proton NH porté par l'azote sur le spectre RMN <sup>1</sup>H aux environs de 5ppm sous forme d'un doublet pour **15(a)**, **15(c)** et **15(b)** (figure 8). On note également la symétrie des molécules qui est expliquée par la double intégration des protons. Le tableau 2 suivant montre les différents déplacements chimiques des bis-aminoesters sulfone obtenus.

**Tableau 2:** déplacements chimiques des bis-aminoesters sulfone ( $\delta$  en ppm).

Composé	$\delta$ CH Ar	$\delta$ NH	$\delta$ C*H	$\delta$ OCH3	$\delta$ CH2-C	$\delta$ CH-C	$\delta$ C-CH3
<b>15(a)</b>	7.08-7.21	4,45	3.84	3.67	3.29-3.04	—	—
<b>15(b)</b>	—	5,02	—	3.67	3.61	—	—
<b>15(c)</b>	—	5.25	3.44	3.67	—	2.70	1.01



**Figure 8:** spectre RMN du proton de **15(a)** dans CDCl<sub>3</sub>  $\delta$  en ppm.



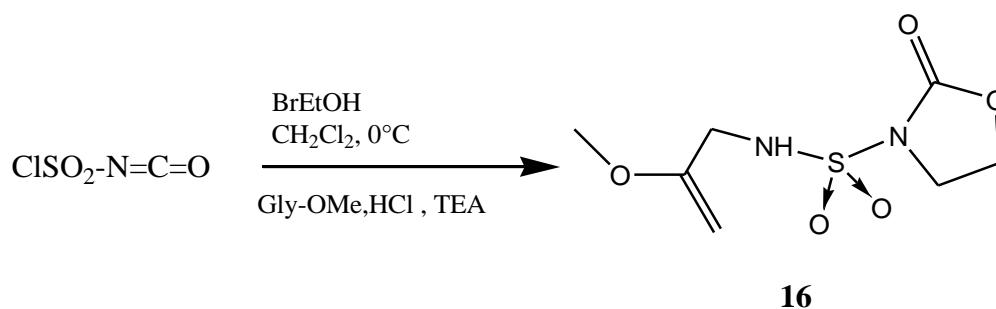
### I-1-1-3-Synthèse de la N-glycinate de méthyle sulfamoyloxazolidinone **16**

Le N-glycinate de méthyle sulfamoyloxazolidinone **16** est obtenu via l'aménagement polyfonctionnel de l'ICS. Cette réaction peut être, en fait, scindée en trois réactions successives. Les produits intermédiaires formés peuvent être isolés et purifiés, aux fins d'étude structurale. Cependant dans notre cas cela ne représenterait aucun intérêt et entraînerait une diminution du rendement. Les trois réactions seront donc réalisées en « *one pot* ». On aura successivement:

- Formation du sulfamide linéaire (carbamoylation-sulfamoylation)
- Cyclisation: formation du sulfamoyl-oxazolidinone

La cyclisation du carboxylsulfamide se fait entre l'azote carbamique et le groupement bromoéthanol en présence de triéthylamine (schéma 17). La première étape est la formation de l'anion carbamique le plus stable par arrachement du proton par la base. L'hétérocyclisation en oxazolidinone est ensuite favorisée par le caractère nucléofuge du brome et par des raisons stériques.

La réaction a été suivie par chromatographie (CCM) qui a montré l'apparition d'une tache de produit moins polaire que le composé de départ. Ce dernier est obtenu sous forme d'une poudre blanche après purification avec un rendement global de 80%.



**Schéma-17:** Synthèse de N-glycinate de méthyle sulfamoyloxazolidinone **16**.

#### I-1-1-3-1- Caractérisation par spectroscopie IR

Le spectre IR du glycinate de méthyle sulfamoyloxazolidinone **16** montre une bande d'absorption située vers  $3262\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux  $\nu$  (NH) et une autre bande située à  $1378\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration  $\nu(\text{SO}_2)$ . Nous notons également une vibration de la liaison  $\nu(\text{C}=\text{O})$  qui se manifeste par un pic intense à  $1750\text{ cm}^{-1}$ .

### I-1-1-3-2- Caractérisation par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H

En RMN du proton, la cyclisation est mise en évidence par l'apparition de deux triplets à 4,35ppm et 3,35ppm attribués respectivement à CH<sub>2</sub>O et CH<sub>2</sub>N caractéristiques de l'oxazolidinone. Le reste des pics sont facilement identifiables à savoir le CH<sub>2</sub>NH sous forme de doublet à 3,45ppm et le O CH<sub>3</sub> de l'ester à 3,70ppm.

### I-1-2-Formation des complexes de TC à l'état solide

Dans cette étude et afin de confirmer la formation de complexe de transfert de charge de stœchiométrie 1:1. nous canaliserons nos efforts sur la synthèse des complexes de transfert de charge entre le donneur (N, N'-bis- L-phénylalaninate de méthyle sulfone: donneur **15(a)**) et les accepteurs (DDQ, TCNE et CHL).

Les complexes de TC à l'état solide sont obtenus par la préparation d'un mélange équimolaire de donneur **15(a)** et accepteur DDQ et de donneur **15(a)** et accepteur TCNE dans un mélange de solvant méthanol/dichlorométhane ou chloroforme et dans le DMSO pour le complexe (donneur **15(a)**-CHL). Les mélanges obtenus sont laissés sous agitation pendant la nuit à température ambiante. Un changement de couleur a été constaté pour les trois complexes.

Ces nouvelles couleurs observées sont vert-jaune pâle pour **D15(a)**-TCNE et olive pour **D15(a)**-CHL et orange foncé pour **D15(a)**-DDQ. Ces changements de couleur représentent l'évidence forte des interactions de CT entre le donneur et chacun des  $\pi$ -accepteurs. Les complexes synthétisés sont des solides qui se présentent sous forme d'une poudre colorée. Ces complexes ont été caractérisés par spectroscopie IR, UV-Vis et RMN.

### I-1-2-1-Caractérisation par Spectroscopie IR

Le tableau 3 rassemble les principales bandes observées en infrarouge pour le donneur **15(a)** et les trois accepteurs ainsi que leurs complexes respectifs.

Les spectres IR des complexes sont présentés dans la figure 9. La technique de superposition des spectres permet de mettre en évidence la formation ou non la formation du complexe, par comparaison du spectre du ligand libre avec celui du complexe correspondant.

D'après les spectres obtenus, nous remarquons, que les complexes de TC comportent les bandes infrarouges principales du donneur **15(a)**: (N, N'-bis- L-phénylalaninate de méthyle sulfone) et des accepteurs (DDQ, TCNE et CHL). On observe un déplacement de certaines bandes et apparition et disparition d'autres.

Cependant, les bandes du donneur et des accepteurs dans les spectres de complexes indiquent de petites variations dans les valeurs et les intensités des nombres d'onde comparées à ceux du donneur et des accepteurs libres.

L'étude comparative des spectres infrarouge des constituants du complexe avec ceux des complexes permet de remarquer que:

Dans les spectres IR du **D15(a)**-DDQ et **D15(a)**-TCNE, On remarque que la bande de vibration  $\nu$  ( $C\equiv N$ ) a subi un effet hypsochrome car on enregistre une diminution de cette bande vibration par comparaison à celle du DDQ et TCNE libre.

Les bandes de vibration  $\nu$  ( $C\equiv N$ ) qui apparaissent à  $2257,98\text{ cm}^{-1}$  et  $2220,15\text{ cm}^{-1}$  (TCNE libre) subissent une diminution du nombre d'onde dans le complexe

**D15(a)**-TCNE vers  $2204,28\text{ cm}^{-1}$  et  $2181\text{ cm}^{-1}$ .

Par ailleurs la bande de vibration  $\nu$  ( $C\equiv N$ ) du spectre de DDQ libre située à ( $2232,81\text{ cm}^{-1}$ ) subi un décalage vers les plus bas nombre d'onde ( $2031,76\text{ cm}^{-1}$ ).

Il est connu que  $C\equiv N$  est un groupe attracteur d'électrons dans le DDQ et le TCNE dans un système de liaison conjugué, donc la densité d'électrons  $\pi^*$ -CN sera augmenté lors de la complexation avec le donneur. Cela diminuera l'ordre de liaison C-N par conséquent une diminution de la valeur du nombre d'onde de vibration lors de la complexation. Ces résultats suggèrent la formation des complexes de transfert de charges.

L'intensité et la valeur de nombre d'onde de la bande  $\nu(\text{SO}_2)$  est affectée dans les trois complexes.

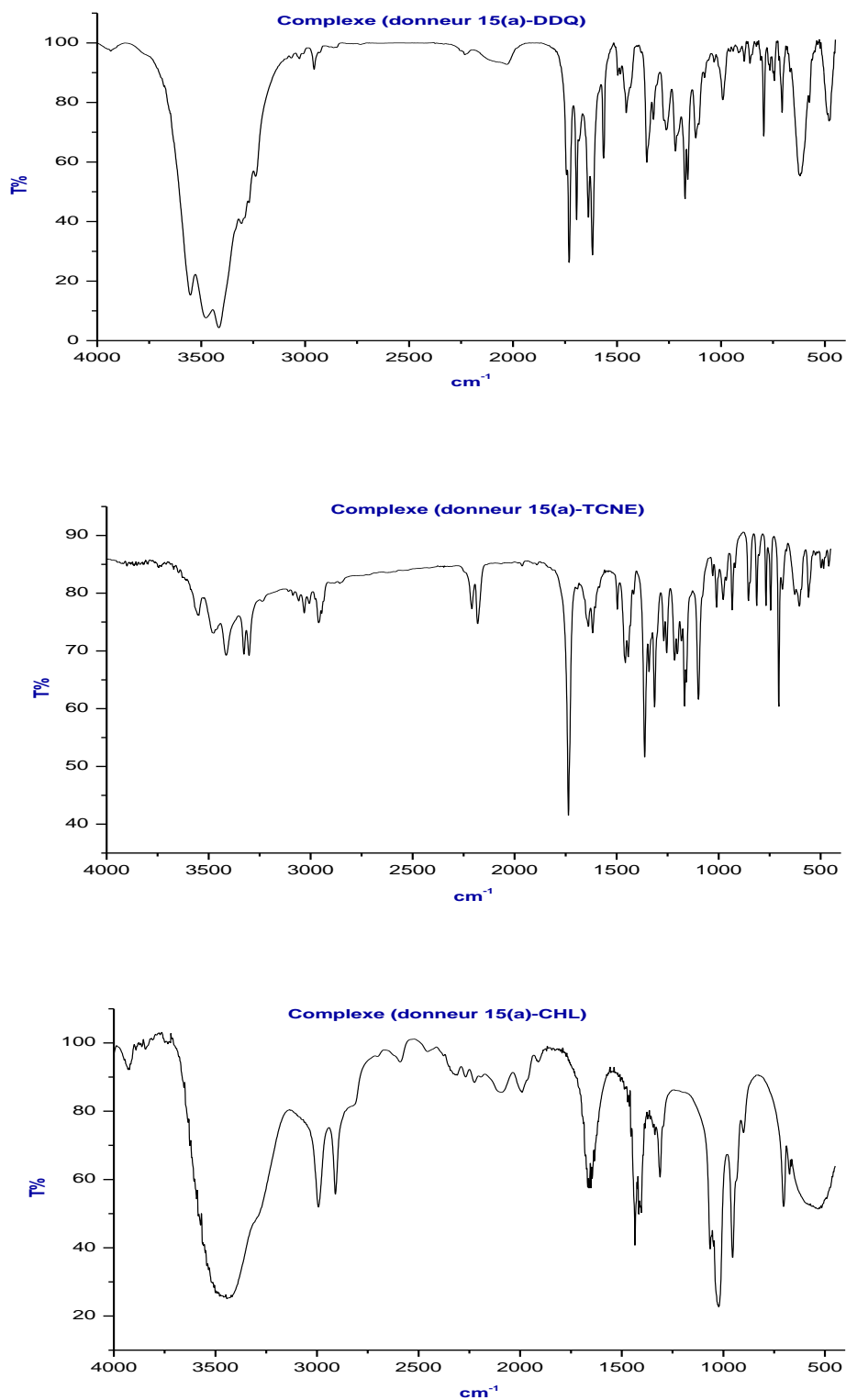
La bande de forte intensité située vers  $1670,42 \text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration symétrique du  $\nu(\text{C}=\text{O})$  du DDQ libre est déplacé vers le rouge dans le complexe ( $1694,44 \text{ cm}^{-1}$ ).

La bande fine et intense située à  $1685 \text{ cm}^{-1}$  due à la vibration  $\nu(\text{C}=\text{O})$  du CHL libre a été décalée à une valeur inférieure après la formation de complexe à ( $1661 \text{ cm}^{-1}$ ).

Outre, le groupe des bandes de vibrations attribuées à  $\nu(\text{C}-\text{Cl})$ , qui apparaissent à  $905, 753$  et  $714 \text{ cm}^{-1}$  dans le CHL libre, subissent une diminution de leur nombre d'onde dans le spectre du complexe.

Les spectres du composé **16** comme donneur et ces trois différents accepteurs (DDQ, TCNE et CHL) et les spectres de leurs complexes de transfert de charges (CTC) montrent deux différences essentielles:

- L'apparition de nouvelles bandes entre  $1500$  et  $700 \text{ cm}^{-1}$ , explicable par la dissymétrie moléculaire due aux règles de sélection.
- Un effet hypsochrome sur les groupements CN et CO de l'accepteur. Cet effet, qui traduit bien le phénomène de transfert de charge, est particulièrement significatif sur la vibration du carbonyle, qui apparait sous la forme d'une bande unique à  $1660\text{-}1694 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figure 9:** Spectres IR des complexes de TC **15(a)** avec les trois accepteurs DDQ, TCNE et CHL.

**Tableau 3:** Fréquences vibrationnelles IR du donneur **15(a)**, des accepteurs DDQ, TCNE, CHL et leurs complexes de TC.

D15(a)	CHL	TCNE	DDQ	Complexes [(donneur)-(accepteur)]			Bande d'absorption
				CHL	TCNE	DDQ	
3453,84 w 3329,84s 3302,89s				3444vbr	3418w 3324w 3302 w	3477,15br 3415br	v (N-H) donneur
		2257,98 w 2220,15 m			2204,28w 2181w		v(C≡N)TCNE
			2232, 81m			2031, 76w	v(C≡N) DDQ
1735,03vs,br 1603,59w				1633w,br	1736s 1603m 1637,46m	1730,36s 1617,80m 1637,46m	v(C=O) donneur v (C=O)CHL
	1685s			1661m,br			
			1670,42vs,br			1694,44s	v (C=O) DDQ
1362,38vs 1342,53s 1313,11s				1311w	1362m 1340,12w 1314m	1356,74m 1324,93w	v (SO <sub>2</sub> ) donneur
	905w 753m 714m			703w			v (C-Cl) CHL
			896,66m 802,35vs			794,16m	V(C-Cl) DDQ

S: strong; w: weak; m: medium; v: very; vs: very strong; br: broad; vbr: very broad; V: stretching

### I-1-2-2-Caractérisation par RMN-<sup>13</sup>C du complexe de D15(a)-DDQ

Il est important de souligner qu'une analyse complète et efficace d'un complexe doit fournir des réponses concernant la réalité de la formation du complexe, sa stœchiométrie, sa constante d'association et devrait aussi proposer une structure bien définie du complexe.

Nous avons utilisé le DDQ, comme accepteur d'électrons et le composé **15(a)** comme donneur d'électron (figure 10).

La spectrométrie RMN du carbone 13 permet sans ambiguïté de mettre en évidence la formation du CTC du fait que nos accepteurs d'électron ne comportent pas de d'hydrogènes.

Nous avons relevé l'apparition des pics des groupements caractéristiques dans le spectre du complexe **D15(a)-DDQ** indiquant la formation du CTC à l'état solide; à savoir : C=O, C=C et C≡N du DDQ libre d'une part et OCH<sub>3</sub>, C\* et C-Ar pour le composé **15(a)** libre d'autres part.

Un fait mérite d'être signalé; est que tous les déplacements chimiques au niveau des constituants du complexe à l'état libre ont subi un déplacement vers le champ fort de 10 à 20ppm.

Un très fort déblindage des carbones des groupements carbonyles (10ppm) et cyano (20ppm) a été observé (figure 11 et tableau 4), confirmant ainsi le phénomène de transfert de charge. L'augmentation du nombre de pics par rapport au DDQ confirme également la dissymétrie de la molécule de CTC formée.

Nous pouvons dire que les bandes qui sont le siège du transfert de charge sont celles qui ont subi un déplacement plus important dans le champ fort. Pour le C=O du DDQ apparaissant vers 159,84 ppm est moins blindé que le C=O de l'ester du donneur situé à 153,81ppm.

Par ailleurs nous avons confirmé la stœchiométrie 1:1 des complexes étudiés par les proportions des intensités des pics de l'accepteur par rapport au donneur.

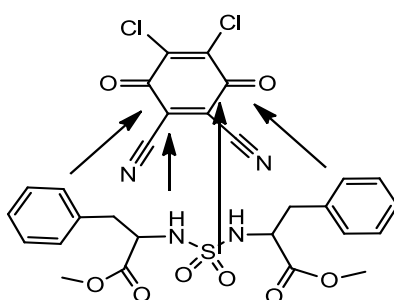


Figure10: Transfert de charge D15(a)-DDQ.

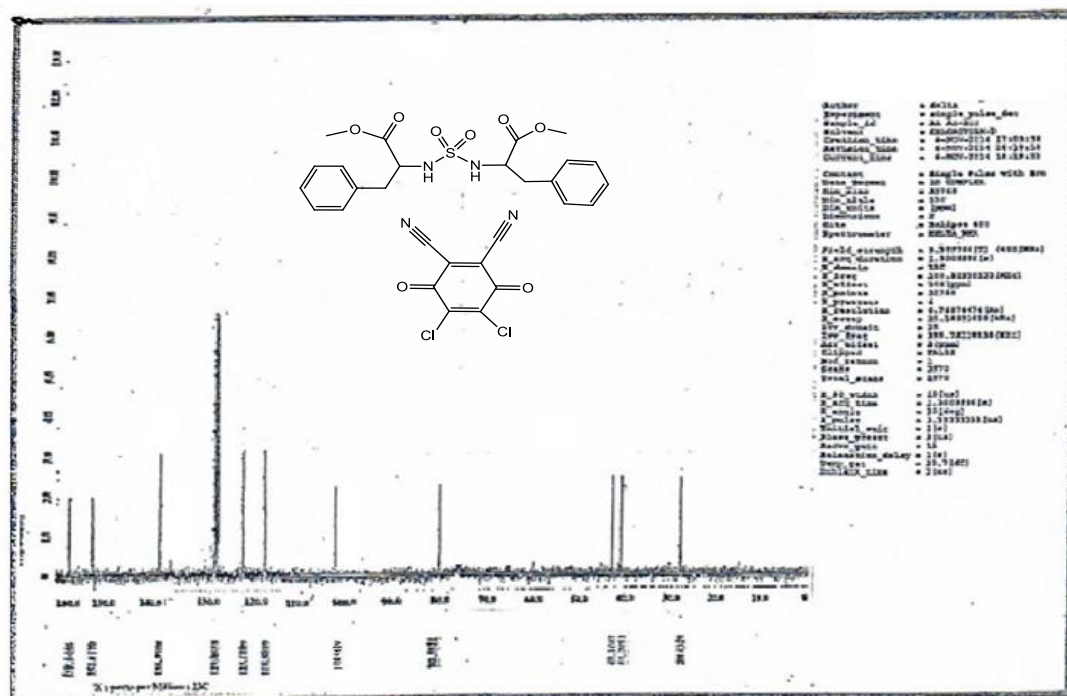


Figure11: Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  de D15(a)-DDQ dans DMSO $d_6$ :  $\delta$  en ppm.

**Tableau 4:** Déplacements chimiques  $\delta$  en ppm du complexe TC de **15(a)** par rapport au DDQ libre.

Composé	$\delta$ C=O	$\delta$ C=CCI	$\delta$ C-Ar	$\delta$ C=CCN	$\delta$ C $\equiv$ N	$\delta$ C*	$\delta$ C-OCH <sub>3</sub>	$\delta$ C-CH <sub>2</sub>
DDQ libre (littérature)[32]	170,2	147,2		128,1	105,9			
CTC 15(a)-DDQ	2C:159,84 DDQ 2C:153,81 15(a)	2C: 139,11	12C : 129,06- 118,58	2C : 108,14	2C: 80,45	2C: 45,17	2C: 44,70	2C: 28,41

### I-1-3-Etude en solution des complexes de transfert de charge

Pour réaliser cette étude nous choisissons une série des complexes de transfert de charge (CTC) issue de la famille des donneurs (**15 (a, b et c) et 16**) avec les accepteurs (DDQ, TCNE et CHL), Notre choix s'est porté essentiellement sur l'utilisation de l'acétonitrile comme solvant.

D'après la littérature, l'acétonitrile est un solvant idéal pour l'étude des complexes TC. [126]

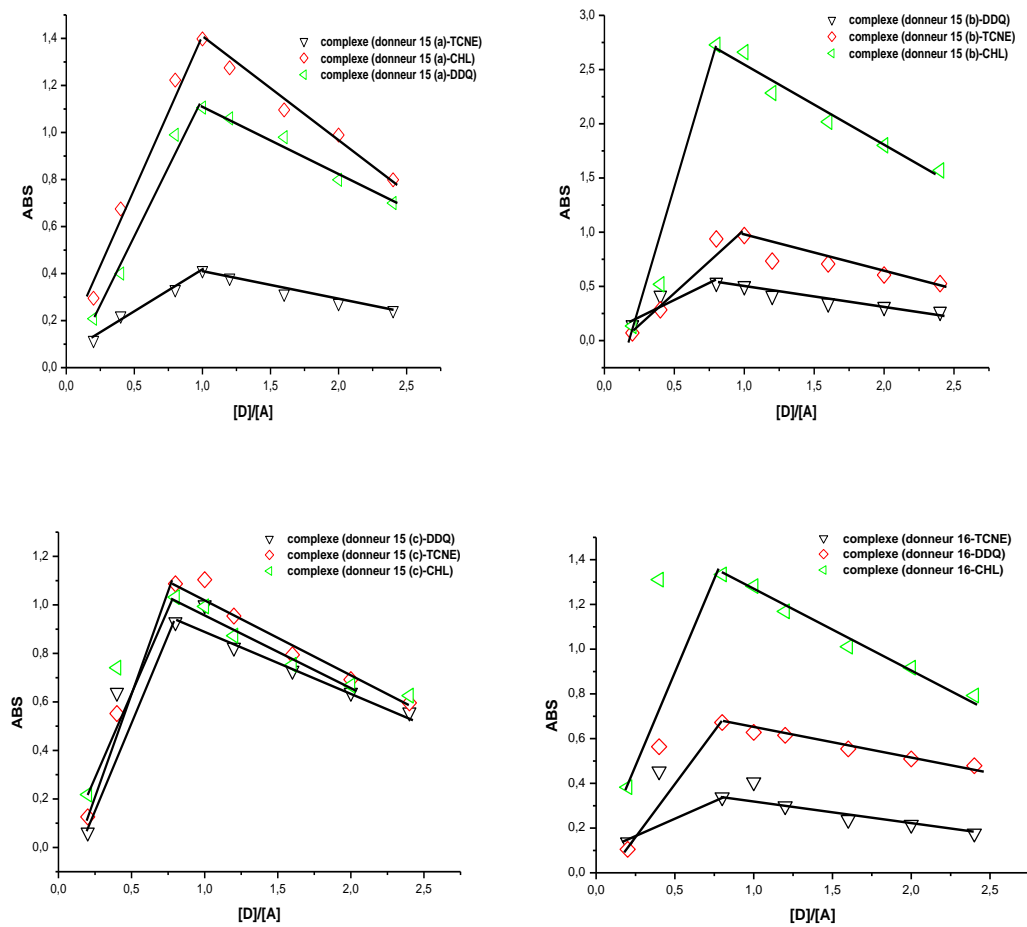
Le principe fondamental de l'étude spectrophotométrique est la détermination des constantes de stabilité et de la stoechiométrie du complexe formé.

#### I-1-3-1-Détermination de la stoechiométrie des CTC

La stoechiométrie des CTC formés a été déterminée en utilisant la méthode des rapports molaires (MRM). En traçant les valeurs de l'absorbance en fonction des rapports molaires, le point d'intersection correspond au rapport formé. (Figure 12) En bref, 0,2, 0,4, 0,8, 1,00, 1,2, 1,6, 2, 2,4 ml d'une solution standard  $10^{-4}$  mol/L du donneur approprié dans de l'acétonitrile a été ajouté à 1,00 ml d'accepteur à  $10^{-4}$  mol/l, dissous également dans le même solvant.

D'après ces figures, nous avons déterminé le r max qui est égal 1 ; cela signifie que les rapports molaires entre donneurs (**15 (a, b et c), 16**) et accepteur DDQ, donneurs (**15 (a, b et c), 16**) et accepteurs TCNE et donneurs (**15 (a, b et c), 16**) et accepteur chloranile sont de type 1:1. Ainsi on aboutit à chaque fois au même rapport stoechiométrique  $[D]/[A]=1$ .





**Figure 12:** Courbes de titrage spectrophotométrique de donneur 15 (a, b et c) et donneur 16 avec les accepteurs DDQ, TCNE et CHL dans l'acetonitrile à 25°C.

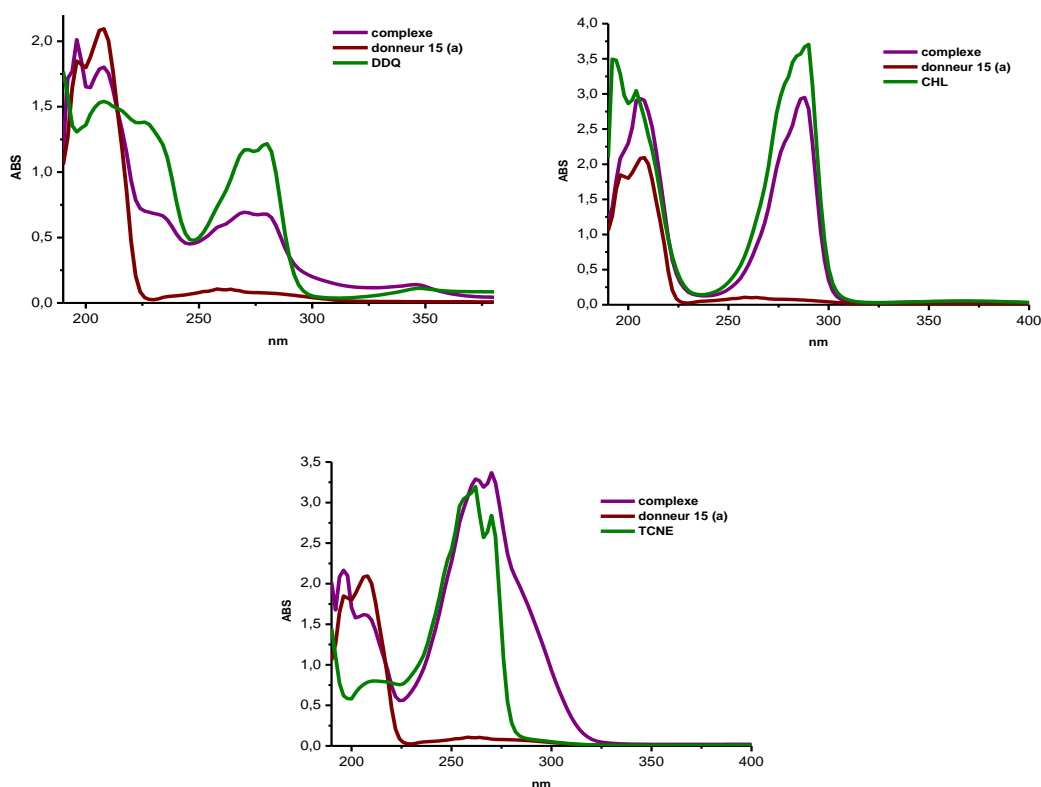
### I-1-3-2-Etude par spectrophotométrie UV-Vis des complexes de TC

#### I-1-3-2-1-Etude des complexes 15(a)-DDQ et TCNE-CHL dans l'acétonitrile

La figure 13 présente les spectres UV-vis d'une façon superposée du donneur **15(a)**, de l'accepteur libre et leurs complexes TC.

En général, la formation du complexe est accompagnée de formation de nouvelles bandes d'absorption et ou des décalages de fréquences du donneur et de l'accepteur et aussi le changement dans l'intensité des bandes d'absorption.

Les spectres UV-Vis du donneur **15(a)** montrent l'apparition de trois bandes essentielles: une forte bande à 208 nm avec un épaulement à 196 nm et une autre bande située à 258 nm de faible intensité. Ainsi les spectres UV-Visible de la figure 13, montrent des changements dans le spectre du donneur lors de l'addition de l'accepteur par des effets hyperchromique et hypochromique des maximums d'absorption. Ces résultats indiquent la formation de trois complexes de transfert de charges.



**Figure 13:** Spectres électroniques des complexes TC du donneur **15(a)** avec les accepteurs DDQ, TCNE et CHL dans l'acétonitrile à 25°C.

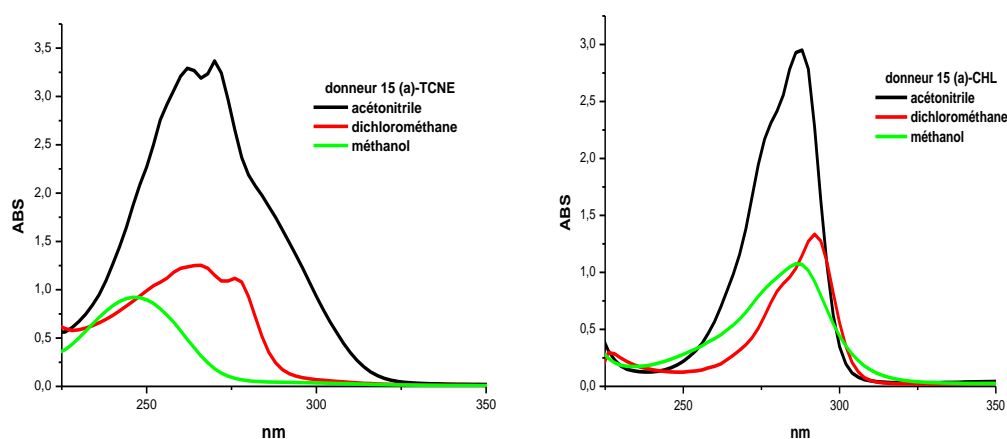
### I-1-3-2-1-1-Effet du solvant

Les spectres UV-visible des complexes de transfert de charge de donneur **15(a)** avec les deux accepteurs (TCNE et CHL) ont été mesurés dans des solvants de polarités différentes (acétonitrile, dichlorométhane et méthanol) comme le montre la figure 14. Les maximums d'absorptions sont rapportés dans le tableau 5. La forte intensité des bandes suggère que celles-ci sont dues à des transitions de transfert de charge.

Kosower [127] a interprété le changement du spectre avec le solvant par une nouvelle distribution des charges du C.T.C à l'état excité qui est plus importante qu'à l'état fondamental. Donc le solvant joue un rôle primordial dans la stabilisation de l'état excité du C.T.C à travers l'interaction de Kessom (dipôle-dipôle) ou celle de DEBYE (dipôle-induit dipôle).

Le spectre UV-Vis des complexes réalisés dans le dichlorométhane, montre un léger déplacement vers les longueurs d'onde les plus élevées (déplacement bathochrome) pour la bande 262 nm et l'épaule à 270 nm dans le cas du **D15(a)**-TCNE et la bande 288 pour **D15(a)**-CHL. Alors que dans le méthanol, nous avons observé un léger déplacement hypsochrome pour les deux complexes. (Voir tableau 5).

Pour le méthanol ce phénomène peut être expliqué par la présence de l'atome d'oxygène qui a un caractère basique qui déstabilise l'état excité et la stabilité de cet état excité augmente avec la polarité du solvant.



**Figure 14:** Spectres d'absorption UV-Vis des complexes TC du donneur **15(a)** avec les accepteurs TCNE et CHL dans l'acétonitrile, dichlorométhane et méthanol.

**Tableau 5:** les longueurs d'ondes auxquelles les complexes de TC sont mesurées dans trois solvants.

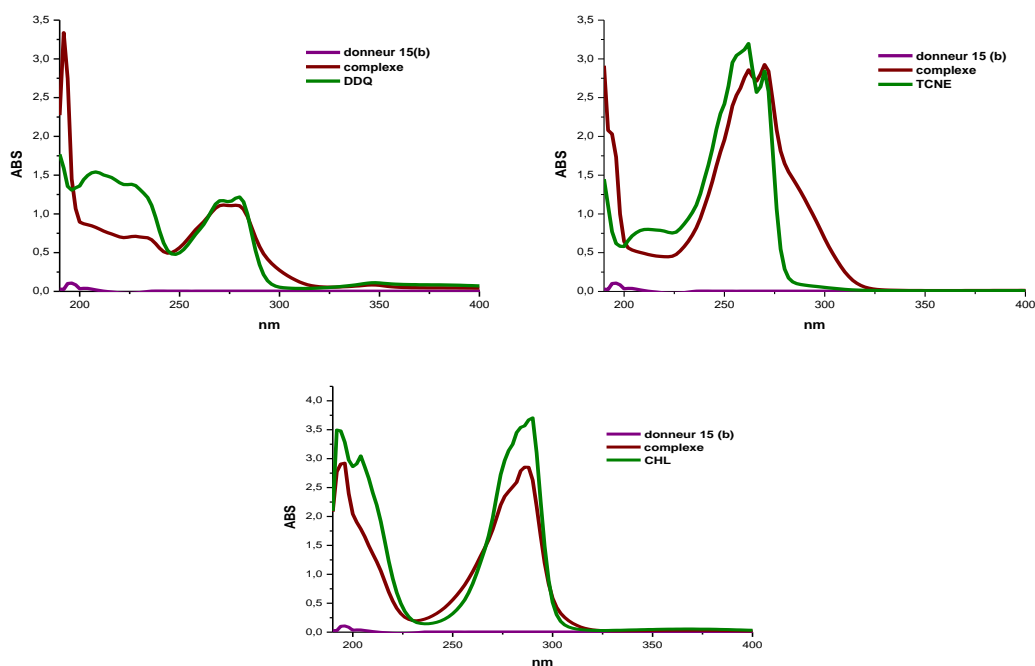
Longueur d'onde ( $\lambda_{max}$ )		
solvants	15(a)-TCNE	15(a)-CHL
ACN	262 270	288
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	266 276	291
CH <sub>3</sub> OH	248	287

### I-1-3-2-2-Les complexes de transfert de charge:15(b)- DDQ et TCNE -CHL

Les résultats trouvés pour les complexes de transfert de charge de donneur **15(b)** avec les trois accepteurs DDQ, TCNE et CHL sont présentés sur la figure 15 ci-dessous. Deux bandes de faibles absorbances situées à 196 nm et 203 nm caractérisent le donneur **15(b)**.

Pour le complexe **D15(b)-DDQ**, on constate une augmentation de l'absorbance de la bande à 196 nm, accompagnée d'une diminution de l'absorbance des bandes à 208 nm, 226 nm, 272 nm et 280 nm.

Le même phénomène a été observé avec le complexe **D15(b)-TCNE** (effet hypochromique et hyperchromique des maximums d'absorption). Pour le complexe **D15(b)-CHL**, on enregistre un effet hypochromique des deux bandes 196 et 290 nm.

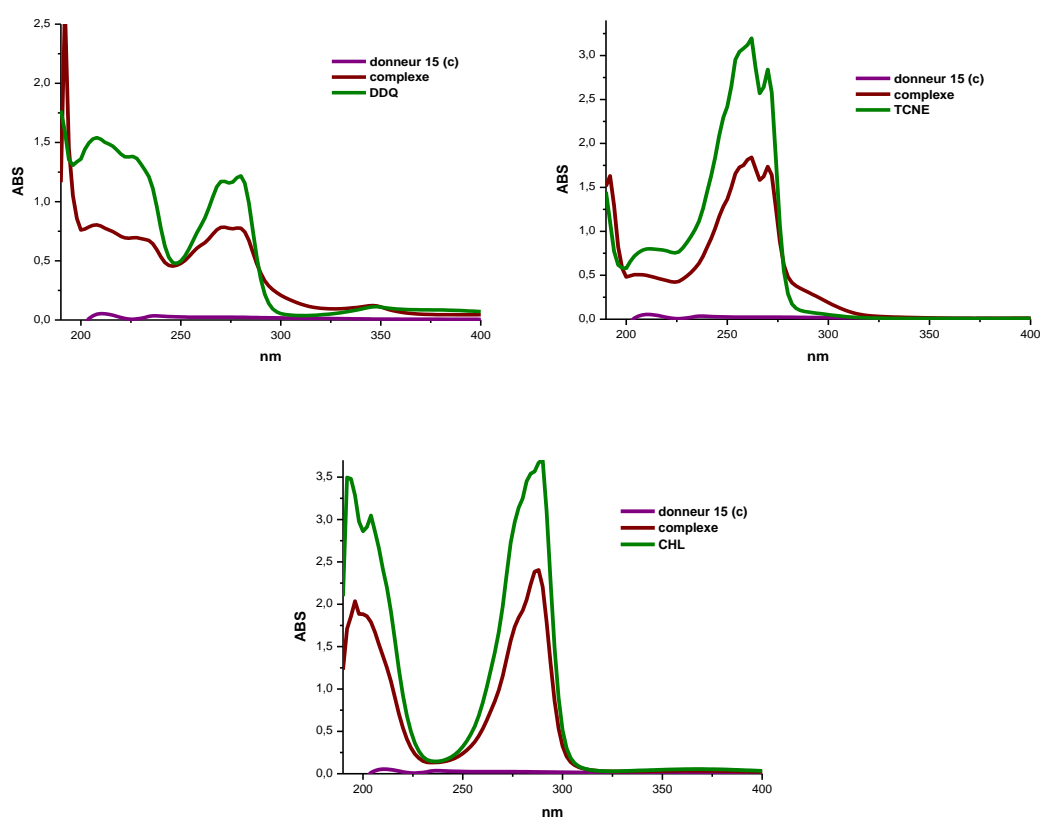


**Figure 15:** Spectres électroniques des complexes TC : **15(b)- DDQ** et **TCNE-CHL** dans l'acétonitrile.

### I-1-3-2-3-Les complexes TC entre donneur **15(c)** et accepteurs: DDQ, TCNE et CHL

La figure 16 montre que le complexe du donneur **15(c)** est caractérisé par deux bandes d'absorption de faibles intensités apparaissant à 210 nm et 237 nm.

D'après la figure 16, l'ajout du donneur **15(c)** sur l'accepteur DDQ provoque un effet hypochromique des maximums d'absorption. Le même phénomène a été observé avec les deux autres accepteurs: TCNE et CHL.



**Figure 16:** Spectres électroniques des complexes TC de donneur **15(c)** avec les accepteurs: DDQ, TCNE et CHL dans l'acétonitrile.

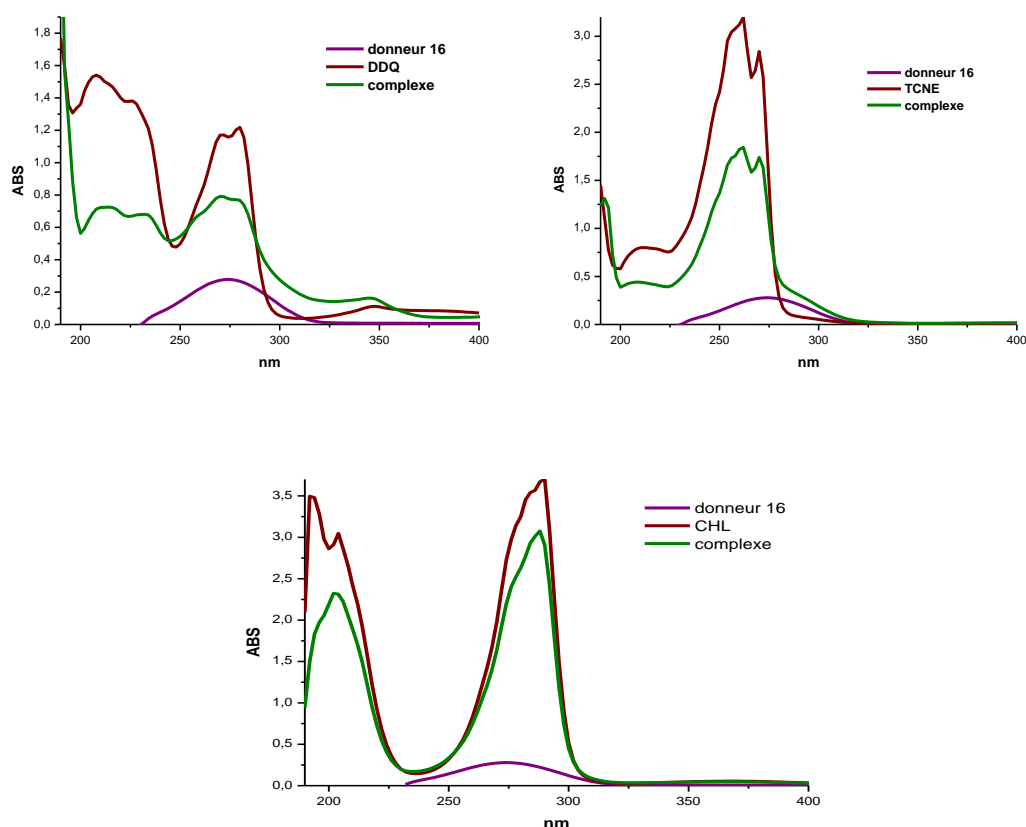
### I-1-3-2-4-Les complexes TC entre donneur 16 et accepteurs: DDQ, TCNE et CHL

La figure 17 montre les spectres d'absorption des complexes TC du donneur **16** avec les accepteurs : DDQ, TCNE et CHL.

Le spectre du donneur **16**, montre la présence d'une seule bande située à 274 nm. Pour son complexe avec le DDQ, nous avons observé un effet hypsochrome de cette bande alors qu'un faible déplacement bathochromique des bandes situées à 208 nm et 226 nm est enregistré.

Pour le complexe **D16-CHL**, on remarque la diminution de l'intensité et élargissement de la bande à 204 nm ainsi qu'une diminution de l'intensité et un léger déplacement de la bande apparaissant à 290 nm.

Pour le complexe **D16-TCNE**, nous signalons toujours une diminution des intensités d'absorption des bandes à 212 nm, 262 nm et à 270 nm pour le TCNE après sa complexation avec le **D16**.



**Figure 17:** Spectres électroniques des complexes CT du donneur **16** avec les accepteurs: DDQ, TCNE et CHL dans l'acétonitrile.

**I-1-3-3-Détermination de la constante de formation ( $K_{ctc}$ ) des complexes TC**

Nous avons préparé une série de mélange **D15(a)**-TCNE et **D15(a)**-CHL, en gardant la concentration d'accepteur faible et constante ( $10^{-4}$  mol/L) et on faisant varier la concentration du donneur de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  mol/L, et enfin on mesure les variations d'absorbance au longueur d'onde maximum.

Nous avons ensuite utilisé deux formes « méthodes » de l'équation de Benesi-Hildebrand pour évaluer la constante de formation ( $K_{ctc}$ ) des complexes TC de stœchiométrie 1:1.

**Méthode 1**

$$[A]/ABS = 1/K_{ctc} \cdot \epsilon \cdot [D] + 1/\epsilon$$

[A], [D] sont les concentrations molaires de l'accepteur et de donneur respectivement, ABS est l'absorbance de la solution et ( $\epsilon$ ) le coefficient d'extinction molaire.

En rapportant [A]/ABS en fonction de [D], on obtient une droite. La pente de cette droite correspond à l'inverse de la variation de  $K_{ctc} \cdot \epsilon$  et l'ordonnée à l'origine est égale à  $1/\epsilon$ . La constante de formation (d'association) du complexe peut être déduite à partir de ces deux valeurs (pente et ordonnée à l'origine) (voir figure 18).

**Méthode 2**

$$(C_a \cdot C_d) / ABS = 1/K_{CTC} \cdot \epsilon_{CTC} + (C_a + C_d) / \epsilon_{CTC}$$

Où  $C_a$  et  $C_d$  sont les concentrations molaires de l'accepteur et de donneur respectivement et ABS est l'absorbance.

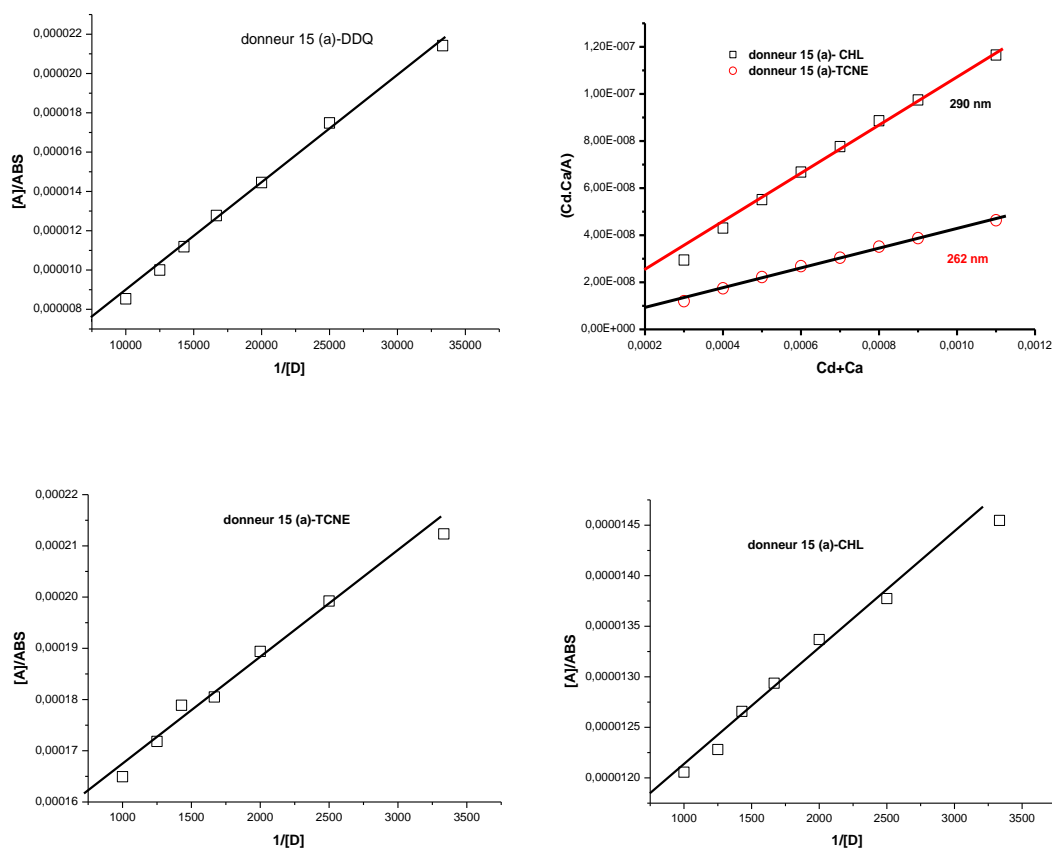
En traçant la courbe de rapport  $(C_a \cdot C_d) / ABS$  en fonction de  $(C_a + C_d)$ , on obtient une droite. (figure 18) à partir de laquelle nous avons pu obtenir la constante de formation du complexe. Les résultats des mesures de la constante de formation pour les différents complexes par les deux méthodes, sont résumés dans le tableau 6.

On a déterminé de la même façon la constante de stabilité du complexe **D15(a)**-DDQ, en utilisant la première méthode. Nous avons travaillé avec une concentration constante de l'accepteur DDQ égale à  $10^{-5}$  mol/L et nous avons fait varier les concentrations du donneur **15(a)** de  $10^{-4}$  à  $10^{-5}$  mol/L.

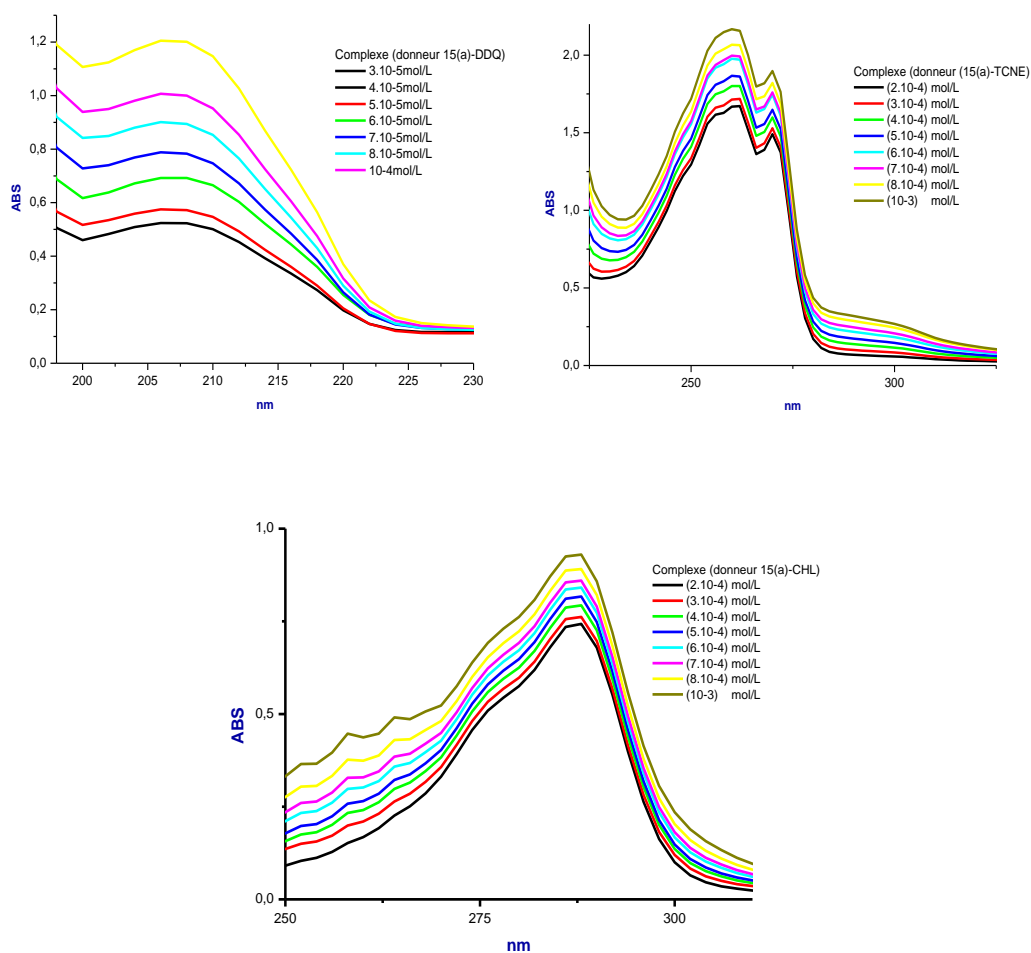
**Tableau 6:** Evaluation des constantes de formation des complexes TC déterminées par l'équation de Benesi-Hildebrand.

Complexe	$K_{ctc}$ (L mol <sup>-1</sup> )	$\epsilon_{max}$ (L.mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{max}$ (nm)	$E_{TC}$ (eV)
D15(a)-DDQ	9559,0519	135860,889	208	5,97
MI) D15(a)-TCNE	1892,37	6426,7	662	4,74
MII) D15(a)-TCNE	4947,17	22996,06		
MI) D15(a)-CHL	1766,46	6380,53	290	4,28
MII) D15(a)-CHL	4411,87	9812,16		

Selon les résultats du tableau 6, On remarque que les valeurs des constantes de formation sont relativement élevées, ce qui suggère une grande stabilité de ces complexes. Les deux méthodes utilisées MI et MII (voir tableau 6), montre que la stabilité de ces complexes de stœchiométrie 1:1 diminue dans l'ordre suivant: **D15(a)-TCNE > D15(a)-CHL.**

**Figure 18:** Tracé des courbes de Benesi-Hildebrand des complexes de transfert de charge de stœchiométrie 1:1.





**Figure 19:** Titrage spectrophotométrique du donneur **15(a)** par les trois accepteurs DDQ, TCNE et CHL dans l'acétonitrile.

Comme le montre la figure 19, il apparaît clairement que l'augmentation des intensités des bandes observée avec l'augmentation de la concentration du donneur **15(a)** pour une concentration constante et faible de l'accepteur (DDQ, TCNE et CHL) dans l'acétonitrile est une indication de la formation du complexe de transfert de charge.

#### I-1-4-Essai d'obtention du complexe **15(a)**-DDQ à l'état solide sous microonde

Dans le but de préparer le complexe **15(a)**-DDQ à l'état solide, nous avons fait un mélange physique équimolaire du donneur **15(a)** avec l'accepteur DDQ en absence du solvant est-ce par irradiation de micro-ondes pendant 2 min.

L'activation par irradiations micro-ondes est testée dans le but de diminuer la durée de la réaction et appliquer les principes de la chimie verte respectant l'environnement.

Le changement de couleur du mélange réactionnel solide sous vide du jaune au marron, indique la formation d'une nouvelle espèce qui est le complexe attendu.

Après refroidissement du mélange réactionnel à la température ambiante, le produit obtenu a été analysé par spectroscopie IR et spectrophotométrie UV-Visible.

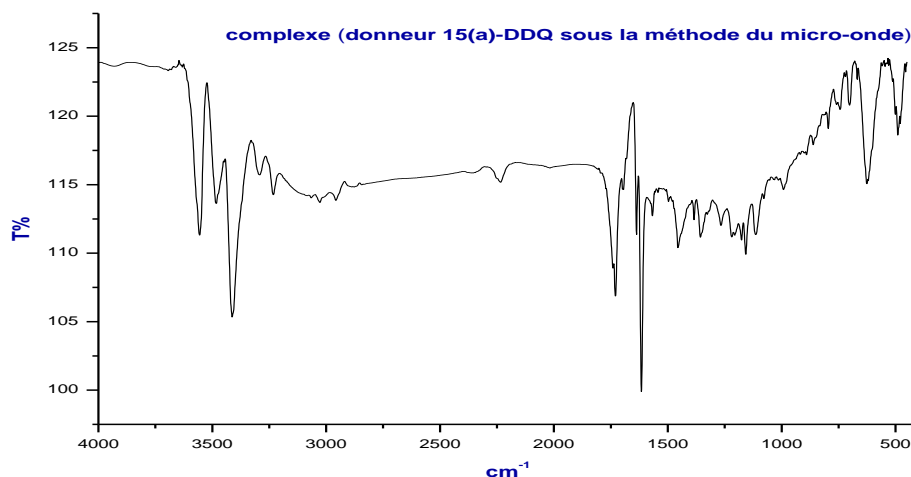
##### I-1-4-1- Caractérisation par spectroscopie IR

Nous confirmons ici que le spectre observé pour le complexe **D15(a)**-DDQ obtenu par la méthode classique en solution est assez similaire avec celui obtenu à l'état solide selon la méthode aux micro-ondes avec un certain décalage en fréquence.

On peut remarquer que la fréquence  $2234\text{ cm}^{-1}$  résultant de la vibration  $\nu$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) dans le complexe obtenu sous micro-ondes ne présente pas un décalage vers les basses longueurs d'ondes, comme il a été signalé par la méthode classique (voir figure 20).

Les bandes situées vers  $3413\text{ cm}^{-1}$  et  $1730\text{ cm}^{-1}$  attribuées respectivement aux vibrations  $\nu$  (NH) et  $\nu$  (C=O) du donneur **15(a)**, sont très similaires avec ceux obtenus en complexe solide (méthode classique).

La bande de vibration de  $\nu$  (C=O) du DDQ dans le complexe obtenu par irradiations micro-ondes située à  $1616\text{ cm}^{-1}$  est décalée vers le bleu comparée au DDQ libre, mais on note l'inverse dans le complexe obtenu par la méthode classique.

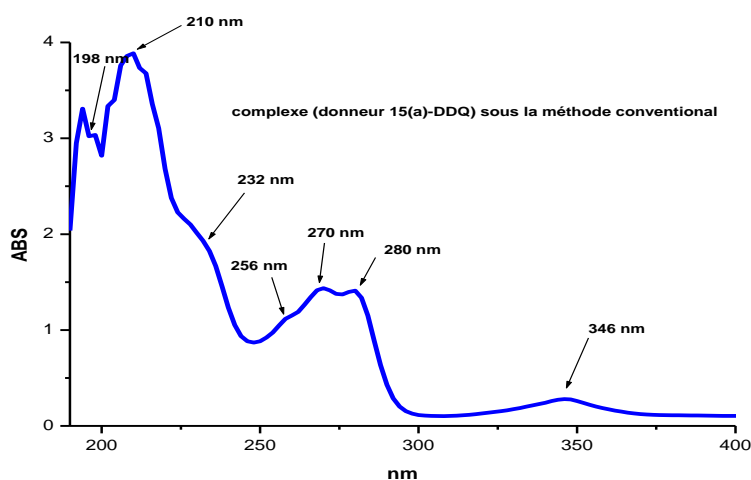


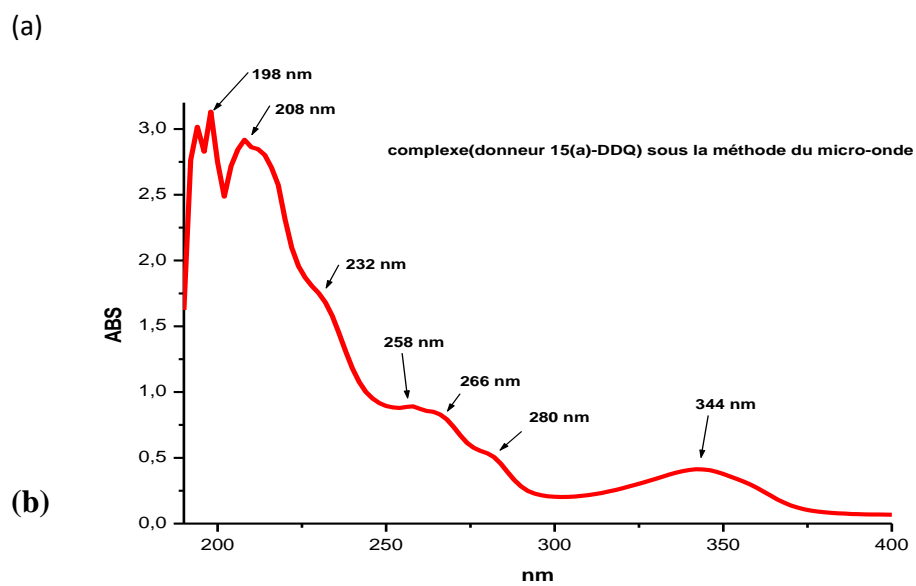
**Figure 20:** Spectres IR du complexe **D15(a)-DDQ** obtenu par la méthode micro-ondes.

#### I-1-4-2-Caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible

Le complexe **D15(a)-DDQ** obtenu par les deux méthodes évoquées précédemment possède une structure électronique similaire avec un faible décalage de leurs bandes d'absorption. Il est caractérisé par sept transitions données par les deux méthodes respectivement : 196-198, 208-209, 232-234, 256-258, 266-270, 280 et 344-346 nm (figure 21). Le spectre du complexe obtenu sous micro-onde montre une diminution de l'intensité des bandes d'absorption autour de 266 à 280nm par rapport à celles observées pour la méthode classique.

Ainsi on peut dire qu'on optimisant le mode opératoire, en jouant en particulier sur la puissance du four à micro-onde et le temps de réaction, on peut améliorer cette méthode de réaction et arriver à un bon rendement.





**Figure 21:** Spectres électroniques de complexe **15(a)**-DDQ obtenu selon les deux méthodes: classique a) et micro-ondes b).

## **I-2-Etude expérimentale du complexe d'inclusion entre la $\beta$ -cyclodextrine et le ligand 15 (b) comme molécule invitée**

### **I-2-1-Etude par spectrophotométrie UV-Visible du complexe en solution**

La complexation du composé **15(b)** par la  $\beta$ -cyclodextrine a été suivie par spectrophotométrie UV-Visible. D'une manière générale, lors de la formation d'un complexe, des variations spectrales sont observées suite à l'ajout progressif d'une solution de l'invitée à une solution de la  $\beta$ -cyclodextrine. Ces variations peuvent se traduire généralement par une diminution ou une augmentation de l'absorbance, de l'apparition de nouvelles bandes d'absorption et parfois par la présence de points isobestiques caractéristiques de la formation, au moins d'une nouvelle espèce en équilibre.

#### **I-2-1-1-Etude de la complexation dans différents solvants**

Nous avons étudié en solution le complexe d'inclusion **15(b)**- $\beta$ -cyclodextrine de rapport molaire 1:1. La  $\beta$ -cyclodextrine est difficile à manipuler en solution du fait de sa faible solubilité dans la plupart des solvants. Cette situation limite notre étude à quelques solvants seulement. Les spectres d'absorption de complexe dans l'UV-vis varient selon la nature du solvant utilisé:

##### **I-2-1-1-1- Complexation dans le DMSO**

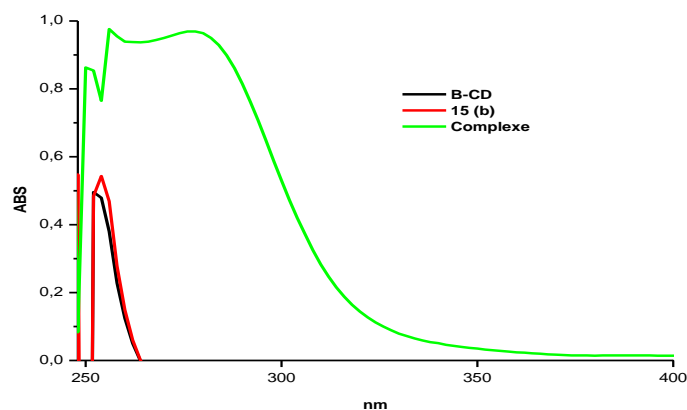
Les spectres de la molécule invitée (**15(b)**), de la molécule hôte  $\beta$ -cyclodextrine et de leur complexe d'inclusion obtenu après chaque ajout ont été suivis et enregistrés dans le DMSO entre les longueurs d'onde 250 et 350 nm (figure 22).

-En UV-Vis, la  $\beta$ -cyclodextrine se caractérise par la présence d'une bande d'absorption maximale de longueur d'onde égale à 252nm.

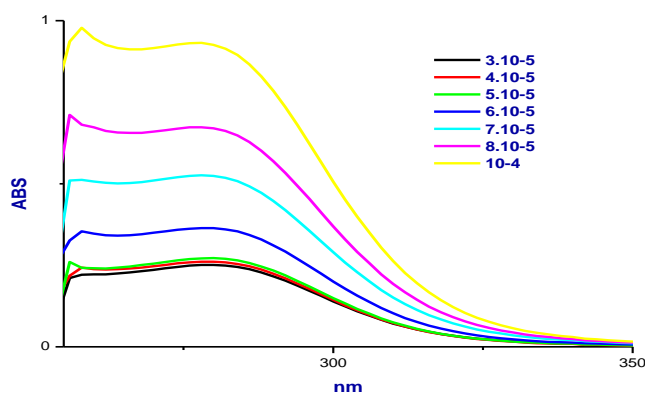
-Le spectre UV-Vis de la molécule **15(b)** se caractérise par la présence d'une bande absorbant à 254 nm.

-Le spectre UV-Vis du complexe d'inclusion **15(b)**- $\beta$ -cyclodextrine présente un effet hyperchromique des maximums d'absorption et s'accompagne par l'apparition d'une nouvelle bande à la longueur d'onde 278 nm.

D'après la figure 23, la formation du complexe est incontestable, car nous remarquons une augmentation de l'intensité des absorptions pour tout ajout de la solution de  $\beta$ -cyclodextrine à différentes concentrations (de  $3 \cdot 10^{-5}$  à  $10^{-4}$  mol/L) sur le **15(b)** de concentration constante ( $10^{-5}$  mol/L). Ce résultat est une preuve directe de la formation du complexe d'inclusion **15(b)**- $\beta$ -CD dans le DMSO à température ambiante.



**Figure 22:** Mise en évidence de la formation du complexe d'inclusion **15(b)**-  $\beta$ -CD dans le DMSO.

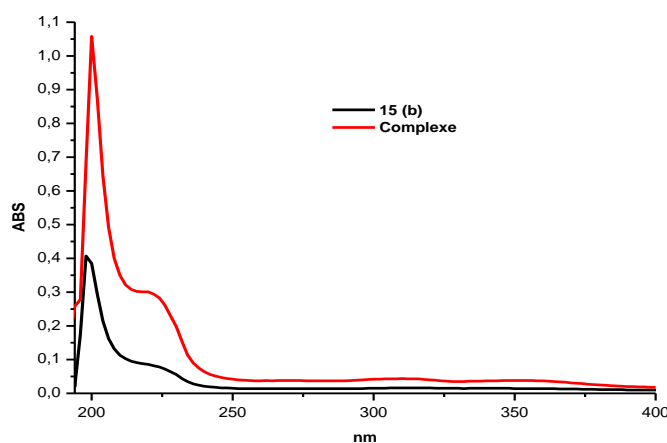


**Figure 23:** Titrage spectrophotométrique du ligand **15(b)** par la  $\beta$ -cyclodextrine dans le DMSO.

### I-2-1-1-2- Complexation dans le mélange éthanol/eau

Le ligand **15(b)** se caractérise par la présence de deux maximums à 200 nm et à 222 nm dans mélange l'éthanol /eau (figure 24).

Le spectre expérimental du complexe d'inclusion obtenu après ajout d'une solution d'éthanol /eau de la  $\beta$ -cyclodextrine à une solution d'éthanol /eau de ligand **15(b)**, montre une augmentation significative de l'absorbance des maximums d'absorptions par rapport à celle de ses précurseurs.



**Figure 24:** Mise en évidence de la formation du complexe d'inclusion **15(b)**-  $\beta$ -CD dans le mélange éthanol/eau.

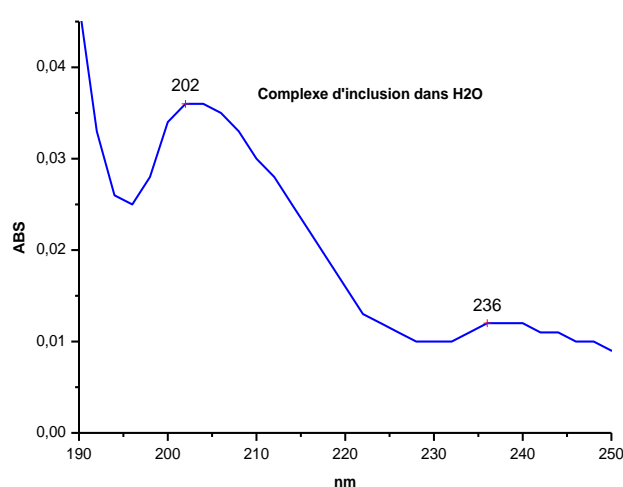
### I-2-2-Etude du complexe d'inclusion **15(b)**- $\beta$ -CD à l'état solide

La préparation du complexe d'inclusion **15(b)**-  $\beta$ -CD à l'état solide est réalisée en mélangeant le composé **15(b)** dans le méthanol à une solution aqueuse de  $\beta$ -CD, le tout est mis sous agitation magnétique. Cette méthode connue par Co-précipitation, a été retenue, car c'est la seule qui est reproductible. Nous avons obtenu un précipité blanc qui a été caractérisé par trois méthodes spectrales qui sont communément utilisées pour mettre en évidence le phénomène d'inclusion dans la  $\beta$ -cyclodextrine: la spectrophotométrie d'absorption en UV-Vis, spectroscopie IR et la spectrométrie RMN.

### I-2-2-1-Caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible

En spectrophotométrie UV-visible, la bande caractéristique du composé **15(b)** dans l'éthanol/eau se situe autour de 200-225nm. Le spectre de complexe **15 (b)**- $\beta$ -CD en solution aqueuse est caractérisé par la présence de deux bandes absorbant aux longueurs d'onde 202 nm et 236 nm (figure 25).

Considérant la solubilité limitée dans l'eau du composé **15(b)**, ce résultat indique une influence de la  $\beta$ -CD sur sa solubilisation et par conséquent sur la sensibilité de détection.

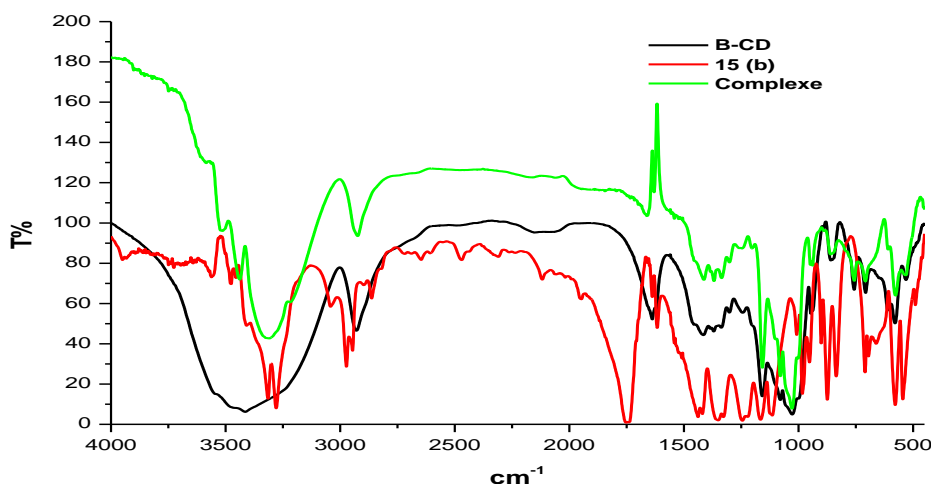


**Figure 25:** Spectres d'absorption du complexe d'inclusion **15(b)**-  $\beta$ -CD en solution aqueuse.

### I-2-2-2-Caractérisation par spectroscopie IR

Comme le montre la figure 26, les bandes caractéristiques de l'hôte et de l'invité ne sont pas superposables. On remarque aussi que ces bandes ont subi un déplacement hypsochrome dans le spectre du complexe par rapport à ces constituants. Ce qui montre l'existence d'interactions mutuelles de types Van-Der-Waals ou liaisons hydrogènes entre la molécule invitée (**15(b)**) et la molécule Hôte ( $\beta$ -CD) stabilisant le complexe formé.





**Figure 26:** Spectres IR de la molécule hôte ( $\beta$ -CD) (en noir), de la molécule invitée (**15(b)**) (en rouge) et leur complexe(en vert) dans le KBr.

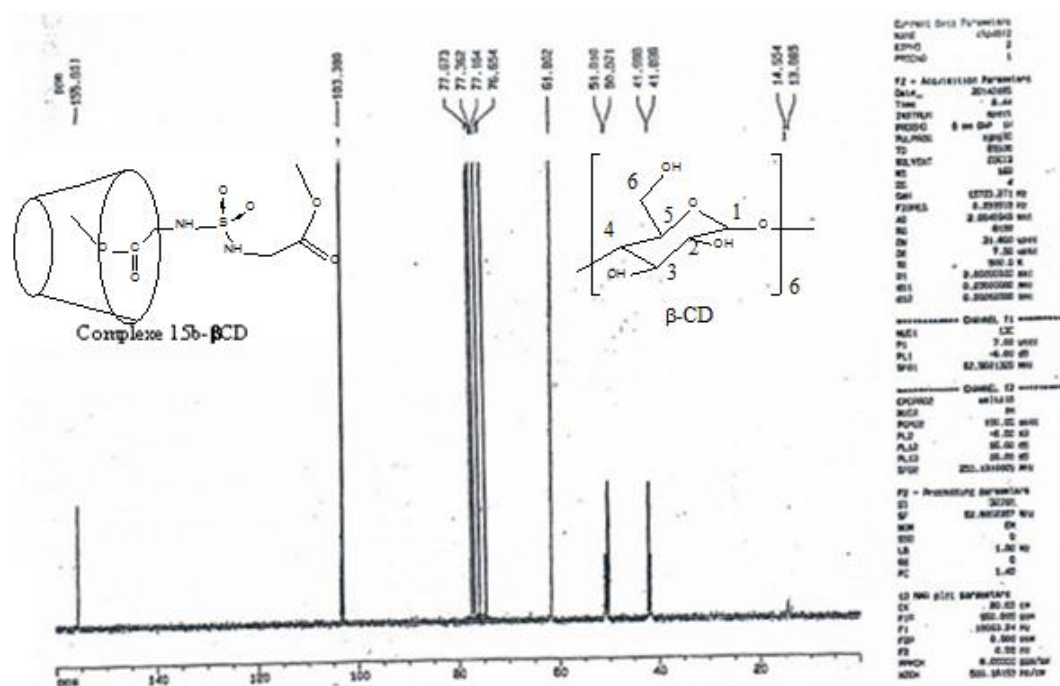
### I-2-2-3 Caractérisation par RMN $^{13}\text{C}$ du complexe d'inclusion **15(b)- $\beta$ -CD**

Comme il est difficile d'identifier par RMN $^1\text{H}$  des composés très riche en protons, nous avons eu recours à la spectrométrie RMN du carbone 13 qui dans notre cas permet d'identifier sans ambiguïté la formation du complexe d'inclusion du fait que notre molécule invité **15(b)** possède un petit nombre de carbones.

D'après la figure 27 du spectre RMN $^{13}\text{C}$  du complexe d'inclusion, nous notons l'apparition dans la région des champs faibles d'un pic à 155,80 ppm attribué au groupement carbonyle (C=O), et la présence deux autres pics à 51,57 ppm et 41,57 ppm assignés respectivement aux groupements méthoxy (OCH<sub>3</sub>) et méthylène (CH<sub>2</sub>) de l'ester, impliquant la formation du complexe d'inclusion.

Ce qui est remarquable dans cette inclusion est que les groupements CH<sub>3</sub> et CH<sub>2</sub> de l'ester sortent sous forme de doublet car l'inclusion est faite uniquement par cette partie de la molécule.

D'autre part, les proportions des intensités des pics appartenant aux molécules invité **15(b)** et Hôte ( $\beta$ -CD), confirme aussi la stœchiométrie 1-1 du complexe d'inclusion formé.



**Figure 27:** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du complexe d'inclusion **15(b)**- $\beta$ -CD dans le DMSO $d_6$ .

## Conclusion

Dans cette partie, nous avons décrit en détail, la synthèse et la caractérisation d'une nouvelle série de bis-L-aminoesters sulfone et du N-glycinate de méthyle sulfamoyloxazolidinone.

Une étude expérimentale au moyen des spectrométries UV-Visible, IR et RMN  $^{13}\text{C}$  a permis de mettre en évidence la formation des complexes de transfert de charge et du complexe d'inclusion entre les molécules synthétisées et les accepteurs d'électrons: DDQ, TCNE, CHL et la molécule invitée (**15(b)**) et la  $\beta$ -CD respectivement et de déterminer la stœchiométrie et la constante de stabilité pour chaque complexe.

L'approche expérimentale reste insuffisante pour cerner toutes les propriétés du phénomène de transfert de charge ou de l'inclusion et la chimie théorique peut être un outil complémentaire et indispensable pour interpréter, compléter et confirmer les résultats expérimentaux.

## *Chapitre II: Résultats théoriques*

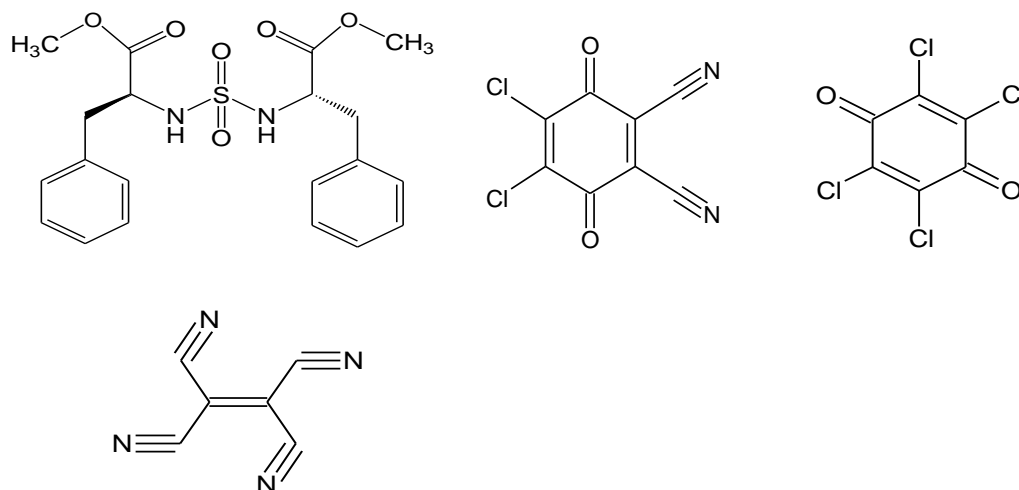
## II-Modélisation des interactions intermoléculaires

### II-1-Etude théorique des complexes de transfert de charge

L'étude théorique des complexes moléculaires joue un rôle important dans la description de la stéréochimie de ces composés. Les résultats théoriques sont en fait considérés comme un complément des résultats expérimentaux. Les calculs de la modélisation moléculaire, permettent de déterminer à la fois la géométrie optimale et les paramètres essentiels comme les longueurs de liaisons, les angles de valence, les angles de torsion, les charges Mulliken et les coordonnées des atomes. La modélisation moléculaire permet aussi de calculer l'énergie stérique: paramètre caractéristique de la stabilité des complexes et évaluer ses propriétés physico-chimiques: (calcul des fréquences, analyse des orbitales moléculaires Oms) de ces complexes.

#### II-1-1-Les molécules étudiées

Les complexes de transfert de charge mis en étude sont issus de deux couples donneur/accepteur d'électrons. Les partenaires choisis sont Le N, N'-bis- L-phénylalaninate de méthyle sulfone jouant le rôle de donneur d'électrons (donneur **15(a)**) et trois types d'accepteurs : DDQ = 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone, TCNE = Tetracyanoethylene ; et CHL = Chloranil (voir figure 28).



**Figure 28:** Structures chimiques du donneur **15(a)** et des trois accepteurs (DDQ, TCNE et CHL).

### II-1-2-Méthodes et Programmes utilisés

La méthodologie que nous adapterons, consistera à appliquer les méthodes de la chimie quantique aux complexes moléculaires, dans le but d'en déduire avec une très grande précision les différentes propriétés chimiques et physiques.

Dans notre travail, tous les calculs sont effectués à l'aide du programme Gaussian 09. Ce logiciel permet d'effectuer des calculs quantiques (semi-empiriques, ab initio) dans le vide et dans l'acétonitrile choisi comme solvant.

Pour aborder l'étude théorique des complexes de transfert de charge de stœchiométrie 1:1, nous avons commencé nos calculs par une minimisation de l'énergie, en utilisant la méthode semi empirique PM6, ensuite, afin d'affiner les résultats, nous avons réalisé d'autres optimisations énergétiques par l'utilisation de la méthode DFT/CAM-B3LYP. Enfin, nous avons effectué une étude comparative structurale et énergétique des molécules libres et leurs différents complexes afin de trouver la structure la plus stable dans chaque milieu choisi.

#### II-1-2-1-Analyse conformationnelle

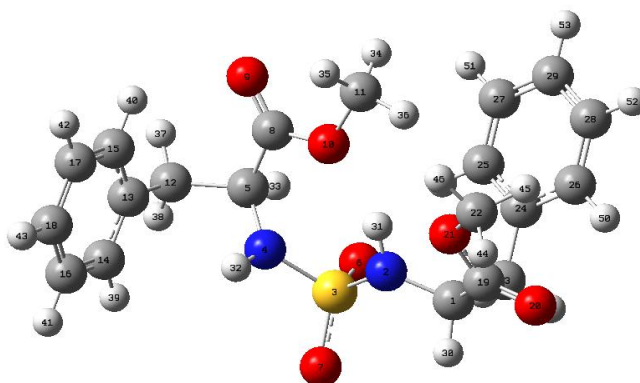
La stabilité de la structure tridimensionnelle d'une molécule est déterminée par les interactions intramoléculaires et les interactions avec le milieu extérieur (solvant). La recherche des conformations stables d'une molécule consiste à déterminer l'énergie relative associée à la conformation d'une molécule.

Cette énergie peut être calculée par des méthodes quantiques. Dans notre étude, nous avons utilisé la méthode Hartree-Fock / 3-21G suivie de la méthode dite DFT/CAM-B3LYP (une méthode rigoureuse de la chimie quantique).

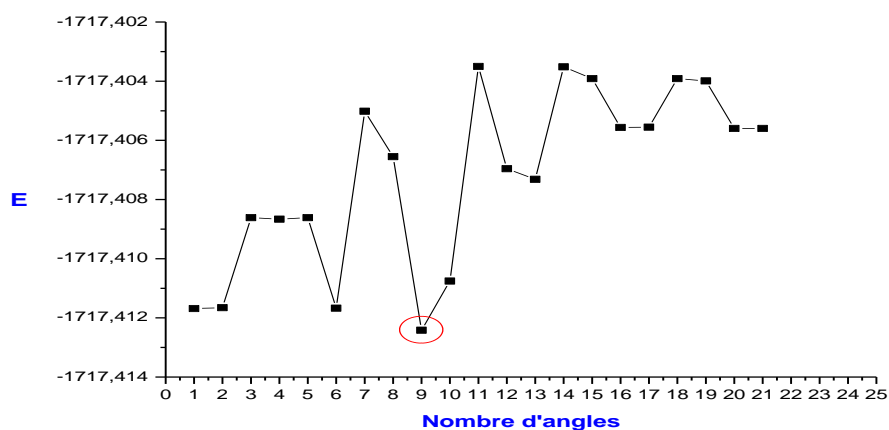
La structure initiale du donneur **15(a)** a été obtenue en utilisant l'interface graphique du logiciel Hyperchem version 8.0. Le donneur **15(a)** engendre vingt angles de torsion (figure 29) On comptabilise successivement les angles selon l'ordre de numérotation dans la courbe:

(C23-C1-C19-O20, C23-C1-C19-O21, C1-C19-O21-C22, O20-C19-O21-C22, O20-C19-C1-N2, O21-C19-C1-N2, C23-C1-N2-S3, C19-C1-N2-S3, C1-N2-S3-O7, C1-N2-S3-O6, N2-S3-N4-C5, S3-N4-C5-C12, S3-N4-C5-C8, O7-S3-N4-C5, O6-S3-N4-C5, N4-C5-C8-O9, N4-C5-C8-O10, C5-C8-O10-C11, O9-C8-O10-C11 et O9-C8-C5-C12).

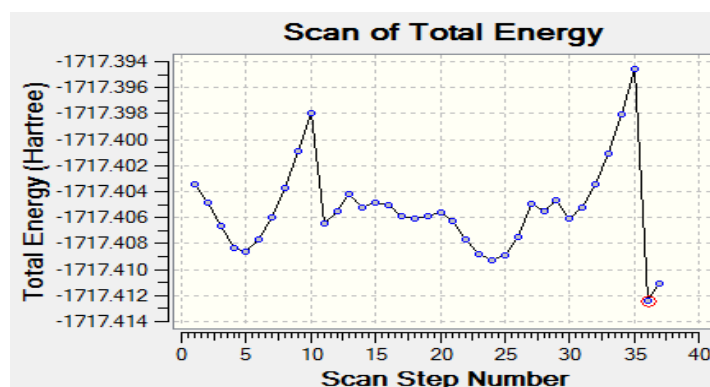
Le minimum global d'énergie (energy scan) a été localisé au niveau de l'angle de torsion (C1-N2-S3-O7 (point 9) (figure 30).



Structure tridimensionnelle du donneur **15(a)**



**Figure 29:** Variation de l'énergie électronique  $E$  en fonction des angles (20 angles de torsion) du donneur **15(a)**.



**Figure 30:** Variation d'énergie de l'angle dièdre C1-N2-S3-O7 (HF/3-21G).

### II-1-2-2- Simulations des complexes de transfert de charge

Après ce travail préliminaire, nous avons commencé les simulations des complexes donneur-accepteur.

Les trois systèmes moléculaires étudiés se composent respectivement de 63 et 67 atomes, et l'utilisation des méthodes théoriques de calcul telles que DFT nécessite un temps de calcul très important, donc pour franchir cet obstacle, nous avons adapté un calcul moins coûteux avec la méthode semi empirique PM6.

Afin d'avoir une compréhension approfondie sur la structure 3D la plus probable du complexe, on devait procéder à un traitement de calcul (plus précis) par la mécanique quantique.

Cette partie consiste premièrement à déterminer la structure la plus stable pour le donneur **15(a)**, et celle des accepteurs : TCNE, CHL et DDQ avec la fonctionnelle CAM-B3LYP/6-311G++(d,p). La deuxième étude a été consacrée à leurs trois complexes de transfert de charge correspondants, en optimisant les différentes géométries possibles.

L'investigation a été réalisée par la méthode DFT/ CAM-B3LYP en utilisant respectivement les bases : 6-311G++ (d, p) et 6-31G++ (d, p) pour les complexes (**15(a)**-TCNE) et (**15(a)**-CHL), et 6-31G++ (d, p) pour le complexe (**15(a)**-DDQ) en phase gazeuse. Par la suite, ces structures ont été ré-optimisées en phase solvatée (acétonitrile) à l'aide du modèle PCM (Polarizable Continuum Model).

L'énergie d'interaction est calculée d'après la relation suivante :

$$\Delta E_{\text{binding}} = E_{\text{complexe}} - (E_{\text{D}} + E_{\text{A}})$$

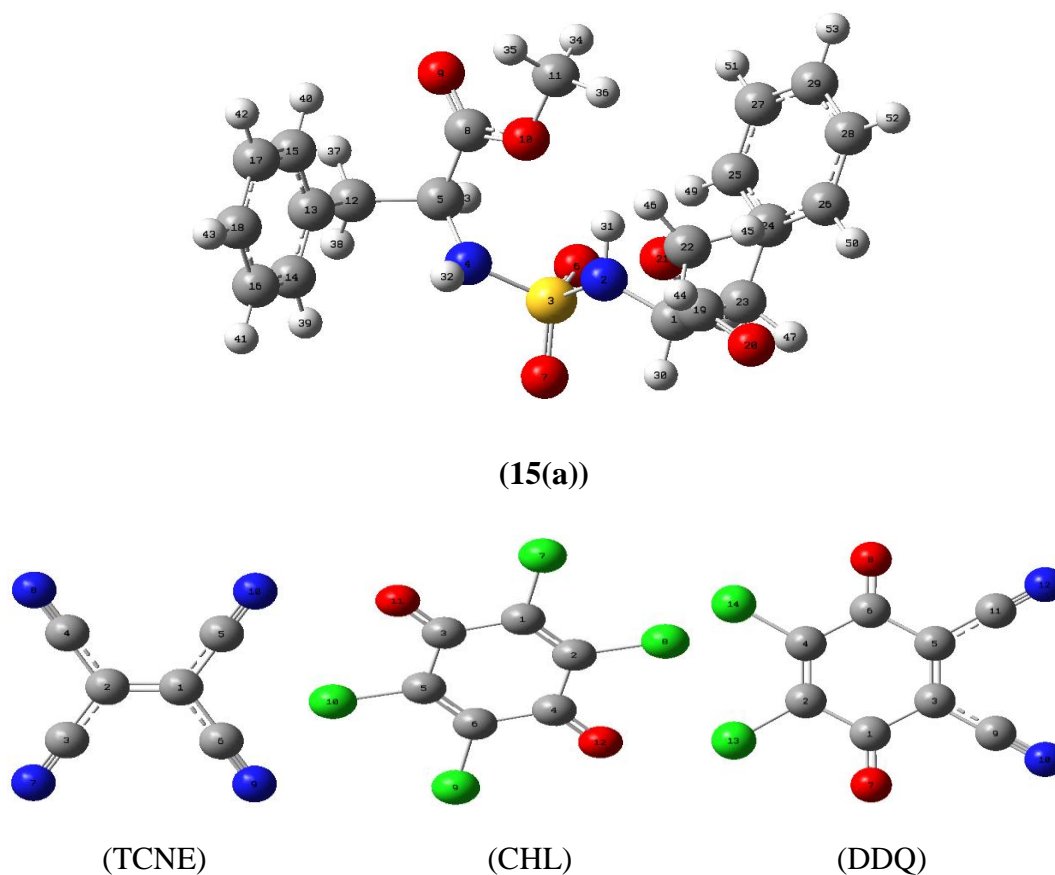
Elle représente la différence entre l'énergie du complexe et les énergies individuelles des molécules interagissantes.  $E_{\text{D}}$  et  $E_{\text{A}}$  représente l'énergie du donneur et celle de l'accepteur respectivement optimisé à l'état libre. Les résultats correspondants sont indiqués dans le tableau 7. En comparant les résultats de l'énergie stérique, on remarque que la plus grande contribution (dans le vide) correspond à l'énergie du complexe **D15(a)**-DDQ.

La plus grande valeur négative de l'énergie de liaison a été observée pour le complexe **D15(a)**-TCNE obtenu par la méthode CAM-B3LYP avec les bases 6-31 ++ G (d, p) et 6-311 ++ G (d, p) dans l'acétonitrile.

**Tableau 7:** Les valeurs de l'énergie de liaison des complexes **D15(a)**-TCNE, **D15(a)**-CHL et **D15(a)**-DDQ calculées par la méthode DFT / CAM-B3LYP.

Energies (Kcal/mol)	D15(a)-TCNE	D15(a)- CHL	D15(a)- DDQ	D15(a)- TCNE	D15(a)- CHL	D15(a)- DDQ
	Dans le vide			Dans l'acétonitrile		
CAM-B3LYP /6-31++G(d,p)	-9,2	-6,68	-9,91	-3,94	-2,98	-3,75
CAM-B3LYP /6-311++G(d,p)	-10,01	-7,7		-4,59	-4,1	

La figure 31 illustre les structures des molécules libres optimisées par la méthode CAM-B3LYP/6-31G++ (d, p) avec numérotation des atomes.



**Figure 31:** Structures moléculaires du donneur **15(a)** et accepteurs TCNE, CHL et DDQ optimisés (dans le vide) par la méthode CAM-B3LYP / 6-31G ++ (d, p).



**II-1-2-2-1-Etude des complexes de TC: D15(a)-TCNE et D15(a)-CHL [128]****II-1-2-2-1-1-Géométrie et optimisation**

En plus de l'énergie stérique, les nombreux résultats de calculs d'optimisation nous ont fournis les charges Mulliken et les distances interatomiques (élongation de liaison). Ces calculs ont été réalisés dans le vide et dans l'acétonitrile en utilisant la méthode CAM-B3LYP (avec les deux bases : 6-31G++(d, p) et 6-311G++(d, p)). (Voir tableaux 8 et 9).

Les Figures 32, 33 illustrent les géométries des complexes **D15(a)-TCNE** et **D15(a)-CHL** optimisées respectivement par la méthode CAM-B3LYP avec les deux bases 6-31G++(d, p) et 6-311G++(d, p) dans le vide.

Comme le montre la figure 32, deux liaisons hydrogène sont observées dans la structure optimisée de complexe **D15(a)-TCNE**, ceci indique la présence de transfert de charge entre le donneur **D15(a)** et l'accepteur TCNE.

La première liaison hydrogène est formée par l'interaction de l'atome N62 du TCNE et l'atome H33 du donneur **15(a)** avec des distances de: 2,98902 Å et 2,91004 Å évaluées en utilisant les bases 6-31G ++ (d, p) et B3LYP / 6-311G ++ (d, p).

La deuxième liaison hydrogène est située entre N63 et H49 avec une distance de 2.75980 Å utilisant la base 6-31G ++ (d, p) et 2,72490 Å en utilisant la base 6-311G ++ (d, p).

D'autres interactions intermoléculaires ont été établies entre O6... .C54, O6 .. .C59 et O6 ....C58 avec des distances: 2,77260 Å, 2,92645 Å et 3,05849 Å avec la base CAM-B3LYP / 6-31G ++ (d, p) et 2,73679 Å, 2,88542 Å et 3,01523 Å avec la base CAM-B3LYP / 6-311 G ++ (d, p) respectivement.

Le calcul des charges Mulliken des atomes joue un rôle important dans l'application des calculs de la mécanique quantique. Pour l'optimisation avec la base 6-31G ++ (d, p); nous avons observé une augmentation des charges négatives du C59 et C58 à partir de -0.0661e vers -0.490e et -0.34470e, tandis que pour les résultats obtenus avec l'autre base, nous avons observé une augmentation des charges négatives de C56 et C59 à partir de -0.887205e vers -1.009013e et -0.980600e respectivement. Ceci confirme qu'il y'a eu un gain de charge ayant un caractère électronégatif.

Dans le cas du complexe **D15(a)**-CHL formé dans le vide (figure 33), deux liaisons hydrogène sont établies entre les deux partenaires: d'abord la liaison hydrogène pouvant se former entre H48 et O65 avec la distance interatomique de 2,84733 Å obtenue avec l'utilisation de la base 6-31G++(d, p) et de 2,79486 Å obtenue avec la base 6-311G ++ (d, p).

La deuxième liaison hydrogène est H30...O65 de distances 2,78734 Å et 2,91050 Å obtenue avec les bases 6-31G ++ (d, p) et 6-311G ++ (d, p) respectivement.

Une autre interaction se trouvant également entre O7 et les deux atomes de Carbone de la chloranile: C57 et C59 où les distances de liaison sont respectivement : 2,83475 Å et 2,98330 Å avec l'utilisation de la base 6-31G ++ (d, p) et de 2,85104 Å et 2,95995 Å obtenus par la deuxième base 6-311G ++ (d, p).

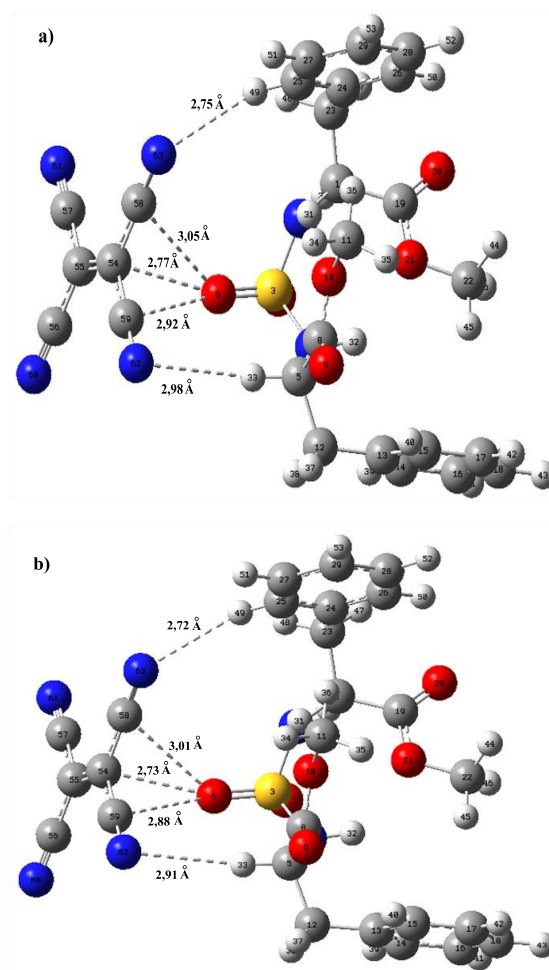
Il convient également de noter que les longueurs de liaison de S3...O6 et S3...O7 sont significativement modifiées après complexation (voir tableaux 8 et 9).

Aussi d'autres changements structuraux observés sont résumés comme suit:

Les charges positives de C59 et C54 dans la molécule CHL sont modifiés à partir de + 0.242<sup>e</sup> jusqu'à -0.140e et 0.098e avec la base 6-31G ++ (d, p) et + 0.661160e jusqu'à + 0.669924e et + 0.029105e pour la base 6-311G ++ (d, p) respectivement.

De même, un changement des charges des atomes C55 et C58 d'accepteur à partir de + 0.244e jusqu'à -0.036e et + 0.0571e avec l'utilisation de la base 6-31G ++ (d, p) et de + 0.662254e jusqu'à 0.295653e et + 0.396236e pour la deuxième base 6-311G ++ (d, p) respectivement.

Un autre point important est que les charges Mulliken correspondant aux quatre atomes de chlore dans la molécule d'accepteur (CHL) sont entièrement modifiées, pour passer d'une valeur identique de 0.271e aux valeurs : 0.193e, 0.114e, 0.153e et 0.233e avec la base 6-31G ++ (d, p) et de 0.402713e vers: 0.247780e, 0.113452e, et 0.274447<sup>e</sup>, 0.460140e avec la base 6-311G ++ (d, p) pour Cl60, Cl61, Cl62 et Cl63 respectivement. Ces résultats confirment clairement un transfert de charge entre les deux molécules accepteur-donneur.



**Figure 32:** Structure optimisée du complexe **D15(a)**-TCNE: a) CAM-B3LYP / 6-31G++ (d, p); b) CAM-B3LYP / 6-311G++ (d, p) dans le vide.

**Tableau 8:** Distances intramoléculaires (Å) pour les molécules libres : accepteurs, donneur **15(a)** et leurs complexes (optimisés dans le vide et dans l'acétonitrile) avec la base CAM-B3LYP / 6-31G ++ (d, p).

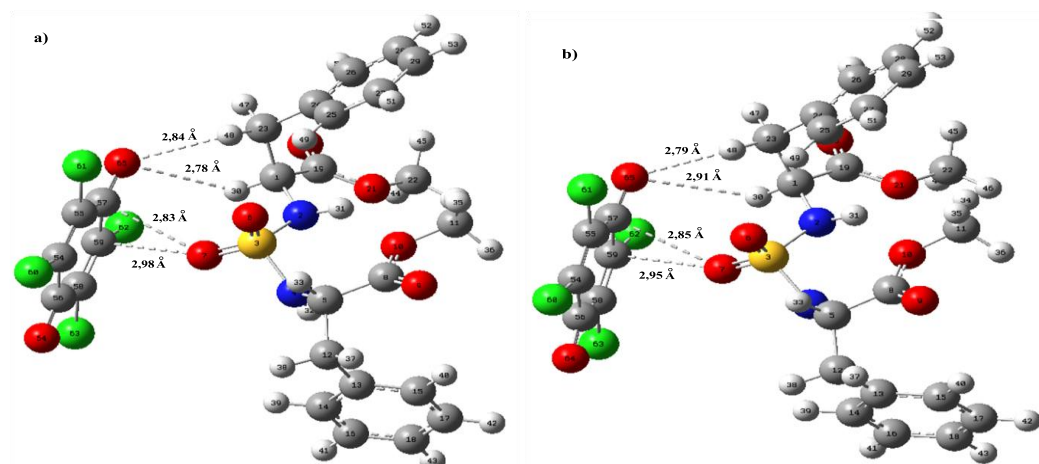
Donneur 15(a)	TCNE	D15(a)-TCNE	CHL	D15(a)-CHL
S3O7	1.45240 (1.45867)	1.45174(1.45771)		1.45828(1.46010)
S3O6	1.46121 (1.46365)	1.46030(1.46051)		1.45959(1.46291)
S3N2	1.66071 (1.65427)	1.65280(1.64922)		1.65282(1.65241)
S3N4	1.64441 (1.63780)	1.64976(1.6497)		1.64251(1.63614)
N4H32	1.01363 (1.01512)	1.01510(1.01667)		1.01413(1.01516)
N2H31	1.01660 (1.01763)	1.01575(1.01668)		1.01680(1.01776)
H49C25	1.08630 (1.08613)	1.08577(1.08613)		1.08625(1.08618)
H48C23	1.09305 (1.09281)	1.09229(1.09202)		1.09259(1.0929)
H30C1	1.09275 (1.09201)	1.09375(1.09198)		1.09202(1.0919)
H33 C5	1.09375 (1.09193)	1.09417(1.09219)		1.09337(1.09208)
H51C27	1.08591 (1.08564)	1.08545(1.08545)		1.08595 (1.08563)
C57N61	1.15562(1.15493)	1.15567(1.15503)		
C55C57	1.43195(1.43273)	1.43211(1.43267)		
N63C58	1.15562(1.15493)	1.15527(1.15482)		
C58C54	1.43195(1.43273)	1.43240(1.43259)		
C54C55	1.35869(1.35611)	1.35517(1.35491)		
N62C59	1.15562(1.15493)	1.15543(1.15484)		
C59C54	1.43195(1.43273)	1.43203(1.43255)		
C55C56	1.43195(1.43273)	1.43190(1.43270)		
C57C59			1.49715(1.49547)	1.49589(1.49448)
C57C55			1.49711(1.49503)	1.49565(1.49441)
C57O65			1.20718(1.20955)	1.20854(1.21004)
C59Cl62			1.71064(1.71151)	1.71217(1.71134)
C54Cl60			1.71064(1.71169)	1.71253(1.71285)

Les valeurs entre parenthèses correspondent aux distances obtenues après optimisation dans le solvant.

**Tableau 9:** Distances intramoléculaires (Å) pour les molécules libres : accepteurs, donneur **15(a)** et leurs complexes calculées par la méthode CAM-B3LYP / 6-311G (d, p) ++.

Donneur 15(a)	TCNE	D15(a)-TCNE	CHL	D15(a)-CHL
S3O7	1.44562 (1.45223)	1.44503(1.45122)		1.45308(1.45482)
S3O6	1.45507 (1.45765)	1.45507(1.45532)		1.45387(1.45689)
S3N2	1.65728 (1.65017)	1.65025(1.64656)		1.64860(1.64802)
S3N4	1.64205 (1.63512)	1.64650(1.64652)		1.63814(1.63309)
N4H32	1.01163 (1.01512)	1.01318(1.01473)		1.01206(1.01310)
N2H31	1.01449 (1.01540)	1.01393(1.01476)		1.01478(1.01546)
H49C25	1.08444 (1.08426)	1.08387(1.08421)		1.08444(1.08430)
H48C23	1.09111 (1.09091)	1.09040(1.09015)		1.09053(1.09101)
H30C1	1.09099 (1.09014)	1.09201(1.09020)		1.09059(1.08995)
H33 C5	1.09208 (1.09040)	1.09239(1.09042)		1.09175(1.09047)
H51C27	1.08404 (1.08378)	1.08363(1.08364)		1.08406(1.08377)
C57N61	1.14717(1.14642)	1.14720(1.14654)		
C55C57	1.42796(1.42874)	1.42818(1.42870)		
N63C58	1.14717(1.14642)	1.14677(1.14633)		
C58C54	1.42796(1.42874)	1.42834(1.42857)		
C54C55	1.35337(1.35094)	1.34991(1.34959)		
N62C59	1.14717(1.15493)	1.14690(1.14632)		
C59C54	1.42796(1.42874)	1.42817(1.42859)		
C55C56	1.42796(1.42874)	1.42800(1.42872)		
C57C59			1.49715(1.49472)	1.49465(1.49348)
C57C55			1.49643(1.49430)	1.49498(1.49342)
C57O65			1.19948(1.20186)	1.20123(1.20260)
C59C162			1.70987(1.71121)	1.71196(1.71148)
C54C160			1.70987(1.71121)	1.71223(1.71282)

Les valeurs entre parenthèses correspondent aux distances obtenues après optimisation dans le solvant.



**Figure 33:** Structures du complexe **D15(a)**-CHL optimisées dans le vide: a) avec la base CAM-B3LYP / 6-31 G ++ (d, p); b) avec la base CAM-B3LYP / 6-311 G ++ (d, p).

Des résultats similaires ont été trouvés dans l'optimisation des géométries avant et après la complexation de TCNE et CHL avec la molécule **D15(a)** en milieu acétonitrile (voir tableau 8 et 9).

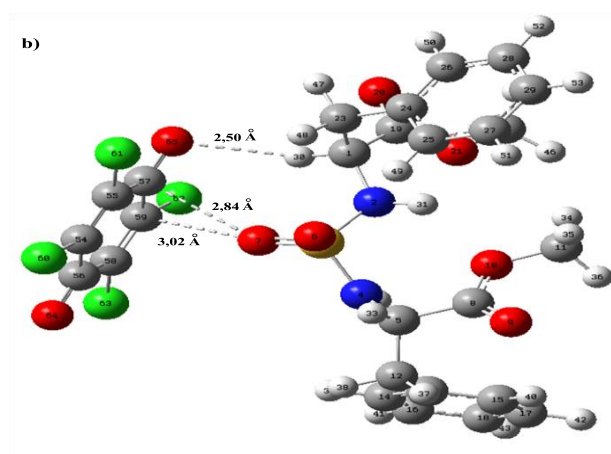
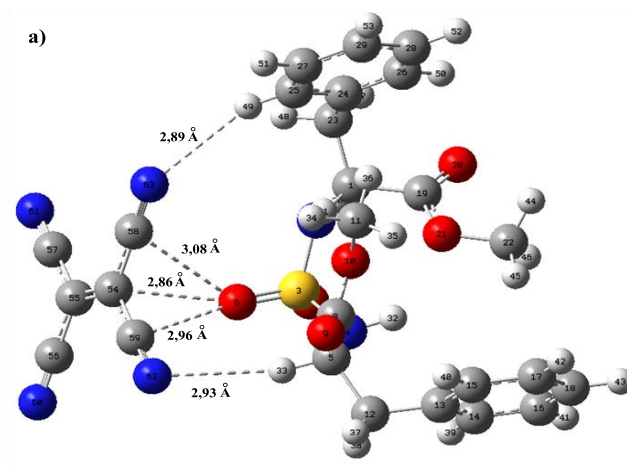
L'observation la plus importante est l'augmentation des distances intermoléculaires entre O6 ... C54, O6 ... C59, O6 ... C58, H49 ... N63 et H33 ... N62 dans le complexe **D15(a)**-TCNE (voir figure 34). Les valeurs correspondantes à ces longueurs de liaisons sont respectivement: 2,80683 Å, 2,92635 Å, 3,02850 Å, 2,85745 Å et 2,92242 Å calculées par la méthode CAM-B3LYP 6-311++G (d, p).

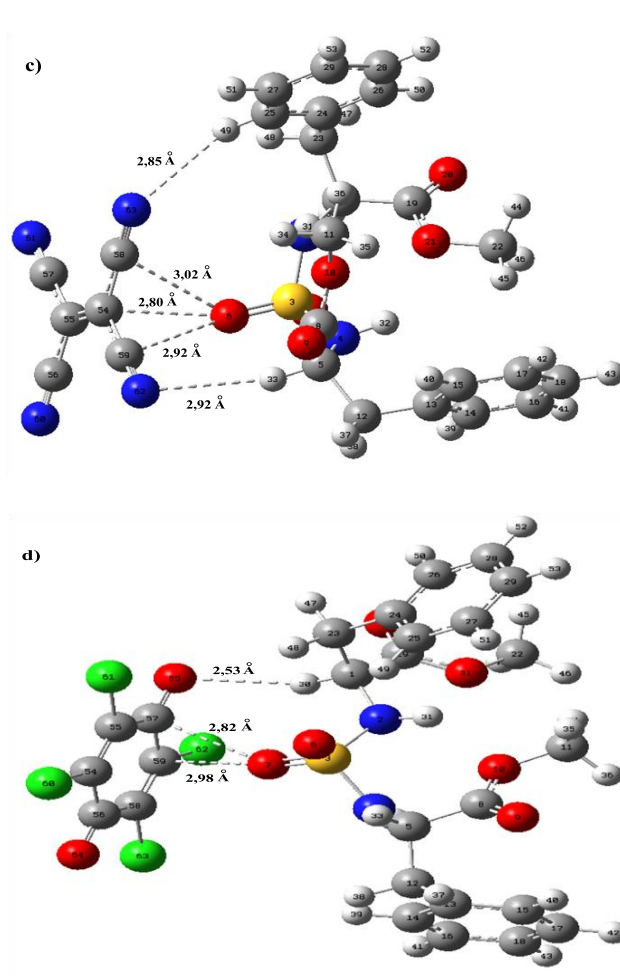
La même observation a été obtenue pour les quatre premières distances intermoléculaires avec l'utilisation de la base 6-31G ++ (d, p). En revanche, la longueur de liaison intermoléculaire H33 ... N62 est réduite à 2,93857 Å.

Dans le cas du complexe **D15(a)**-CHL optimisé dans l'acétonitrile, on constate une diminution de distance de liaison hydrogène O65 ... H30 de 2,78734 Å jusqu'à 2,50863 Å évaluée avec la base 6-31G ++ (d, p) et de: 2,91050 Å jusqu'à 2,53792 Å avec la base 6-311G ++ (d, p) comparé à l'optimisation de la géométrie à l'état gazeux.

Ce qui suggère que la forte interaction de la liaison hydrogène se trouve dans l'acétonitrile. De plus, on peut noter que la longueur de la liaison intermoléculaire

O7 ... C57 est 2,84412 Å calculée avec la base 6-31 G ++ (d, p) et de 2,82270 Å avec l'autre base 6-311G ++ (d, p) dans l'acétonitrile.





**Figure 34:** Structures des complexes **D15(a)-TCNE** et **D15(a)-CHL** optimisées dans l'acétonitrile: a); b) avec la base CAM-B3LYP 6-31 G ++ (d, p) et c); d) avec la base CAM-B3LYP 6-311 G ++ (d, p).

#### II-1-2-2-1-2- Analyse de la population naturelle (Natural population analysis)

L'analyse de la population naturelle (NPA) a été effectuée en utilisant l'analyse des orbitales (NBO) au moyen de la méthode DFT/ CAM-B3LYP, en utilisant les deux bases: 6-31 G ++ (d, p) et 6-311 G ++ (d, p). L'analyse a été réalisée en phase gazeuse et en solution dans (acétonitrile) avec le modèle PCM dans le but de confirmer la formation des complexes et d'évaluer le transfert de charge.



Les charges naturelles calculées selon l'analyse de NBO sont reportées dans Les tableaux 10 et 11.

D'après les tableaux 10 et 11, et pour le cas des complexes **D15(a)**-TCNE dans le vide, on note l'augmentation des charges négatives des atomes suivants: C55, N60, N61, N62 et N63 par comparaison à leurs charges obtenues dans la molécule libre (TCNE).

Cette observation peut expliquer clairement le transfert de charge entre le donneur **D15(a)** et l'accepteur TCNE.

Pour le complexe **D15(a)**-CHL, on remarque l'augmentation de la charge négative des atomes O65 et O66 (symbolisé par O11 et O12 respectivement dans la molécule du chloranile) à partir de -0.47007e et -0.47007e jusqu'à -0.48232e et -0.49736e respectivement avec l'utilisation de la fonctionnelle CAM-B3LYP 6-31G ++ (d, p), et de -0.46658e et -0.46658e jusqu'à -0.47898e et -0.49390e respectivement avec l'utilisation de la fonctionnelle CAM-B3LYP 6-311 G++(d, p).

De plus, d'après les résultats obtenus pour le complexe **D15(a)**-CHL, on remarque la diminution des charges positives pour les quatre atomes de chlore: Cl60, Cl61, Cl62 et Cl63.

Les tableaux 10 et 11 indiquent que les valeurs des charges naturelles obtenues dans l'acétonitrile présentent de légers changements en comparant avec les charges naturelles obtenues en phase gazeuse (dans le vide).

**Tableau 10:** les charges calculées par l'analyse de la population naturelle (NPA) du donneur **15(a)**, du TCNE, du CHL et de leurs complexes en utilisant la méthode CAM-B3LYP/6-31G++ (d,p).

Atomes	Donneur 15(a)	TCNE	D15(a)-TCNE	CHL	D15(a)-CHL
C1	-0.16081 (-0.15782)		-0.16479 (-0.16411)		-0.16692(-0.16825)
N2	-0.94221 (-0.94729)		-0.94303 (-0.94268)		-0.94086 (-0.93923)
S3	2.50397 (2.52118)		2.52788 (2.52564)		2.51513 (2.51860)
N4	-0.94039 (-0.94006)		-0.94151 (-0.94183)		-0.93793 (-0.93791)
C5	-0.15999 (-0.15959)		-0.16372 (-0.16561)		-0.15898 (-0.15913)
O6	-0.97697 (-0.99286)		-1.00723 (-1.00289)		-0.96902 (-0.98600)
O7	-0.95350 (-0.98701)		-0.95135 (-0.97978)		-0.99078 (-0.99878)
C8	0.83613 (0.84673)		0.83578 ( 0.84362)		0.83630 (0.84621)
O9	-0.61872 (-0.64279)		-0.61224 (-0.64438)		-0.61659 (-0.64555)
O10	-0.57304 (-0.56975)		-0.57713 (-0.56836)		-0.57423 (-0.56884)
C11	-0.30975 (-0.31225)		-0.31209 (-0.31172)		-0.30944 (-0.31262)
C12	-0.46173 (-0.46109)		-0.46189 (-0.45992)		-0.46169 (-0.46153)
C13	-0.06233 (-0.06543)		-0.06014 (-0.06423)		-0.06378 (-0.06612)
C14	-0.24753 (-0.24723)		-0.24098 (-0.24297)		-0.24780 (-0.24838)
C15	-0.23635 (-0.24034)		-0.23655 (-0.24141)		-0.23707 (-0.24059)
C16	-0.23126 (-0.23572)		-0.23772 (-0.23876)		-0.23025(-0.23602)
C17	-0.23051 (-0.23543)		-0.23602 (-0.23690)		-0.22959 (-0.23567)
C18	-0.24056 (-0.24607)		-0.24808 (-0.24918)		-0.23966(-0.24619)
C19	0.84074 (0.85322)		0.83653 (0.84678)		0.84173 (0.85407)
O20	-0.62008 (-0.64811)		-0.61529 (-0.64677)		-0.61384 (-0.64979)
O21	-0.55624 (-0.55497)		-0.57605 (-0.56664)		-0.56153 (-0.55337)
C22	-0.31248 (-0.31375)		-0.31306 (-0.31285)		-0.31211 (-0.31437)
C23	-0.47330 (-0.47177)		-0.46109 (-0.46042)		-0.47193 (-0.47080)
C24	-0.05925 (-0.06334)		-0.06485 (-0.06557)		-0.05762 (-0.06318)
C25	-0.24387 (-0.24629)		-0.24152 (-0.24359)		-0.24385 (-0.24778)
C26	-0.23805 (-0.24076)		-0.23807 (-0.24085)		-0.23797 (-0.24100)
C27	-0.23733 (-0.23782)		-0.23643 (-0.23901)		-0.23797 (-0.23820)
C28	-0.23526 (-0.23784)		-0.23564 (-0.23725)		-0.23510 (-0.23825)
C29	-0.24582 (-0.24839)		-0.24851 (-0.24933)		-0.24644 (-0.24885)
H30	0.29931 (0.29686)		0.30417 (0.30536)		0.29876 (0.29885)
H31	0.45320 (0.46108)		0.45347 (0.45937)		0.45738 (0.46169)
H32	0.45527 (0.46475)		0.45462 (0.46160)		0.45656 (0.46639)
H33	0.30450 (0.30537)		0.30394 (0.30491)		0.30387 (0.30628)
H34	0.22662 (0.22864)		0.22617 (0.22845)		0.22771 (0.23481)
H35	0.22365 (0.22935)		0.22328 (0.22877)		0.22769 (0.22915)
H36	0.22700 (0.23437)		0.23241 (0.23491)		0.22360 (0.22985)
H37	0.27190 (0.27160)		0.27468 (0.27239)		0.27330 (0.27268)
H38	0.25888 (0.26511)		0.25919 (0.26495)		0.25945 (0.26595)
H39	0.24770 (0.25107)		0.24975 (0.25167)		0.24764 (0.25171)
H40	0.25326 (0.25115)		0.25757 (0.25187)		0.25261 (0.25183)
H41	0.24462 (0.25100)		0.24546 (0.25206)		0.24553 (0.25178)
H42	0.24291 (0.25061)		0.24453 (0.25176)		0.24343 (0.25138)
H43	0.24298 (0.25034)		0.24410 (0.25160)		0.24369 (0.25110)
H44	0.22565 (0.22753)		0.22391 (0.22892)		0.22582 (0.22790)
H45	0.22239 (0.22647)		0.23087 (0.23501)		0.22294 (0.22695)
H46	0.22266 (0.23460)		0.22644 (0.22855)		0.22243 (0.23490)
H47	0.26535 (0.26602)		0.27226 (0.27193)		0.27096 (0.26695)
H48	0.26396 (0.26314)		0.25959 (0.26471)		0.26674 (0.26321)
H49	0.26223 (0.25633)		0.25724 (0.25451)		0.26061 (0.25625)

H50	0.24788 (0.24850)	0.25409 (0.25169)	0.24803 (0.24975)
H51	0.24160 (0.24942)	0.24903 (0.25192)	0.24141 (0.25012)
H52	0.24165 (0.24992)	0.24372 (0.25161)	0.24180 (0.25067)
H53	0.24128 (0.24946)	0.24368 (0.25148)	0.24132 (0.25022)
C1	-0.11888(-0.10320)	-0.10191(-0.09176)	
C2	-0.11888 (-0.10320)	-0.12068 (-0.11358)	
C3	0.24689 (0.28873)	0.25632 (0.29219)	
C4	0.24689 (0.28873)	0.25689 (0.29232)	
C5	0.24689 (0.28873)	0.27958 (0.29819)	
C6	0.24689 (0.28873)	0.27266 (0.29922)	
N7	-0.18745 (-0.23713)	-0.20125 (-0.24416)	
N8	-0.18745 (-0.23713)	-0.20386 (-0.24450)	
N9	-0.18745 (-0.23713)	-0.21731 (-0.24864)	
N10	-0.18745 (-0.23713)	-0.22979 (-0.24833)	
C1		-0.12642 (-0.11315)	-0.12103 (-0.11468)
C2		-0.12641 (-0.11356)	-0.11254 (-0.10475)
C3		0.50658 (0.52933)	0.51523 (0.53072)
C4		0.50658 (0.52933)	0.52952 (0.54283)
C5		-0.12641 (-0.11356)	-0.11885 (-0.11485)
C6		-0.12642(-0.11315)	-0.11054 (-0.10327)
C17		0.10818 (0.10151)	0.09756 (0.09596)
C18		0.10814 (0.10130)	0.10352 (0.09957)
C19		0.10818 (0.10151)	0.09823(0.09890)
C110		0.10814 (0.10130)	0.09512(0.09526)
O11		-0.47007 (-0.50543)	-0.48232 (-0.51207)
O12		-0.47007 (-0.50543)	-0.49736 (-0.51649)

Les valeurs entre parenthèses correspondent aux charges obtenues après optimisation dans le solvant.

**Tableau 11:** les charges calculées par l'analyse de la population naturelle (NPA) du donneur **15(a)**, du TCNE, du CHL et de leurs complexes en utilisant la méthode CAM-B3LYP/6-311G++ (d,p).

Atomes	Donneur 15(a)	TCNE	D15(a)-TCNE	CHL	D15(a)-CHL
C1	-0.11172(-0.10885)		-0.11297(-0.11086)		-0.11776 (-0.12122)
N2	-0.89882 (-0.90118)		-0.90094 (-0.89966)		-0.89584 (-0.89710)
S3	2.40036 (2.40705)		2.42738 (2.42407)		2.41109 (2.41733)
N4	-0.89201 (-0.89007)		-0.89986 (-0.89764)		-0.88975 (-0.88945)
C5	-0.11227 (-0.11115)		-0.11778 (-0.11970)		-0.11004 (-0.11004)
O6	-0.94787 (-0.96147)		-0.98125 (-0.97649)		-0.94671 (-0.95727)
O7	-0.92102 (-0.95348)		-0.92232 (-0.95154)		-0.96457 (-0.96754)
C8	0.82894 (0.83804)		0.82884 (0.83936)		0.82924 (0.83835)
O9	-0.60840 (-0.63521)		-0.60122 (-0.63446)		-0.60602 (-0.63496)
O10	-0.57371 (-0.56756)		-0.57846 (-0.56741)		-0.57394 (-0.56736)
C11	-0.22008 (-0.22300)		-0.22376 (-0.22381)		-0.21982 (-0.22272)
C12	-0.39904 (-0.39836)		-0.39881 (-0.39634)		-0.39889 (-0.39847)
C13	-0.05203 (-0.05542)		-0.04972 (-0.05363)		-0.05351 (-0.05556)
C14	-0.21808 (-0.21820)		-0.21136 (-0.21338)		-0.21849 (-0.21889)
C15	-0.20844 (-0.21272)		-0.20866 (-0.21361)		-0.20915 (-0.21265)
C16	-0.19770 (-0.20298)		-0.20438(-0.20568)		-0.19675(-0.20283)
C17	-0.19569 (-0.20153)		-0.20132 (-0.20245)		-0.19479 (-0.20126)
C18	-0.20743 (-0.21382)		-0.21519 (-0.21668)		-0.20653 (-0.21359)
C19	0.83420 (0.84524)		0.82911 (0.83867)		0.83512 (0.84668)
O20	-0.61012 (-0.64097)		-0.60527 (-0.63622)		-0.60402 (-0.63931)
O21	-0.55355 (-0.54899)		-0.57814 (-0.56782)		-0.55520 (-0.54842)
C22	-0.22062 (-0.22257)		-0.22387 (-0.22375)		-0.22041 (-0.22265)
C23	-0.41142 (-0.41041)		-0.39830(-0.39719)		-0.41233 (-0.41011)
C24	-0.04742 (-0.05165)		-0.05125(-0.05364)		-0.04710 (-0.05089)
C25	-0.21787 (-0.22116)		-0.21230 (-0.21591)		-0.21742 (-0.22125)
C26	-0.21062 (-0.21308)		-0.21118 (-0.21345)		-0.20982 (-0.21314)
C27	-0.20248 (-0.20410)		-0.20371 (-0.20562)		-0.20308 (-0.20393)
C28	-0.20094 (-0.20432)		-0.20137(-0.20305)		-0.20029 (-0.20428)
C29	-0.21246 (-0.21572)		-0.21567(-0.21671)		-0.21317 (-0.21594)
H30	0.25923 (0.25735)		0.26718 (0.26699)		0.25961 (0.26037)
H31	0.42661 (0.43495)		0.42731 (0.43214)		0.43126 (0.43571)
H32	0.42224 (0.43262)		0.42897 (0.43452)		0.42490 (0.43344)
H33	0.26721 (0.26780)		0.26798 (0.26711)		0.26633 (0.26756)
H34	0.19504 (0.19765)		0.19426 (0.19710)		0.19646 (0.20244)
H35	0.19168 (0.19821)		0.19167 (0.19726)		0.19617 (0.19766)
H36	0.19525 (0.20256)		0.20333 (0.20502)		0.19153 (0.19820)
H37	0.23840 (0.23861)		0.24154 (0.23925)		0.23972 (0.23911)
H38	0.22365 (0.23045)		0.22405 (0.22994)		0.22470 (0.23061)
H39	0.21443 (0.21851)		0.21664 (0.21869)		0.21463 (0.21842)
H40	0.22066 (0.21932)		0.22536 (0.21977)		0.22042 (0.21958)
H41	0.21060 (0.21769)		0.21155 (0.21818)		0.21140 (0.21771)
H42	0.20875 (0.21716)		0.21028 (0.21748)		0.20922 (0.21720)
H43	0.20930 (0.21733)		0.21048 (0.21789)		0.20991 (0.21736)
H44	0.19308 (0.19566)		0.19205 (0.19737)		0.19340 (0.19558)
H45	0.19056 (0.19504)		0.20106 (0.20475)		0.19108 (0.19525)
H46	0.18948 (0.20172)		0.19476 (0.19694)		0.18956 (0.20169)
H47	0.23217 (0.23354)		0.23877 (0.23836)		0.23827 (0.23421)
H48	0.23027 (0.23012)		0.22485 (0.23006)		0.23395 (0.23031)
H49	0.23260 (0.22630)		0.22576 (0.22211)		0.23009 (0.22575)
H50	0.21449 (0.21619)		0.22144 (0.21927)		0.21484 (0.21654)

H51	0.20762 (0.21611)	0.21455 (0.21801)	0.20756 (0.21602)
H52	0.20751 (0.21645)	0.20942 (0.21732)	0.20780 (0.21642)
H53	0.20749 (0.21629)	0.20990 (0.21762)	0.20766 (0.21627)
C1	-0.12356 (-0.10853)	-0.10449 (-0.09444)	
C2	-0.12356 (-0.10853)	-0.12684 (-0.12021)	
C3	0.25312 (0.29476)	0.26320 (0.29888)	
C4	0.25312 (0.29476)	0.26350 (0.29898)	
C5	0.25312 (0.29476)	0.28651 (0.30510)	
C6	0.25312 (0.29476)	0.28114 (0.30640)	
N7	-0.19134 (-0.24050)	-0.20641 (-0.24918)	
N8	-0.19134 (-0.24050)	-0.20840 (-0.24947)	
N9	-0.19134 (-0.24050)	-0.22448 (-0.25283)	
N10	-0.19134 (-0.24050)	-0.23316 (-0.25177)	
C1		-0.11708 (-0.10424)	-0.10955 (-0.10483)
C2		-0.11710 (-0.10464)	-0.10482 (-0.09495)
C3		0.48947 (0.51170)	0.50000 (0.51342)
C4		0.48947 (0.51170)	0.51159 (0.52508)
C5		-0.11710 (-0.10464)	-0.10699 (-0.10506)
C6		-0.11708 (-0.10424)	-0.10118 (-0.09359)
C17		0.10566 (0.09920)	0.09500 (0.09271)
C18		0.10562 (0.09901)	0.10092 (0.09632)
C19		0.10566 (0.09920)	0.09489 (0.09581)
C110		0.10562 (0.09901)	0.09252 (0.09205)
O11		-0.46658 (-0.50104)	-0.47898 (-0.50842)
O12		-0.46658 (-0.50104)	-0.49390 (-0.51347)

Les valeurs entre parenthèses correspondent aux charges calculées dans le solvant

## II-1-2-2-2-Le complexe de TC: D15(a)-DDQ

### II-1-2-2-2-1-Géométrie et optimisation

Nous avons effectué une comparaison des paramètres structuraux (les longueurs de liaison et les angles) des molécules libres (donneur: **15(a)**) et accepteur: DDQ) et de leur complexe optimisés par la méthode CAM-B3LYP/6-31G++(d,p) (voir tableaux 12 et 13). La structure du complexe optimisé dans le vide et dans l'acétonitrile est représentée sur la figure 35.

D'après la figure 35, le complexe optimisé en phase gazeuse montre des interactions intermoléculaire O7 ... C54 et O7 ... C56 avec les distances : 2.79301Å et 2.95982Å respectivement où nous avons observé une légère diminution de longueur au niveau des liaisons C54-C55 et C54-C56 par 0,0022 et 0,00335Å respectivement dans le complexe par rapport au DDQ libre.

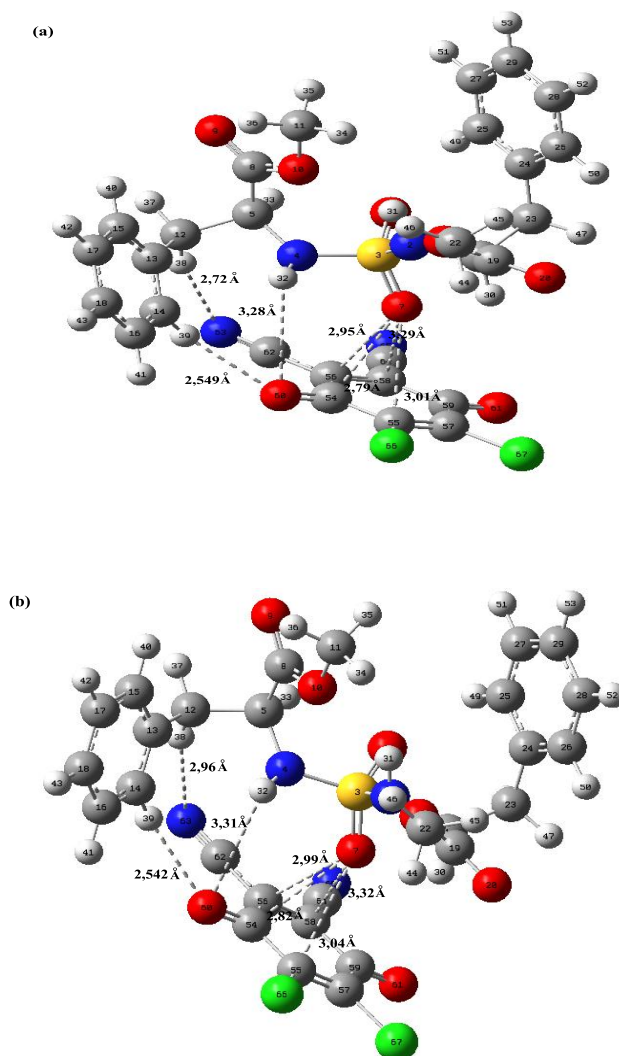
En plus, pour les interactions intermoléculaires suivantes : O7 ... C55 (3.01776Å) et O7 ... C58 (3.29449Å), la longueur de la liaison C58-C59 se trouve diminuée de 0,0016 Å.

Dans le complexe, on notera l'allongement de liaison S3-O7 (1.46296Å) comparé à la longueur de liaison dans le donneur libre et la diminution de l'angle O6S3O7 par 1,33829° après complexation. D'autre part, comme le montre la figure 35, on voit que la distance entre l'oxygène O60 de la molécule DDQ et l'hydrogène H39 proche vaut 2.54936Å est plus courte que les distances intermoléculaire N63 ... H38C12 et O60 ... H32 de (2.72061Å, 3.28134Å respectivement, ce qui permet la formation des liaisons hydrogène.

On note aussi l'élongation des liaisons C54-C60 et N4-H32 dans le donneur isolé (1.01363Å et 1,2002 Å) par 0,00202Å et 0,00154Å respectivement par rapport au complexe.

On peut remarquer une nouvelle fois que les atomes H39, H38 et H32 dans le donneur portent des charges positives (+ 0.158421e, + 0.194354e et + 0.425856e respectivement), après la complexation ces charges positives sont augmentées (+0.215327e, +0.242590e et +0.464511e respectivement) ce qui confirme l'engagement de ces atomes dans l'interaction de transfert de charge.

Les effets de solvant ont ensuite été ajoutés à l'aide du modèle de PCM, comme l'indique la Figure 35, on observe l'élongation des liaisons intermoléculaires O7 ... C54, O7 ... C56, O7 ... C55, O7 ... C58, N63 ... H38C12, O60 ... H32 par 0,0349Å, 0,033Å, 0,02319Å, 0,03526Å, 0,24269Å, 0,03421Å en comparaison avec le complexe optimisé dans le vide. De même on remarque, un raccourcissement de liaison intermoléculaire O60 ... H39C14 de 0,00658Å.



**Figure 35:** Géométrie du complexe **D15(a)**-DDQ optimisé en phase gazeuse (a) et dans de l'acétonitrile (b) (CAM-B3LYP/6-31G++ (d, p)).

**Tableau 12:** distances (Å) optimisées pour le DDQ, le donneur **15(a)** et leur complexe par la méthode CAM-B3LYP/6-31G++ (d, p) dans le vide et dans l'acétonitrile.

Paramètres	Donneur15(a)	Accepteur	Complexe
S3O7	1.45240 (1.45867)		1.46296(1.46249)
S3O6	1.46121 (1.46365)		1.45818(1.46230)
S3N2	1.66071 (1.65427)		1.65317(1.65045)
S3N4	1.64441 (1.63780)		1.63804(1.63642)
N4H32	1.01363 (1.01512)		1.01517(1.01553)
N2H31	1.01660 (1.01763)		1.01727(1.01785)
C54C55		1.49392 (1.49049)	1.49057(1.48986)
C54C56		1.50058 (1.49949)	1.4983(1.49858)
C55C57		1.34655 (1.34555)	1.34425(1.34423)
C56C58		1.34768 (1.34452)	1.34526(1.34346)
C58C59		1.50058 (1.49949)	1.49898(1.49778)
C57C59		1.49898 (1.49049)	1.49255(1.48897)
C54O60		1.20708 (1.20894)	1.20910 (1.20910)

Les valeurs entre parenthèses correspondent aux résultats obtenus dans le solvant

**Tableau 13:** Angles (°) optimisés pour le DDQ, le donneur **15(a)** et leur complexe calculés par la méthode CAM-B3LYP/6-31G++ (d, p). (Dans le vide et dans l'acétonitrile).

Paramètres	Donneur 15(a)	Accepteur	Complexe
O6S3O7	119.47789(117.93950)		118.13960(117.50689)
N2S3O6	113.06983(113.52338)		114.09118(114.00869)
N2S3O7	105.21437(105.43507)		104.80185(105.15296)
O6S3N4	105.44903(106.03446)		106.24421(106.28410)
O7S3N4	110.35227(110.21157)		109.94799(110.25788)
S3N2C1	118.80121(119.62232)		119.42378(119.74254)
C14C12C13	120.55155(120.61113)		120.61409(120.67595)
H38C12H37	108.06839(107.76171)		107.94941(107.79450)
C5N4H32	118.07325(117.58295)		117.48211(117.53081)
C16C14H39	119.73363 (119.62503)		119.46806 (119.52117)
C13C14H39	119.39494(119.51009)		119.82389(119.72941)
C1C3C9		116.26622(116.16418)	115.88529(116.12329)
C9C3C5		122.55689(122.66308)	122.72713(122.64579)
C3C5C6		121.17689(121.17274)	120.98273(121.11598)

Les valeurs entre parenthèses correspondent aux résultats obtenus dans le solvant



### II-1-2-2-2-2-Charges NBO

Les charges nettes calculées selon l'analyse NBO ont été effectuées en utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP et la fonction de base 6-31G++ (d, p) (voir tableau14). D'après les résultats obtenus, il est important de noter l'augmentation des charges positives des atomes d'hydrogène H39, H38 et H32 et des charges négatives des atomes O60 et N63, cela justifie la formation des liaisons hydrogène.

De plus, dans le complexe, les atomes O61, N65, Cl66 et Cl67 portent des charges plus négatives que dans la molécule libre de DDQ. Ce résultat explique qu'il s'agit d'un transfert de charge (CT) du donneur **15(a)** vers l'accepteur DDQ.

**Tableau 14:** Résultats de l'analyse de la population naturelle (NPA) du **15(a)**, du DDQ et de leur complexe obtenus par la méthode CAM-B3LYP/6-31G++ (d,p).

Atomes	Donneur <b>15(a)</b>	DDQ	Complexe
C1	-0.16081 (-0.15782)		-0.16170 (-0.16270)
N2	-0.94221 (-0.94729)		-0.93804 (-0.93875)
S3	2.50397 (2.52118)		2.51234 (2.51533)
N4	-0.94039 (-0.94006)		-0.94413 (-0.94196)
C5	-0.15999 (-0.15959)		-0.16014 (-0.16072)
O6	-0.97697 (-0.99286)		-0.96094 (-0.98057)
O7	-0.95350 (-0.98701)		-1.00103 (-0.99903)
C8	0.83613 (0.84673)		0.83857 (0.84739)
O9	-0.61872 (-0.64279)		-0.61300 (-0.64505)
O10	-0.57304 (-0.56975)		-0.57779 (-0.56836)
C11	-0.30975 (-0.31225)		-0.30914 (-0.31228)
C12	-0.46173 (-0.46109)		-0.46652 (-0.46253)
C13	-0.06233 (-0.06543)		-0.06427 (-0.06556)
C14	-0.24753 (-0.24723)		-0.25175 (-0.25295)
C15	-0.23635 (-0.24034)		-0.23806 (-0.24034)
C16	-0.23126 (-0.23572)		-0.22818 (-0.23517)
C17	-0.23051 (-0.23543)		-0.23089 (-0.23558)
C18	-0.24056 (-0.24607)		-0.24106 (-0.24655)
C19	0.84074 (0.85322)		0.84119 (0.85316)
O20	-0.62008 (-0.64811)		-0.61556 (-0.64976)
O21	-0.55624 (-0.55497)		-0.55774 (-0.55178)
C22	-0.31248 (-0.31375)		-0.31206 (-0.31440)
C23	-0.47330 (-0.47177)		-0.47265 (-0.47184)
C24	-0.05925 (-0.06334)		-0.06134 (-0.06406)
C25	-0.24387 (-0.24629)		-0.24279 (-0.24668)
C26	-0.23805 (-0.24076)		-0.23793 (-0.24084)
C27	-0.23733 (-0.23782)		-0.23622 (-0.23814)
C28	-0.23526 (-0.23784)		-0.23402 (-0.23791)
C29	-0.24582 (-0.24839)		-0.24374 (-0.24829)
H30	0.29931 (0.29686)		0.29383 (0.29863)
H31	0.45320 (0.46108)		0.45936 (0.46317)
H32	0.45527 (0.46475)		0.45940 (0.46556)

H33	0.30450 (0.30537)	0.30271 (0.30464)
H34	0.22662 (0.22864)	0.22593 (0.23463)
H35	0.22365 (0.22935)	0.22809 (0.22923)
H36	0.22700 (0.23437)	0.22438 (0.22971)
H37	0.27190 (0.27160)	0.27224 (0.27196)
H38	0.25888 (0.26511)	0.27293 (0.26862)
H39	0.24770 (0.25107)	0.25896 (0.25704)
H40	0.25326 (0.25115)	0.25080 (0.25155)
H41	0.24462 (0.25100)	0.24588 (0.25147)
H42	0.24291 (0.25061)	0.24238 (0.25137)
H43	0.24298 (0.25034)	0.24238 (0.25096)
H44	0.22565 (0.22753)	0.22626 (0.22808)
H45	0.22239 (0.22647)	0.22338 (0.22715)
H46	0.22266 (0.23460)	0.22452 (0.23534)
H47	0.26535 (0.26602)	0.26654 (0.26782)
H48	0.26396 (0.26314)	0.26319 (0.26336)
H49	0.26223 (0.25633)	0.26120 (0.25629)
H50	0.24788 (0.24850)	0.24768 (0.24971)
H51	0.24160 (0.24942)	0.24309 (0.25033)
H52	0.24165 (0.24992)	0.24273 (0.25082)
H53	0.24128 (0.24946)	0.24261 (0.25039)
C1	0.52186 (0.54777)	0.54400 (0.55662)
C2	-0.12853 (-0.11292)	-0.11209 (-0.10220)
C3	-0.11315 (-0.09670 )	-0.10395 (-0.08792)
C4	-0.12853 (-0.11292)	-0.12052 (-0.11479)
C5	-0.11315 (-0.09670)	-0.10533 (-0.10247)
C6	0.52186 (0.54777)	0.53075 (0.54964)
O7	-0.45142 (-0.48386)	-0.48766 (-0.49527)
O8	-0.45142 (-0.48386)	-0.45936 (-0.49117)
C9	0.25246 (0.29523)	0.27290 (0.29870)
N10	-0.20334 (-0.26588)	-0.23723 (-0.27174)
C11	0.25246 (0.29523)	0.25880 (0.29806)
N12	-0.20334 (-0.26588)	-0.21495 (-0.27290)
Cl13	0.12213 (0.11636)	0.11018 (0.11372)
Cl14	0.12212 (0.11636)	0.11260 (0.10983)

Les valeurs entre parenthèses correspondent aux charges obtenues après optimisation dans le solvant.

### II-1-2-2-3-Spectres d'absorption électronique

La théorie apparaît comme un bon moyen de prédiction de l'allure des spectres UV-visible de ces systèmes et pourra indiquer les tendances générales de modification de la position et de l'intensité des bandes d'absorption entraînée par la formation des complexes.

L'étude des transitions électroniques dans le domaine UV-visible permet la description des états Excités [129-130].

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'étude théorique des spectres électroniques, où les principales transitions électroniques, les longueurs d'ondes, la force de l'oscillateur et les énergies d'excitations associées du donneur **15(a)**, accepteurs (TCNE, CHL et DDQ) et leurs complexes ont été déterminées avec la méthode TD-DFT, en utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP et la base 6-31G++ (d, p). L'effet de solvant (CH<sub>3</sub>CN) a été pris en compte en utilisant le modèle PCM (Polarisable Continuum Model).

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 16 et les spectres électroniques théoriques correspondants sont montrés sur la figure 36.

Seules les transitions ayant des valeurs de force de l'oscillateur plus grandes que 0.001 sont données dans le tableau 16.

En outre, nous concentrons notre discussion sur les transitions prédominantes en pourcentage qui seront détaillées par la suite.

Les longueurs d'onde des maxima d'absorption des spectres expérimentaux simulés du donneur **15(a)** et ceux des accepteurs, ainsi que la comparaison des différentes bandes en terme de force d'oscillateur sont reportées dans le tableau 15.

**Tableau 15:** Valeurs de  $\lambda_{\max}$  théoriques et expérimentales du donneur **15(a)** et des accepteurs.

$\lambda_{\max}(\text{nm})$ Théorique				$\lambda_{\max}(\text{nm})$ Expérimentale			
D15(a)	TCNE	CHL	DDQ	D15(a)	TCNE	CHL	DDQ
210.90	272.19	287.03	396.90	208	270	290	348
			276.90				280
205.20	240.46	246.08	271.19		262	204	272
			224.61				226
204.79	207.20		204.83	196	212	192	208
			190.19				

On retrouve globalement des allures de bandes similaires, l'analyse précise (voir tableau 15) montre en effet que la plupart des maxima d'absorption observés expérimentalement peuvent être retrouvés sur le spectre théorique, donc on peut dire que les résultats des calculs théoriques sont en accord avec les résultats expérimentaux.

### II-1-2-2-3-1-Pour le complexe D15(a)-TCNE

Le spectre UV-Vis du complexe **D15(a)-TCNE** (Figure 36) obtenu par des calculs théoriques au moyen de la méthode TD-DFT, est caractérisé par trois bandes d'absorption ; une bande intense et deux autres de plus faibles intensités.

La bande 272,31 nm est la plus intense, avec une force d'oscillateur plus significative de 0,3599, cette bande correspond aux transitions: HOMO-6 → LUMO (65,82%) et HOMO-5 → LUMO (27,17%). La forte intensité des bandes suggère que celles-ci sont dues à des transitions de transfert de charge (CT).

La bande à plus basse énergie absorbant à 302,36 nm (4,1006 eV) correspond à des transitions HOMO-4 → LUMO (43,61%), HOMO-1 → LUMO (25,25%) et HOMO → LUMO (25,63%) et la bande 291,22 nm (4,2574 eV) à une transition principale HOMO-3 → LUMO (94,42%).

### II-1-2-2-3-2-Pour le complexe D15(a)-CHL

Le spectre UV-Vis théorique du complexe **D15(a)-CHL** est caractérisé par trois transitions électroniques à 307,49 nm, 288,03 nm et 286,98 nm.

La bande la plus intense 288,03 nm avec une force d'oscillateur 0,2795, elle correspond à une transition HOMO-7 → LUMO (72,90%) (Prédominante).

Les transitions de faible intensité observées à 307,49 nm et 286,98 nm sont caractérisées respectivement par les contributions suivantes : HOMO → LUMO (80%) et HOMO-1 → LUMO (84,77%).

### II-1-2-2-3-3-Pour le complexe D15(a)-DDQ

Le spectre simulé du complexe **D15(a)-DDQ** comporte deux bandes plus intenses enregistrés à 224,36 nm et 278,65 nm et les autres bandes sont de faibles intensités.

La première est caractérisée par les transitions : HOMO-36 → LUMO (5,3007%), HOMO-6 → LUMO + 1 (59,1589%), HOMO -5 → LUMO + 1 (26,5093%) et HOMO-4 → LUMO + 1 (2,1911%) avec une force d'oscillateur  $f = 0,3518$ .

La deuxième est caractérisée par les transitions : HOMO -9 → LUMO (4,6128%), HOMO -8 → LUMO (78,1850%), HOMO -7 → LUMO (2,3875%) et HOMO -5 → LUMO (8,6552%) avec une force d'oscillateur de 0,3436.

L'absorption à 292,24 nm résulte de cinq transitions et les transitions prédominantes sont : HOMO -6 → LUMO (29,9089%), HOMO -5 → LUMO (51,8569%).

Nous remarquons aussi (tableau 14) que la bande 251,79 ( $f = 0,0082$ ) comporte beaucoup de transitions (11). En outre, les absorptions maximales à 393,43 nm ( $f = 0,0171$ ), 362,32 nm ( $f = 0,0027$ ), 342,59 nm ( $f = 0,0022$ ), 237,38 ( $f = 0,0191$ ) et 220,08 nm ( $f = 0,0099$ ), dont chacune correspond aux diverses contributions de transition, comme indiqué dans le tableau 16.

A partir de cette analyse, nous constatons que les spectres expérimentaux mesurés pour les complexes **D15(a)-DDQ**, **D15(a)-TCNE** et **D15(a)-CHL** sont en bon accord avec les résultats théoriques obtenus (voir le tableau 17).

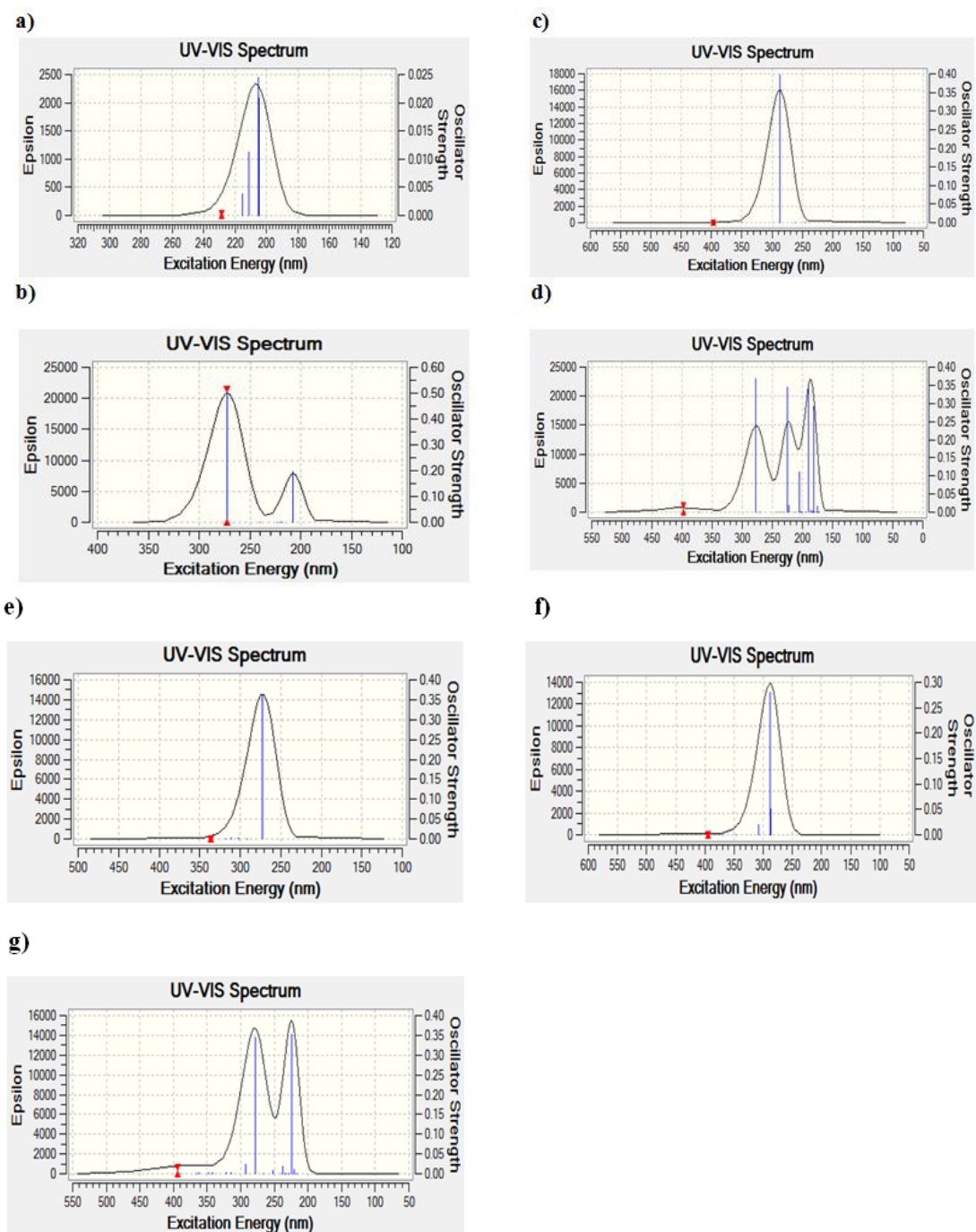
**Tableau 16:** Maxima d'absorption des spectres (nm), énergies d'excitation, contributions orbitales et leurs forces d'oscillateur correspondantes des trois complexes de TC, calculées par la méthode TD-DFT/CAM-B3LYP.

<b>D15(a)-TCNE</b>			
$\lambda_{\max}$ (nm)	Excitation d'énergie (eV)	force d'oscillateur (f)	Transitions
302.36	4.1006	0.0014	HOMO-4 →LUMO (43,61%), HOMO-3 →LUMO (3,58%), HOMO-1→LUMO (25,25%), HOMO →LUMO (25,63%)
291.22	4.2574	0.0012	HOMO-4→LUMO (3,33%), HOMO-3 →LUMO (94,42%)
272.31	4.5531	0.3599	HOMO-7 →LUMO (3,99%), HOMO-6→LUMO (65,82%), HOMO-5→LUMO (27,17%)
<b>D15(a)-CHL</b>			
307.49	4.0321	0.0207	HOMO-5→LUMO (14,06%), HOMO →LUMO (80%)
288.03	4.3045	0.2795	HOMO-7 →LUMO (72,90%), HOMO-5 →LUMO (4,75%), HOMO-2→LUMO (2,33%), HOMO-1→LUMO (11,32%), HOMO →LUMO (5,43%)
286.98	4.3203	0.0514	HOMO-7→LUMO (13,66%), HOMO-1→LUMO (84,77%)
<b>D15(a)-DDQ</b>			
393.43	3.1514	0.0171	HOMO-8 →LUMO (3,2650%), HOMO-6 →LUMO (63,6440%) HOMO-5 →LUMO (29,5942%)
362.32	3.4219	0.0027	HOMO-12 →LUMO (4,2148%), HOMO-4 →LUMO (5,40810%) HOMO-4 →LUMO (2,6101%), HOMO-1 →LUMO (60,5462%) HOMO →LUMO (25,1085%)
342.59	3.6190	0.0022	HOMO-3 →LUMO (86,4638%), HOMO -1→LUMO (9,5711%) HOMO →LUMO (2,2684%)
292.24	4.2425	0.0232	HOMO -14 →LUMO (3,1220%), HOMO -8 →LUMO (4,7228%) HOMO -7 →LUMO (2,6893%), HOMO -6 →LUMO (29,9089%) HOMO -5 →LUMO (51,8569%)
278.65	4.4494	0.3436	HOMO -9 →LUMO (4,6128%), HOMO -8 →LUMO (78,1850%) HOMO -7 →LUMO (2,3875%), HOMO -5 →LUMO (8,6552%)
251.79	4.9241	0.0082	HOMO-26 →LUMO (2,8766%), HOMO-19 →LUMO (11,8945%) HOMO-17 →LUMO (2,2893%), HOMO-15 →LUMO (7,5349%) HOMO-14 →LUMO (3,2339%), HOMO-13 →LUMO (20,1130%) HOMO-10 →LUMO (3,6315%), HOMO-7 →LUMO (34,6361%) HOMO-6 →LUMO (2,4314%), HOMO-5 →LUMO (2,1978%) HOMO-4 →LUMO (2,9344%)
237.38	5.2231	0.0191	HOMO-21 →LUMO (4,9972%), HOMO-20 →LUMO (33,6347%) HOMO-17 →LUMO (4,3654%), HOMO-15 →LUMO (6,9743%) HOMO-14 →LUMO (22,6572%), HOMO-13 →LUMO (5,8331%)

---

			HOMO-12 -> LUMO (2,4721%), HOMO-11 -> LUMO (4,1656%) HOMO-10 -> LUMO (2,8589%)
224.36	5.5261	0.3518	HOMO-36 ->LUMO (5,3007%), HOMO-6 -> LUMO+1 (59,1589%) HOMO-5 -> LUMO+1 (26,5093%), HOMO-4 -> LUMO+1 (2,1911%)
220.08	5.6337	0.0099	HOMO-24 ->LUMO (7,6495%), HOMO-23 ->LUMO (63,5335%) HOMO-23 ->LUMO+1 (2,5420%), HOMO-1 -> LUMO+1 (13,4120%) HOMO -> LUMO+1 (6,99%)

---



**Figure 36:** Spectres d'absorption électronique obtenus au niveau TD-DFT / CAM-B3LYP / 6-31G++(d, p) dans l'acétonitrile pour a) **15(a)**, b) TCNE, c) CHL, d) DDQ, e) D15(a)-TCNE, f) D15(a)-CHL et g) D15(a)-DDQ.

**Tableau 17:** Les valeurs des bandes d'absorption ( $\lambda_{\max}$ ) théoriques et expérimentales des trois complexes.

$\lambda_{\max}$ (nm) Théorique			$\lambda_{\max}$ (nm) Expérimentale		
D15(a)-DDQ	D15(a)-TCNE	D15(a)-CHL	D15(a)-DDQ	D15(a)-TCNE	D15(a)-CHL
224,36	272,31	288,03	208	262	288
278,65			270	270	
			280		

#### II-1-2-2-4-Analyse orbitalaire

Les diagrammes orbitaux moléculaires obtenus par la méthode DFT/ CAM-B3LYP avec la base 631G++(d, p) pour les différents composés sont comparés sur les trois figures : Figure 37 pour le complexe **D15(a)-TCNE**, figure 38 pour le complexe **D15(a)-CHL** et la figure 39 pour le complexe **D15(a)-DDQ**. L'écart d'énergie (HOMO-LUMO) est un indice de stabilité importante pouvant caractériser la réactivité chimique et la stabilité cinétique de la molécule [131].

Quand l'écart énergétique HOMO-LUMO est élevé, l'écoulement des électrons à l'état d'énergie plus élevée est difficile (stable), ce qui rend la molécule dure et moins réactif. D'autre part, un gap énergétique HOMO-LUMO plus faible, a pour conséquence un écoulement facile des électrons, ce qui rend la molécule molle, ceci est gouverné par le principe de HSAB (Hard Soft Acide and Bas) [132].

Comme le montre les figures 37 et 38, le transfert de charge se fait principalement dans les complexes **D15(a)-TCNE** et **D15(a)-CHL** de HOMO-6 à LUMO (environ 65,82% à 272.31 nm) et de HOMO-7 à LUMO (environ 72,90% à 288.03 nm) par les valeurs -6,98 ev et -6,68 ev respectivement.

On remarque que l'écart énergétique séparant les orbitales occupées des orbitales vacantes varie selon le type de remplissage des niveaux énergétiques (figure 39).

La figure 39 récapitule l'écart entre l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO-A) et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO+A).

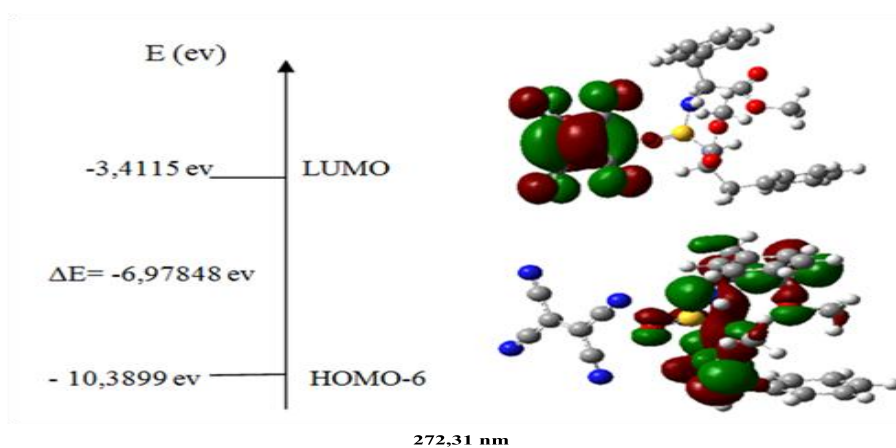


On remarque que les écarts HOMO-6- LUMO+1(-8,05ev à 224,36 nm) et HOMO-20- LUMO (-7,81ev à 237,38 nm) sont plus élevés dans le complexe **D15(a)**-DDQ.

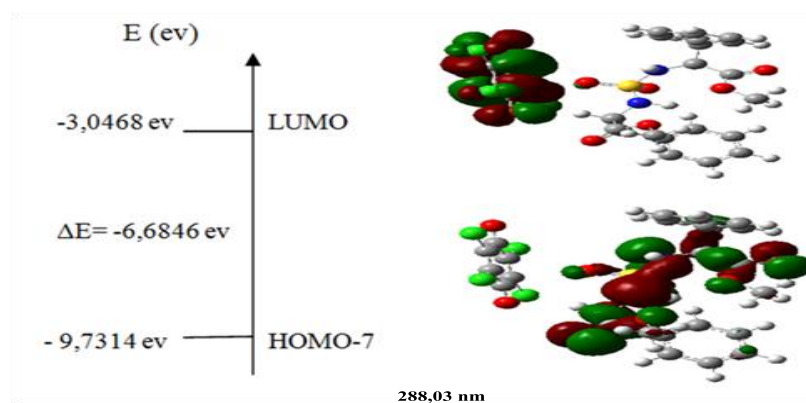
D'après les valeurs énergétiques des orbitales HOMO-A et LUMO+A ( $A \geq 0$ ), On remarque que le complexe **D15(a)**-DDQ donne la plus grande valeur d'énergie qui est égale à: -8,05 ev.

En revanche le complexe **D15(a)**-CHL donne la plus petite valeur de E qui est égale à: -6,68 ev.

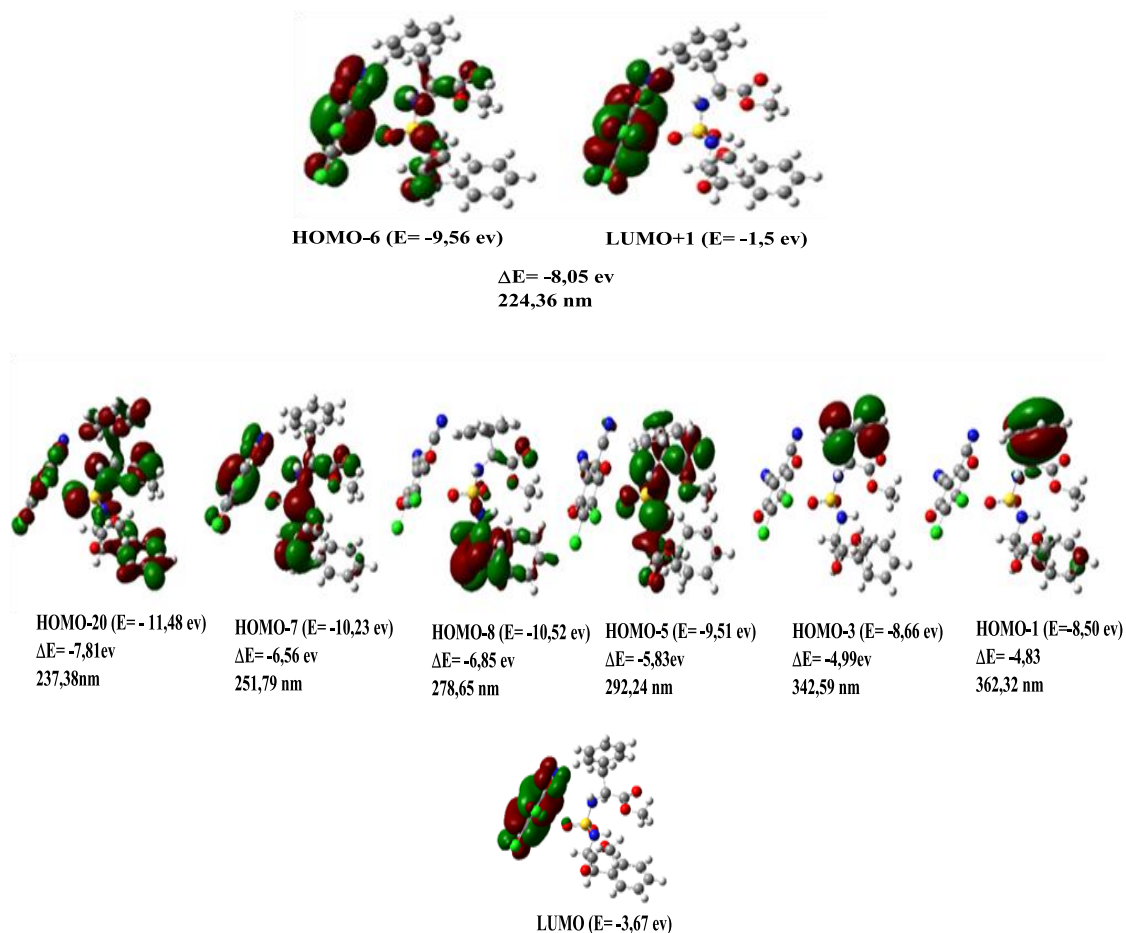
D'une façon générale, il faut rappeler que les transitions caractérisées par une grande valeur de  $f$  (force d'oscillateur) traduisent une donation majoritaire d'électron du donneur **15(a)** vers l'accepteur.



**Figure 37:** Représentation des Orbitales Moléculaires (Oms) du complexe **D15(a)**-TCNE des principales excitations avec leurs énergies.



**Figure 38:** Représentation des Orbitales Moléculaires (Oms) du complexe **D15(a)**-CHL des Principales excitations avec leurs énergies.



**Figure 39:** Représentation des Orbitales Moléculaires (Oms) du complexe **D15(a)**-DDQ des Principales excitations avec leurs énergies.

#### II-1-2-2-5-Effet de solvant sur le spectre théorique UV-Vis

Nous avons dressé dans le tableau 18, pour illustration, La longueur d'onde calculée d'absorption ( $\lambda$ ), les énergies d'excitation (E), la force d'oscillateur ( $f$ ), des contributions importantes et énergies d'excitation dans divers solvants organiques (ACN: acétonitrile,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : dichlorométhane,  $\text{CH}_3\text{OH}$ : méthanol) des deux complexes (nous avons choisi les complexes : **D15(a)**-TCNE et **D15(a)**-CHL).

Nous avons calculé les effets de solvant à partir des structures optimisées des deux complexes prenant en compte les effets de solvant avec le modèle PCM par la méthode TD-CAM / B3LYP 6-31G++ (d, p).

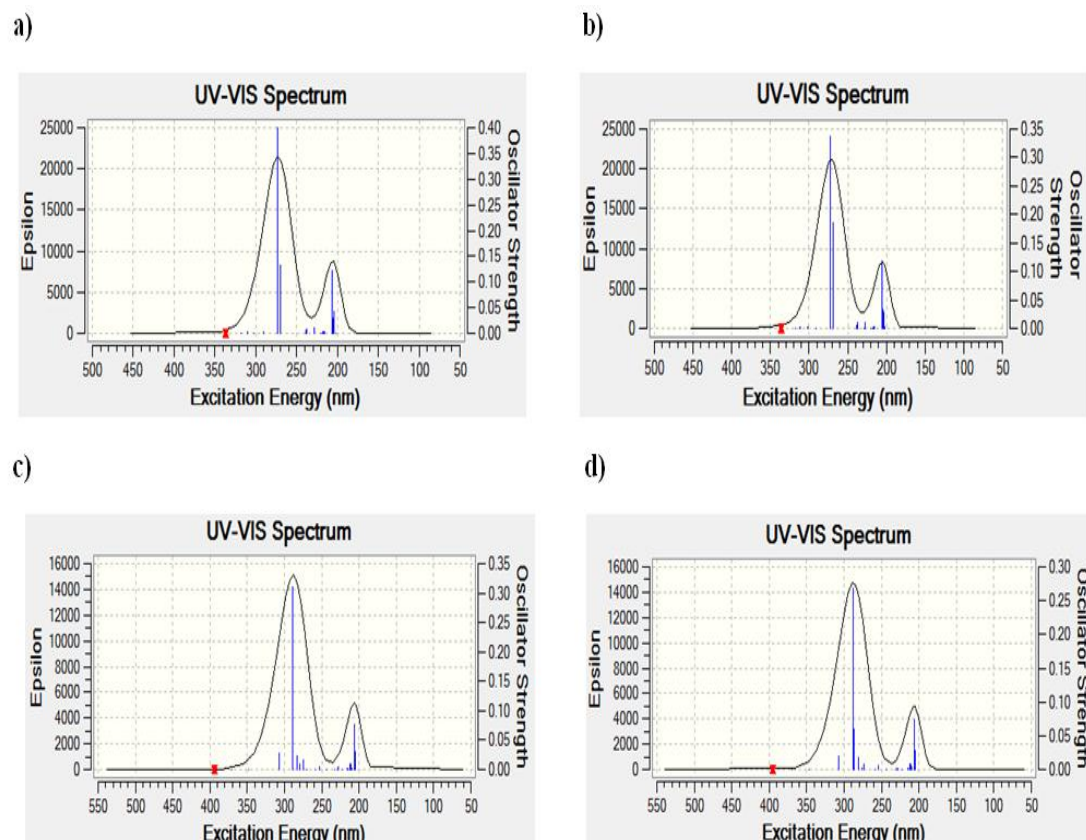
D'après les résultats obtenus, on peut constater que l'écart d'énergie du complexe **D15(a)**-TCNE est légèrement plus élevé que celui du complexe **D15(a)**-CHL.

De plus, Selon les valeurs des forces d'oscillateur des deux complexes montrés dans le tableau 18, nous avons trouvé que cette valeur est plus grande dans le dichlorométhane que dans l'acétonitrile et le méthanol. On peut établir le classement suivant:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{ACN} > \text{CH}_3\text{OH}$ .

Un déplacement bathochrome est observé pour le dichlorométhane et dans le méthanol un déplacement hypsochrome. Ceci est visible dans le spectre de la figure 40 qui représente celui des deux complexes : **D15(a)**-TCNE et **D15(a)**-CHL prédit par la méthode DFT.

**Tableau 18:** Propriétés électroniques des complexes **D15(a)**-TCNE et **D15(a)**-CHL dans les trois solvants obtenus par la méthode TD-CAM-B3LYP / 6-31 G ++ (d, p).

Solvant	Energie d'excitation(eV)	<b>D15(a)TCNE</b>			Le gap énergétique
		force d'oscillateur ( <i>f</i> )	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	Contributions principales	
acétonitrile	4.5531	0.3599	272.31	HOMO6→LUMO (65,82%)	-6,988
dichlorométhane	4.5323	0.3993	273.55	HOMO6→LUMO (70,46%)	-6,971
méthanol	4.5550	0.3384	272.19	HOMO6→LUMO (62,16%)	-6,971
<b>D15(a)-CHL</b>					
acétonitrile	4.3045	0.2795	288.03	HOMO7→LUMO (72,90%)	-6,684
dichlorométhane	4.2927	0.3114	288.83	HOMO7→LUMO (79,17%)	-6,687
méthanol	4.3067	0.2682	287.89	HOMO7→LUMO (70,51%)	-6,684



**Figure 40:** Spectres d'absorption électronique obtenus par la méthode TD-DFT / CAM-B3LYP / 6-31G++(d, p) dans le dichlorométhane pour a) **D15(a)**-TCNE, c) **D15(a)**-CHL et dans le méthanol pour b) **D15(a)**-TCNE, d) **D15(a)**-CHL.

#### II-1-2-2-6-Calcul de fréquence IR

Pour l'obtention de nos spectres IR théoriques, les fréquences d'absorption ont été calculées par la méthode CAM-B3LYP/6-31G++ (d, p). Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 19.

La figure 41 nous montre le spectre calculé pour le donneur **15(a)** isolé, les accepteurs (TCNE, CHL et DDQ) isolés ainsi que les spectres de leurs complexes de TC. Le but de cette approche est de chercher les changements particuliers subis au complexe moléculaire (déplacements spectraux ou variation de l'intensité des pics caractéristiques) et de les comparer à ceux de ses composants séparés.

Pour le spectre du donneur, trois bandes le caractérisent: une bande située à 3620,15  $\text{cm}^{-1}$  et à 3585,6  $\text{cm}^{-1}$  correspondant au mode de vibration du groupement (N-H), une bande située à 1833,17  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond au mode de vibration des groupements (C=O) et une autre bande qui apparait à 1344,04  $\text{cm}^{-1}$ , 1328,66  $\text{cm}^{-1}$  et 1312,07  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de ( $\text{SO}_2$ ).

Le spectre de TCNE présente une bande de fréquence à 2425,74  $\text{cm}^{-1}$  et 2412  $\text{cm}^{-1}$  et correspondant à la vibration ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ).

Le spectre de CHL présente deux bandes : une bande de fréquence à 1822,12  $\text{cm}^{-1}$  et 1666,03  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration de (C=O) ainsi qu'une bande située à 758,07  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration de liaison (C-Cl).

Le spectre théorique de DDQ présente trois bandes de vibration apparaissant à 2418,07  $\text{cm}^{-1}$  et 2409,48  $\text{cm}^{-1}$  pour ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1823,55  $\text{cm}^{-1}$  et 1664,74  $\text{cm}^{-1}$  pour (C=O) et 815,98  $\text{cm}^{-1}$  pour (C-Cl).

En comparant les résultats théoriques avec les spectres expérimentaux, nous notons un décalage important en raison de plusieurs facteurs tels que: milieux, méthode de calcul et bases utilisées....etc.

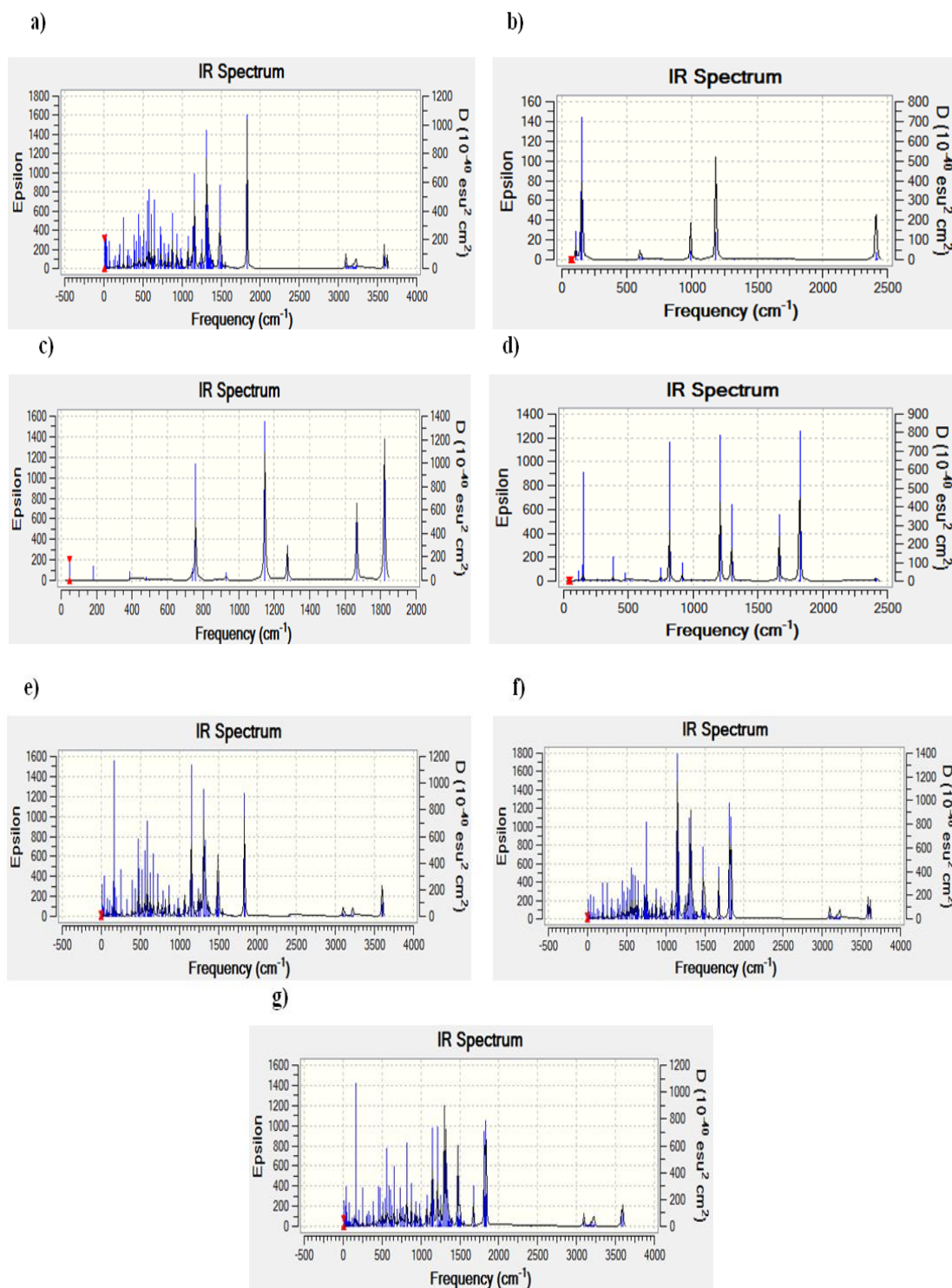
D'après le tableau 19, les fréquences de vibrations théoriques qui sont assignées aux groupements ( $\text{SO}_2$ ) du donneur, (C-Cl) de l'accepteur CHL et DDQ appartenant à la région [750-1350  $\text{cm}^{-1}$ ] sont en bon accord avec les valeurs des fréquences expérimentales.

Avec ces résultats, nous pouvons observer que dans les trois complexes, il est évident que plusieurs bandes existent et mettent ainsi en évidence des changements de l'intensité et de la position de ces bandes, et qu'elles peuvent s'expliquer par la formation des complexes entre le donneur et l'accepteur.

**Tableau 19:** Fréquences vibrationnelles IR du donneur **15(a)**, TCNE, CHL, DDQ et leurs complexes de TC calculées par la méthode DFT/CAM-B3LYP/6-31G++(d, p) en phase gazeuse.

Donneur	CHL	TCNE	DDQ	CT complexes			Assignments
				D15(a)- CHL	D15(a)- TCNE	D15(a)- DDQ	
3620,15w				3612,41w	3602,13 w	3598,25w	v(N-H) donneur
3585,6 w				3583,34w	3593,6w	3580,12w	
		2425,74 m	2418,07w		2406,9vw	2416vw	v(C≡N) TCNE
		2412m	2409,48w				
1833,17vs				1836,16	1834,88m	1839,99s	v(C=O) donneur
						1817,22s	
	1822,12s			1674,97			v(C=O) CHL
	1666,03m		1823,55s	1816,21			
			1664,74s			1673,91w	v(C=O) DDQ
1344,04w				1323,04w	1333,96w	1323,29m	v(SO <sub>2</sub> ) donneur
1328,66m				1305,47m	1313,21m	1300,4 m	
1312,07S							
	758,07m		815,98m	756,84w	815,98w		v(C-Cl) CHL

S: strong; w: weak; m: medium; v: very; vs: very strong; br: broad; vbr: very broad; V: stretching



**Figure 41:** Spectre IR du donneur **15(a)** (a), accepteurs (TCNE (b), CHL (c), DDQ (d)) et leurs complexes (**D15(a)**-TCNE (e), **D15(a)**-CHL (f), **D15(a)**-DDQ (g)) obtenus par la méthode DFT/CAM-B3LYP/6-31G++(d, p) (en phase gazeuse).

**II-1-2-2-7-Analyse NBO (Natural Bond Orbital)**

Nous nous sommes intéressés à l'étude de l'analyse de la population NBO des deux complexes **D15(a)**-DDQ et **D15(a)**-TCNE).

Les tableaux (20 et 21) suivants, montrent les interactions donneur-accepteur et leurs énergies de stabilisation ( $E^2$ ) correspondant aux structures optimisées des complexes, obtenues en utilisant la fonctionnelle CAMB3LYP/ 6-31G++ (d, p) dans le vide et dans le solvant.

Comme montre le tableau 20, pour le complexe **D15(a)**-DDQ, la plus grande interaction est formée entre le LP (1) O7 et BD \* (2) C54 - O60 (0,92 kcal / mol) et le LP (3) O7 et BD \* (2) C54 - O60 (1,47 kcal / mol).

Dans le cas où le DDQ joue le rôle de donneur, et **15(a)** joue le rôle d'accepteur, l'analyse NBO montre clairement l'existence des liaisons hydrogène intermoléculaires O60 --- H39-C14 et N63 --- H 38-C12 dans le complexe.

D'autres liaisons hydrogène sont respectivement formées entre : LP (1) O60, LP (2) O60, LP (1) N63, BD (3) C62 - N63, BD (3) C62 - N63, BD (2) C62 - N63, BD (1) C54 - O60 et les orbitales anti-liantes BD \* (1) C14 - H39, BD \* (1) C14 - H39 BD \* (1) C12 - H38, BD \* (1) C12 - H38, RY \* (1) H38, BD \* (1) C12 - H38, RY \* (1) H39 avec des énergies de stabilisations 0,63 kcal / mol, 0,37 kcal / mol, 0,35 kcal / mol, 0,21 kcal / mol, 0,14 kcal / mol, 0, 15 kcal / mol et 0,13 kcal / mol.

Pour le complexe D15(a)-TCNE, la plus grande interaction produite entre le LP(1)O6 et BD\*(2)C54-C55 est évaluée à 0.91 kcal/mole.

Quand le TCNE joue le rôle du proton donneur, les orbitales BD(3)C59-N62 et LP(1)N63 peuvent établir des liaisons hydrogène de faibles énergies, respectivement avec les orbitales BD\*(1)C5-H33 et BD\*(1)C25-H49.

Comme on peut le voir dans le tableau 21 les valeurs d'énergie de stabilisation ( $E^2$ ) sont diminuées dans CH<sub>3</sub>CN comparées à celles des complexes dans le vide.

Par exemple, les interactions intermoléculaires formé entre le LP (3) O7 ; les deux orbitales: BD \* (2) C54 - O60 et BD \* (2) C56 - C58 ayant les valeurs de 1,32 et 0,20 kcal / mol, respectivement.



Par contre, on voit que l'effet stabilisant du solvant provoque une augmentation de  $E^2$ . C'est le cas Pour la liaison hydrogène qui se fait par le LP (1) O60 et BD \* (1) C14 - H39 et qui a été augmentée à 0,69 kcal / mol par rapport aux résultats du complexe à l'état gazeux.

L'analyse de la population NBO réalisée dans cette étude devrait confirmer la formation des complexes TC et nous permet de déterminer les différentes interactions entre les atomes au sein des complexes.

**Tableau 20:** Les interactions donneur-accepteur et les énergies correspondantes  $E^2$  (kcal / mol) dans le vide.

Donneur	Accepteur	$E^2$ (kcal/mol) CAM-B3LYP 6-31++G (d,p)
<b>D15(a)-DDQ</b>		
<b>15(a) donneur et DDQ accepteur</b>		
BD ( 1) S3 - O7	RY*( 4) C54	0.09
BD ( 1) S3 - O7	RY*( 6) C54	0.08
BD ( 1) S3 - O7	RY*( 3) C 55	0.07
BD ( 1) C12 - H38	BD*( 2) C62 - N63	0.05
BD ( 1) C12 - H38	BD*( 3) C62 - N63	0.08
LP ( 1) N4	RY*( 3) C62	0.07
LP ( 1) O 7	RY*( 4) C54	0.07
LP ( 1) O 7	RY*( 9) C54	0.07
LP ( 1) O 7	BD*( 1) C54 - O60	0.06
LP ( 1) O7	BD*( 2) C54 - O60	0.92
LP ( 1) O7	BD*( 2) C55 - C57	0.09
LP ( 1) O7	BD*( 2) C56 - C58	0.09
LP ( 2) O7	RY*( 4) C54	0.07
LP ( 2) O7	RY*( 3) C56	0.05
LP ( 2) O 7	RY*( 4) C56	0.06
LP ( 2) O7	RY*( 6) C56	0.05
LP ( 2) O7	BD*( 2) C55 - C57	0.08
LP ( 2) O7	BD*( 2) C56 - C58	0.23
LP ( 3) O 7	RY*( 1) C54	0.05
LP ( 3) O7	RY*( 3) O60	0.06
LP ( 3) O7	BD*( 2) C54 - O60	1.47
LP ( 3) O7	BD*( 2) C55 - C57	0.13
LP ( 3) O7	BD*( 2) C56 - C58	0.22
<b>DDQ donneur 15(a) accepteur</b>		
BD ( 1) C54 - C56	RY*( 1) O7	0.07
BD ( 1) C54 - C56	RY*( 2) O7	0.10
BD ( 1) C54 - O60	RY*( 1) H39	0.13
BD ( 2) C54 - O60	RY*( 1) H39	0.06
BD ( 2) C54 - O60	BD*( 1) C14 - H39	0.07
BD ( 2) C55 - C57	BD*( 1) S3 - O7	0.05
BD ( 1) C56 - C58	RY*( 1) O7	0.27
BD ( 1) C56 - C58	RY*( 2) O7	0.06

BD ( 2) C56 - C58	RY*( 1) O7	0.21
BD ( 2) C56 - C58	RY*( 2) O7	0.08
BD (2) C62 - N63	RY*( 1) H38	0.09
BD (2) C62 - N63	BD*( 1) C12 - H38	0.15
BD (3) C62 - N63	RY*( 1) H38	0.14
BD (3) C62 - N63	BD*( 1) C12 - H38	0.21
LP (1) O60	BD*( 1) C14 - H39	0.63
LP (2) O60	BD*( 1) C14 - H39	0.37
LP ( 1) N63	BD*( 1) C12 - H38	0.35
BD*( 2) C54 - O60	BD*( 1) S3 - O7	0.06
<b>D15(a)-TCNE</b>		
<b>15(a) donneur and TCNE accepteur</b>		
BD(1)S3-O6	RY*(1)C54	0.09
BD(1)S3-O 6	RY*(2)C54	0.76
BD(1)S3-O6	RY*(3)C54	0.13
BD(1)S3-O6	RY*(8)C54	0.06
BD(1)S3-O6	RY*(3)C59	0.08
BD(1)C25-H49	RY*(2)N63	0.08
BD(1)C25-H49	BD*(3)C58-N63	0.12
LP(1)O6	RY*(4)C54	0.08
LP(1)O6	RY*(3)C58	0.06
LP(1)O6	RY*(4)C58	0.06
LP(1)O6	BD*(2)C54-C55	0.91
LP(1)O6	BD*(1)C58-N63	0.12
LP(1)O6	BD*(3)C58-N63	0.10
LP(1)O6	BD*(1)C59-N62	0.10
LP(1)O6	BD*(3)C59-N62	0.42
LP(2)O6	BD*(2)C54 -C55	0.12
LP(2)O6	BD*(3)C58-N63	0.18
LP(2)O6	BD*(3)C59-N62	0.17
LP(3)O6	BD*(2)C54-C55	0.10
LP(3)O6	BD*(3)C58-N63	0.16
LP(3)O6	BD*(3)C59-N62	0.05
BD*(1)S3-O6	RY*( 2) C 54	0.05
<b>TCNE donneur et 15(a) accepteur</b>		
BD( 1)C54-C55	RY*(1)O6	0.59
BD(2)C 54-C55	RY*(1)O6	0.54
BD (2)C54-C55	BD*(1)S3 -O6	0.07
BD(1)C54-C58	RY*(1)O6	0.19
BD(1)C54 -C58	RY*(6)C25	0.09
BD(1)C54-C59	RY*(6)C5	0.07
BD(1)C54-C59	RY*(1)O6	0.17
BD(1)C55-C56	RY*(1)O6	0.06
BD(1)C58-N63	RY*(1)O6	0.08
BD(3)C58-N63	RY*(1)H49	0.11
BD(3)C58-N63	BD*(1)C25-H49	0.12
BD(1)C59-N62	RY*(1)O6	0.05
BD(1)C59-N62	RY*(3)O6	0.06
BD(3)C59-N62	RY*(3)O 6	0.09
BD(3)C59-N62	RY*(1)H33	0.06
BD(3)C59-N62	BD*(1)C5-H33	0.22
LP(1)N63	BD*(1)C25-H49	0.34
BD*(2)C54-C55	BD*(1) S3-O6	0.07

**Tableau 21:** Les interactions donneur-accepteur et les énergies correspondantes E<sup>2</sup> (kcal / mol) dans l'acétonitrile.

Donneur	Accepteur	E <sup>2</sup> (kcal/mol) CAM-B3LYP 6-31++G (d,p)
<b>D15(a)-DDQ</b>		
<b>15(a) et DDQ accepteur</b>		
BD ( 1) S3 - O7	RY*( 3) C55	0.05
BD ( 1) S3 - O7	RY*( 3) C56	0.05
BD ( 1) S3 - O7	RY*( 4) C58	0.09
BD ( 1) C14 - H39	RY*( 2) O60	0.05
BD ( 1) C14 - H39	BD*( 2) C54 - O60	0.05
LP ( 1) N 4	RY*( 3) C62	0.06
LP ( 1) O7	RY*( 8) C54	0.05
LP ( 1) O7	RY*( 3) C56	0.08
LP ( 1) O7	BD*( 1) C54 - O60	0.06
LP ( 1) O7	BD*( 2) C54 - O60	0.79
LP ( 1) O7	BD*( 2) C55 - C57	0.08
LP ( 1) O7	BD*( 2) C56 - C58	0.09
LP ( 2) O7	RY*( 6) C54	0.05
LP ( 2) O 7	RY*( 6) C56	0.08
LP ( 2) O 7	BD*( 2) C55 - C57	0.09
LP ( 2) O7	BD*( 2) C56 - C58	0.20
LP ( 3) O 7	RY*( 7) C56	0.05
LP ( 3) O7	RY*( 3) O60	0.07
LP ( 3) O7	RY*( 4) O60	0.06
LP ( 3) O 7	BD*( 2) C54 - O60	1.32
LP ( 3) O7	BD*( 2) C55 - C57	0.13
LP ( 3) O7	BD*( 2) C56 - C58	0.20
<b>DDQ donneur et 15(a) accepteur</b>		
BD ( 1) C54 - C56	RY*( 2) O7	0.13
BD ( 1) C54 - O60	RY*( 1) H39	0.16
BD ( 2) C54 - O60	RY*( 1) H39	0.07
BD ( 2) C54 - O60	BD*( 1) C14 - H39	0.09
BD ( 1) C56 - C58	RY*( 1) O7	0.13
BD ( 1) C56 - C58	RY*( 2) O7	0.13
BD ( 2) C56 - C58	RY*( 1) O7	0.08
BD ( 2) C56 - C58	RY*( 2) O7	0.11
BD ( 2) C62 - N63	BD*( 1) C12 - H38	0.07
BD ( 3) C62 - N63	BD*( 1) C12 - H38	0.09
LP ( 1) O60	BD*( 1) C14 - H39	0.69
LP ( 2) O60	BD*( 1) C14 - H39	0.30
LP ( 1) N63	BD*( 1) C12 - H38	0.08
BD*( 2) C54 - O60	BD*( 1) S3 - O7	0.05
<b>D15(a)-TCNE</b>		
<b>15(a) donneur et TCNE accepteur</b>		
BD(1)S3-O6	RY*(2)C54	0.53
BD(1)S3-O6	RY*(4)C54	0.06
BD(1)S3-O6	RY*(8)C54	0.12
BD(1)S3O6	RY*(4)C59	0.10
BD(1)C25-H49	BD*(3)C58-N63	0.08
LP(1)O6	RY*(4)C58	0.07
LP(1)O6	BD*(2)C54-C55	0.69
LP(1)O6	BD*(1)C58-N63	0.11
LP(1)O6	BD*(3)C58-N63	0.12
LP(1)O6	BD*(1)C59N62	0.09
LP(1)O6	BD*(3)C59-N62	0.39
LP(2)O6	BD*(2)C54-C55	0.08

LP(2)O6	BD*(3)C58-N63	0.13
LP(2)O6	BD*(3)C59-N62	0.15
LP(3)O6	BD*(2)C54-C55	0.07
LP(3)O6	BD*(3)C58-N63	0.17
<b>TCNE donneur et 15(a) accepteur</b>		
BD(1)C54-C55	RY*(2)O6	0.44
BD(2)C54-C55	RY*(2)O6	0.28
BD(1)C54-C58	RY*(2)O6	0.13
BD(1)C54-C59	RY*(2)O6	0.11
BD(1)C58-N63	RY*(1)O6	0.08
BD(3)C58-N63	BD*(1)C25-H49	0.06
BD(1)C59-N62	RY*(3)O6	0.07
BD(3)C59-N62	RY*(3)O6	0.07
BD(3)C59-N62	RY*(1)H33	0.09
BD(3)C59-N62	BD*(1)C5-H33	0.24
LP(1)N63	BD*(1)C25-H49	0.19
BD*(2)C54-C55	BD*(1)S3-O6	0.06

## II-2-Etude théorique du complexe d'inclusion (**15(b)** / $\beta$ -CD)

De nombreuses études utilisant des calculs quato-chimiques ainsi que de la synthèse organique, ont montré l'existence de phénomènes d'inclusion entre la  $\beta$ -CD et les dérivées sulfamides.

Dans notre étude, la  $\beta$ -CD est la molécule dite hôte (host) et la N, N'-bis -L-glycinate de méthyle sulfone (**15(b)**): est dite la molécule invitée (guest).

Pour le système lié, la méthodologie d'approche entre les deux molécules (la  $\beta$ -CD et l'invitée (**15(b)**) sera décrite en détail. Toutes les possibilités d'insertion de l'invité à l'intérieure de cavité de la  $\beta$ -CD ont été envisagées, de telle façon que l'obtention des profils énergétiques se fera par un balayage de la surface d'énergie potentiel.

Pour les chemins d'insertion la méthode de calcul sera la PM3. Le fait de tester toutes les possibilités d'inclusion, nous permettra de voir la régiosélectivité de la molécule invitée vis-à-vis de son insertion dans la  $\beta$ -CD. Après l'obtention de tous les minimums, on étudiera en profondeur le processus d'inclusion en faisant l'analyse NBO, l'étude des orbitales frontières et aussi les calculs des spectres UV-Vis. Tous ces calculs, ont été effectués avec le Gaussian 09.

### II-2-1-Mode et profils d'insertion

En premier lieu, on s'intéressera à l'étude des molécules libres puis au système lié pour le complexe du type 1:1.

### II-2-2-Etude conformationnelle de la molécule libre **15(b)**

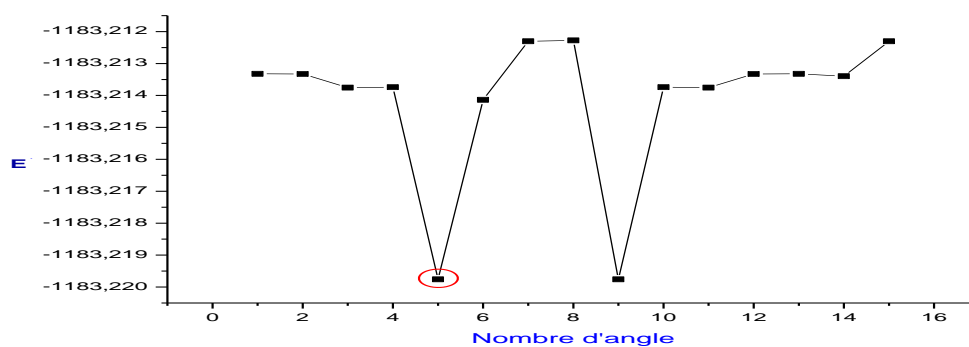
La méthodologie de cette étude est la même décrite précédemment (voir Chapitre II: Résultats théorique (page 96).

La N,N'- bis -L-glycinate de méthyle sulfone **15(b)** est caractérisée par quinze angles de torsion. La figure 42 représente la courbe d'énergies conformationnelle correspondant à quinze angles.

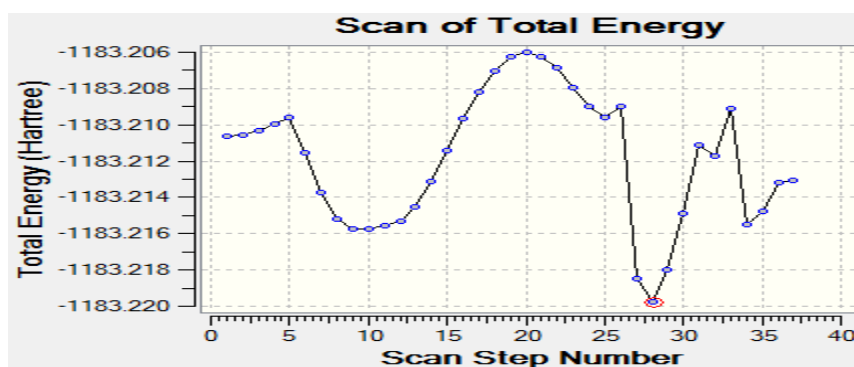
Nous distinguons successivement les angles suivants:

C8-O7-C5-O6, C8-O7-C5-C4, O7-C5-C4-N3, O-6-C5-C4-N3, C5-C4-N3-S2, C4-N3-S2-O15, C4-N3-S2-O14, N3-S2-N1-C9, S2-N1-C9-C10, N1-C9-C10-O11, N1-C9-C10-O12, C9-C10-O12-C13, O11-C10-O12-C13, O14-S2-N1-C9 et O15-S2-N1-C9.

Le minimum global d'énergie (energy scan) a été localisé à l'angle de torsion C5-C4-N3-S2 (point 5, voir figure 43).



**Figure 42:** Variation de l'énergie E en fonction des angles (20 angles de torsion) de 15(b).



**Figure 43 :** Variation d'énergie de l'angle dièdre C1-N2-S3-O7 (HF/3-21G) dans le composé 15(b).

### II-2-3- Etude du processus d'inclusion de la molécule **15(b)** dans la $\beta$ -CD

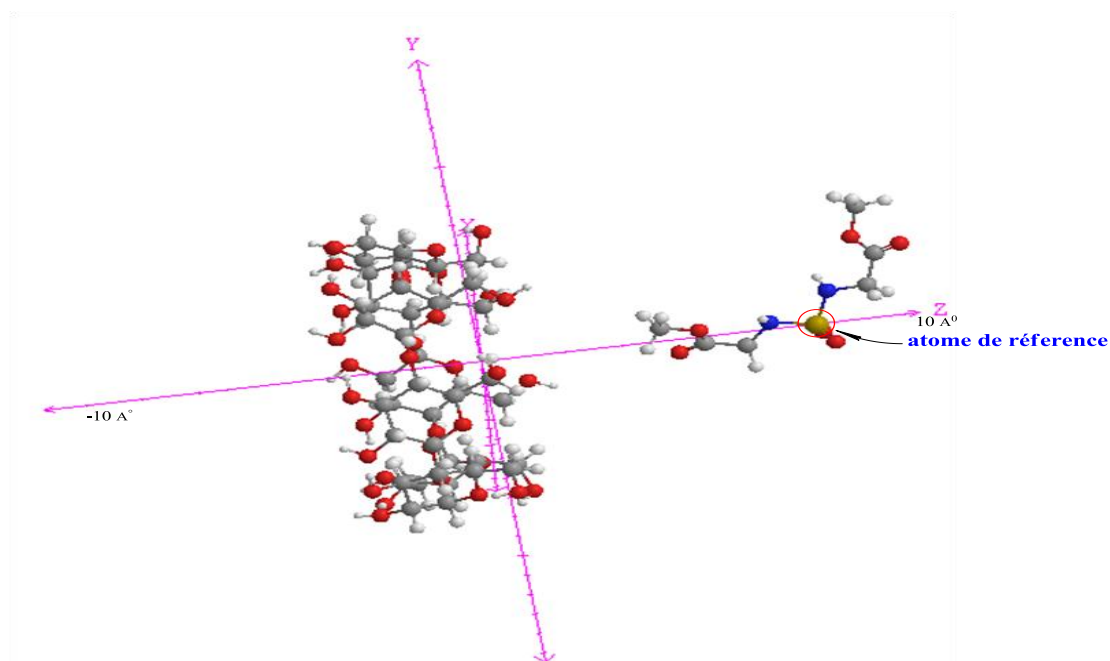
Pour la formation du complexe d'inclusion entre la molécule hôte et la molécule invitée, une méthodologie d'approche a été suivie. Le procédé d'inclusion est appliqué en maintenant fixe les coordonnées du  $\beta$ -CD et en déplaçant la molécule invitée, placée sur l'axe OZ, par translation.

Les différentes positions relatives entre **15(b)** et la  $\beta$ -CD (voir figure 44) sont mesurées par rapport à la distance entre l'atome de référence (S149) dans la molécule invitée et l'origine des coordonnées (du plan équatorial du  $\beta$ -CD).

Il existe une seule orientation pour s'introduire dans la cavité de la  $\beta$ -CD (la molécule invitée est symétrique), nous envisageons le mode d'inclusion suivant: **15(b)** située à une distance de +10 Å de l'origine des coordonnées cartésiennes, est rapprochée « manuellement » de la cavité de la  $\beta$ -CD tout au long de l'axe (à travers) OZ, avec un pas de 1 Å jusqu' au point -10 Å de l'autre côté de la  $\beta$ -CD.

Chaque structure générée subit une optimisation géométrique (PM3) en maintenant fixe les coordonnées spatiales de la  $\beta$ -CD et celles de l'atome de référence.

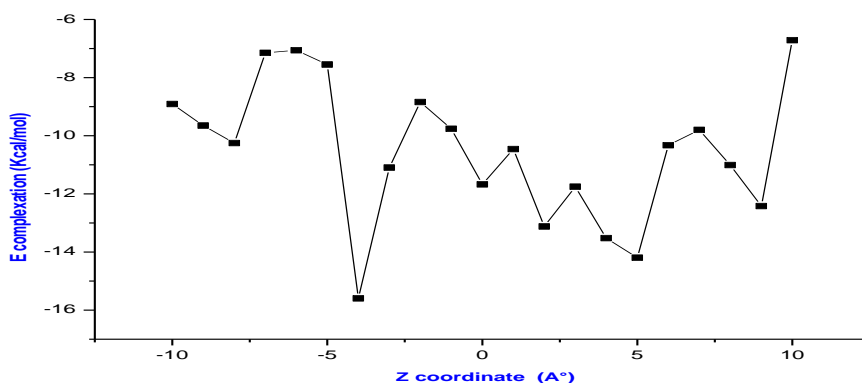
Le minimum énergétique issu pour chaque point du segment [-10 Å, +10 Å] est ré-optimisé une deuxième fois par une méthode à niveau supérieur.



**Figure 44:** Processus d'inclusion manuelle du **15(b)** dans la  $\beta$ -CD.

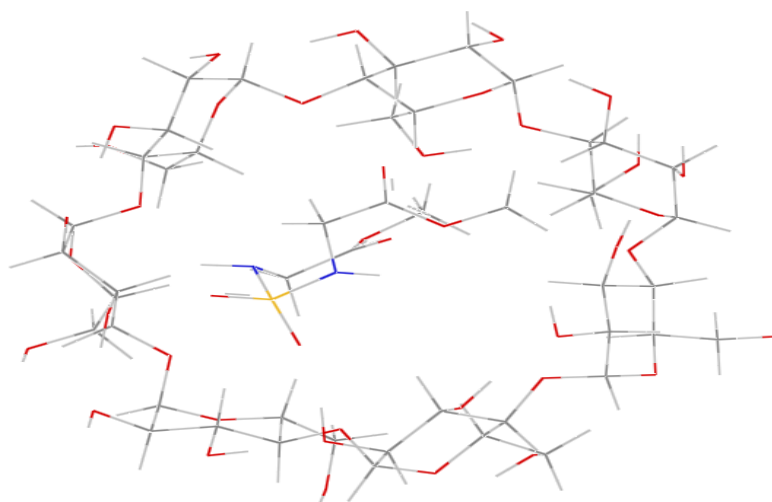
### II-2-3-1-Résultats du traitement semi-empirique PM3

Le suivi de l'évolution de l'énergie potentielle du complexe, en fonction de la distance d'inclusion  $Z$ , donne le profil énergétique suivant (figure 45). La figure 45 présente un seul minimum énergétique localisé à  $-4\text{\AA}$ .



**Figure 45:** Energies de complexation du complexe d'inclusion **15(b)**/β-CD à différentes positions ( $Z$ ).

La structure optimisée **15(b)**/BCD obtenue au moyen de la méthode PM3 est représentée dans la figure 46. On voit bien que l'invité est inclus au fond de la β-CD et du côté le plus large.



**Figure 46:** Structure optimale du complexe d'inclusion **15(b)**/β-CD obtenue par la méthode semi-empirique PM3.



### II-2-3-2-Analyse des résultats par la méthode ONIOM

La structure optimisée du complexe obtenue au moyen de la méthode ONIOM est représentée dans la figure 47.

Dans cette approche notre complexe d'inclusion est divisé en deux régions distinctes.

Comparée à la molécule invitée, la  $\beta$ -Cyclodextrine comprend un nombre important d'atomes, elle joue le rôle d'environnement dans le complexe d'inclusion, elle peut donc être traitée avec un calcul quantique QM de bas niveau telle que la méthode semi empirique PM3.

En revanche la partie de taille moins importante en l'occurrence la molécule (**15(b)**) sera l'objet d'un calcul de haut niveau de type DFT/B3LYP, en utilisant des bases différentes auxquelles des orbitales de polarisation leurs en été associées (B3LYP/6311G++ (d, p) et B3LYP/631G++(d, p)) dans de différents solvants (eau et éthanol) et dans le vide.

### II-2-3-3-Calcul des propriétés énergétiques du complexe **15(b)**/ $\beta$ -CD

Afin d'évaluer la stabilité du complexe obtenu, nous avons procéder à un calcul de l'énergie de stabilisation à chaque niveau d'insertion. En effet, ce calcul va nous permettre de comparer la stabilité du complexe formé par rapport aux molécules de départ. L'énergie de stabilité est donnée par la formule suivante:

$$E_{\text{complexation}} = E_{\text{invité}\beta\text{CD}} - (E_{\text{Opt } \beta\text{-CD}} + E_{\text{Opt invité}})$$

Où,  $E_{\text{invité}\beta\text{CD}}$  désigne l'énergie (électronique ou stérique) du complexe après optimisation géométrique et les termes ( $E_{\text{invité libre}}$  et  $E_{\beta\text{-CD libre}}$ ) correspondent respectivement aux énergies électronique des composés **15(b)** et  $\beta$ -CD dans le système.

Le calcul de l'énergie de déformation de l'invité dans un complexe est donné par l'expression suivante :

$$\text{DEF} = E_{(\text{Invité})\text{SPOPT}} - E_{(\text{Invité})\text{OPT}}$$

Avec  $E_{(\text{Invité})\text{SPOPT}}$  est donnée par le single point de l'invité de l'optimisation de la géométrie de complexe et  $E_{(\text{Invité})\text{OPT}}$  est donnée par l'optimisation de la géométrie de l'invité libre.

Le calcul de cette énergie nous permet de savoir si la molécule invitée garde sa structure initiale ou non. Les énergies sont calculées par les deux méthodes : PM3, B3LYP/631G++ (d, p) dans le solvant (eau et éthanol) et dans le vide.

Le tableau (22) suivant, récapitule les énergies d'insertion calculées par les deux méthodes PM3 et ONIOM.

**Tableau 22:** Valeurs des énergies caractéristiques des structures les plus stables du complexe **15b**/β-CD calculées par la méthode PM3 et ONIOM.

<b>Dans le vide</b>	
PM3	
$\Delta E$	-15,595
6311G++(d, p)/PM3	
$E_{\text{ONIOM}}$	-751409,131288
$\Delta E$	-20,14
631G++(d, p)/PM3	
$E_{\text{ONIOM}}$	-751270,815579
$\Delta E$	-20,22
$E_{\text{déformation 15(b)}}$ (631G++(d, p))	-1,946
<b>Dans l'eau</b>	
PM3	
$\Delta E$	-16,23
6311G++(d, p)/PM3	
$E_{\text{ONIOM}}$	-751446,910041
$\Delta E$	-18,82
631G++(d, p)/PM3	
$E_{\text{ONIOM}}$	-751308,566232
$\Delta E$	-18,80
$E_{\text{déformation 15(b)}}$ (631G++(d, p))	-1,684
<b>Dans l'éthanol</b>	
631G++(d, p)/PM3	
$E_{\text{ONIOM}}$	-751306,425936
$\Delta E$	-9,98
$E_{\text{déformation 15(b)}}$ (631G++(d, p))	-1,77

Les valeurs négatives des énergies obtenues ( $E_{\text{complexe}}$ ) démontrent clairement que la molécule N,N'-bis -L-glycinate de méthyle sulfone (**15(b)**) peut former un complexe stable avec la  $\beta$ -CD.

Pour l'énergie de déformation, nous constatons que les calculs avec la méthode B3LYP dans les deux solvants (eau et éthanol) et dans le vide, donnent des valeurs négatives, ce qui montre la stabilité de l'invité après la complexation.

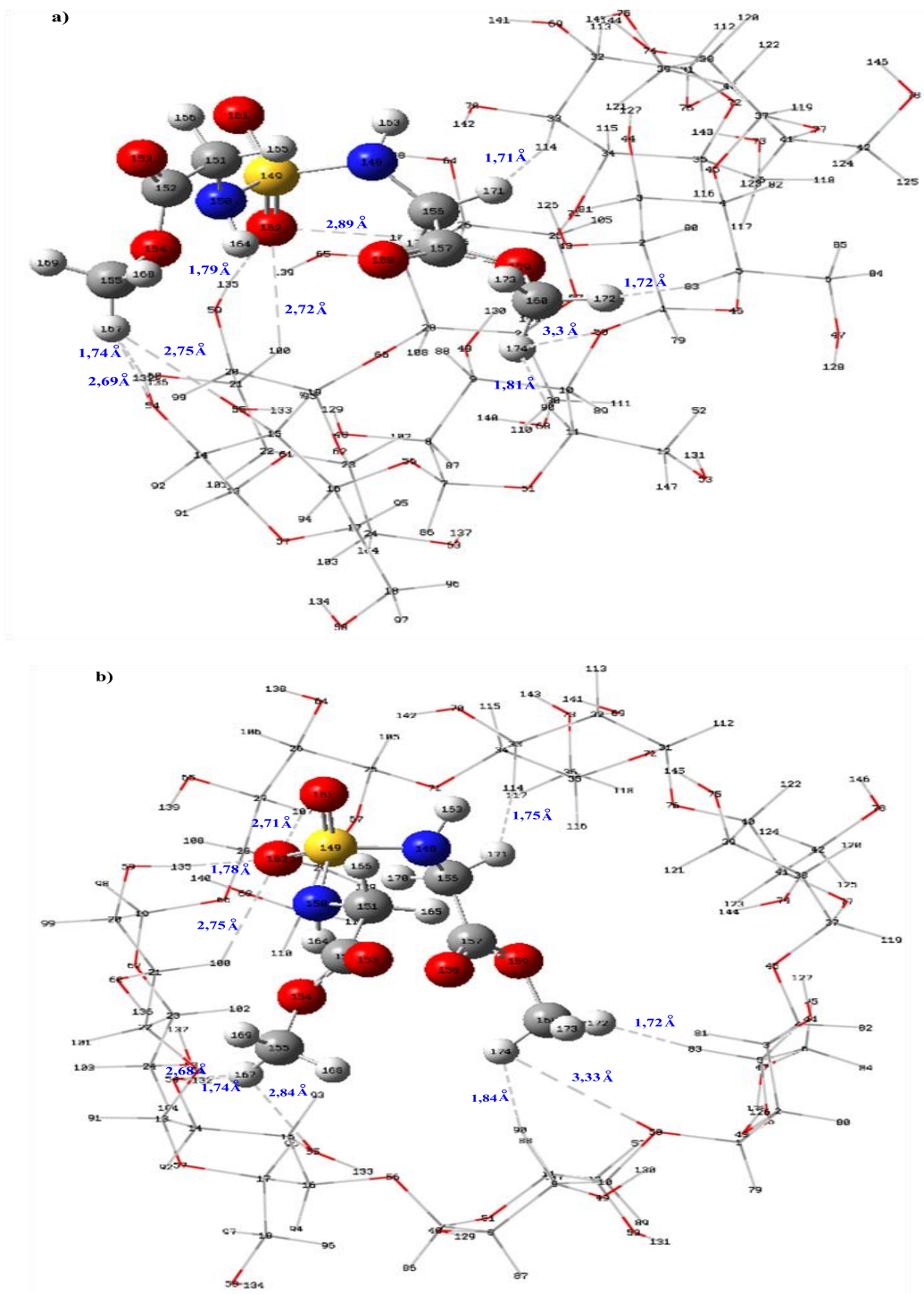
La structure géométrique la plus probable (figure 47), montre bien l'inclusion du groupement ( $\text{H}_3\text{COOC}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{SO}_2$ ) à l'intérieur de la molécule hôte et le

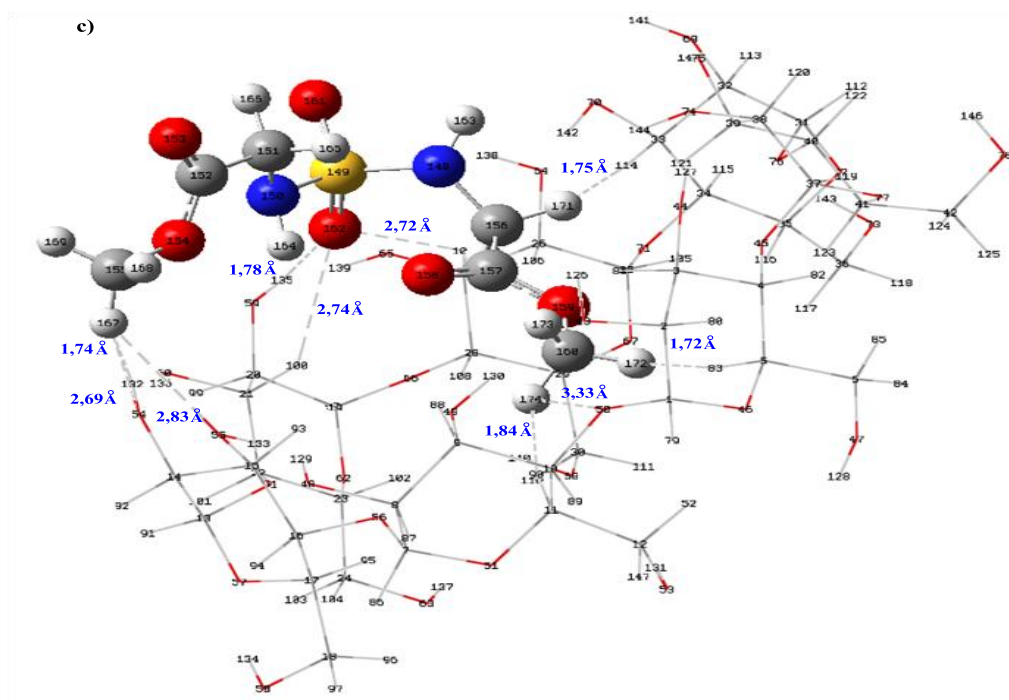
groupement  $\text{H}_3\text{COOC}-\text{CH}_2-\text{NH}-$  (le reste de molécule invitée) reste à l'extérieur de la  $\beta$ -CD. C'est à-dire, ce complexe montre que le groupement ester  $-\text{C}_{157}\text{OOC}_{160}\text{H}_3$  s'insert par la face primaire et que c'est l'autre groupement ester  $-\text{C}_{152}\text{OOC}_{155}\text{H}_3$  qui s'insert par la face secondaire de la  $\beta$ -CD.

La stabilité du complexe est probablement attribuée à la formation d'une forte liaison hydrogène O59-H135...O162 entre l'atome d'oxygène du groupement sulfonyle ( $-\text{SO}_2$ ) et un hydroxyle secondaire de la  $\beta$ -CD. La distance étant 1,79 Å optimisé dans le vide et de distance 1,78 Å quand le complexe est optimisé dans l'eau et dans l'éthanol. Nous constatons en plus, la formation d'autres liaisons hydrogènes comme: C27H107...O162 (2,89, 2,71 et 2,72 Å), C21H100...O162 (2,72, 2,75 et 2,74 Å). Sur la figure 47, on remarque aussi les interactions intermoléculaires suivantes : C160H174...O55 (3,3, 3,33 et 3,33 Å) et C155H167...O54 (2,69, 2,84 et 2,69 Å).

Comme on le voit, on peut classer quelques interactions entre la molécule hôte et la molécule **15(b)**. Ces dernières sont traduites par la formation des liaisons non covalentes : C160H172... H83C5 (1,72, 1,729 et 1,728Å), C160H174...H90C11 (1,814, 1,844 et 1,85Å) et C160H173...H81C3 (2,53, 2,43 et 2,45Å).

Nous avons donc un transfert de charge dans ce complexe qui va de mieux en mieux stabiliser le complexe d'inclusion. En effet, plus le transfert de charge est important, plus la liaison est forte.





**Figure 47:** structures des minimums énergétiques du complexe obtenu par le calcul ONIOM (B3LYP/631G++(d, p):PM3) dans le vide (a), dans l'eau (b) et dans l'éthanol (c).

Afin de mieux expliquer nos résultats théoriques, nous avons également effectué des calculs TD/DFT pour obtenir des spectres théoriques, étudier les orbitales frontières et établir une analyse NBO. Cette partie, étant en cours d'analyse et de discussion, la raison pour laquelle elle n'a pas été présentée dans cette thèse.

Toute cette étude que nous avons conduite sur les complexes de transferts de charge (15(a)-TCNE), (15(a)-CHL) et (15(a)-DDQ) et le complexe d'inclusion 15(b)/ $\beta$ -CD montre une parfaite concordance entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques.

***TROISIEME PARTIE:***  
***Appareillages et protocoles***  
***expérimentaux***

## Conditions générales

### Chromatographie:

Le suivi des réactions a été fait par chromatographie sur couches minces (CCM) sur plaque de silice en aluminium Merck 60 F354 (art.5554). La purification des composés par chromatographie a été effectuée sur gel de silice (Silica Gel 60A°, granulométrie : 35-70 µm) ou Merck 60H (Art. 9385).

Selon leur nature, les produits ont été révélés soit à la lumière UV (254nm) pour les composés possédant un groupement chromophore soit par pulvérisation de ninhydrine en solution 0,1% dans l'éthanol puis chauffage.

### Point de fusion:

Les points de fusions non corrigés ont été déterminés en capillaire sur un appareil Büchi 530 ou sur un appareil électrothermal.

### Spectrophotomètre UV-Vis:

Les spectres UV-vis ont été enregistrés sur un spectrophotomètre UVProbe Ver 2, 4 Japan dans la région: 1100-190 nm en utilisant l'acétonitrile comme solvant.

### Infrarouge:

Les spectres FT-IR des composés préparés ont été tirés par un spectrophotomètre JASCO / FT-IR modèle 410 dans la gamme: 400-4000 cm<sup>-1</sup> avec 30 balayages et 2 cm<sup>-1</sup> en utilisant une technique de résolution de pastilles de KBr.

### Spectrométrie de RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C:

Les analyses spectrales de RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C ont été effectuées à l'Université de Perpignan Via Domitia par l'intermédiaire du professeur Aouf de l'Université de Annaba.

Les spectres de la RMN <sup>1</sup>H RMN <sup>13</sup>C ont été enregistrés sur un appareil JEOL EX-400MHz (400 MHz <sup>1</sup>H et 100,5MHz <sup>13</sup>C) à l'Université de Evry val d'Essonne

Les valeurs des déplacements chimiques (δ) sont exprimées en parties par million (ppm) avec le TMS (tétraméthylsilane) comme référence.

## I- Synthèse du bis-aminoesters sulfone et N-glycinate de méthyle sulfamoyl - oxazolidinone

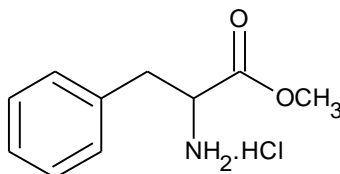
### I-1-Préparation des Aminoesters chlorhydrates

#### Mode opératoire général

Dans un ballon contenant une solution d'acide aminé naturel dans le méthanol anhydre, on additionne goutte à goutte sous agitation magnétique et à 0°C, par le biais d'une ampoule à brome 2 équivalents de chlorure de thionyle. Ensuite le mélange réactionnel est laissé à température ambiante pendant 4h. Après évaporation sous vide, le produit brut repris dans l'éther donne une poudre blanche d'acide aminé chlorhydrate (schéma) qui restent au start sur plaque CCM.

Nous donnons dans ce qui suit les caractéristiques physicochimiques des aminoesters chlorhydrates synthétisés.

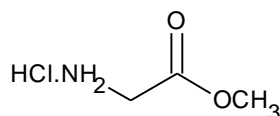
#### L- phénylalaninate de méthyle chlorhydrate(C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>2</sub>Cl) 14 (a)



M=215,15 g/mol

Rd=97%

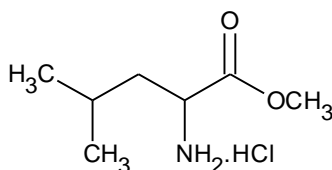
#### L-Glycinate de méthyle chlorhydrate (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NCl) 14 (b)



M=215,15 g/mol

Rd=90%



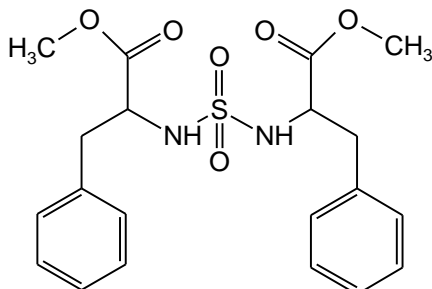
**L-leucinate de méthyle chlorhydrate (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>NCl) 14 (c)****M=181,64 g/mol****Rd=95%****I-2-Préparation de bis –L-aminoesters sulfone****Mode opératoire général**

Dans un ballon tricol contenant l'aminoester chlorhydrate en suspension dans le dichlorométhane anhydre, sont ajoutés goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à brome sous agitation magnétique à 0° C, 2 équivalents de TEA. Le mélange réactionnel est abandonné sous agitation magnétique pendant 15 min à 0° C. Après la déprotection de l'aminoester, on rajoute goutte à goutte 0,5 équivalents de SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et 2 équivalents de TEA; la solution devient jaune. Après cette opération, le mélange réactionnel est abandonné à température ambiante durant 3h.

**Traitement:** La phase organique est lavée par une solution d'acide chlorhydrique HCl 0,1N, jusqu'à neutralité, ensuite séchée sous vide sur sulfate de magnésium et concentrée. Le produit est recueilli sous forme d'un solide blanc, soit directement après une recristallisation, soit après purification sur colonne de gel de silice éluée au dichlorométhane /méthanol (98/2).

Pour cette famille de sulfamides, nous avons synthétisé trois dérivées:

**N, N'-bis- L-phénylalaninate de méthyle sulfone (ou (S, S)-bis-N,N-sulfonyl bis-L-phénylalanine diméthylester ) 15(a)**



**M=420,058 g/mol**

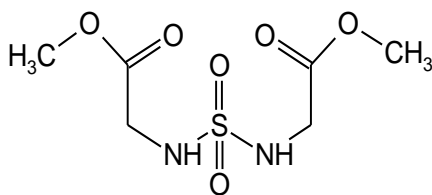
**Rd= 90%**

**Rf=0,80** dichlorométhane /méthanol (98/2)

**IR (KBr,  $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3329  $\text{cm}^{-1}$ (NH), 1736  $\text{cm}^{-1}$ (C=O) et 1362  $\text{cm}^{-1}$  (SO<sub>2</sub>).

**RMN <sup>1</sup>H (400MHz, DMSOd6,  $\delta$  : ppm) :** 7.08-7.21 (m, 10H, 2ArH), 4.45 (d, 2H, NH), 3,84 (m, 2H, CH\*), 3.67 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.29-3.04 (m, 4H, 2CH<sub>2</sub>Bn).

**N,N'- bis -L-glycinate de méthyle sulfone (ou (S,S)-bis-N,N-sulfonyl bis-L-glycine diméthylester) 15(b)**



**M=240,27 g/mol**

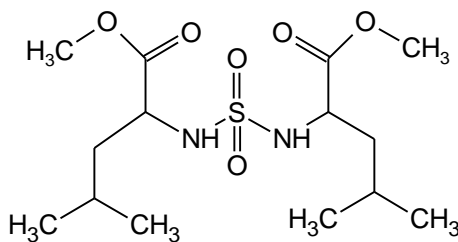
**Rd=40%**

**Rf=0,59** dichlorométhane /méthanol (98/2)

**IR (KBr,  $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ ) :** 3279  $\text{cm}^{-1}$ (NH), 1752  $\text{cm}^{-1}$ (C=O) et 1352  $\text{cm}^{-1}$  (SO<sub>2</sub>).

**RMN <sup>1</sup>H (400MHz, DMSOd6,  $\delta$  : ppm) :** 5,02 (d, 2H, NH), 3.67 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3,61 (m, 4H, 2CH<sub>2</sub>N).

**N,N'- bis-L-leucinate de méthyle sulfone (ou (S,S)-bis-N,N-sulfonyl bis-L-leucine diméthylester) 15(c)**



**M=352,44 g /mol**

**Rd=75%**

**Rf=0,84** dichlorométhane /méthanol (98/2)

**IR (KBr,  $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3309  $\text{cm}^{-1}$  (NH), 1732  $\text{cm}^{-1}$  (C=O) et 1357  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ ).

**RMN  $^1\text{H}$  (400MHz, DMSOd6,  $\delta$  : ppm) :** 5,25 (d, 2H, NH), 3,44 (m, 2H, CH\*), 3.67 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 2,70 (dd, 4H,  $2\text{CH}_2\text{C}^*$ ), 1,01 (m, 4H,  $2\text{CCH}_3$ ).

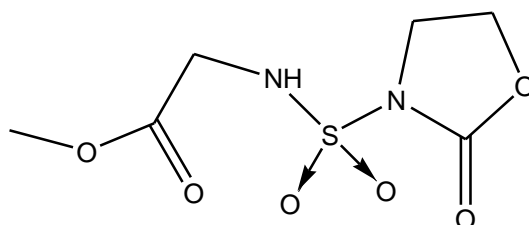
**I-3-Synthèse de N-glycinate de méthyle sulfamoyloxazolidinone 16**

**Mode opératoire**

À température ambiante, une solution d'isocyanate de chlorosulfonyle (ICS) dans le dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) à 0° C, est ajoutée lentement pendant 5 min une solution de bromoethanol (1,1 équivalent dans peu de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre). Le mélange réactionnel a été poursuivi sous agitation à la même température pendant une période minimale de 20 min. Au produit de carbamoylation ainsi obtenu, sont ajoutés lentement (goutte à goutte) à 0 ° C à l'aide de deux ampoules à brome surmontées de garde à chlorure, une solution de 1,1 équivalents d'aminoester de la glycinate de méthyle dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . et 2,2 équivalents de triéthylamine (TEA) La progression de cette réaction a été suivie par CCM. Après presque 45 minutes la réaction est terminées.

Le mélange réactionnel est diluée avec 50 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, lavé avec deux fractions de HCl 0,1 N, puis la phase organique est séparée par décantation, lavée avec de l'eau, séchée et concentrée. Le résidu brut de sulfamoyloxazolidinone est purifié par chromatographie sur colonne.

### N-glycinate de méthyle sulfamoyloxazolidinone 16



**M=238,21 g/mol**

**Rd=60%**

**Rf=0,56** dichlorométhane /méthanol (98/2)

**IR (KBr,  $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ ) :** 3262  $\text{cm}^{-1}$  (NH), 1760  $\text{cm}^{-1}$  et 1750  $\text{cm}^{-1}$  (C=O) et 1378  $\text{cm}^{-1}$  1140  $\text{cm}^{-1}$  (SO<sub>2</sub>).

**RMN <sup>1</sup>H (400MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  : ppm) :** 5,20 (t, J=778Hz, 1H, NH), 4,35 (t, J=7,82Hz, 2H, CH<sub>2</sub>O), 3,45 (d, 2H, CH<sub>2</sub>N), 3,70 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3,35 (s, 2H, CH<sub>2</sub>N).

## II-Etudes expérimentale des complexes de transfert de charge

### II-1-Etude en solution des complexes de TC:

#### II-1-1-Mesure des longueurs d'ondes ( $\lambda_{\text{max}}$ ):

##### II-1-1-1-Préparation des solutions mères des complexes de TC:

Nous avons préparé des solutions mères de 10 ml à une concentration de 10<sup>-3</sup> M de bis-aminoester sulfone (**15(a)**-**15(c)**) et N-glycinate de méthyle sulfamoyloxazolidinone (**16**) dans l'acétonitrile pur et anhydre.

Les solutions de 10 ml à la même concentration 10<sup>-3</sup> M de TCNE, de CHL et de DDQ ont été également préparées avec le même solvant.

On prélève 2 ml de la solution mère des bis-aminoesters sulfone (**15(a)-15(c)**) et de N-glycinate de méthyle sulfamoyloxazolidinone **16** au quelle on ajoute 2 ml de la solution de TCNE ou (CHL et DDQ). Un échantillon de 3 ml de ce mélange est analysé à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceaux qui nous a permis d'effectuer les mesures des longueurs d'ondes à l'absorption maximale ( $\lambda_{\max}$ ). Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

donneur	15(a)	15(b)	15(c)	16
$\lambda_{\max}$ des CTC de TCNE (nm)	262	290	290	290
$\lambda_{\max}$ des CTC de CHL (nm)	288	262 270	262 270	262 270
$\lambda_{\max}$ des CTC de DDQ (nm)	208	270	270	270

### II-1-2-Détermination de la stœchiométrie des complexes de transfert de charge(CTC):

La méthode utilisée pour déterminer la composition des complexes de TC est celle des rapports molaires.

Les solutions mères des bis-aminoesters sulfone (**15(a)-15(c)**) ou N-glycinate de méthyle sulfamoyloxazolidinone (**16**) et des TCNE, CHL et DDQ ont été fraîchement préparées dans les même solvants (acétonitrile) à la même concentration  $10^{-4}$  M. Nous donnons, ci-après, pour les différents mélanges des complexes, les absorbances mesurées.

#### D15(a)-TCNE

N° solution	1	2	3	4	5	6	7	8
Absorbance	0,117	0,221	0,333	0,414	0,382	0,314	0,274	0,224

#### D15(a)-CHL

N° solution	1	2	3	4	5	6	7	8
Absorbance	0,295	0,675	1,223	1,398	1,275	1,096	0,989	0,799

#### D15(a)-DDQ

N° solution	1	2	3	4	5	6	7	8
Absorbance	0,208	0,4	0,99	1,106	1,06	0,98	0,799	0,7

**D15(b)-DDQ**

N° solution	1	2	3	4	5	6	7	8
Absorbance	0,141	0,414	0,534	0,503	0,413	0,344	0,311	0,266

**D15(b)-TCNE**

N° solution	1	2	3	4	5	6	7	8
Absorbance	0,071	0,284	0,938	0,969	0,734	0,707	0,605	0,526

**D15(b)-CHL**

N° solution	1	2	3	4	5	6	7	8
Absorbance	0,135	0,519	2,728	2,661	2,284	2,018	1,801	1,569

**D15(c)-DDQ**

N° solution	1	2	3	4	5	6	7	8
Absorbance	0,062	0,638	0,929	0,999	0,824	0,729	0,638	0,557

**D15(c)-TCNE**

N° solution	1	2	3	4	5	6	7	8
Absorbance	0,126	0,552	1,087	1,104	0,954	0,794	0,692	0,596

**D15(c)-CHL**

N° solution	1	2	3	4	5	6	7	8
Absorbance	0,218	0,741	1,032	0,994	0,873	0,753	0,668	0,626

**D16-TCNE**

N° solution	1	2	3	4	5	6	7	8
Absorbance	0,137	0,454	0,338	0,40	0,298	0,237	0,215	0,176

**D16 -DDQ**

N° solution	1	2	3	4	5	6	7	8
Absorbance	0,105	0,564	0,672	0,628	0,615	0,554	0,509	0,479

**D16-CHL**

N° solution	1	2	3	4	5	6	7	8
Absorbance	0,383	1,311	1,334	1,282	1,169	1,011	0,917	0,793

**II-1-3-Détermination des constantes de stabilité des CTC ( $K_{TC}$ ):**

Les constantes de stabilité ont été déterminées dans l'acétonitrile à la température ambiante, en utilisant la méthode de Benesi-Hildebrand, qui consiste à varier la concentration de bis-aminoester sulfone (**15(a)**-**15(c)**) ou N-glycinate de méthyle sulfamoyloxazolidinone (**16**) en fixant celles des solutions de DDQ ou TCNE et CHL et on maintenant toujours la  $[D] \gg [A]$ . Par la suite, on mélange deux volumes égaux des solutions de l'accepteur et de donneur et on effectue l'analyse sur un échantillon de 3 ml de ce mélange.

Les concentrations des solutions et les absorbances mesurées à  $\lambda_{max}$  des différents complexes sont rapportées dans les tableaux suivants:

**D15(a)-DDQ**

**DDQ:**  $10^{-5}$  M, **D15 (a):**  $10^{-4} \dots 10^{-5}$  M

N° solution	1	2	3	4	5	6	7	8
Absorbance	0,384	0,540	0,572	0,693	0,782	0,894	0,998	1,201

**D15(a)-TCNE**

**TCNE:**  $10^{-4}$  M, **D15 (a):**  $10^{-3} \dots 10^{-4}$  M

N° solution	1	2	3	4	5	6	7	8
Absorbance	1,672	1,718	1,801	1,862	1,971	1,992	2,064	2,157

**D15(a)-CHL**

**CHL:**  $10^{-4}$  M, **D15 (a):**  $10^{-3} \dots 10^{-4}$  M

N° solution	1	2	3	4	5	6	7	8
Absorbance	0,743	0,762	0,793	0,817	0,841	0,860	0,891	0,930

**D15(b)-CHL**

**CHL:**  $10^{-4}$  M, **D15 (b):**  $10^{-3} \dots 10^{-4}$  M

N° solution	1	2	3	4	5	6
Absorbance	2,702	2,718	2,811	2,77	2,777	2,794

**D15(c)-CHL**

**CHL:**  $10^{-4}$  M, **D15 (c):**  $10^{-3} \dots 10^{-4}$  M

N° solution	1	2	3	4	5	6	7	8
Absorbance	1,054	1,059	1,073	1,063	1,03	1,096	1,103	1,135

**D16-CHL****CHL:**  $10^{-4}$  M, **D16:**  $10^{-3}$ .... $10^{-4}$  M

N° solution	1	2	3	4	5	6	7	8
Absorbance	1,230	1,224	1,250	1,303	1,339	1,333	1,346	1,355

**II-1-4-Effets de solvants**

Pour réaliser cette étude, on a préparé les solutions de donneur **15(a)** de concentration  $10^{-4}$  M et la solution de TCNE (ou CHL) de concentration  $10^{-4}$  M, dans les différents solvants: ACN,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et  $\text{CH}_3\text{OH}$  à température ambiante. Ensuite, on a mélangé deux volumes égaux de solutions du donneur et de l'accepteur. Les mesures sont faites avec un spectrophotomètre UV-Vis. Le tableau suivant regroupe les valeurs des longueurs d'ondes aux maximums d'absorption.

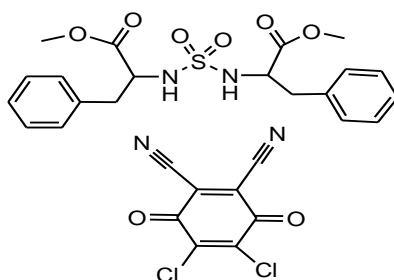
Longueur d'onde ( $\lambda_{\text{max}}$ )		
solvants	Donneur 15(a)-TCNE	Donneur 15(a)-CHL
ACN	262    270	288
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	266    276	291
$\text{CH}_3\text{OH}$	248	287

**II-2-Préparation des complexes à l'état solide****II-2-1-Préparation du complexe D15(a)-DDQ:**

Le complexe de TC a été préparé à l'état solide dans le chloroforme ou le mélange des solvants (dichlorométhane et méthanol), en ajoutant progressivement 10 ml d'une solution saturée de l'accepteur DDQ à 5 ml d'une solution saturée de donneur **15(a)**. Le mélange obtenu est laissé sous agitation pendant 15 heures à température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ ) à l'air libre, le précipité ainsi formé se présente sous forme de poudre orange foncée. Il est filtré, puis séché et gardé au frigo.

Nous donnons ci-après les caractéristiques spectroscopiques du complexe de TC obtenu:





### CTC: D15(a)-DDQ

**DDQ: M: 227, 01 g/mol.**

**Pf: 210-215°C**

**IR (KBr,  $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ ):** 2232, 81 $\text{cm}^{-1}$  (CN) et 1670,42 $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

**Complexe: D15(a)-DDQ: M: 647,068 g/mol.**

**Pf: 158°C**

**IR (KBr,  $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ ):** 2031,76  $\text{cm}^{-1}$  (CN), 1694,4  $\text{cm}^{-1}$  (C=O(DDQ)), 1730,36  $\text{cm}^{-1}$

1617,80  $\text{cm}^{-1}$  et 1637,46  $\text{cm}^{-1}$  (C=O (donneur)) et 1356,74  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (100MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$ :ppm):** 159,84(C=O,DDQ), 153,81(C=O,15a), 139,11(C=CC1), [129,06, 123,11, 118,58] C-Ar, 108,14 (C=CCN), 80,45(C≡N), 45,17(C\*), 44,70(COCH3), 28,39(CCH2).

### II-2-2-Préparation des complexes (D15(a)-TCNE et D15(a)-CHL):

15 ml d'une solution de TCNE (CHL) dans le chloroforme (diméthylsulfoxyde) sont ajoutée à 5 ml d'une solution de donneur **15 (a)** à la température ambiante. Après 20 heures d'agitation à l'air libre, et après évaporation du solvant, on obtient un seul composé **D15(a)-TCNE** ou ((**D15(a)-CHL**)) avec les caractéristiques suivants:

**TCNE: M: 128,01 g/mol.**

**Pf : 179-180°C**

**IR (KBr,  $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ ):** 2258,41  $\text{cm}^{-1}$  et 2213,79  $\text{cm}^{-1}$  (CN).

**D15(a)-TCNE: M: 548,148 g/mol.**

**IR (KBr,  $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ ):** 2204,28  $\text{cm}^{-1}$  et 2177,95  $\text{cm}^{-1}$  (CN).

**CHL: M: 245,88 g/mol.**

**IR (KBr,  $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ ):** 1685  $\text{cm}^{-1}$  (CHL(C=O)).

**D15(a)-CHL: M : 665,938 g/mol.**

**IR (KBr,  $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ ):** 1661 $\text{cm}^{-1}$  (CHL(C=O)), 1633  $\text{cm}^{-1}$  (donneur (C=O)).

### III-Etude expérimentale du complexe d'inclusion 15(b) avec la $\beta$ -CD

#### III-1-Etude en solution du complexe d'inclusion: $\beta$ -CD-15(b)

##### III-1-1-Préparation des solutions mères:

Pour la formation du complexe d'inclusion, on prépare les solutions mères du ligand (**15(b)** et celle de la  $\beta$ -cyclodextrine) dans le DMSO (éthanol/eau) par la même façon de la préparation des ligands des complexes de TC en maintenant la concentration en ligand constante ( $10^{-5}$  mol/L).

##### III-1-2-Titrage $\beta$ -cyclodextrine-15(b):

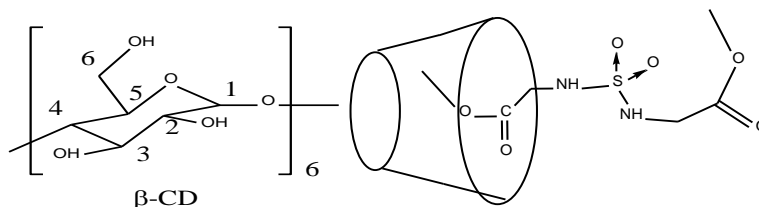
Les solutions mères de **15(b)** et de la  $\beta$ -cyclodextrine ont été préparées dans les mêmes solvants (DMSO), qui consiste à varier la concentration de la  $\beta$ -cyclodextrine ( $3 \cdot 10^{-5} \dots 10^{-4}$  mol/L) tout en fixant la concentration de **15(b)** ( $10^{-5}$  mol/L). Nous donnons, ci-après, pour les différents mélanges de complexes, les absorbances mesurées à 278 nm.

N° solution	1	2	3	4	5	6	7
Absorbance	0,251	0,261	0,271	0,364	0,526	0,673	0,932

#### III-2-Préparation du complexe d'inclusion $\beta$ -cyclodextrine-15(b) à l'état solide

La préparation du complexe d'inclusion **15(b)** avec la  $\beta$ -CD de stœchiométrie 1:1a été réalisée par la méthode de Co-précipitation.

Cette méthode consiste à ajouter un équivalent de la molécule invitée **15(b)** dissoute dans peu de méthanol à une solution aqueuse de la  $\beta$ -CD à température ambiante. Le mélange est laissé sous agitation magnétique à l'air libre pendant 24 heures. Le précipité formé est décanté puis séché.



**$\beta$ -CD: M= 1135 g/mol**

**IR (KBr,  $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ ): 3415  $\text{cm}^{-1}$  (OH) et 2929  $\text{cm}^{-1}$  (CH).**

**$\beta$ -cyclodextrine-15(b): M= 1375,27 g/mol**

**IR (KBr,  $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ ): 3309  $\text{cm}^{-1}$  (OH) et 2924  $\text{cm}^{-1}$  (CH).**

**RMN  $^{13}\text{C}$ (100MHz, DMSOd6,  $\delta$  : ppm): 155,80(C=O), 103,38(C1), 77,67 (C4), 77,36(C5), 77,16(C2), 76,65(C3), 61,80(C6), 50,57(OCH3), 41,49(CH2).**

#### IV-Logiciels utilisés dans la partie modélisation moléculaire

Pour la réalisation de la partie théorique de notre étude, nous avons appliqué les programmes suivants:

- 1) ORIGIN, version 6.0
- 2) ChemSketch version 12.0
- 3) HYPERCHEM version 8.0
- 4) GAUSSIAN09
- 5) ChemDraw version 12.0

*Conclusion générale*  
*Et Perspectives*

## Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons effectué une étude expérimentale et théorique sur les complexes de transfert de charge entre le bis-aminoesters sulfone et le N-glycinate de méthyle sulfamoyloxazolidinone avec les trois accepteurs: DDQ, TCNE et CHL.

Par ailleurs, le complexe d'inclusion de la N,N'-bis-L-glycinate de méthyle sulfone avec la  $\beta$ -CD a fait l'objet d'une autre étude expérimentale et théorique.

L'étude des complexes en solution au moyen de la spectrophotométrie UV-vis, a permis en premier lieu en utilisant la méthode des rapports molaires, de déterminer leur stœchiométrie. Puis les constantes d'association de ces différents complexes ont été évaluées par la méthode de Benesi-Hildebrand.

D'autre part, les analyses spectroscopiques IR-TF, UV-Vis et RMN du  $^{13}\text{C}$  et  $^1\text{H}$  ont été utilisées pour l'étude des complexes à l'état solide. L'étude expérimentale confirme la formation des complexes stables de stœchiométrie 1 :1.

Les calculs théoriques réalisés dans le cadre de cette thèse nous ont permis d'étudier en détail, sur la base des méthodes DFT et TD-DFT les propriétés structurales, électroniques et spectroscopiques et les calculs de fréquences des molécules libres N, N'-bis- L-phénylalaninate de méthyle sulfone, des trois accepteurs (DDQ, TCNE et CHL)) et de leurs complexes.

Une analyse NBO nous a permis, par la suite, de calculer les valeurs des énergies de stabilisation  $E^2$  et d'effectuer une analyse des charges naturelles. Ces résultats ont bien confirmé la formation des complexes de transfert de charge.

En parallèle, et au moyen des méthodes de modélisation moléculaire, nous avons abordé une deuxième partie d'étude qui porte sur le complexe d'inclusion N,N'- bis-L-glycinate de méthyle sulfone / $\beta$ -CD. Cette étude vise à la détermination de la structure géométrique de la molécule invitée dans la supramolécule native.

Dans ce contexte, un ensemble de méthodes de calcul théorique a été mis à profit. Tout d'abord, nous avons réalisé une recherche conformationnelle avec la méthode PM3. La structure du complexe la plus favorable obtenue avec la méthode PM3, a montré la formation d'une liaison hydrogène intermoléculaire. Ensuite nous avons poursuivi l'étude en utilisant l'approche ONIOM.

Les résultats théoriques obtenus pour les différents complexes montrent une bonne concordance avec ceux obtenus expérimentalement.

## Perspectives

A la suite de ce travail nous envisageons:

Faire une investigation sur l'activité biologique des complexes que nous avons synthétisés à l'état solide.

Mener une étude théorique et expérimentale sur les complexes d'inclusions de la  $\beta$ -CD et d'une calixarène avec les molécules: N, N'-bis-L-leucinate de méthyle sulfone, N,N'-bis-L-phénylalaninate de méthyle sulfone et N-glycinate de méthyle sulfamoyloxazolidinone.

Réaliser une étude théorique et expérimentale à l'état solide des complexes de transfert de charge des trois accepteurs étudiés avec les molécules: N-glycinate de méthyle sulfamoyloxazolidinone, N, N'-bis-L-leucinate de méthyle sulfone et N,N'-bis-L-glycinate de méthyle sulfone

***Références Bibliographiques***

- [1] Hakkı, T.A.; Rıza, B.; Ertan, Ş.; Kaan, K.; Ümit, D. Experimental and computational studies on 4-[(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)methoxy]phthalonitrile and synthesis and spectroscopic characterization of its novel phthalocyanine magnesium(II) and tin(II) metal complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 114 (2013) 531–540.
- [2] Qingqing, T.; Ruishen, L.; Haitao, S.; Zhimin, X.; Tiancheng, Mu. Theoretical and experimental study on the interaction between 1-butyl-3-methylimidazolium acetate and CO<sub>2</sub>. *Journal of Molecular Liquids*. 208 (2015) 259–268.
- [3] Jian-Qiang, Z.; DiWu; Kun-Ming, J.; Da Zhang; Xi Zheng; Chun-Ping, W.; Hong-You, Z.; Xiao-Guang, X.; Yi Jin; Jun Lin. Preparation, spectroscopy and molecular modelling studies of the inclusion complex of cordycepin with cyclodextrins. *Carbohydrate Research* 406 (2015) 55e64.
- [4] Al-Ahmary, KM; El-Kholy, MM; Al-Solmy, IA; Habeeb, MM. Spectroscopic studies and molecular orbital calculations on the charge transfer reaction between DDQ and 2-aminopyridine. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 110:343–350, 2013.
- [5] Korolkovas, A. *Essentials of Medical Chemistry*, second ed., Wiley, New York. 1998 (Chapter 3).
- [6] Abou Attia, F.M. Use of charge-transfer complex formation for the spectrophotometric determination of nortriptyline. *Farmaco* 55 (2000) 659.
- [7] Maragani, R.; Jadhav, T.; Mobin, S.M.; Misra, R. Synthesis, structure, photophysical, and electrochemical properties of donor–acceptor ferrocenyl derivatives. *Tetrahedron* 68 (2012) 7302.
- [8] Khan, I.M.; Ahmad, A.; Ullah, M.F. *J. Photochem. Photobiol. B* 103 (2011) 42.
- [9] Khan, I.M.; Ahmad, A.; Ullah, M.F. *Spectrochim. Acta A* 102 (2013) 82.
- [10] Khan, I.M.; Ahmad, A.; Aatif, M. *J. Photochem. Photobiol. B* 105 (2011) 6.
- [11] Khan, I.M.; Ahmad, A. *J. Mol. Struct.* 975 (2010) 381.
- [12] Khan, I.M.; Ahmad, A. *J. Mol. Struct.* 977 (2010) 189.
- [13] Khan, I.M.; Ahmad, A. Kumar, S.; *J. Mol. Struct.* 1035 (2013) 38.
- [14] Saravanabhavan, M.; Sathya, K.; Puranik, V.G.; Sekar, M. *Spectrochim. Acta A* 118(2014) 399.

- [15] Eldaroti, H.H.; Gadir, S.A.; Refat, M.S.; Adam, A.M.A. *Spectrochim. Acta A* 115(2013) 309.
- [16] Eldaroti, H.H.; Gadir, S.A.; Refat, M.S.; Adam, A.M.A. *Spectrochim. Acta A* 109(2013) 259.
- [17] Eldaroti, H.H.; S.A. Gadir.; M.S. Refat.; A.M.A. Adam. *J. Pharm. Anal.* 4 (2) (2014)81.
- [18] Jian-Qiang, Z.; Ke, Li.; Yan-Wei, C.; Shao-Ping, P.; Hong-You, Z.; Xiao-Guang, X.; Yi Jin.; Jun Lin. Preparation, characterisation and bioactivity evaluation of the inclusion complex formed between picoplatin and  $\gamma$ -cyclodextrin, *Carbohydrate Research*.396(2014)54–61.
- [19] Mauro, R.; Elisabetta,G.; Sabrina, B.; Giuseppe, E.; Giulia, C.; Maura, V.; Giorgio, P.; Ilaria, Z.; Ilaria, B.; Claudio, C.; Domenico, O. Host–guest inclusion systems of Pt(IV)-bis(benzoato) anticancer drug candidates and cyclodextrins. *Inorganica Chimica Acta*.432 (2015) 115–127.
- [20]WANDA \_SLIWA. Calixarene Complexes with Transition Metal Ions. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* (2005) 52: 13–37. Springer 2005 DOI 10.1007/s10847-005-0083-6.
- [21 ] MULLIKEN, R.S. *J.Am.Chem.Soc.* 72 (1950) 600.
- [22] MULLIKEN, R.S. *J.Am.Chem.Soc.* 74 (1952) 811.
- [23] BRIEGLEG, G. *Electron - donor – acceptor complex*. Springer Veriag, Berlin (1961).
- [24] MULLIKEN, R.S.; PERSON, W.B. *Molecular Complexes*. Wiley Interscience New York (1969).
- [25] ZEEGERS-HUYSKENS, T. *Ind. Chim. Belge.* 33 (1968) 535.
- [26] CAHAY, R. *Thèse de doctorat*. Université de Liege (1970).
- [27] Becker, H.D. Quinones as oxidants and dehydrogenating agents. In *The chemistry of the quinonoid compounds, part 1*; Patai S., Ed.; VCH-Wiley: London, 1974; 335-423.
- [28] Foster, R. *Charge-Transfer Complexes*, Academic Press, London 1969, 51, 387.
- [29] Rao, C. N. R.; Bhat, S. N.; Dwivedi, P. C.; Brame, E. G. *Appl. Spect. Rev.*, S. Dekker, NewYork 1972, 1.
- [30] Sammis, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1905, 27, 1120-1127.



- [31] Kim, H. S.; Chung, T. D.; Kim, H.; J. Electroanal. Chem., 2001, 498, 209.
- [32] Abdaoui, M.; Messadi, D.; Dewynter, G-F. ETUDE PYSICO-CHIMIQUE ET REACTIVITE DES COMPLEXES DE TRANSFERT DE CHARGE ENTRE LES IMINES SUBSTITUEES ET P-BENZOQUINONES, Bull.Soc.Chim.Belg.vol. 104/n°6/1995.
- [33] Takamura, K.; fuse,T.; Arai, K.; Kusu, F. J. Electroanal. Chem., 1999, 468, 53.
- [34] Takamura, K.; Haykawa, Y. Anal. Chem. Acta, 1968, 43, 273.
- [35] Takamura, K.; Haykawa, Y. J. Electroanal. Chem., 1971, 31, 225.
- [36] Becker, H.D. In The Chemistry of the Quinonoids Compounds, vol. I, Ed patai S., Wiley,1974,335.
- [37] Pierpont, C. G.; Buchanan, R. M.; Coord. Chem. Rev., 1981, 38, 45.
- [38] Abakumov, G.A.; Cherkasov, V. K.; Nevodchikov, V. I.; Kuropatov, V. A.; Noll, B. C.; Pierpont, C.G. Inorg, Chem., 1998, 37, 6117.
- [39] Subburaj, K.; Muruges, M. G.; Trvedi, G.K. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1997, 1875.
- [40] Sheu, J. H.; Chen, Y. K.; Chung, H.; Chung, H. F.; Lin, S. F.; Sung, P. J. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1998, 1959.
- [41] Engler, T. A. ; Letavic, M. A. ; Iyengar, R. ; La Tessa, K. O. ; Reddy, J. P. Org. Chem., 1999, 64, 2391.
- [42] Connolly, J. S.; Bolton, J. R. In Photoinduced Electron Transfer, Fox M. A., Channon M.; Elsevier: Amsterdam, 1988; Part D, 303. Plus récemment, Holzwarth, A. R. ; Katterle, M. ; Mümmer, M. G. ; Ma, Y.-Z. Prokhorenko, Pure Appl. Chem., 2001, 73, 469.
- [43] Afonso, V.; Champy, R.; Mitrivic, D.; Collin, P.; Lomri, A. Joint Bone Spine 2007, 74, 324-329.
- [44] Koyama, J. Recent Pat. Anti-Infect. Drug Discovery 2006, 1, 113-125.
- [45] Brinkworth, R. I.; Fairlie, D. P. Biochim. Biophys. Acta 1995, 1253, 5-8.

- [46] Salmon-Chemin, L.; Buisine, E.; Yardley, V.; Kohler, S.; Marie-Ange Debreu, M.-A.; Landry, V.; Sergheraert, C.; Croft, S. L.; Krauth-Siegel, R. L.; Davioud-Charvet, E. J. *Med. Chem.* 2001, 44, 548-565.
- [47] Martínez, M. J. A.; Benito, P. B. *Stud. Nat. Prod. Chem.* 2005, 30, 303-366.
- [48] Bullock, F. J.; Tweedie, J. F.; McRitchie, D. D.; Tucker, M. A. *J. Med. Chem.* 1970, 13, 550-552.
- [49] Laurent, D.; Jullian, V.; Parenty, A.; Knibiehler, M.; Dorin, D.; Schmitt, S.; Lozach, O.; Lebouvier, N.; Frostin, M.; Alby, F.; Maurel, S.; Doerig, C.; Meijer, L.; Sauvain, M. *Bioorg. Med. Chem.* 2006, 14, 4477-4482.
- [50] Perry, N. B.; Blunt, J. W. *J. Nat. Prod.* 1991, 54, 978-985.
- [51] Campbell, N. A. *Biology*, 3rd ED.; Benjamin & Cummins Pub. Co., Inc., 1993, 199.
- [52] Heller, R. *Abrégé de Physiologie Végétale*, tome I, 4<sup>ème</sup> édition; Masson; 1989, 4.
- [53] Stites, T. E.; Mitchell, A. E.; Rucker, R. B. *J. Nutr.*, 2000, 130, 719.
- [54] Schwartz, B.; Olgin, A. K.; Rucker, R. B. *J. Nutr.*, 2000, 130, 719.
- [55] Cairns, T. L.; Carboni, R. A.; Coffman, D. D.; Engelhardt, V. A.; Heckert, R. E.; Little, E. L.; McGeer, E. G.; McKusick, B. C.; Middleton, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1957, 79, 2340.
- [56] Hall, H. K.; Padias, A. B. *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* 2004, 42, 2845.
- [57] Les douze articles d'affilée publiés par les chercheurs de DuPont : Cairns, T. L.; Carboni, R. A.; Coffman, D. D.; Downing, J. R.; Engelhardt, V. A.; Fisher, B. S.; Howard, E. C.; Heckert, R. E.; Krespan, C. G.; Little, E. L.; Looney, C. E.; McGeer, E. G.; McKusick, B. C.; Merrifield, R. E.; Middleton, W. J.; Mower, W. J.; Philips, W. D.; Sausen, G. N.; Scribner, R. M.; Theobald, C. M.; Winberg, H. E. *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 80, 2275-2844.
- [58] a) Fatiadi, A. J. *Synthesis* 1986, 246; b) Fatiadi, A. J. *Synthesis* 1987, 749; c) Miller, J. S.; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 2508; d) D. N. Dhar, *Chem. Rev.* 1967, 67, 611.
- [59] Hilinski, E. F.; Masnovi, J. M.; Kochi, J. K.; Rentzepis, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 8071.

- [60] Moamen, S.; Refat.; Lamia, A.; Ismail; Abdel Majid, A.; Adam. Shedding light on the photostability of two intermolecular charge-transfer complexes between highly fluorescent bis-1,8-naphthalimide dyes and some p-acceptors: A spectroscopic study in solution and solid state. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 134 (2015) 288–301.
- [61] Job, P.; *Ann. Chim*, 9, 113-203, 1928.
- [62] Moustafa, M.; Habeeb.; Amirah, S.; Al-Attas.; Doaa, S.; Al-Raimi. Spectroscopic studies and molecular orbital calculations of charge transfer complexation between 3,5-dimethylpyrazole with DDQ in acetonitrile. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 142 (2015) 196–203.
- [63] *Bratu, I.; Gavira-Vallejo, J. M.; Hernanz, A.; Bogdan, M.; Bora, GH.* Inclusion complex of fenbufen with  $\beta$ -cyclodextrin. *Biopolymers* 73 (2004), S. 451-456.
- [64] Benesi , H. A.; J. H. Hildebrand. A Spectrophotometric Investigation of the Interaction of Iodine with Aromatic Hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society*, 71 (1949) 2703.
- [65] Scott, *Rec.Trav. Chim.* 1956, 75, 787.
- [66] Foster, R. *J. Chem. Soc.* 1953, 3817.
- [67] Cheeseright, T. J.; Daenke, S.; Elmore, D. T.; Jones, J. H. Azasulfonamidopeptides as peptide bond hydrolysis transition state analogues. Part 2. Potential HIV-1 proteinase inhibitor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1994, 1953-1955.
- [68] Gavernet, L. ; Barrios, I. A. ; SellaCavero, M.; Bruno-Blanch. L. E. *Bioorg. Med. Chem.* 2007, 15, 5604.
- [69] Gavernet, L.; Dominguez-Cabrera, M.; Brumo Blanch, L-E.; Estitu, G-L. *Bioorg. Med. Chem.* 2007, 1556.
- [70] Regainia, Z.; Abdaoui, M.; Aouf, N-E.; Dewynter, G.; Montero, J-L. *Tetrahedron* 2000, 56, 381.
- [71] Abdaoui, M.; Dewynter, G.; Toupet, L.; Montero, J-L. *Tetrahedron* 2000, 56, 2427.

- [72] yingjie, C.; yushe, Y.; Kaixiane, C.; Ruyune, J.; Shuhua, z.; Biorganic and Medecinal Chimestry letters13 (2003)2311-2313.
- [73] Armarego, W. L.; Chai, C. Purification of laboratory chemicals. Seventh Edition ed.; Butterworth-Heinemann 2012.
- [74] Ziegler, P. F.; Orchim, M. J. Org. Chem. 1968, 33, 443.
- [75] Degering, E. F.; Binkley, W. W. J. Am. Chem. Soc. 1939, 61, 3250.
- [76] Tin, K. C.; Durst, T. tetrahedron Lett. 1970, 4643.
- [77] Cheeseright, T. J.; Edwards, A. J.; Elmore, D. T.; Jones, J. H.; Raissi, M.; Lewis, E. C., Azasulfonamidopeptides as peptide bond hydrolysis transition state analogues. Part 1. Synthetic approaches. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1994, 1595-1600.
- [78] Cowley, A.H.; Mehrotra, S.K.; Roesky, H.W. Inorg. Chem. 20 (1981) 712.
- [79] M. Bermann, J.R. Wazer, Synthesis (1972) 576.
- [80] Berredjem, M.; Regainia, Z.; Dewynter, G.; Aouf, N-E. Heteroatom Chemistry. 2006, 17, 1.
- [81] Winum, J-Y.; Toupet, L.; Barragan, V.; Dewynter, G.; Montero, J-L. *Org. Lett.* 2001, 14, 2241.
- [82]Ghassemi, S.; Fush, K. *Molecular Diversity* 2005, 9, 295.
- [83] Abdaoui, M.; Dewynter, G.; Montero, J. L. Tetrahedron Lett. 1996, 37, 5695.
- [84] Villiers, A. Compt. Rend., 112, 536 (1891).
- [85] Schardinger, F. Untersuch, Z.; Nahr. u. Genussm., 6, 865 (1903).
- [86] Saenger, W. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., (1980), 19, P 344-362.
- [87] Szejtli, 1988; Frömring and Szejtli, 1994; Armspach et al. 1999.
- [88] Uekama, K. ; Hirayama, F.; Irie, T. Cyclodextrin Drug Carrier Systems. Chem Rev. 1998 Jul 30;98(5):2045-2076.
- [89] Armspach, D. et al. In Bioorganic Chemistry: Carbohydrates (Hecht, S.M., ed.) p. 458, Oxford University Press, New York. 1999.
- [90] Szejtli, J. *Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry. Chem. Rev.*1998, 98, 1743-1753.

- [91] Szejtli, J. *cyclodextrin technology*, **1988**, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- [92] Uekama, K.; Irie, T.; Sunada, M.; Otagiri, M.; Iwasaki, K.; Okano, Y.; Miyata, T.; Kasa, Y. *J. Pharm. Pharmacol.*, 1981, 33, 707-710.
- [93] Miyajima, K.; Sawada, M.; Nakagaki, M. *Chem. Pharm. Bull.*, 1985, 33, 2587.
- [94] Gelb, R. I.; Schwartz, L. M.; Bradshaw, J. J.; Laufer, D. A. *Bioorg. Chem.* 1980, 9, 299-304.
- [95] Gelb, R. I.; Schwartz, L. M.; Laufer, D. A. *Bioorg. Chem.* 1982, 11, 274-280.
- [96] Szejtli, J. *Cyclodextrins and their inclusions complexes*, 1982, Akadémiai Kiadó, Budapest.
- [97] Freudenberg, K.; Cramer, F. *Naturforsch.*, 1948, B.3, 464.
- [98] Cramer, F.; Henglein, F. M. *Chem. Ber.*, 1957, 90, 2561.
- [99] French, D. Levine, M. L.; Pazur, J. H.; Norberg, E. J. *Am. Chem. Soc.*, 1949, 71, 353-356.
- [100] Connors, K. A. The Stability of Cyclodextrin Complexes in Solution. *Chem Rev.* 1997 Aug 5;97(5):1325-1358.
- [101] Schrodinger, E.; *Annalen der Phys.* 1926, 79, 361-376.
- [102] Kohn, W. *Phys. Chem.*, 100, 12974 (1996).
- [103] Stewart, J. J. P. *J. Mol. Model.* 2007, 13, 1173-1213.
- [104] Voityuk, A. A.; Rösch, N. J. *Phys. Chem. A* 2000, 104, 4089-4094.
- [105] Thiel, W.; Voityuk, A. A. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 616-626.
- [106] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* 136, B864 – Published 9 November 1964.
- [107] Thomas, 1927; Fermi, 1928.
- [108] Slater, J. C. *Phys. Rev.*, 1930, 57, 57.
- [109] Boys, S. F.; *Proc. Roy. Soc.*, 1950, A200, 542.
- [110] Hehre, W. J.; Stewart, R. F.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.*, 1969, 51, 2657.
- [111] Perdew, J. P.; Ruzsinszky, A.; Constantin, L. A.; Sun, J.; Csonka, G. I.; *J. Chem. Theory Comput.* 2009, 5, 902.
- [112] Ipatov, A.; Fouqueau, A.; Perez del Valle, C.; Cordova, F.; Casida, M. E.; Köster, A. M.; Vela, A.; Jödicke Jamorski, C. *J. Molec. Struct. (Theochem)*, 2006, 762, 179.
- [113] Runge, E.; Gross, E. K. U. *Phys. Rev. Lett.* 1984, 52, 997-1000.

- [114] Roux, B.; Simonson, T. Implicit solvent models. *Biophys. Chem.*, 78 (1999) 1-20.
- [115] Tomasi, J.; Persico, M. Molecular interactions in solution: On overview of methods based on continuous distributions of the solvent. *Chem. Rev.*, 94 (1994) 2027-2094.
- [116] Weinhold, F.; Carpenter J. E. *The Structure of Small Molecules and Ions*. Naaman, R.; Vager, Z. Eds.; Springer US, 1989 ; page 227.
- [117] Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold. F. *J. Chem. Phys.*, 83 :735, 1975.
- [118] Reed, A. E.; Curtiss, L.A.; Weinhold. F. *J. Chem. Phys.*, 88 :899, 1988.
- [119] Levine, I. N. *Quantum Chemistry, Fifth Edition*, Prentice-Hall, (2000).
- [120] Morokuma, 2003; Svensson, 1996. Our own N-layered Integrated molecular Orbital and molecular Mechanics.
- [121] 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.; 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.; and Fox, D. J.; Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
- [122] Dennington, R.; Keith, T. J. Millam, Gaussview Version5, Semichem. Inc., Shawnee Missions KS, 2009.
- [123] HyperChem (2007) (Molecular Modeling System) Hypercube, Inc., 1115 NW, 4th Street, Gainesville, FL 32601; USA.
- [124] Brunner and Hubber. *M.W.Hlev, Chim. Acta*, 36 (1953) 1114.

- [125] Dougherty, J. M.; Probst; Robinson, D. A.; Moore, R. E.; Klein, J.D; Snelgrove T.A.; Hanson,K.A.; Ring-Closing, P.R. Metathesis Strategies to Cyclic Sulfamide Peptidomimetics,*Tetrahedron*, 56 (2000) 9781.
- [126]Sharmaa, K.; Sharmab, S.P.; Lahiri, S.C. Spectrophotometric, Fourier transform infrared spectroscopic and theoretical studies of the charge–transfer complexes between methyldopa [(S)-2 amino-3-(3,4-dihydroxyphenyl)-2-methyl propanoic acid] and the acceptors (chloranilic acid, o-chloranil and dichlorodicyanobenzoquinone) in acetonitrile and their thermodynamic properties, *Spectrochimica Acta Part A* 92 (2012) 212– 224.
- [127] Kosower, E.M.; Burbach, J.C.; *J.Am,chem, Soc.* 1956, 78, 5838.
- [128] Mohamdi, M.; Bensouilah ,N.; Abdaoui,M. Investigation of charge transfer complexes formed between (S, S)-bis-N,N-sulfonyl bis-L-phenylalanine dimethylester donor with tetracyanoethylene and chloranil as  $\pi$ -acceptors: Experimental and DFT studies. *Journal of Theoretical and Computational Chemistry* Vol. 15, No. 1 (2016) 1650009.
- [129] Gol'denberg, L.M.; Aldoshina, M.Z.; Lyubovskaya, R.N.; Chibisova, T.A.; Rodionov, V.Ya.; Khodorkovskii, V.Yu.; Neiland, O.Ya. *Bull. Acad. Sci. USSR* 1985, 34, 1934.
- [130] Kozlov, M.E.; Tanaka, Y.; Tokumoto, M.; Tani, T. *Synth. Met.* 1995, 70, 987.
- [131] Govindarajan, M.; Periandy, S.; Carthigayen, K. Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, UV and NMR) investigation and NLO, HOMO–LUMO, NBO analysis of organic 2,4,5-trichloroaniline. *Spectrochim. Acta A* 97 (2012)411–422.
- [132] Missler, G.L.; D.A. Tar *inorganic Chemistry*, 2 nd edition ,Prentice –Hallupper Saddle River,NJ,USA,1999.

## Investigation of charge transfer complexes formed between (S, S)-bis-N,N-sulfonyl bis-L-phenylalanine dimethylester donor with tetracyanoethylene and chloranil as $\pi$ -acceptors: Experimental and DFT studies

Messaouda Mohamdi, Nadjia Bensouilah and Mohamed Abdaoui\*

Laboratory of Applied Chemistry (LAC),  
University of May 8th, 1945, BP 401, 24000 Guelma, Algeria  
\*abdaoui\_med@yahoo.fr; abdaoui.mohamed@univ-guelma.dz

Received 17 October 2015

Accepted 24 December 2015

Published 19 February 2016

Two novel charge transfer complexes CTC ( $[D \rightarrow TCNE]$  and  $[D \rightarrow CHL]$ ): D = (S, S)-bis-N,N-sulfonyl bis-L-phenylalanine dimethylester; TCNE = Tetracyanoethylene; CHL = Chloranil) were synthesized and characterized by elemental analysis: Electronic absorption, spectrophotometric titration, IR. The obtained results indicate the formation of 1:1 for both complexes. The experimental studies were complemented by quantum chemical calculations at DFT/CAM-B3LYP level of theory. Optimized geometrical structures, the electronic spectroscopy, excited-state properties and the descriptions of frontier molecular orbitals were computed and discussed by time-dependent density functional theory (TD-DFT). In addition, vibrational frequency calculations, the natural population analysis (NPA) confirms the presence of intermolecular interactions and natural bonding orbitals (NBO) calculation was carried out in order to elucidate the interactions between TCNE  $\pi$ -acceptor and donor molecule.

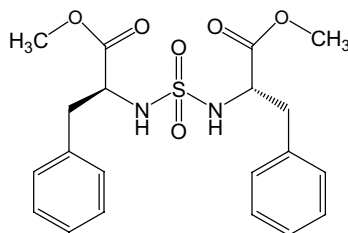
**Keywords:** Sulfonamides;  $\pi$ -acceptor; CTC; DFT-CAM-B3LYP; TD-DFT/CAM-B3LYP; NBO.

### 1. Introduction

The term charge-transfer complex (CTC) which involves a formation of weak bonds was first introduced by Mulliken and coworkers.<sup>1,2</sup> The study of charge-transfer (CT)-interactions between  $\sigma$ - and  $\pi$  electron acceptors and various electron donors containing nitrogen, oxygen or sulfur atoms have attracted increased interest over the last years. This is due to the important role played by these interactions in biological systems<sup>3,4</sup> and other various applications in electronics, solar cells, optical devices and others.<sup>5</sup> These considerations led us to study the CT interactions between sulfonamide with the known acceptors.

\*Corresponding author





Scheme 1. Structure of (S, S)-bis-N,N-sulfonyl bis-L-phenylalanine dimethylester.

Tetracyanoethylene (TCNE) molecule is one of the most versatile organic compounds as it is used in many different reactions, having a strong coupling of the intra- and intermolecular vibrations.<sup>6</sup>

Likewise, it is known that the chloranil (CHL) is a strong oxidizing agent; it acts as an electron acceptor in many chemical reactions.<sup>7</sup>

On the other hand, sulfonamides are important compounds because of their chemical and biological properties,<sup>8</sup> they are also known for their profound bacteriostatic,<sup>9</sup> antifungal and antitumor activities.<sup>10</sup>

In this work, we have synthesized a new family of bis-sulfone aminoester directed by a newer method developed by Dougherty,<sup>11</sup> the donor molecule used in this study was (S, S)-bis-N,N-sulfonyl bis-L-phenylalanine dimethylester (Scheme 1). Prediction of properties of electronically excited states by the help of DFT calculations enables us to characterize the donor, acceptor molecules and their complexes.<sup>12,13</sup>

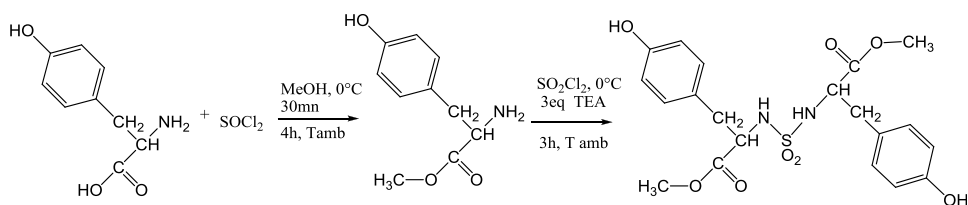
In the paper herein, we report the synthesis of (S, S)-bis-N,N-sulfonyl bis-L-phenylalanine dimethylester and the formation of two new CT complexes produced from the reaction of (S, S)-bis-N,N-sulfonyl bis-L-phenylalanine dimethylester with TCNE and CHL. The obtained CT complexes were structurally characterized using elementary analysis; infrared fourier transform-infrared spectroscopy (FT-IR) and electronic absorption spectroscopy ultraviolet-visible (UV-Vis), the spectroscopic and physical data were analyzed in terms of formation constant ( $K_{CT}$ ) and molar extinction coefficient ( $\epsilon_{CT}$ ).

Finally, computational chemical analysis based on electronic excitation energies are determined using the CAM-B3LYP Coulomb-attenuated functional; time-dependent density functional theory (TD-DFT) and stabilization energies  $E^2$  have been calculated by natural bonding orbitals (NBO) analysis, the natural population analysis (NPA), vibrational frequencies calculations are also investigated. The theoretically computed results have been compared with experimentally reported values.

## 2. Experimental Methods

### 2.1. Synthesis of the donor

All the chemicals used in this study were of analytical grade (obtained from Sigma-Aldrich, USA) and used without further purification. In the initial experiment, we



Scheme 2. Methods for the synthesis of (S, S)-bis-N,N-sulfonyl bis-L-phenylalanine dimethylester.

explored the optimum conditions for the synthesis of (S, S)-bis-N,N-sulfonyl bis-L-phenylalanine dimethylester by two steps: Esterification followed by sulfamoylation. The synthesis of bis-L-aminoester sulfone is outlined in Scheme 2. Starting by the preparation of L-phenylalanine methyl hydrochloride, the synthesis of aminoester is usually performed as follows: 1 equivalent of phenylalanine ( $C_9H_{11}O_2N$ ) dissolved in anhydrous methanol at  $0^\circ C$  was added dropwise to 2 equivalents of thionyl dichloride ( $SOCl_2$ ) in the same solvent, after 30 min the reaction was followed to more than 4 h.

After evaporation of the solvent and the excess thionyl dichloride in vacuum, the crude product is taken up in ether to obtain a white powder of amino ester hydrochloride; (quantitative yields were prepared according to the literature methods).<sup>14</sup> The formation of secondary products, to the amino ester hydrochloride was suspended in anhydrous dichloromethane placed in a three-necked flask with magnetic stirring and, at  $0^\circ C$ , 1 equivalent of triethylamine (TEA) ( $C_6H_{15}N$ ) are added dropwise using a dropping funnel.

The reaction mixture is left under magnetic stirring for 15 min at  $0^\circ C$ , after deprotection, amino ester is added to 0.5 equivalent of sulfonyl chloride ( $SO_2Cl_2$ ) and 2 equivalents of TEA drip; the solution becomes yellow. After this operation, the reaction mixture was left at room temperature for 3 h. Thin layer chromatography (TLC) showed the formation of a non-polar compound (UV, Ninhydrin), washed with HCl 0.1 N and water. The organic layer was dried over  $Na_2SO_4$ , filtered and concentrated in vacuum to give the crude product. The residue was purified by column chromatography on silica gel ( $CH_2Cl_2/MeOH$ : 98/2) to give a bis-L-aminoester sulfone in good yields.<sup>11</sup> Based on the obtained data, the formed CT complexes were formulated as:  $[D \rightarrow TCNE]$  and  $[D \rightarrow CHL]$ .

## 2.2. Synthesis of CT complexes

To obtain the CT complexes, a mixture methanol/dichloromethane for  $D \rightarrow TCNE$  and dimethyl sulfoxide (DMSO) for  $D \rightarrow CHL$  solutions of equimolar amounts of the donor (bis-L-aminoester sulfone) and the acceptors: tetracyanoethylene (TCNE;  $C_6N_4$ ) and chloranil (CHL;  $C_6Cl_4O_2$ ) were prepared. Then, the solutions were stirred for about overnight and allowed to evaporate slowly at room temperature. Change in colors was observed upon mixing solutions of the donor with any of the acceptors. These observed new colors are pale yellow-green for  $D \rightarrow TCNE$  and olive for

D→CHL. These changes in colors represent strong evidence of the CT interactions between the donor and each of the  $\pi$ -acceptors. These complexes were characterized by spectroscopy (FT-IR, UV-Vis).

### 2.3. Preparation of standard solutions

Standard stock solutions of bis-L-aminoester sulfone and each acceptor at a concentration of  $10^{-3}$  M were freshly prepared prior to each series of measurements by dissolving precisely weighed quantities in a 100 mL volumetric flask using acetonitrile solvent. These stock solutions were diluted to obtain suitable concentrations that lie in the linear range of each particular assay method. Solutions for spectroscopic measurements were made by mixing appropriate volumes of donor and acceptor stock solutions with the solvent immediately before running the spectra.

### 2.4. Instrumental measurements

The electronic absorption spectra of the resulting charge transfer complexes in acetonitrile were recorded on UV Probe PC software within 1100 nm–190 nm range using a Perkin-Elmer Precisely Lambda 25 UV/Vis double beam Spectrometer fitted with a quartz cell of 1.0 cm path length. Infrared spectra within the range of  $4000\text{ cm}^{-1}$ – $400\text{ cm}^{-1}$  for the free reactants and the resulting CT complexes were recorded from KBr discs using a JASCO FT-IR Model 410 Spectrometer with 30 scans and  $2\text{ cm}^{-1}$  resolution.

## 3. Computational Details

The initial structure of free molecules and their complexes was constructed using Hyperchem 8.0 molecular modeling package. And then a conformational search was performed to localize the global minima of interesting donor molecule. In this step, four torsion angles were analyzed by the scan process using HF/3-21G level of theory. Once the structure with lower energy was obtained. We started with the optimization of the substrates: donor, TCNE and CHL by DFT methods using the CAM-B3LYP/6-31G++(d,p) basis set functional. The most stable geometries of two complexes obtained by varying the distance between the donor and TCNE or CHL (from 1 Å to 3.0 Å) were found by semi-empirical PM6 method. As an output to the semi-empirical, we make use of density functional calculations. All the computations were performed using Gaussian 09W<sup>15</sup> program and Gauss-View 5.0 molecular visualization program package on the personal computer. The CAM-B3LYP DFT method with 6-31G++(d,p) and 6-311G++(d,p) basis sets was used for optimization of both complexes in gas phase and in acetonitrile medium as a model of solvent. This method has been specifically designed for a suitable treatment of long-range charge transfer transitions.<sup>16,17</sup>

NBO calculations were employed to calculate the second-order perturbation stabilization energy ( $E^2$ ) of TCNE complex.<sup>18</sup> The corresponding UV/vis spectra were calculated using TD-DFT of all structural variables.<sup>19</sup>

The inclusion of the solvent effect in theoretical calculations is important when seeking to reproduce or predict the experimental spectra with a reasonable accuracy. Polarizable continuum model (PCM)<sup>20</sup> has emerged in the last two decades as the most effective tools to treat bulk solvent effects for both the ground and excited states.

In this paper, the continuum model (PCM)<sup>21</sup> was chosen in the HOMO–LUMO gaps calculations. The oscillation strengths ( $f$ ), wavelengths ( $\lambda_{\text{max}}$ ) and Solvent effect on absorption UV/vis spectrum were investigated using the TD-DFT on the fully DFT optimized geometries. The atomic charges in free molecules and in their complexes were calculated by the NPA. This calculation step was carried out using the built-in NBO-3.1 subroutines of the Gaussian 09 in vacuum and in acetonitrile at the CAM-B3LYP/6-31G++(d,p) and 6-311G++(d,p) levels of theory.

Finally, frequency calculations<sup>22</sup> using CAM-B3LYP/6-31++G (d,p) were also performed to confirm the completeness of the structural optimization, and no negative eigenvalues (eigenvalues of the Hessian matrix) were found for the final structures.

## 4. Results and Discussion

### 4.1. Stoichiometry of the complexes

The stoichiometry of the formed CT complexes between the (bis-L-aminoester sulfone) donor and the acceptors was determined by applying a varying molar ratio (spectrophotometric titration) method.<sup>23</sup> Briefly, 0.2, 0.4, 0.8, 1.00, 1.2, 1.6, 2, 2.4 mL of a standard solution  $10^{-4}$  M of the appropriate donor in acetonitrile was added to 1.00 mL of  $10^{-4}$  M acceptor, which was also dissolved in the same solvent.

Representative spectrophotometric titration plots based on the characterized absorption bands are shown in Fig. 1. These peak absorbance values that appeared in the spectra assigned to the formed CT complexes were measured and plotted as a function of the  $[D]/[A]$  ratio according to a known method. Spectrophotometric titration plots based on these characterized absorption bands confirmed the complex formation at a ratio (donor:acceptor) of 1:1 in both cases.

### 4.2. UV-Vis absorbance band characteristics of CTC complexes

Generally complex formation is accompanied by formation of new absorption peaks, frequency shifts of the donor and acceptors and change in the intensity of the absorption bands. Figure 2 shows the electronic spectra of the bis-L-aminoester sulfone, acceptors and the formed CT complexes recorded in acetonitrile solvent. The UV-Vis spectra of the bis-L-aminoesters sulfone donor display strong band at 208 nm with a shoulder at 196 nm. The electronic spectrum of TCNE shows two bands: a strong band at 262 with a shoulder at 270 nm and another weak band that appears at 212 nm. Likewise, two bands are observed at 192 nm with a shoulder at 204 nm and at 290 nm in spectrum of free CHL molecule. Change in the UV-Vis spectrum of the

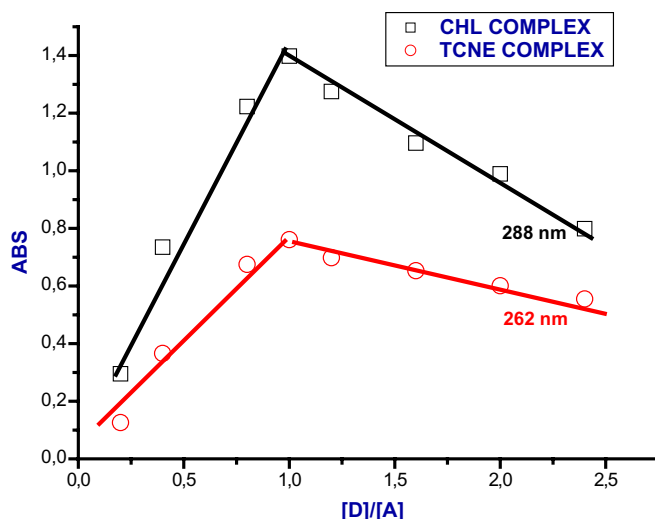


Figure 1. Spectrophotometric titration curves of bis-L-aminoester sulfone with CHL and TCNE in acetonitrile at 298 K.

donor upon the addition of the acceptors revealed the presence of the real absorption bands that correspond and attributed to the CT interactions.

Consequently, when both partners are linked to the electronic spectrum of D→TCNE complex exhibits two absorption bands: a broad band at a longer wavelength at 270 nm with a shoulder at 262 nm and a second less intense band at 196 nm with a shoulder at 206 nm. As we can see, when the TCNE exhibits a maximum absorbance at 262 nm, D→TCNE show a wider band with an intense maximum absorption at 270 nm. Now for the D→CHL complex, the corresponding electronic spectrum shows two bands at 206 nm and 288 nm, the first more intense than that of the donor with a slight displacement of 2 nm and the second less intense than that of the acceptor with a slight hypsochromic displacement. These spectral changes are likely due to interactions between donor and acceptor and which are indicative of the formation of two types of CTC complexes.

The ratios of these complexes are (1:1), and since: (i) the lowest unoccupied molecular orbital LUMO available in TCNE and CHL are  $\pi^*$  molecular orbital and (ii) molecules of donors are very rich in n-electronic pairs and  $\pi$ -electronic therefore the expected type of electronic transition for CT complexes from highest occupied molecular orbital (HOMO) in donor to LUMO in TCNE and CHL acceptors are the transition type ( $n \rightarrow \pi^*$ ) and ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ).

#### 4.3. Determination of the formation constant ( $K_{CT}$ ) and the molar extinction coefficient ( $\epsilon$ )

The association constants were determined for the interaction of donor with acceptor complex using Benesi–Hildebrand equation; similar cases were discussed in some recent

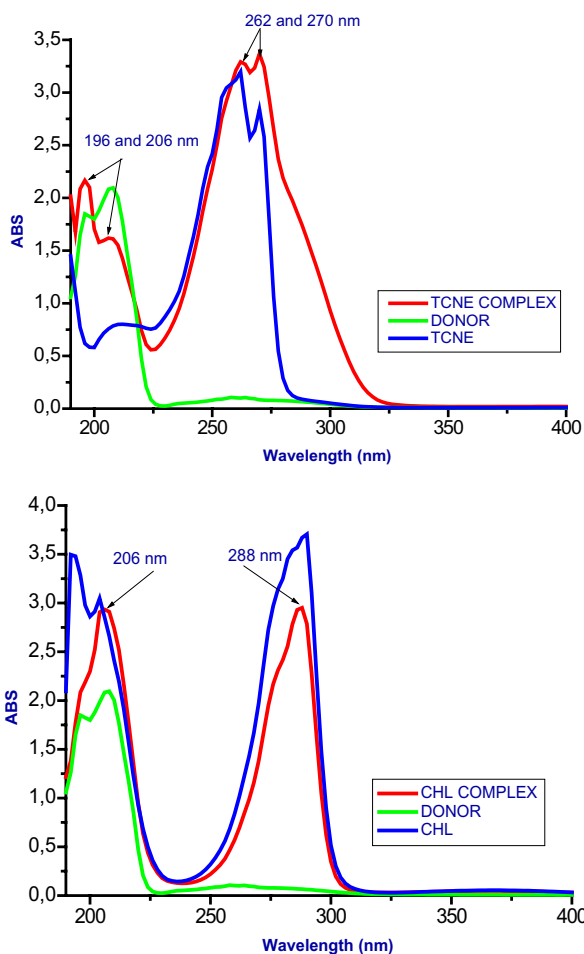


Figure 2. Electronic spectra of bis-L-aminoesters sulfones CT complexes in acetonitrile solvent.

publications.<sup>24,25</sup> Representative Benesi–Hildebrand plots are shown in Fig. 3 and the values of both  $K_{CT}$  and  $\varepsilon_{CT}$  are thus determined and are given in Table 1. The formation constants ( $K_{CT}$ ) and molar extinction coefficients ( $\varepsilon_{CT}$ ) of the Charge transfer complexes were determined spectrophotometrically using the following equation:

$$(C_a \cdot C_d)/A = 1/K_{CT} \cdot \varepsilon_{CT} + (C_a + C_d)/\varepsilon_{CT},$$

where  $C_a$  and  $C_d$  are the initial molar concentration of the acceptor and molar concentrations of the donor, respectively and  $A$  is the absorbance definite CT bands, plotting the  $(C_a \cdot C_d)/A$  values versus the corresponding  $(C_a + C_d)$  values for the formed CT complexes. For that measured using constant acceptor concentration in acetonitrile and varying concentrations of the donor but always  $[D] \gg [A]$ .<sup>26</sup>

These complexes exhibit high values for both formation constants ( $K_{CT}$ ) and the extinction coefficients ( $\varepsilon$ ), the high values of  $K_{CT}$  reflect the high stabilities of

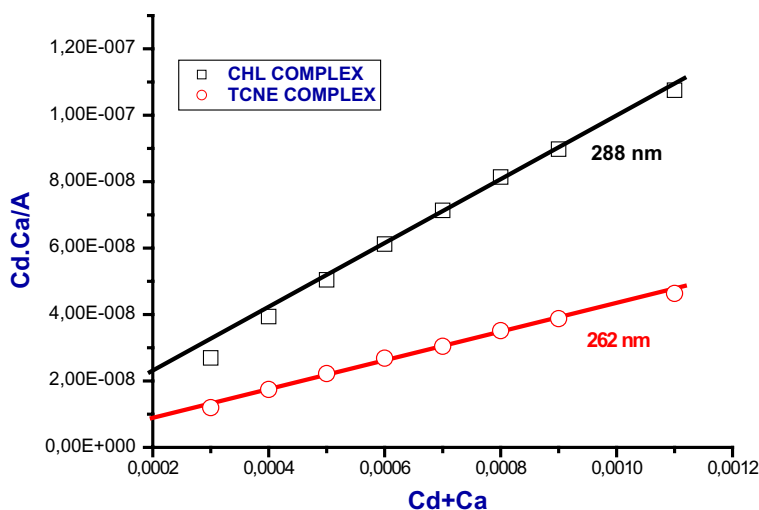


Figure 3. Application of Benesi–Hildebrand equation for CT complex between the acceptor and the donor.

the formed CT complexes. The equilibrium constants are strongly dependent on the nature of the used acceptor including the type of electron withdrawing substituent to it such as nitro and halo groups.<sup>27</sup>

The data reveal that the [D→TCNE] shows a higher  $K_{CT}$  value ( $4947.17 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) compared with the [D→CHL]. This high  $K_{CT}$  value indicates a strong interaction between both partners. The higher stability of D→TCNE over that of D→CHL may be due to the greater electron affinity of TCNE over the CHL. In Fig. 4, as seen, an increase of band intensity at the recorded complex wavelengths by varying the concentration of bis-L-aminoester sulfone and keeping a constant concentration of TCNE as well as CHL, suggesting the increase of complex formation.

#### 4.4. Determination of energy of the charge transfer complex ( $E_{CT}$ )

The energy values ( $E_{CT}$ ) of the ( $n \rightarrow \pi^*$ ) or ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) interactions between the molecule donor and the electron  $\pi$ -acceptors are calculated using the equation derived by Briegleb (see Table 1)<sup>28,29</sup>:

$$E_{CT}(\text{eV}) = h\nu_{CT} = 1234.667/\lambda_{CT},$$

where  $\lambda_{CT}$  is the wavelength at the complexation band.

Table 1. Spectrophotometric results of the bis-L-aminoester sulfone CT complexes.

Complex	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$K_{CT}$ ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\epsilon_{\text{max}}$ ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	$E_{\text{ct}}$ (eV)
D→TCNE	262	4947.17	22996.06	4.74
D→CHL	288	4411.87	9812.16	4.28

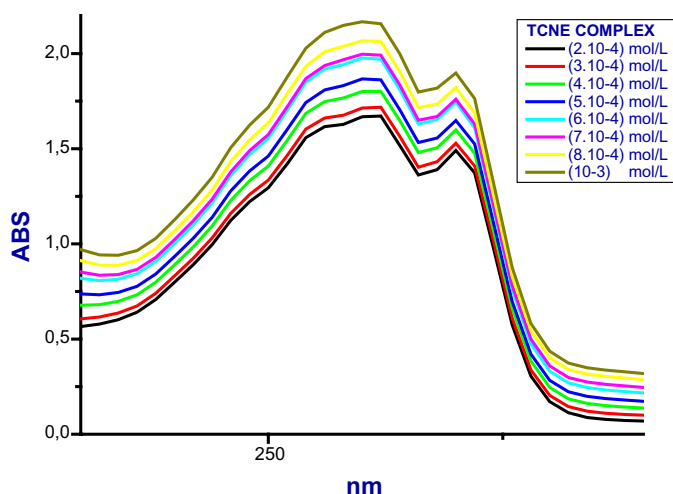


Figure 4. Electronic spectra of CT complex between acceptor (constant conc.) and bis-L-aminoester sulfone donor (variable conc.) at acetonitrile solvent.

The high values of both  $K_{CT}$  and  $\varepsilon_{CT}$  (at  $\lambda_{max}$ ) in acetonitrile confirm the expected high stability of the formed complexes, and consequently the high donation power of bis-L-aminoester sulfone molecule. The energy values ( $E_{CT}$ ) of both D→TCNE and D→CHL complexes are respectively 4.74 eV and 4.28 eV.

#### 4.5. Vibrational frequencies

The FT-IR spectra of the free donor and of their corresponding solid CT products were recorded and are shown in Fig. 5 and the salient features were also summarized in Table 2. The formation of CT complexes during the reaction of donor with TCNE and CHL is strongly supported by observing of main infrared bands of the donor and acceptors in the product spectra. The FT-IR spectrum of the distinguished bands in the free donor shows the following vibrations:

Three highest frequencies correspond to the stretching vibrationals of  $\nu(\text{NH}-)$  observed at (3453.84, 3302.89 and 3329.84  $\text{cm}^{-1}$ ). The stretching vibrational band of (C=O) is very strong at 1735.03  $\text{cm}^{-1}$  and 1603.9  $\text{cm}^{-1}$  and the IR spectrum of bis-L-aminoester sulfone is characterized by other stretching modes at 1362.38, 1342.53 and 1313.11  $\text{cm}^{-1}$ , assigned to  $\nu(\text{SO}_2)$ .

However, the bands of the donor and acceptors in the complexes spectra reveal shifts in the frequencies and difference in intensities compared with those of the free donor and acceptors. These changes could be understood on the basis of the expected symmetry and electronic structure modifications in donor and acceptors units in the formed products. Also, the observed frequency shifts due to the formation of the complexes is attributed to the nature of the donor–acceptor interactions.<sup>30</sup>

The IR spectra of the D→TCNE indicated that the band that results from the  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  vibration of the free TCNE acceptor changed in frequency and decreased in



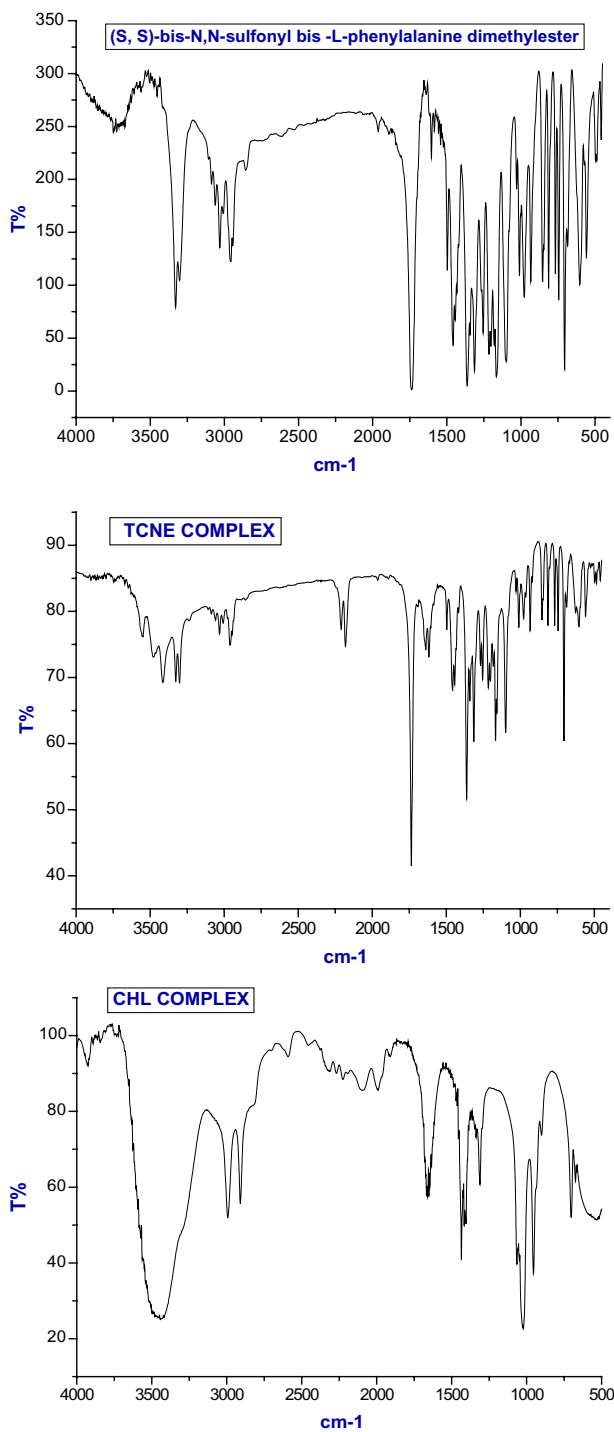


Figure 5. Infrared spectra of the free bis-L-aminoester sulfone and of its corresponding CT complexes.

Table 2. Infrared frequencies ( $\text{cm}^{-1}$ ) and tentative assignments for (S, S)-bis-N,N-sulfonyl bis-L-phenylalanine dimethylester, acceptors and the formed CT complexes.

Donor	CHL	TCNE	[(donor)(acceptor)] CT complexes		Assignments
			CHL	TCNE	
3453.84 w 3329.84 s 3302.89 s			3444vbr	3324 w 3302 w	$\nu$ (N-H) donor
		2257.98 w 2220.15 m		2204.28 w 2181 w	$\nu$ (C $\equiv$ N) tcne
1735.03vs,br 1603.59 w			1633 w, br	1736 s	$\nu$ (C=O) donor
	1685 s		1661 m, br		$\nu$ (C=O)CHL
1362.38vs 1342.53 s 1313.11 s			1311 w	1362 m 1340.12 w 1314 m	$\nu$ (SO <sub>2</sub> )donor
	905 w 753 m 714 m		703 w		$\nu$ (C-Cl) CHL

Note: S: strong; w: weak; m: medium; v: very; vs: very strong; br: broad; vbr: very broad;  $\nu$ : stretching.

intensity in the TCNE complex, this is normal due to expected electronic symmetry changes. As a representative example, the stretching vibration frequencies of  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  groups at  $2257.98\text{ cm}^{-1}$  and  $2220.15\text{ cm}^{-1}$  for the free TCNE acceptor moved to  $2204.28\text{ cm}^{-1}$  and  $2181\text{ cm}^{-1}$  in their CTC complexes. In the IR spectrum of pure CHL, we observe the band in the C=O stretching region for free CHL centered at  $1685\text{ cm}^{-1}$  but under complexation this band was shifted to a lower value ( $1661\text{ cm}^{-1}$ ). Further, the group of bands assigned to  $\nu(\text{C}-\text{Cl})$  vibrations, which appeared at 905, 753 and  $714\text{ cm}^{-1}$  in the free CHL exhibited a shift to lower wavenumber in the spectrum of the CHL complex.

The presence of various hydrogen bond donor groups of the (S, S)-bis-N,N-sulfonyl bis-L-phenylalanine dimethylester, like amine, CH aromatic, ( $-\text{CH}$ ) facilitate the hydrogen bonding and CT interactions with acceptor molecules TCNE and CHL. On the other hand, the presence of lone pair electrons in oxygen atoms of CHL and CN withdrawing group in TCNE make these two regions as electron accepting regions and consequently contribute to the formation of CTC.

## 5. Theoretical Results

### 5.1. Geometry optimization

Full geometry optimizations of free molecules,  $\text{D}\rightarrow\text{TCNE}$  and  $\text{D}\rightarrow\text{CHL}$  complexes were performed without any constrain in the gaseous state and in acetonitrile solvent at the same level of theory. The optimized structures were checked as minima on the

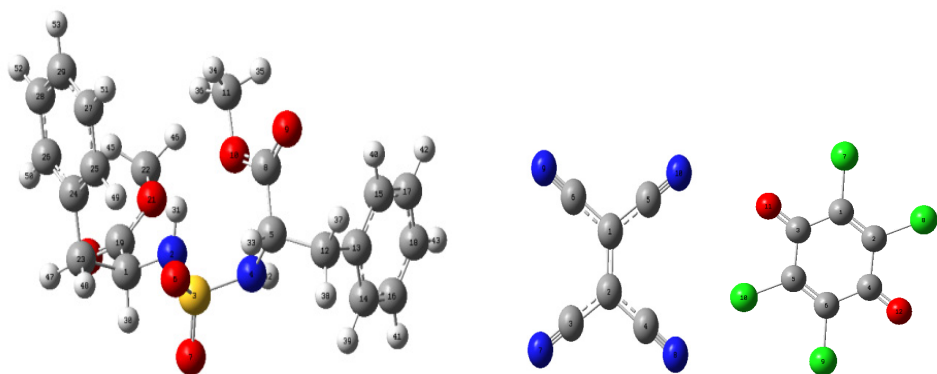


Figure 6. Molecular structure of (S,S)-bis-N,N-sulfonyl bis-L-phenylalanine dimethylester, TCNE and CHL optimized by CAM-B3LYP/6-31G++ (d,p) with numbering of the atoms used in the present work in vacuum.

potential energy surfaces by frequency calculations. A view of the optimized structures and its atoms numbering is shown in Fig. 6.

The binding energy ( $\Delta E_{\text{binding}}$ ) upon complexation between bis-L-aminoester sulfone and TCNE or CHL can be calculated for the minimum energy structures according to the following equation.

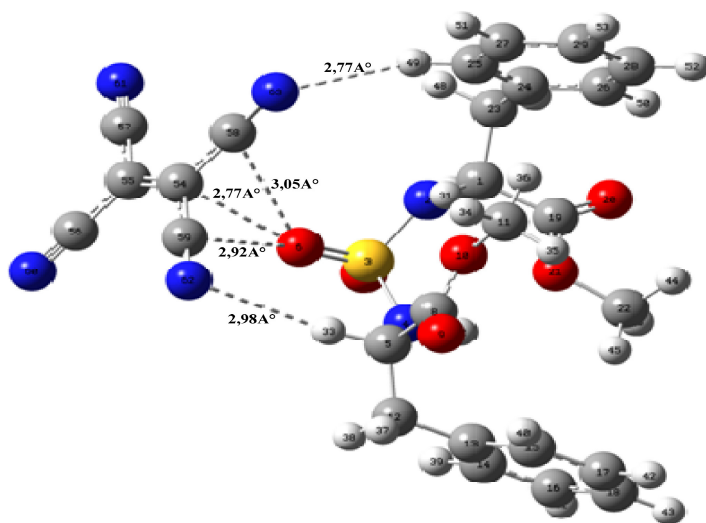
$$\Delta E_{\text{binding}} = E_{\text{complex}} - (E_{\text{donor}} + E_{\text{acceptor}}),$$

where  $E_{\text{complex}}$ ,  $E_{\text{donor}}$  and  $E_{\text{acceptor}}$ , respectively represent the total energy of the CTC complex, the free optimized donor molecule and the free optimized  $\pi$ -acceptor molecule energy. The largest negative value of the binding energy was observed for D→TCNE obtained at CAM-B3LYP with 6-31++G(d,p) and 6-311++G(d,p) basis sets in vacuum and in acetonitrile. The corresponding results are listed in Table 3.

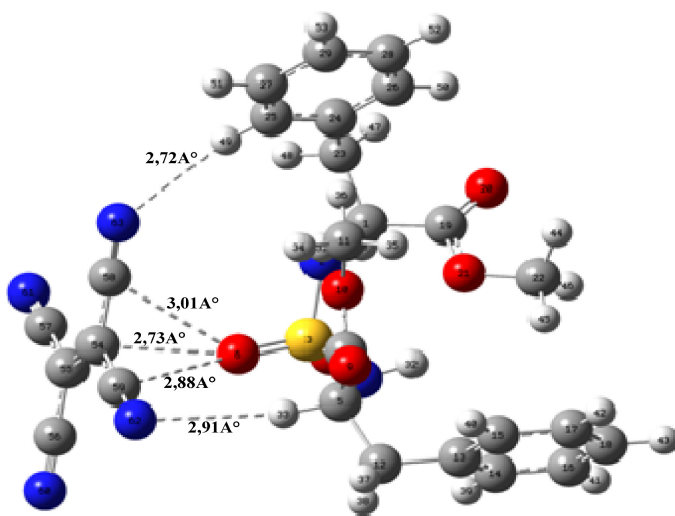
As we can see in Fig. 7 (in vacuum state), two hydrogen bonds are observed in the optimized structures of D→TCNE complexes that are helpful and supportive in the process of CT. The first H-bond comes through the interaction of N62 in TCNE with H33 with distances 2.98902 Å and 2.91004 Å at the CAM-B3LYP/6-31G++ (d,p) and CAM-B3LYP/6-311G++ (d,p) levels, respectively. The second H-bond is located with N63 and H49 with distance of 2.75980 Å using the 6-31G++ (d,p) basis set, and 2.72490 Å using the 6-311G++ (d,p) basis set. This is attributed to the withdrawing effect of the sulfonyl group, which decrease the Mulliken positive charge

Table 3. The binding energy values of D→TCNE and D→CHL calculated by DFT/CAM-B3LYP method.

Energies (kcal/mol)	D→TCNE	D→CHL	D→TCNE	D→CHL
	In vacuum		In acetonitrile	
CAM-B3LYP/6-31++G(d,p)	-9.2	-6.68	-3.94	-2.98
CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)	-10.01	-7.7	-4.59	-4.1



(a)



(b)

Figure 7. Optimized structure of D→TCNE complex at: (a) CAM-B3LYP/6-31G++ (d,p); (b) CAM-B3LYP/6-311G++(d,p) in vacuum.

of S3 from +1.635 e to +1.595 e for 6-31G++ (d,p) basis set and +0.265788 e to +0.126848 e for 6-311G++ (d,p) basis set.

As shown in Fig. 6, the C1 and C2 (labeled respectively C54 and C55 atoms in D→TCNE complex) in the free TCNE have both a positive values with 6-31G++ (d,p) and 6-311G++ (d,p) basis sets. The corresponding values are respectively +1.028 e and +1.975362 e.

It was found that the positive charge upon S3 atom in donor decreases significantly upon complexation with acceptor molecule. This is associated with a decrease in the positive charge of H49 from +0.233 e to 0.215203 e for 6-31G++ (d,p) basis set and +0.267926 e to +0.211207 e for 6-311G++ (d,p) basis set and an increase in the positive charge of H33 from 0.204e to 0.290629e for 6-31G++ (d,p) basis set and decrease in the positively charge from 0.287189 e to 0.207494 e at 6-311G++ (d,p) basis set.

The calculation of Mulliken atomic charge plays an important role in the application of quantum mechanical calculations to the molecular systems. C59...C54 and C58...C54 bond distances are not equal. This is due to the involvement of these bonds in H-bonding. In contrast, the C54...C55 bond distance of TCNE was decreased from 1.35869 Å to 1.35517 Å value at 6-31G++ (d,p) basis set and 1.35337 Å to 1.34991 Å value at 6-311G++ (d,p) basis set, respectively in free and in complexed state.

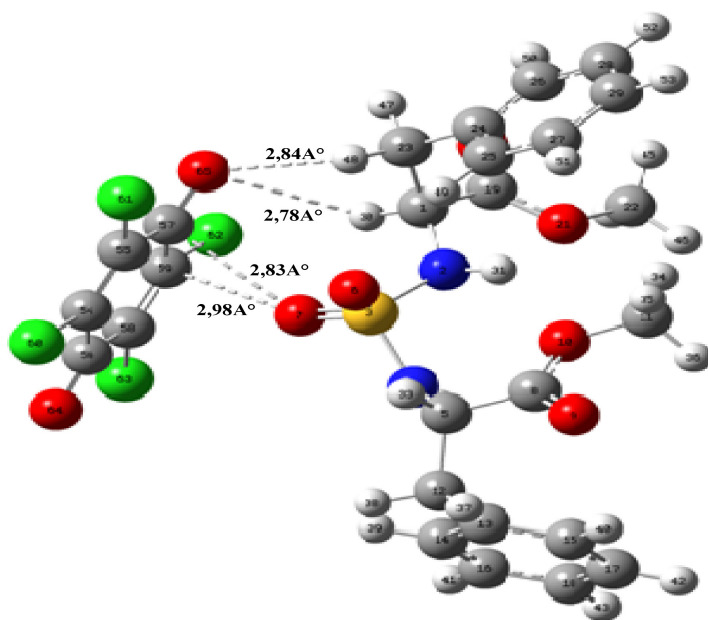
Likewise, the positive charges of C55 and C54 of TCNE in D→TCNE complex are changing from 1.028 e to 1.065974 e and 1.380295 e at the CAM-B3LYP/6-31G++ (d,p) level and +1.975362 e to 2.105959 e and 1.751620 e at the CAM-B3LYP/6-311G++ (d,p) level respectively, suggesting that an appreciable amount of electronic charge has been transferred from ligand to TCNE acceptor.

The length of intramolecular bond S3O6 is also decreased from 1.46121Å (in the free donor molecule) to 1.46030Å for 6-31G++ (d,p) basis set, this is due to the effect of the hydrogen bond. Other interactions have been established between O6...C54, O6...C59 and O6...C58 with inter-atomic distances: 2.77260 Å, 2.92645 Å and 3.05849 Å at the CAM-B3LYP/6-31G++ (d,p) level and 2.73679 Å, 2.88542 Å and 3.01523 Å at the CAM-B3LYP/6-311G++ (d,p) level, respectively. For the optimization with 6-31G++ (d,p) basis set; we observed an increase in the negative charges of C59 and C58 from -0.0661 e to -0.490 e and -0.34470 e while the results obtained with the other basis set we observed an increase in the negative charges of C56 and C59 from -0.887205 e to -1.009013 e and -0.980600 e, respectively. We also note that there is a gain in electron density (ED) of atoms having electronegative character.

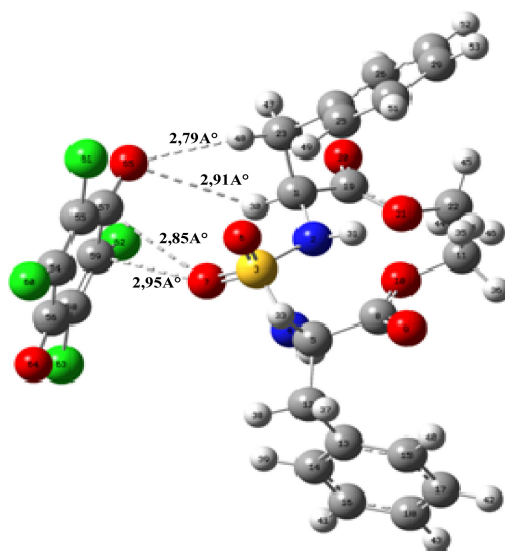
In the case of D→CHL complex formed in vacuum (Fig. 8), two H-bonds are established between both partners: First, the H48...O65 bond interaction with inter-atomic distance of 2.84733 Å obtained with use of a 6-31G++ (d,p) basis set and 2.79486 Å obtained at 6-311G++ (d,p) basis set, the second H30...O65 hydrogen bond was obtained with a distance of 2.78734 Å and 2.91050 Å for 6-31G++ (d,p) and for 6-311G++ (d,p) basis sets, respectively. Another interaction are also found between O7 and both Carbon atoms of Chloranile C57 and C59 where the bond distances are respectively 2.83475 Å and 2.98330 Å with the use of 6-31G++ (d,p) basis set and 2.85104 Å and 2.95995 Å at the second basis set.

It should also be noted that the bond lengths of S3O6 and S3O7 are significantly modified after complexation (see Tables 4 and 5). Also structural changes were observed that are cited as follows.

The positive charges of C59 and C54 of CHL are changed from +0.242 e to -0.140 e and 0.098 e at 6-31G++ (d,p) basis set and +0.661160e to +0.669924 e and +0.029105 e at 6-311G++ (d,p) basis set, respectively. Likewise, the charge of C55



(a)



(b)

Figure 8. Optimized structure of D→CHL complex at: (a) CAM-B3LYP/6-31G++ (d,p); (b) CAM-B3LYP/6-311G++ (d,p) in vacuum.

Table 4. Bond lengths selected ( $\text{\AA}$ ) of optimized free and complexed ligand with both acceptors in vacuum and in acetonitrile solvent by using CAM-B3LYP/6-31G++ (d,p) method.

Donor	TCNE	D $\rightarrow$ TCNE	CHL	D $\rightarrow$ CHL
S3O7	1.45240 (1.45867)	1.45174 (1.45771)		1.45828 (1.46010)
S3O6	1.46121 (1.46365)	1.46030 (1.46051)		1.45959 (1.46291)
S3N2	1.66071 (1.65427)	1.65280 (1.64922)		1.65282 (1.65241)
S3N4	1.64441 (1.63780)	1.64976 (1.6497)		1.64251 (1.63614)
N4H32	1.01363 (1.01512)	1.01510 (1.01667)		1.01413 (1.01516)
N2H31	1.01660 (1.01763)	1.01575 (1.01668)		1.01680 (1.01776)
H49C25	1.08630 (1.08613)	1.08577 (1.08613)		1.08625 (1.08618)
H48C23	1.09305 (1.09281)	1.09229 (1.09202)		1.09259 (1.0929)
H30C1	1.09275 (1.09201)	1.09375 (1.09198)		1.09202 (1.0919)
H33 C5	1.09375 (1.09193)	1.09417 (1.09219)		1.09337 (1.09208)
H51C27	1.08591 (1.08564)	1.08545 (1.08545)		1.08595 (1.08563)
C57N61	1.15562 (1.15493)	1.15567 (1.15503)		
C55C57	1.43195 (1.43273)	1.43211 (1.43267)		
N63C58	1.15562 (1.15493)	1.15527 (1.15482)		
C58C54	1.43195 (1.43273)	1.43240 (1.43259)		
C54C55	1.35869 (1.35611)	1.35517 (1.35491)		
N62C59	1.15562 (1.15493)	1.15543 (1.15484)		
C59C54	1.43195(1.43273)	1.43203 (1.43255)		
C55C56	1.43195(1.43273)	1.43190 (1.43270)		
C57C59			1.49715 (1.49547)	1.49589 (1.49448)
C57C55			1.49711 (1.49503)	1.49565 (1.49441)
C57O65			1.20718 (1.20955)	1.20854 (1.21004)
C59Cl62			1.71064 (1.71151)	1.71217 (1.71134)
C54Cl60			1.71064 (1.71169)	1.71253 (1.71285)

Note: All values between parenthesis correspond to the bond lengths in acetonitrile medium.

and C58 atoms of acceptor changes from  $+0.244 e$  to  $-0.036 e$  and  $+0.0571 e$  with the use of the 6-31G++ (d,p) basis set of theory and from  $+0.662254 e$  to  $+0.295653 e$  and  $+0.396236 e$  at the other basis set, respectively. Another important point is that the Mulliken charges corresponding to the four chlorine atoms in CHL molecule acceptor are entirely modified, to spend from an identical value of  $0.271 e$  to  $0.193 e$ ,  $0.114 e$ ,  $0.153 e$ , and  $0.233 e$  for 6-31G++ (d,p) and of  $0.402713 e$  to  $0.247780 e$ ,  $0.113452 e$ ,  $0.274447 e$ , and  $0.460140 e$  for 6-311G++ (d,p), respectively for Cl60, Cl61, Cl62, and Cl63. It can also be seen that the charges on C59 and C57 atoms are more influenced by CT process than the all other carbon atoms. The reason is the effect of H-bond established between both partners. Apart from that, the S3 atom is varied in electronic charge to become  $0.898 e$  at 6-31G++ (d,p) and  $-0.537776 e$  at 6-311G++ (d,p) after complexation. These findings clearly confirm the CT between both acceptor-donor molecules.

Similar results were found in the analysis of bonds lengths before and after complexation of TCNE and CHL with biological molecule in acetonitrile medium (see Tables 4 and 5). An increasing of the bond length is more important for the following

Table 5. Bond lengths selected (Å) of optimized free and complexed ligand with both acceptors in vacuum and in acetonitrile solvent by using CAM-B3LYP/6-311G++ (d,p) method.

Donor	TCNE	D→TCNE	CHL	D→CHL
S3O7	1.44562 (1.45223)	1.44503 (1.45122)		1.45308 (1.45482)
S3O6	1.45507 (1.45765)	1.45507 (1.45532)		1.45387 (1.45689)
S3N2	1.65728 (1.65017)	1.65025 (1.64656)		1.64860 (1.64802)
S3N4	1.64205 (1.63512)	1.64650 (1.64652)		1.63814 (1.63309)
N4H32	1.01163 (1.01512)	1.01318 (1.01473)		1.01206 (1.01310)
N2H31	1.01449 (1.01540)	1.01393 (1.01476)		1.01478 (1.01546)
H49C25	1.08444 (1.08426)	1.08387 (1.08421)		1.08444 (1.08430)
H48C23	1.09111 (1.09091)	1.09040 (1.09015)		1.09053 (1.09101)
H30C1	1.09099 (1.09014)	1.09201 (1.09020)		1.09059 (1.08995)
H33 C5	1.09208 (1.09040)	1.09239 (1.09042)		1.09175 (1.09047)
H51C27	1.08404 (1.08378)	1.08363 (1.08364)		1.08406 (1.08377)
C57N61	1.14717 (1.14642)	1.14720 (1.14654)		
C55C57	1.42796 (1.42874)	1.42818 (1.42870)		
N63C58	1.14717 (1.14642)	1.14677 (1.14633)		
C58C54	1.42796 (1.42874)	1.42834 (1.42857)		
C54C55	1.35337 (1.35094)	1.34991 (1.34959)		
N62C59	1.14717 (1.15493)	1.14690 (1.14632)		
C59C54	1.42796 (1.42874)	1.42817 (1.42859)		
C55C56	1.42796 (1.42874)	1.42800 (1.42872)		
C57C59			1.49715 (1.49472)	1.49465 (1.49348)
C57C55			1.49643 (1.49430)	1.49498 (1.49342)
C57O65			1.19948 (1.20186)	1.20123 (1.20260)
C59Cl62			1.70987 (1.71121)	1.71196 (1.71148)
C54Cl60			1.70987 (1.71121)	1.71223 (1.71282)

Note: All values between parenthesis correspond to the bond lengths in acetonitrile medium.

bonds: S3O6 and N2H31 in acetonitrile (as a representative example) compared with those in vacuum for both CTC. An increase in S3O7 bond length by 0.00597 Å and 0.00182 Å for 6-31G++ (d,p) basis set and by a value of 0.00619 Å and 0.00174 Å at 6-311G++ (d,p) basis set was also observed, respectively in D-TCNE and D-CHL complexes. This supports the participation of sulfonyl moiety in the CT process.

Furthermore, the most important observation is the increase in intermolecular distances of O6...C54, O6...C59, O6...C58, H49...N63, and H33...N62 in D→TCNE complex (see Fig. 9). The corresponding values at these sites are respectively: 2.80683 Å, 2.92635 Å, 3.02850 Å, 2.85745 Å, and 2.92242 Å at CAM-B3LYP 6-311G++ (d,p) level. The same observation was obtained for the first four intermolecular distances with the use of 6-31G++(d,p) basis set. On the contrary, the calculated H33...N62 bond length is reduced and becomes equal to 2.93857 Å. Likewise, and in D→CHL complex, the conventional hydrogen bond O65...H30 decreases from 2.78734 Å to 2.50863 Å for 6-31G++(d,p) basis set and at 6-311G++ (d,p) basis set from 2.91050 Å to 2.53792 Å with comparing geometry optimization, respectively in gaseous state and in solvent medium.



This can be interpreted in terms of strong hydrogen bond interactions and especially that construct in acetonitrile environment. Similarly, the intermolecular interaction takes place between O7...C57 with 2.84412 Å at 6-31G++(d,p) basis set and 2.82270 Å at the other basis set. These results indicate that the change of the predicted Mulliken's atomic charges and distance bond length occurs by a changing in basis set.

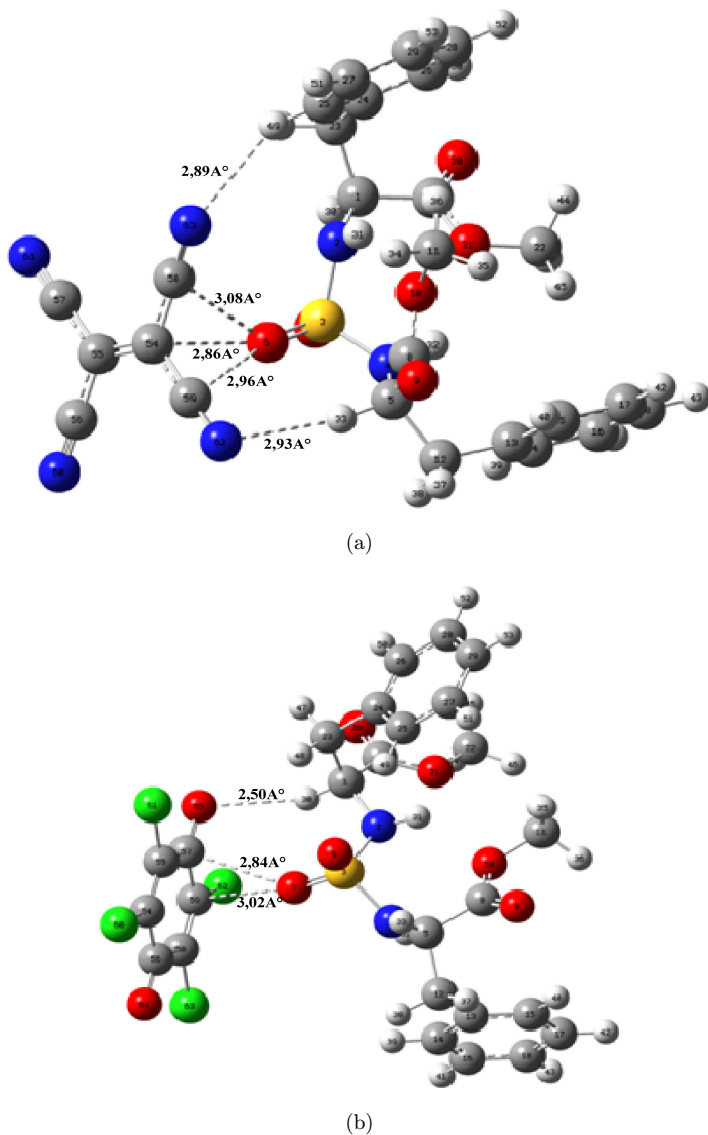
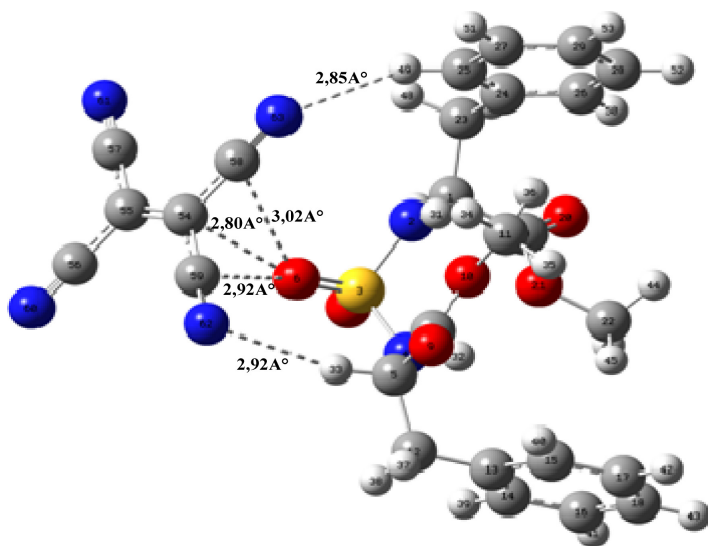
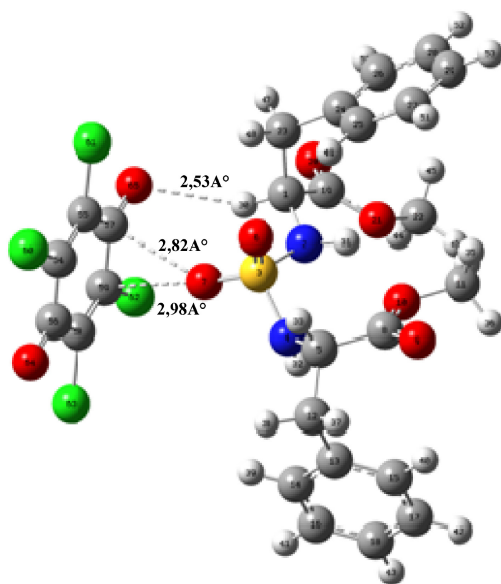


Figure 9. Optimized structures of D-TCNE and D-CHL complexes in acetonitrile at: (a); (b) CAM-B3LYP 6-31G++ (d,p) and (c); (d) CAM-B3LYP 6-311G++ (d,p).



(c)



(d)

Figure 9. (Continued)

We can conclude that the magnitudes of bond lengths are almost similar to the results obtained in gas phase with slight deviation and inclusion of the solvent effect must certainly give a better match-up result to the experimental. As to the expectation, all these interactions will be discussed and interpreted in section of D→TCNE complex, especially in NBO analysis.

## 5.2. Natural population analysis

The population analysis has also been performed by the NBO method at CAM-B3LYP with both 6-31G++(d,p) and 6-311G++(d,p) basis sets in vacuum and in acetonitrile to add further confirmation of the formed complex. The computed results are listed in Tables 6 and 7. The NPA was evaluated in terms of natural atomic orbital occupancies.

According to the NBO analysis, the obtained atomic charge of the D→TCNE complex in vacuum shows that the charge of H49 decreases after complex formation. This is justified by the change of the positive charge from +0.26223 e to +0.25724 e using 6-31G++(d,p) basis set and from +0.23260 e to +0.22576 e at 6-311G++(d,p) basis set. The negative charge of C25 changes from -0.24387 e to -0.24152 e at CAM-B3LYP 6-31G++(d,p) level, and from -0.21787 e to -0.21230 e at CAM-B3LYP 6-311G++(d,p) level, While, the charges of N63 and S3 atoms increase from the free state to the complexed form of TCNE molecule. This result is well illustrated in the corresponding tables. This is due to the charge transferred from S3 to O6. Likewise, the charge distribution of D→TCNE complex shows an increase of negative charge of the following atoms: C55, N60, N61, and N62 with the use of both levels of theory. This observation can clearly explain the CT from donor to TCNE  $\pi$ -acceptor.

For D→CHL complex, generally, it is noted that the negative charge on O65 (symbolized by O11) atom in CHL molecule increases significantly from -0.47007 e to -0.48232 e with the use of CAM-B3LYP 6-31G++(d,p) level, and from -0.46658 e to -0.47898 e with the use of CAM-B3LYP 6-311G++(d,p) level. The same observations were obtained for the other oxygen atom O66 (symbolized by O12). In addition, as can be seen in results that, in D→CHL complex, all the chlorine: Cl60, Cl61, Cl62, and Cl63 atoms at both levels of theory are decreased in their positive charges (Tables 6 and 7). Consequently, a major part of NBO's net charges of two complexes in acetonitrile medium are slightly modified compared to those in the gas phase.

## 5.3. Electron structure

Electronic structures are fundamental for the interpretation and understanding of the absorption spectra. The UV-Vis absorption spectra were calculated on optimized geometries. Then, TD-DFT calculation on isolated TCNE, CHL, donor, and their complexes in acetonitrile have been carried out using CAM-B3LYP 6-31G++(d,p)

Table 6. Calculated net charges by Natural Population Analysis of (S, S)-bis-N,N-sulfonyl bis-L-phenylalanine dimethylester, acceptors and the formed CT complexes in vacuum and in acetonitrile solvent at CAM-B3LYP/6-31G++(d,p) method.

Atoms	Donor	TCNE	D→TCNE	CHL	D→CHL
C1	-0.16081 (-0.15782)		-0.16479 (-0.16411)		-0.16692 (-0.16825)
N2	-0.94221 (-0.94729)		-0.94303 (-0.94268)		-0.94086 (-0.93923)
S3	2.50397 (2.52118)		2.52788 (2.52564)		2.51513 (2.51860)
N4	-0.94039 (-0.94006)		-0.94151 (-0.94183)		-0.93793 (-0.93791)
C5	-0.15999 (-0.15959)		-0.16372 (-0.16361)		-0.15898 (-0.15913)
O6	-0.97697 (-0.99286)		-1.00723 (-1.00289)		-0.96902 (-0.98600)
O7	-0.95350 (-0.98701)		-0.95135 (-0.97978)		-0.99078 (-0.99878)
C8	0.83613 (0.84673)		0.83578 (0.84362)		0.83630 (0.84621)
O9	-0.61872 (-0.64279)		-0.61224 (-0.64438)		-0.61659 (-0.64555)
O10	-0.57304 (-0.56975)		-0.57713 (-0.56836)		-0.57423 (-0.56884)
C11	-0.30975 (-0.31225)		-0.31209 (-0.31172)		-0.30944 (-0.31262)
C12	-0.46173 (-0.46109)		-0.46189 (-0.45992)		-0.46169 (-0.46153)
C13	-0.06233 (-0.06543)		-0.06014 (-0.06423)		-0.06378 (-0.06612)
C14	-0.24753 (-0.24723)		-0.24098 (-0.24297)		-0.24780 (-0.24838)
C15	-0.23635 (-0.24034)		-0.23655 (-0.24141)		-0.23707 (-0.24059)
C16	-0.23126 (-0.23572)		-0.23772 (-0.23876)		-0.23025 (-0.23602)
C17	-0.23051 (-0.23543)		-0.23602 (-0.23690)		-0.22959 (-0.23567)
C18	-0.24056 (-0.24607)		-0.24808 (-0.24918)		-0.23966 (-0.24619)
C19	0.84074 (0.85322)		0.83653 (0.84678)		0.84173 (0.85407)
O20	-0.62008 (-0.64811)		-0.61529 (-0.64677)		-0.61384 (-0.64979)
O21	-0.55624 (-0.55497)		-0.57605 (-0.56664)		-0.56153 (-0.55337)
C22	-0.31248 (-0.31375)		-0.31306 (-0.31285)		-0.31211 (-0.31437)
C23	-0.47330 (-0.47177)		-0.46109 (-0.46042)		-0.47193 (-0.47080)
C24	-0.05925 (-0.06334)		-0.06485 (-0.06557)		-0.05762 (-0.06318)
C25	-0.24387 (-0.24629)		-0.24152 (-0.24359)		-0.24385 (-0.24778)
C26	-0.23805 (-0.24076)		-0.23807 (-0.24085)		-0.23797 (-0.24100)
C27	-0.23733 (-0.23782)		-0.23643 (-0.23901)		-0.23797 (-0.23820)
C28	-0.23526 (-0.23784)		-0.23564 (-0.23725)		-0.23510 (-0.23825)
C29	-0.24582 (-0.24839)		-0.24851 (-0.24933)		-0.24644 (-0.24885)
H30	0.29931 (0.29686)		0.30417 (0.30536)		0.29876 (0.29885)
H31	0.45320 (0.46108)		0.45347 (0.45937)		0.45738 (0.46169)

Table 6. (Continued)

Atoms	Donor	TCNE	D→TCNE	CHL	D→CHL
H32	0.45527 (0.46475)		0.45462 (0.46160)		0.45656 (0.46639)
H33	0.30450 (0.30537)		0.30394 (0.30491)		0.30387 (0.30628)
H34	0.22662 (0.22864)		0.22617 (0.22845)		0.22771 (0.23481)
H35	0.22365 (0.22935)		0.22328 (0.22877)		0.22769 (0.22915)
H36	0.22700 (0.23437)		0.23241 (0.23491)		0.22360 (0.22985)
H37	0.27190 (0.27160)		0.27468 (0.27239)		0.27330 (0.27268)
H38	0.25888 (0.26511)		0.25919 (0.26495)		0.25945 (0.26595)
H39	0.24770 (0.25107)		0.24975 (0.25167)		0.24764 (0.25171)
H40	0.25326 (0.25115)		0.25757 (0.25187)		0.25261 (0.25183)
H41	0.24462 (0.25100)		0.24546 (0.25206)		0.24553 (0.25178)
H42	0.24291 (0.25061)		0.24453 (0.25176)		0.24343 (0.25138)
H43	0.24298 (0.25034)		0.24410 (0.25160)		0.24369 (0.25110)
H44	0.22565 (0.22753)		0.22391 (0.22892)		0.22582 (0.22790)
H45	0.22239 (0.22647)		0.23087 (0.23501)		0.22294 (0.22695)
H46	0.22266 (0.23460)		0.22644 (0.22855)		0.22243 (0.23490)
H47	0.26535 (0.26602)		0.27226 (0.27193)		0.27096 (0.26695)
H48	0.26396 (0.26314)		0.25959 (0.26471)		0.26674 (0.26321)
H49	0.26223 (0.25633)		0.25724 (0.25451)		0.26061 (0.25625)
H50	0.24788 (0.24850)		0.25409 (0.25169)		0.24803 (0.24975)
H51	0.24160 (0.24942)		0.24903 (0.25192)		0.24141 (0.25012)
H52	0.24165 (0.24992)		0.24372 (0.25161)		0.24180 (0.25067)
H53	0.24128 (0.24946)		0.24368 (0.25148)		0.24132 (0.25022)
C1		-0.11888 (-0.10320)	-0.10191 (-0.09176)		
C2		-0.11888 (-0.10320)	-0.12068 (-0.11358)		
C3		0.24689 (0.28873)	0.25632 (0.29219)		
C4		0.24689 (0.28873)	0.25689 (0.29232)		
C5		0.24689 (0.28873)	0.27958 (0.29819)		
C6		0.24689 (0.28873)	0.27266 (0.29922)		
N7		-0.18745 (-0.23713)	-0.20125 (-0.24416)		
N8		-0.18745 (-0.23713)	-0.20386 (-0.24450)		
N9		-0.18745 (-0.23713)	-0.21731 (-0.24864)		
N10		-0.18745 (-0.23713)	-0.22979 (-0.24833)		

Table 6. (Continued)

Atoms	Donor	TCNE	D→TCNE	CHL	D→CHL
C1				-0.12642 (-0.11315)	-0.12103 (-0.11468)
C2				-0.12641 (-0.11356)	-0.11254 (-0.10475)
C3				0.50658 (0.52933)	0.51523 (0.53072)
C4				0.50658 (0.52933)	0.52952 (0.54283)
C5				-0.12641 (-0.11356)	-0.11885 (-0.11485)
C6				-0.12642 (-0.11315)	-0.11054 (-0.10327)
C17				0.10818 (0.10151)	0.09756 (0.09596)
C18				0.10814 (0.10130)	0.10352 (0.09957)
C19				0.10818 (0.10151)	0.09823 (0.09890)
C110				0.10814 (0.10130)	0.09512 (0.09526)
O11				-0.47007 (-0.50543)	-0.48232 (-0.51207)
O12				-0.47007 (-0.50543)	-0.49736 (-0.51649)

Note: All values between parenthesis correspond to the NPA in acetonitrile medium.

Table 7. Calculated net charges by Natural Population Analysis of (S, S)-bis-N,N-sulfonyl bis-L-phenylalanine dimethylester, acceptors and the formed CT complexes in vacuum and in acetonitrile solvent by CAM-B3LYP/6-311G++-(d,p) method.

Atoms	Donor	TCNE	D→TCNE	CHL	D→CHL
C1	-0.11172 (-0.10885)		-0.11297 (-0.11086)		-0.11776 (-0.12122)
N2	-0.89882 (-0.90118)		-0.90094 (-0.89966)		-0.89584 (-0.89710)
S3	2.40036 (2.40705)		2.42738 (2.42407)		2.41109 (2.41733)
N4	-0.89201 (-0.89007)		-0.89986 (-0.89764)		-0.88975 (-0.88945)
C5	-0.11227 (-0.11115)		-0.11778 (-0.11970)		-0.11004 (-0.11004)
O6	-0.94787 (-0.96147)		-0.98125 (-0.97649)		-0.94671 (-0.95727)
O7	-0.92102 (-0.95348)		-0.92232 (-0.95154)		-0.96457 (-0.96754)
C8	0.82894 (0.83804)		0.82884 (0.83936)		0.82924 (0.83835)
O9	-0.60840 (-0.63521)		-0.60122 (-0.63446)		-0.60602 (-0.63496)
O10	-0.57371 (-0.56756)		-0.57846 (-0.56741)		-0.57394 (-0.56736)
C11	-0.22008 (-0.22300)		-0.22376 (-0.22381)		-0.21982 (-0.22272)
C12	-0.39904 (-0.39836)		-0.39881 (-0.39634)		-0.39889 (-0.39847)
C13	-0.05203 (-0.05542)		-0.04972 (-0.05363)		-0.05351 (-0.05556)
C14	-0.21808 (-0.21820)		-0.21136 (-0.21338)		-0.21849 (-0.21889)
C15	-0.20844 (-0.21272)		-0.20866 (-0.21361)		-0.20915 (-0.21265)
C16	-0.19770 (-0.20298)		-0.20438 (-0.20568)		-0.19675 (-0.20283)
C17	-0.19569 (-0.20153)		-0.20132 (-0.20245)		-0.19479 (-0.20126)
C18	-0.20743 (-0.21382)		-0.21519 (-0.21668)		-0.20653 (-0.21359)
C19	0.83420 (0.84524)		0.82911 (0.83867)		0.83512 (0.84668)
O20	-0.61012 (-0.64097)		-0.60527 (-0.63622)		-0.60402 (-0.63931)
O21	-0.55355 (-0.54899)		-0.57814 (-0.56782)		-0.55520 (-0.54842)
C22	-0.22062 (-0.22257)		-0.22387 (-0.22375)		-0.22041 (-0.22265)
C23	-0.41142 (-0.41041)		-0.39830 (-0.39719)		-0.41233 (-0.41011)
C24	-0.04742 (-0.05165)		-0.05125 (-0.05364)		-0.04710 (-0.05089)
C25	-0.21787 (-0.22116)		-0.21230 (-0.21591)		-0.21742 (-0.22125)
C26	-0.21062 (-0.21308)		-0.21118 (-0.21345)		-0.20982 (-0.21314)
C27	-0.20248 (-0.20410)		-0.20371 (-0.20562)		-0.20308 (-0.20393)
C28	-0.20094 (-0.20432)		-0.20137 (-0.20305)		-0.20029 (-0.20428)
C29	-0.21246 (-0.21572)		-0.21567 (-0.21671)		-0.21317 (-0.21594)
H30	0.25923 (0.25735)		0.26718 (0.26699)		0.25961 (0.26037)
H31	0.42661 (0.43495)		0.42731 (0.43214)		0.43126 (0.43571)

Table 7. (Continued)

Atoms	Donor	TCNE	D→TCNE	CHL	D→CHL
H32	0.42224 (0.43262)		0.42897 (0.43452)		0.42490 (0.43344)
H33	0.26721 (0.26780)		0.26798 (0.26711)		0.26633 (0.26756)
H34	0.19504 (0.19765)		0.19426 (0.19710)		0.19646 (0.20244)
H35	0.19168 (0.19821)		0.19167 (0.19726)		0.19617 (0.19766)
H36	0.19525 (0.20256)		0.20333 (0.20502)		0.19153 (0.19820)
H37	0.23840 (0.23861)		0.24154 (0.23925)		0.23972 (0.23911)
H38	0.22365 (0.23045)		0.22405 (0.22994)		0.22470 (0.23061)
H39	0.21443 (0.21851)		0.21664 (0.21869)		0.21463 (0.21842)
H40	0.22066 (0.21932)		0.22536 (0.21977)		0.22042 (0.21958)
H41	0.21060 (0.21769)		0.21155 (0.21818)		0.21140 (0.21771)
H42	0.20875 (0.21716)		0.21028 (0.21748)		0.20922 (0.21720)
H43	0.20930 (0.21733)		0.21048 (0.21789)		0.20991 (0.21736)
H44	0.19308 (0.19566)		0.19205 (0.19737)		0.19340 (0.19558)
H45	0.19056 (0.19504)		0.20106 (0.20475)		0.19108 (0.19525)
H46	0.18948 (0.20172)		0.19476 (0.19694)		0.18956 (0.20169)
H47	0.23217 (0.23354)		0.23877 (0.23836)		0.23827 (0.23421)
H48	0.23027 (0.23012)		0.22485 (0.23006)		0.23395 (0.23031)
H49	0.23260 (0.22630)		0.22576 (0.22211)		0.23009 (0.22575)
H50	0.21449 (0.21619)		0.22144 (0.21927)		0.21484 (0.21654)
H51	0.20762 (0.21611)		0.21455 (0.21801)		0.20756 (0.21602)
H52	0.20751 (0.21645)		0.20942 (0.21732)		0.20780 (0.21642)
H53	0.20749 (0.21629)		0.20990 (0.21762)		0.20766 (0.21627)
C1		-0.12356 (-0.10853)	-0.10449 (-0.09444)		
C2		-0.12356 (-0.10853)	-0.12684 (-0.12021)		
C3		0.25312 (0.29476)	0.26320 (0.29888)		
C4		0.25312 (0.29476)	0.26350 (0.29898)		
C5		0.25312 (0.29476)	0.28651 (0.30510)		
C6		0.25312 (0.29476)	0.28114 (0.30640)		
N7		-0.19134 (-0.24050)	-0.20641 (-0.24918)		
N8		-0.19134 (-0.24050)	-0.20840 (-0.24947)		
N9		-0.19134 (-0.24050)	-0.22448 (-0.25283)		
N10		-0.19134 (-0.24050)	-0.23316 (-0.25177)		



Table 7. (Continued)

Atoms	Donor	TCNE	D→TCNE	CHL	D→CHL
C1				-0.11708 (-0.10424)	-0.10955 (-0.10483)
C2				-0.11710 (-0.10464)	-0.10482 (-0.09495)
C3				0.48947 (0.51170)	0.50000 (0.51342)
C4				0.48947 (0.51170)	0.51159 (0.52508)
C5				-0.11710 (-0.10464)	-0.10699 (-0.10506)
C6				-0.11708 (-0.10424)	-0.10118 (-0.09359)
C17				0.10566 (0.09920)	0.09500 (0.09271)
C18				0.10562 (0.09901)	0.10092 (0.09632)
C19				0.10566 (0.09920)	0.09489 (0.09581)
C110				0.10562 (0.09901)	0.09252 (0.09205)
O11				-0.46658 (-0.50104)	-0.47898 (-0.50842)
O12				-0.46658 (-0.50104)	-0.49390 (-0.51347)

Note: All values between parenthesis correspond to the NPA in acetonitrile medium.

Table 8. Experimental and computed UV-Vis data of the free molecules donor and acceptors.

$\lambda_{\max}$ (nm) Theoretical			$\lambda_{\max}$ (nm) Experimental		
Donor	TCNE	CHL	Donor	TCNE	CHL
210.90	272.19	287.03	208	270	290
205.20	240.46	246.08		262	204
204.79	207.20		196	212	192

level of theory. In all calculations, the PCM was adopted to implicitly account for solvent effects.

Comparison of the theoretical  $\lambda_{\max}$  of: TCNE, CHL and donor with the experimental wavelength  $\lambda_{\max}$  values is presented in Table 8.

While, experimental peaks maximum of the free molecules of TCNE, CHL and donor appeared at 262 nm, 290 nm and 208 nm, respectively, TD-DFT respectively predicted the calculated peaks maximum in acetonitrile at 272.19 nm, 287.03 nm and 205.20 nm. Hence, the reasonable agreement between the theoretical and experimental results reflects well the suitability of CAM-B3LYP/6-31++G (d,p) method for this type of study.

The most important information on the corresponding local transitions occurring at a particular wavelength, their transition oscillator strength and their excitation energies obtained from TD-DFT calculations of both D→TCNE and D→CHL complexes are illustrated in Table 9.

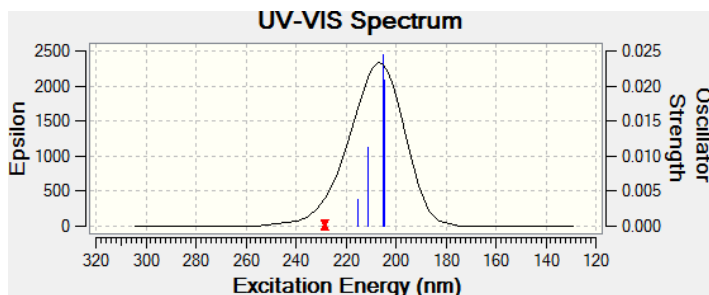
From the Fig. 10, and taking into account the maximum absorbance positions, the simulated spectrums of two complexes in acetonitrile at PCM model showed a

Table 9. Energies of transitions (nm), oscillator strengths (f) and the contribution (%) of dominant single excitation calculated by TD-CAM-B3LYP/6-31G++(d,p) method in ACN of the formed CT complex.

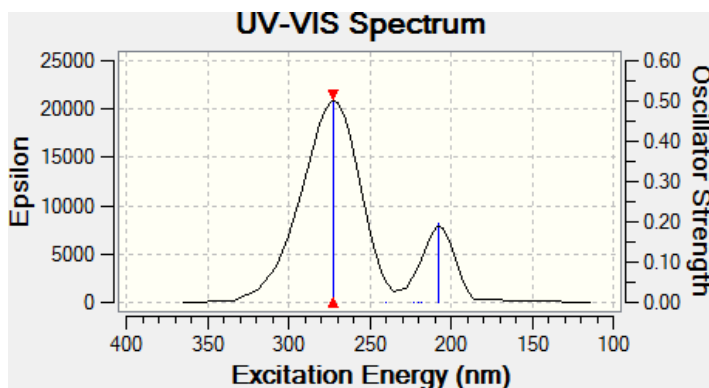
$\lambda$ max (nm)	Excitation energy (eV)	Oscillator strength (f)	Transitions
D→TCNE			
302.36	4.1006	0.0014	HOMO-4→LUMO (43.61%), HOMO-3→LUMO (3.58%), HOMO-1→LUMO (25.25%), HOMO →LUMO (25.63%)
291.22	4.2574	0.0012	HOMO-4→LUMO (3.33%), HOMO-3→LUMO (94.42%)
272.31	4.5531	0.3599	HOMO-7→LUMO (3.99%), HOMO-6→LUMO (65.82%), HOMO-5→LUMO (27.17%)
D→CHL			
307.49	4.0321	0.0207	HOMO-5→LUMO (14.06%), HOMO→LUMO (80%)
288.03	4.3045	0.2795	HOMO-7→LUMO (72.90%), HOMO-5→LUMO (4.75%), HOMO-2→LUMO (2.33%), HOMO-1→LUMO (11.32%), HOMO →LUMO (5.43%)
286.98	4.3203	0.0514	HOMO-7→LUMO (13.66%), HOMO-1→LUMO (84.77%)

Note: The contribution of each transition is mentioned in percentage.

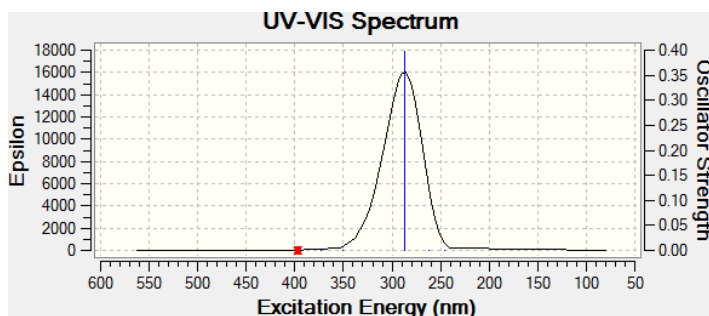
good agreement between the theoretical and observed results. The oscillator strength of the complex ( $f$ ) which is a dimensionless quantity was used to express the transition probability of the CT band. We note that the relatively high values of ( $f$ ) for CT complexes indicate a strong interaction between donor–acceptor pairs. The



(a)

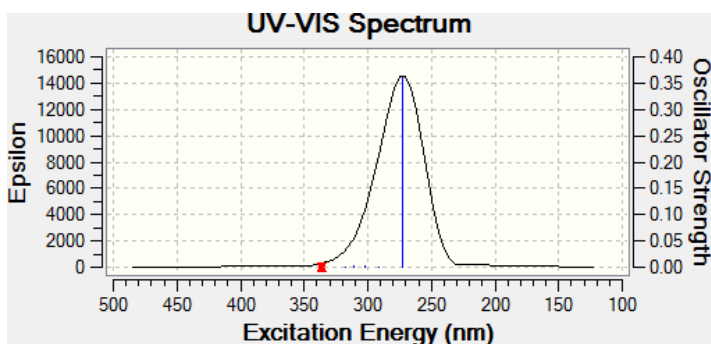


(b)

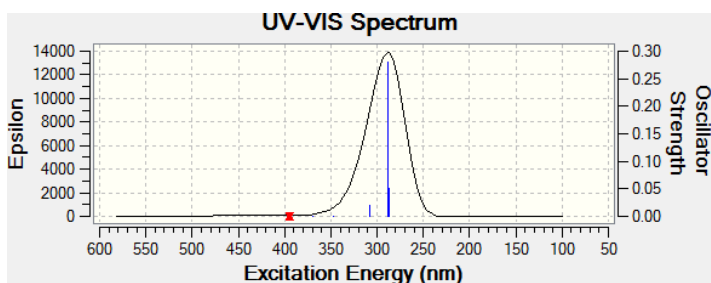


(c)

Figure 10. Simulated UV-visible absorption spectra of title compounds with the calculated data at the TD-DFT/CAM-B3LYP/6-31++G(d,p) level in acetonitrile solvent. (a) (S, S)-bis-N,N-sulfonyl bis-L-phenylalanine, (b) TCNE, (c) CHL, (d) D→TCNE, (e) D→CHL.



(d)



(e)

Figure 10. (Continued)

calculated energy of excitation states and transition oscillator strength ( $f$ ) (only  $f > 0.001$  is selected) of both complexes is taken into consideration. According to the TD-DFT in acetonitrile (see Fig. 10), the higher transition oscillator strength of  $D \rightarrow TCNE$  corresponds to the wavelength 272.31 nm and equal to 0.3599, when analyzing the orbitals involved in transitions it is seen that excitation of molecules leads to the electron transfer from the donor to the acceptor. The transitions responsible for this absorption are: HOMO-7  $\rightarrow$  LUMO (3.99%), HOMO-6  $\rightarrow$  LUMO (65.82%) and HOMO-5  $\rightarrow$  LUMO (27.17%). We note that the percentage represents the contribution of each transition. The lowest energy electronic transition at 302.36 nm (4.1006 eV) characterizes the transition from HOMO-4  $\rightarrow$  LUMO (43.61%), HOMO-3  $\rightarrow$  LUMO (3.58%), HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO (25.25%) and HOMO  $\rightarrow$  LUMO (25.63%) while that at 291.22 nm (4.2574 eV) is assigned mainly to HOMO-3  $\rightarrow$  LUMO (94.42%).

On the other hand, the theoretical UV-Vis spectrum of the  $D \rightarrow CHL$  complex is characterized by three electronic transitions at 307.49, 288.03 and 286.98. The band at 288.03 nm corresponds to higher value of transition oscillator strength 0.2795, where five electronic transitions occur and the predominant transition

is: HOMO-7→LUMO (72.90%). The lowest excitation energy at 307.49 nm (4.0321 eV) characterizes the transitions from HOMO-5→LUMO (14.06%) and HOMO→LUMO (80%), while the electronic transition at 286.98 nm (4.3203 eV) is due to HOMO-7→LUMO (13.66%) and HOMO-1→LUMO (84.77%).

As a result, we observed that strong transitions for D→TCNE and D→CHL at acetonitrile are in good agreement with the experimental values. The theoretical results have shown that TD-DFT calculations, with an hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP) in conjunction with PCM of solvation together with a 6-31G++ (d,p) basis set, was clearly able to predict the excitation energy and the absorption spectrum of the molecules.

It is also evident from Table 9 that the calculated values of the oscillator strength recorded high values indicating a strong interaction with relatively high probabilities of CT transitions. This is also supported by the relatively large value of the transferred energy obtained with D→TCNE compared with that obtained in D→CHL. Our results correspond to the results quoted previously, which are based on experiments and which confirm the spectroscopic calculations. Then, the calculations of the orbitals exhibiting the greater charge transfer and corresponding transition energies between (HOMO-6) and LUMO for D→TCNE and between (HOMO-7) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) for D→CHL are shown in Figs. 11 and 12, respectively.

Consequently, we can clearly find that the CT is more important in the case where the (S, S)-bis-N,N-sulfonyl bis-L-phenylalanine dimethylester electron donor reacts with TCNE  $\pi$ -acceptor (see Figs. 11 and 12).

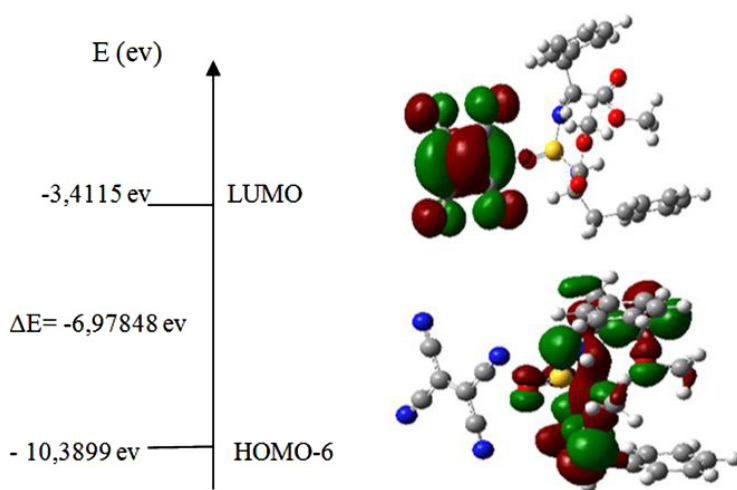


Figure 11. Patterns of the HOMO-6 and LUMO of D→TCNE obtained with CAM-B3LYP/6-31++ G(d,p) method in acetonitrile.

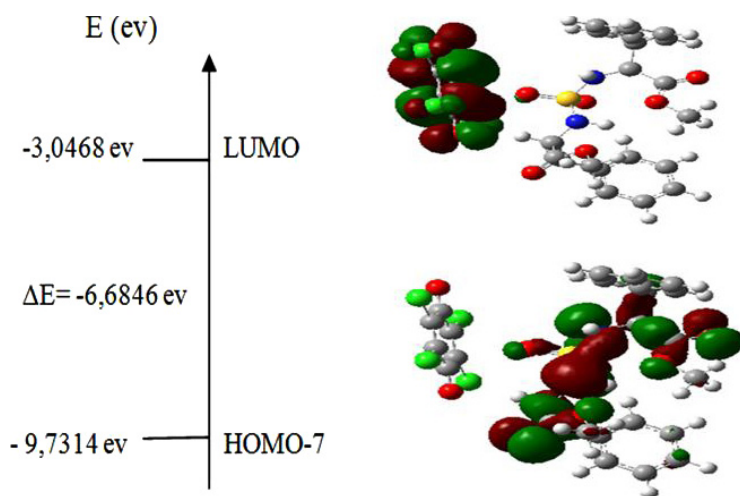


Figure 12. Patterns of the HOMO-7 and LUMO of D→CHL obtained with CAM-B3LYP/6-31++G(d,p) method in acetonitrile.

### 5.3.1. Solvent effect on the theoretical UV/Vis spectrum

The calculated absorption wavelength ( $\lambda$ ), excitation energies ( $E$ ), oscillator strength ( $f$ ), major contributions and energy gaps in various organic solvents (ACN: acetonitrile,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : dichloromethane,  $\text{CH}_3\text{OH}$ : methanol) are illustrated in Table 10. We calculated solvent effects for the optimized geometry of two complexes by PCM model within TD-CAM/B3LYP 6-31G++(d,p) method. From the results, it is observed that the energy gap ( $E_{\text{gap}}$ ) of D→CHL complex was a little smaller than that of D→TCNE complex. In addition, one can observe that the oscillator wavelength ( $f$ ) values are significantly enhanced by increased with order:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{ACN} > \text{CH}_3\text{OH}$ . The wavelength ( $\lambda_{\text{max}}$ ) values are also classified in the same order as that of the oscillator wavelength values.

Table 10. Spectra properties of D→TCNE and D→CHL in three solvents with TD-CAM-B3LYP/6-31G++(d,p) method.

Solvent	Excitation energy (eV)	Oscillator strength ( $f$ )	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	Major contributions	Energy gaps
D→TCNE					
Acetonitrile	4.5531	0.3599	272.31	HOMO-6→LUMO (65.82%)	-6.988
Dichloromethane	4.5323	0.3993	273.55	HOMO-6→LUMO (70.46%)	-6.971
Methanol	4.5550	0.3384	272.19	HOMO-6→LUMO (62.16%)	-6.971
D→CHL					
Acetonitrile	4.3045	0.2795	288.03	HOMO-7→LUMO (72.90%)	-6.684
Dichloromethane	4.2927	0.3114	288.83	HOMO-7→LUMO (79.17%)	-6.687
Methanol	4.3067	0.2682	287.89	HOMO-7→LUMO (70.51%)	-6.684

Note: The contribution of each transition is mentioned in percentage.

#### 5.4. Computed vibrational frequency analysis

The assignment of the experimental frequencies are based on the observed band frequencies in the infrared spectra of these species confirmed by establishing one to one correlation between observed and theoretically calculated frequencies. The calculated frequencies are usually higher than the corresponding experimental quantities owing to several factors such as anharmonicity and basis set deficiencies.<sup>31,32</sup> In this present section, the harmonic-vibrational frequencies calculated for TCNE, CHL, bis PH and their complexes obtained by DFT/CAM-B3LYP (6-31G++(d,p)) are given in Fig. 13. The comparing IR spectral bands of the free donor and the acceptors with the corresponding complexes are presented in Table 11. Then, we can see that the IR spectra of both complexes include almost all main characteristic bands of free partners with significant variations in the intensity of the absorption bands and frequency shifts. The vibrations assigned to the  $\nu(\text{SO}_2)$  of the electron donor and  $\nu(\text{C}-\text{Cl})$  of the CHL acceptor (in spectral region:  $750\text{ cm}^{-1}$ – $1350\text{ cm}^{-1}$ ) are in good agreement with the experimental frequencies.

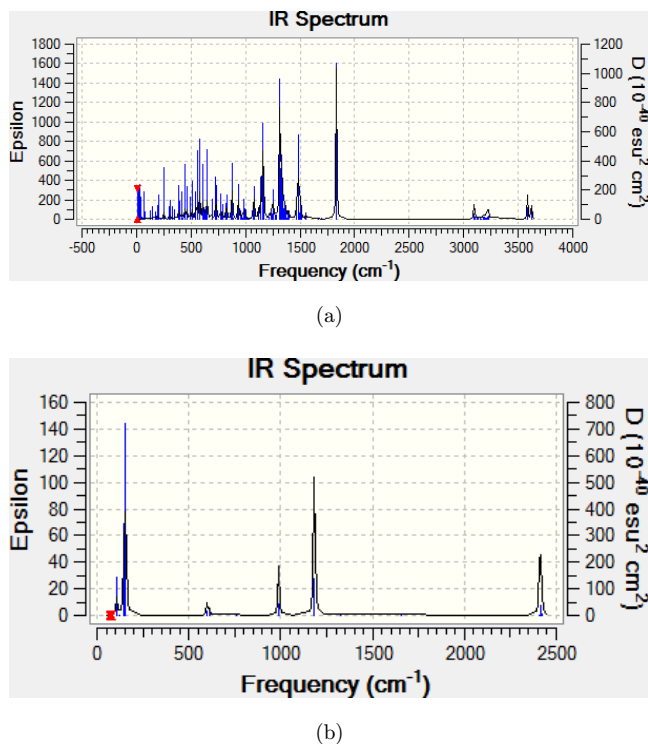
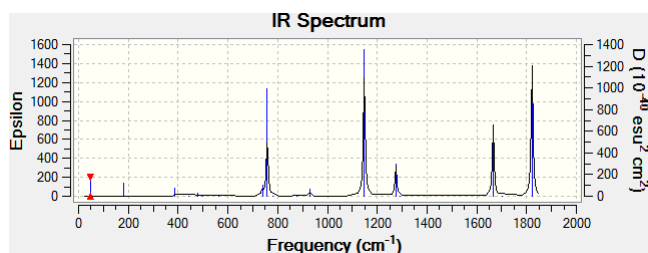
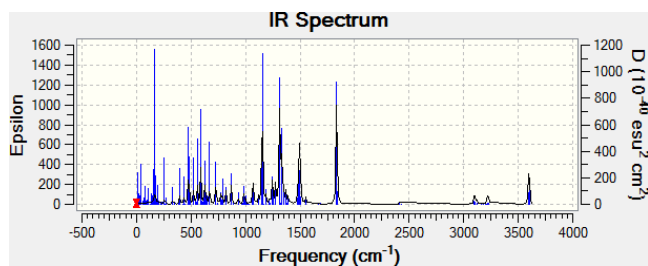


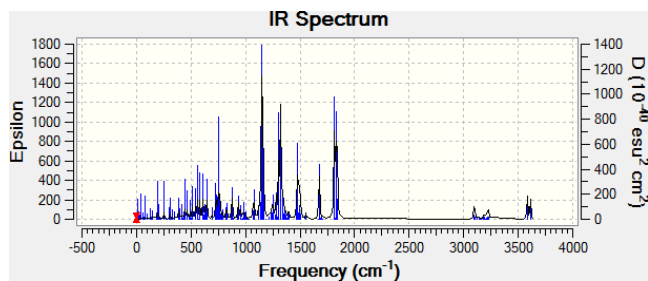
Figure 13. Calculated Infrared spectra of the free donor bis-L-aminoester sulfone (a) and free acceptors TCNE (b) and CHL (c), D→TCNE (d) and D→CHL (e) by using DFT method.



(c)



(d)



(e)

Figure 13. (Continued)

It is noteworthy that the deviations in following frequencies: both vibrations  $\nu(\text{N-H})$  and  $\nu(\text{C=O})$  of the donor molecule as well as  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  of the TCNE  $\pi$ -acceptor are very high according to experimental results.

### 5.5. Natural bond orbital analysis

NBO is a method for optimally transforming molecular orbitals, intra and intermolecular bonding and interaction between bonds and also renders a convenient basis for investigating CT,<sup>33</sup> in parallel it provides a description of the structure of a compound by a set of localized bond, antibond and Rydberg extravalence orbitals to identify and confirm the possible three NBO hybrid orbitals. The latter are defined: bonding orbital (BO), lone pair (LP) and core (CR).<sup>34</sup> The stabilization of a charge



Table 11. Calculated vibrational frequencies for the free donor bis-L-aminoester sulfone, acceptors and of its corresponding charge transfer complexes by using DFT/CAM-B3LYP/6-31G++(d,p) method.

Donor	CHL	TCNE	CT complexes		Assignments
			D→CHL	D→TCNE	
3585 w			3583.34 w	3593.6w	$\nu$ (N–H) Donor
3620.51 w			3612.41 w	3602.13 w	
		2425.74 m 2412 m		2406.9 vw	$\nu$ (C≡N) TCNE
1833.17 vs			1836.16	1834.88 m	$\nu$ (C = O) Donor
	1666.03 m 1822.12 s		1674.97 1816.21		$\nu$ (C = O) CHL
1344.07 w			1323.04 w	1333.96 w	$\nu$ (SO <sub>2</sub> ) donor
1328.66 m					
1312.07 S			1305.47 m	1313.21 m	
	758.07 m		756.84 w		$\nu$ (C–Cl) CHL

transfer complex depends on the amount of charge transferred from donor to acceptor.<sup>35</sup> For each donor NBO (*i*) and acceptor NBO (*j*), the stabilization energy  $E(2)$  associated with electron delocalization between donor and acceptor is estimated as:

$$E(2) = \Delta E_{ij} = q_i \frac{F(i, j)^2}{\varepsilon_j - \varepsilon'_i},$$

where  $q_i$  is the orbital occupancy,  $\varepsilon'_i$ ,  $\varepsilon_j$  are diagonal elements and  $F(i, j)$  is the off-diagonal NBO Fock matrix element.<sup>36</sup>

The larger the second order interaction energy ( $E^2$ ) value, the more intensive is the interaction between electron donors and electron acceptors, i.e. the more donating tendency from electron donors to electron acceptors the greater the extent of conjugation of the whole system. These interactions can be identified by finding an increase in the ED of the anti-bonding orbital that weakens the respective bonds. In this work, the NBO analysis was performed by CAM-B3LYP 6-31++G (d,p) level of theory in acetonitrile at the optimized geometries of higher stability complex. The results of NBO analysis of D→TCNE in acetonitrile are shown in Table 12.

It can be seen from these results that a great number of nonbonding–antibonding interactions occur between the drug molecule and TCNE  $\pi$ -acceptor. The interactions energies of these contacts are in the range of 0.06 kcal/mol–0.69 kcal/mol. The interactions are explained in detail as follows.

An important interaction is observed between LP(1)O6 of bis-L-aminoester sulfone and BD\*(2)C54-C55 of TCNE and corresponds to 0.69 kcal/mol. Another important interaction is observed between LP(1)O6 and BD\*(3)C59-N62 when drug molecule acts as an electron donor.

Table 12. Donor–acceptor interactions and stabilization energies  $E^2$  (kcal/mol) for D→TCNE complex.

Donor	Acceptor	$E^2$ (kcal/mol)	CAM-B3LYP 6-31++G (d,p)
TCNE complex			
bis-L-aminoester sulfone donor and TCNE acceptor			
BD(1)S3-O6	RY*(2)C54	0.53	
BD(1)S3-O6	RY*(4)C54	0.06	
BD(1)S3-O6	RY*(8)C54	0.12	
BD(1)S3O6	RY*(4)C59	0.10	
BD(1)C25-H49	BD*(3)C58-N63	0.08	
LP(1)O6	RY*(4)C58	0.07	
LP(1)O6	BD*(2)C54-C55	0.69	
LP(1)O6	BD*(1)C58-N63	0.11	
LP(1)O6	BD*(3)C58-N63	0.12	
LP(1)O6	BD*(1)C59-N62	0.09	
LP(1)O6	BD*(3)C59-N62	0.39	
LP(2)O6	BD*(2)C54-C55	0.08	
LP(2)O6	BD*(3)C58-N63	0.13	
LP(2)O6	BD*(3)C59-N62	0.15	
LP(3)O6	BD*(2)C54-C55	0.07	
LP(3)O6	BD*(3)C58-N63	0.17	
TCNE donor and bis-L-aminoester sulfone acceptor			
BD(1)C54-C55	RY*(2)O6	0.44	
BD(2)C54-C55	RY*(2)O6	0.28	
BD(1)C54-C58	RY*(2)O6	0.13	
BD(1)C54-C59	RY*(2)O6	0.11	
BD(1)C58-N63	RY*(1)O6	0.08	
BD(3)C58-N63	BD*(1)C25-H49	0.06	
BD(1)C59-N62	RY*(3)O6	0.07	
BD(3)C59-N62	RY*(3)O6	0.07	
BD(3)C59-N62	RY*(1)H33	0.09	
BD(3)C59-N62	BD*(1)C5-H33	0.24	
LP(1)N63	BD*(1)C25-H49	0.19	
BD*(2)C54-C55	BD*(1)S3-O6	0.06	

The corresponding stabilization energy is equal to 0.39 kcal/mol. Moreover, we also distinguish from Table 12, a nonbonding–antibonding interaction between both partners, this interaction is established between BD(1)C25-H49 and vacant antibond BD\*(3)C58-N63 with small value of stabilization energy (0.08 kcal/mol). All the interactions described are typical of Van der Waals forces. We also distinguished other intermolecular interactions involving bonding and Rydberg orbitals. The most important is established between BD(1)S3-O6 and RY\*(2)C54 with 0.53 kcal stabilization energy. Then, in Table 13, we presented the values of stabilization energies  $E^2$  corresponding to some intramolecular interactions for both free bis-L-aminoester sulfone and TCNE molecules before and after complexation. We can clearly justify the results discussed previously.

By against, when TCNE acts as a donor, the presence of intermolecular H-bond corresponding to both electron donor–acceptor orbitals: BD(3)C59-N62 toward BD\*

Table 13. Stabilization energies  $E^2$  (kcal/mol) for both free donor and acceptor molecules before and after complexation (selected).

Intramolecular interactions	Free	In complex
bis-L-aminoester sulfone Donor		
BD*(1) S 3 - O 6 RY*(2) S 3	6.68	1.94
BD*(1) S 3 - O 6 RY*(3) S 3	11.49	10.32
BD*(1) S 3 - O 6 RY*(5) S 3	0.74	0.66
BD*(1) S 3 - O 6 BD*(1) N 4 - C 5	2.36	1.93
BD*(1) S 3 - O 6 BD*(1) N 4 - H 32	0.82	0.56
TCNE Acceptor		
BD*(2) C 54 - C 55 BD*(3) C 56 - N 60	10.31	10.52
BD*(2) C 54 - C 55 BD*(3) C 57 - N 61	10.31	10.51
BD*(2) C 54 - C 55 BD*(3) C 58 - N 63	10.31	10.37
BD*(2) C 54 - C 55 BD*(3) C 59 - N 62	10.31	10.40

(1)C5-H33 and LP(1)N63 toward BD\*(1)C25-H49 results in stabilization of 0.24 kcal/mol, 0.19 kcal/mol, respectively.

Consequently, we can see that the results of the NBO analysis are coherent with the structural data obtained after the geometric optimization of complex (See obvious section of geometry optimization). Following all these results, we can say that NBO analysis was judicious and we agree completely with authors who have deemed this method as a powerful technique approach for the evaluation of the intermolecular interactions between molecules in biochemical systems.

## 6. Conclusion

Two new intermolecular CT complexes are formed when (S, S)-bis-N,N-sulfonyl bis-L-phenylalanine dimethylester electron donor and both TCNE and CHL  $\pi$ -electron acceptors interact. The obtained complexes were studied by ultraviolet-visible spectrophotometry, FT-IR and by computational molecular modeling. Both complexes have a 1:1 stoichiometric ratio, and the corresponding stability constants  $K_{CT}$  were determined by the linear Benesi-Hildebrand method. Spectrophotometric analysis reveal that the [D $\rightarrow$ TCNE] complex shows a higher  $K_{CT}$  value compared with the stability constant  $K_{CT}$  of [D $\rightarrow$ CHL] complex. The  $K_{CT}$  values are respectively 4947.17 L.mol<sup>-1</sup> and 4411.87 L.mol<sup>-1</sup>.

Moreover, quantum chemical calculations were applied to investigate the geometrical parameters, the net charge distribution was calculated by NPA by using DFT/CAM-B3LYP with 6-31++G (d,p) and 6-311++G (d,p) basis sets. A detailed NBO analysis was carried out for the selected D $\rightarrow$ TCNE complex and vibrational spectra of two complexes are calculated at DFT/CAM-B3LYP with 6-31++G (d,p) basis set.

The absorption maxima ( $\lambda_{max}$ ) for both complexes calculated by TD-DFT/CAM-B3LYP/6-31++G (d,p) in several solvents shown to have an excellent correlation

with experimental results. Consequently, the NBO analysis and frontiers of molecular HOMO and LUMO orbitals calculations indicate the presence of interaction CT and clearly justify the complexes formation.

As a continuation of our research work, we have synthesized a new third CT complex using the same ligand with 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) as electron  $\pi$ -acceptor. Indeed, their spectral characterizations and a corresponding theoretical investigation are in progress.

## Acknowledgments

We are very grateful for financial support within the General Direction of Research Scientific and Technology Development (GDRSTD) of the Algerian Ministry of Superior Teaching and Scientific Research (MSTSR).

## References

1. Fakhro A, Adel Mostafa HS, Shahada L, Spectroscopic characterization and thermal structural analysis of the charge-transfer complexes formed in the reaction of 1-methyl-piperazine with  $\sigma$ - and  $\pi$ -acceptors, *J Mol Struct* **973**:9–17, 2010.
2. Duymus H, Arslan M, Kucukislam oglu M, Zengin M, Charge transfer complex studies between some non-steroidal anti-inflammatory drugs and  $\pi$ - electron acceptors, *J Spectrochim Acta A* **65**:1120–1124, 2006.
3. Bazzi HS, Adel Mostafa, AlQaradawi SY, Nour E-M, Synthesis and spectroscopic structural investigations of the charge-transfer complexes formed in the reaction of 2,6-diaminopyridine with  $\pi$ -acceptors TCNE, chloranil and DDQ, *J Mol Struct* **842**:1–5, 2007.
4. Al-Ahmary KM, El-Kholy MM, Al-Solmy IA, Habeeb MM, Spectroscopic studies and molecular orbital calculations on the charge transfer reaction between DDQ and 2-aminopyridine, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **110**:343–350, 2013.
5. Gaballa AS, Preparation and spectroscopic studies on charge-transfer complexes of 2-hydroxypyridine with electron acceptors, *J Mol Struct* **1043**:91–102, 2013.
6. Chaplot SL, Miajewski A, Pawley GS, Raman scattering study of monoclinic and cubic tetracyanoethylene under high pressures, *J Mol Phys* **56**:115, 1985.
7. Saini GSS, Kaur S, Tripathi , Sukh Dev Dogra SK, Abbas JM, Mahajan CG, Vibrational spectroscopic and density functional theory studies of chloranil–imidazole interaction, *J Vib Spectrosc* **56**:66–73, 2011.
8. Boufas W, Dupont N, Berredjem M, Berrezag K, Becheke I, Berredjem H, Aouf N, Synthesis and antibacterial activity of sulfonamides. QSAR and DFT studies, *J Mol Struct* **1074**:180–185, 2014.
9. Krátký M, Vinsová J, Volková M, Buchta V, Trejtnar Jirina Stolaríková F, Antimicrobial activity of sulfonamides containing 5-chloro-2-hydroxybenzaldehyde and 5-CHLoro-2-hydroxybenzoic acid scaffold, *Eur J Med Chem* **50**:433e440, 2012.
10. Bouchez LC, Turks M, Reddy Dubbaka S, Fonquerne F, Craita C, Laclef S, Vogel P, Sulfur dioxide mediated one-pot, four-component synthesis of polyfunctional sulfones and sulfonamides, including medium-ring cyclic derivatives, *Tetrahedron* **61**:11473–11487, 2005.
11. Dougherty JM, Probst DA, Robinson RE, Moore JD, Klein TA, Snelgrove KA, Hanson PR, Ring-closing metathesis strategies to cyclic sulfamide peptidomimetics, *Tetrahedron* **56**:9781, 2000.

12. Bhattacharya S, Ab initio and TDDFT investigations on charge transfer transition for the o-CHLoranyl/aniline complex in gas phase, *Chem Phys Lett* **446**:199–205, 2007.
13. Bhattacharya S, TCNE-aniline charge transfer complex: Ab initio and TDDFT investigations in gas phase, Springer-Verlag, *J Mol Model* **15**:885–895, 2009.
14. Brunner et Hubber, *M. W. Hlev, Chim Acta* **36**:1114, 1953.
15. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li HX, HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Jr Montgomery JA, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas O, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJ, Gaussian 09, Revision A.02. Gaussian, Inc, Wallingford, CT, 2009.
16. Kobayashi R, Amos RD, The application of CAM-B3LYP to the charge-transfer band problem of the zincbacteriochlorin -bacteriochlorin complex, *Chem Phys Lett* **420**:106, 2006.
17. Wiggens P, Williams JAG, Tozer DJ, Excited state surfaces in density functional theory: A new twist on an old problem, *J Chem Phys* **131**:091101, 2009.
18. Reed AE, Carpenter JE, Weinhold F, NBO 3.1, E.D. Glendening, Theo. Chem. Inst., University of Wisconsin, Madison, 1996.
19. Yanai T, Tew DP, Handy NC, A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP), *Chem Phys Lett* **393**:51–57, 2004.
20. Tomasi J, Mennucci B, Cammi R, Quantum mechanical continuum solvation models, *Chem Rev* **105**:2999–3093, 2005.
21. Cossi M, Barone V, Time-dependent density functional theory for molecules in liquid solutions, *J Chem Phys* **115**:4708–4717, 2001; Adamo C, Barone V, A TDDFT study of the electronic spectrum of s-tetrazine in the gas-phase and in aqueous solution, *Chem Phys Lett* **330**:152–160, 2000.
22. Senthilkumar SK, A theoretical probe on the non-covalent interactions of sulfadoxine drug with pi-acceptors, *J Mol Struct* **1074**:157–167, 2014.
23. Habeeb MM, Al-Attas AS, Al-Raimi DS, Spectroscopic studies and molecular orbital calculations of charge transfer complexation between 3,5-dimethylpyrazole with DDQ in acetonitrile, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **142**:196–203, 2015.
24. Al-Attas AS, Al-Raimi DS, Habeeb MM, Spectroscopic analysis, thermodynamic study and molecular modeling of charge transfer complexation between 2-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazine with DDQ in acetonitrile, *J Mol Liquids* **198**:114–121, 2014.
25. Benesi HA, Hildebrand JH, A spectrophotometric investigation of the interaction of iodine with aromatic hydrocarbons, *J Am Chem Soc* **71**:2703, 1949.
26. Ganesh K, Satheshkumar A, Balraj C, Elango KP, Substituent effect on the electron acceptor property of 1,4-benzoquinone towards the formation of molecular complex with sulfamethoxazole, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **107**:156–166, 2013.
27. Eldaroti HH, Gadir SA, Refat MS, Adam AMA, Spectroscopic investigations of the charge-transfer interaction between the drug reserpine and different acceptors: Towards understanding of drug–receptor mechanism, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **115**:309–323, 2013.

28. Briegleb G, Czekalla, Photochemical electron transfer in donor-acceptor complexes, *J. Angew Chem* **72**:401–413, 1960; Briegleb, G. Electron affinities of organic molecules, *Angew Chem* **76**:326, 1964.
29. Eldaroti HH, Gadir SA, Refat MS, Adam AMA, Preparation, spectroscopic and thermal characterization of new charge-transfer complexes of ethidium bromide with p-acceptors. *In vitro* biological activity studies, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **109**:259–271, 2013.
30. Gaballa AS, Teleb SM, Nour E-M, Preparation and spectroscopic studies on charge-transfer complexes of famciclovir drug with different electron acceptors, *J Mol Struct* **1024**:32–39, 2012.
31. Shehab OR, Mansour AM, Charge transfer complexes of 2-arylaminoethyl-1H-benzimidazole with 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone: Experimental and DFT studies, *J Mol Struct* **1047**:121–135, 2013.
32. Al-Harbi LM *et al.*, Computational studies of molecular charge transfer complexes of heterocyclic 4-methylpyridine-2-azomethine-p-benzene derivatives with picric acid and m-dinitrobenzene, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **120**:25–31, 2014.
33. Sheela NR, Muthu S, Molecular orbital studies (hardness, chemical potential and electrophilicity), vibrational investigation and theoretical NBO analysis of 4-(1H-1,2,4-triazol-1-yl methylene) dibenzonitrile based on ab initio and DFT methods, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **120**:237–251, 2014.
34. Arul Dhas D, Hubert Joe I, Roy SDD, Balachandran S, Spectroscopic analysis and charge transfer interaction studies of 4-benzyloxy-2-nitroaniline insecticide: A density functional theoretical approach, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **135**:583–596, 2015.
35. Zhou F, Han J, Liu R, Li P, Zhang H, Charge-transfer complexes of iodoform with 1,4-dioxane, - dithiane, and diselenane: Theoretical electron density and energy decomposition analysis, *Comput Theor Chem* **1044**:80–86, 2014.
36. Reed AE, Curtiss LA, Weinhold F, Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint, *Chem Rev* **88**:889–926, 1988.