

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE M'SILA
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



N°...../2017

Thèse

Présentée pour l'obtention du Doctorat en sciences :

Option : chimie

Spécialité : chimie théorique

Par : **Habiba Boudiaf**

Thème

*Etude théorique mécanistique des
récepteurs organiques*

Soutenu publiquement le : 12 /04 / 2017 devant le jury composé de :

Ouali Dhimi	Pr	ENS Bou Saada M'sila	Président de jury
Latelli Nadja	MCA	Université de M'sila	Directrice de thèse
Ouddai Nadia	Pr	Université de Batna1	Co-directrice de thèse
Dibi Ammar	Pr	Université de Batna1	Examineur
ZidelKheir Belkacem	MCA	Université de M'sila	Examineur
Benmakhbi Lotfi	MCA	Université de Constantine 3	Examineur

DÉDICACE

À mes très chers parents

À mon mari ZEGRAR MOHAMED EL HADI

À mes enfants WALID, ANOUAR et Alaédine

À mes frères et mes sœurs

À mes amies

À tous ceux qui me sont chers

*** REMERCIEMENTS ***

*Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au laboratoire de recherche de chimie des matériaux et des vivants : Activité, réactivité (Département de Chimie Faculté des Sciences, Université de Batna) dirigé par Docteur **Latelli Nadjia**, Maître de conférences à l'université de M'sila.*

*Toute ma reconnaissance au Docteur **Latelli Nadjia** pour avoir facilité la réalisation de ce travail de recherche. Le soutien logistique ainsi que son amitié m'ont été d'un inestimable appui.*

*Mes vifs et sincères remerciements vont également à mon co-encadreur Madame **Ouddai Nadia** Professeur à l'Université de Batna, pour m'avoir Co-dirigé dans la mise en œuvre de cette thèse.*

*J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à Monsieur **Ouali Dhimi**, directeur d'ENS Bou saada M'sila, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse.*

*Je tiens à adresser mes vifs remerciements et l'expression de mon profond respect à **Boukheir Mahmoud**, Professeurs à l'Université de Sétif 1 et à Monsieur **Dibi Amar**, Professeur à l'Université Batna 1 l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'examiner notre travail et de faire le déplacement à M'sila pour participer au jury.*

*Mes vifs et sincères remerciements vont également à **Zeidelkheir Belkacem**, Maître de conférences à l'Université de Msila et **Benmakhibi Lotfi**, Maître de conférences à l'Université de Constantine 3 pour l'honneur qu'il nous a fait d'accepter de juger notre travail.*

Toutes les personnes qui, par leur disponibilité et leur bonne humeur, leurs conseils et leur richesse scientifique, m'ont apporté beaucoup, en

particulier S. Boussaad, S. Arrif, D. Hannachi, H. Bennaceur, H. Merouani, S. Zekri, Merci à tous.

Enfin, j'adresse mes remerciements à tous les collègues de l'équipe «de chimie des matériaux et des vivants : Activité, réactivité ».

Table des matieres

Abstact.....	i
Résumé.....	ii
ملخص.....	iii
Introduction générale.....	1
Références	4

Chapitre 1 : Mécanisme Réactionnel

1. Introduction.....	6
2. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	8
3. Fonctionnelles échange-corrélation.....	8
4. Les fonctions de base	9
5. Indices de réactivité chimique.....	9
5.1. Indices de Fukui	9
5.2. Descripteurs duals	10
6. Détails computationnels.....	11
7. Résultats et discussions	12
7.1. Descripteurs chimiques intramoléculaire.....	12
7.2. La sélectivité	14
7.3. Descripteur dual.....	15
7.4. Géométries des produits (récepteurs C).....	17
7.5. Analyse de la surface d'énergie potentielle	19
8. Conclusion.....	22
Références.....	24

Chapitre 2 : propriétés structurales et topologiques

1. Introduction.....	28
2. Méthodologie et détails de calculs.....	29
3. La Théorie de l'atome dans une Molécule.....	29
3.1. Les points critiques.....	30
4. Résultats et discussions	31
4.1. Analyse géométrique des complexes C'Y.....	31
4.2. Analyse des complexes C'Y par la méthode AIM.....	37
4.2.1. Le complexe 1C'Y.....	37
4.2.2. Le complexe 2C'Y.....	41

Table des matieres

4.2.3. Le complexe 3C'Y.....	44
4.2.4. Le complexe 4C'Y ⁻	48
5. Conclusion.....	51
Références.....	52

Chapitre 3 : propriétés optiques

1. Introduction.....	55
2. Absorption de la lumière.....	56
2.1. Transitions électroniques et états excités.....	56
2.2. Processus de désactivation des états électroniques excités.....	57
3. Spectres électroniques ultraviolet-visible.....	58
4. Effet de l'environnement sur les transitions.....	59
5. Détails de calculs	59
6. Résultats et discussions.....	59
6.1. Les spectres UV-vis des récepteurs C.....	59
6.2. Le spectre UV-vis des récepteurs C'.....	65
6.3. Les spectres des Complexes C'Y ⁻	69
6.3.1. Spectre des Complexes 1C'Y.....	69
6.3.2. Spectre des Complexes 2C'Y.....	72
6.3.3. Spectre des Complexes 4C'Y.....	76
7. Conclusion.....	79
Références.....	80
Conclusion Générale.....	81

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AIM	Atoms In Molecules
ADF	Amsterdam density Functional
BCP	Bond Critical Point.
B3LYP	Becke 3-Parameter Lee-Yang-Parr
CI	Configuration Interaction
CCP	point critique de cage
CP	Critical points
DFT	Density Functional Theory
EA	affinité électronique
FMO	Frontier Molecular Orbital
<i>f_k</i>	indice de Fukui
GGA	Generalized Gradient Approximation Gaussian
GTO	Gaussian Type Orbital
HF	Hartree-Fock
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IRC	Intrinsic Reaction Coordinate
ICT	Intramolecular Charge Transfer
KS	Kohn et Sham
LDA	Local Density Approximation
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
LYP	Lee-Yang-Parr
MPA	analyse de la population de Mulliken
NBO	Natural Bond Orbitals
NPA	Natural Population Analysis
N	fraction de charge transférée
NCP	point critique de noyau
PBE	Perdew, Burke et Ernzenhorf
QTAIM	Quantum Theory of Atoms In Molecules
RCP	point critique de cycle
SEP	Surface d'énergie potentielle

Liste des abréviations

STO	Slater Type Orbital
TST	théorie de l'état de transition
TC	Transfert de Charge
TDDFT	Time Dependent Density Functional Theory
TS	Transition State
ΔG	Enthalpie libre
ΔH	Enthalpie
ΔS	Entropie
ρ	Densité électronique
μ	Potentiel chimique
η	Dureté chimique
ω	Électrophilicité
χ	Électronégativité

Abstract

Abstract

This work falls within the framework of supramolecular chemistry, a field interested in the study of molecular edifices linked by non-covalent interactions, frequently encountered in the living world.

The study of the receptors based on urea and thiourea, starting with the analysis of the reactivity of 3-R-2-aminopyridine with two electrophiles phenyl isothiocyanate and phenyl isocyanate using the density functional theory (DFT). This theoretical approach relates to the conceptual descriptors of DFT, used for predictive purposes. The transition states were characterized and an analysis of the thermodynamic properties was performed. A complement to our research activity, is summarized by a rational analysis of electronic effects followed by an AIM topological study, carried out on complexes (anion receptors). Finally, a study of the optical properties, for receptors as well as the corresponding complexes was carried out using the time-dependent density functional theory (TDDFT)

Keywords: Molecular receptors, complexes (receptors-anion), DFT, TDDFT, AIM

Résumé

Notre travail s'inscrit dans le cadre de la chimie supramoléculaire, domaine s'intéressant à l'étude d'édifices moléculaires liés par des interactions non-covalentes, fréquemment rencontrés dans le monde du vivant.

L'étude des récepteurs à base d'urée et de thiourée, a démarré par l'analyse de la réactivité des 3-R-2-aminopyridine avec deux électrophiles phénylthiocyanate et phénylisocyanate en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité. Cette approche théorique a trait aux descripteurs conceptuels de la DFT, utilisée dans un but prédictif. Les états de transition ont été caractérisés et une analyse des propriétés thermodynamiques a été effectuée.

Un complément à notre activité de recherche, se résume par une analyse rationnelle des effets électroniques suivie d'une étude topologique AIM, effectuées sur des édifices (récepteurs-anions). Finalement, une étude des propriétés optiques des récepteurs ainsi que les complexes correspondant a été réalisée en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps.

Mots-Clés: Récepteurs moléculaires, complexe (récepteur-anion), DFT, TDDFT, AIM

هذا العمل يدخل في إطار الكيمياء فوق الجزيئية وهو مجال يهتم بدراسة الجزيئات المرتبطة بروابط غير تكافؤية والمتواجدة بكثرة في عالم الأحياء. دراسة المستقبلات ذات أساس (يوري وثيوبيوري) انطلقت من تحليل فعالية (بيريدين-2-أمين و 3-مثيل-بيريدين-2-أمين) مع متفاعلين الكتروفيلين : ايزوسياناتو بنزن و ايزوثيوسياناتو بنزن باستعمال نظرية الكثافة الوظيفية , في هذا التحليل استعنا بمواصفات كيميائية من أجل هدف تنبؤي. جميع الحالات الانتقالية تم تعيينها وتحليل الخصائص الترموديناميكية . وتكملة لنشاطنا البحثي قمنا بدراسة الخصائص الالكترونية وكذا دراسة طوبولوجية (الذرة داخل الجزيء) للمعقدات(مستقبل-أيون). وأخيرا تم دراسة الخصائص البصرية للمستقبلات وكذا المعقدات الموافقة لها باستعمال نظرية الكثافة الوظيفية المتعلقة بالزمن.

كلمات مفتاحية مستقبلات جزيئية, معقد (مستقبل ايون), DFT, TDDFT, AIM

Introduction générale

Introduction générale

On définit un récepteur moléculaire comme une structure organique maintenue par des liaisons covalentes et capable de fixer sélectivement des substrats ioniques ou moléculaires (ou les deux) aux moyens d'interactions intermoléculaires diverses, aboutissant à un assemblage d'au moins deux espèces, une supermolécule.

La chimie des molécules réceptrices artificielles, constitue une chimie de coordination généralisée qui ne se limite pas aux ions des métaux de transitions, mais qui s'étend à tous les types de substrats : espèces cationiques, anioniques ou neutres, de natures organique, inorganique ou biologique.

Vu le rôle fondamental joué par les anions dans les processus chimiques et biologiques, on pourrait s'attendre à ce que la complexation des anions par des ligands organiques fournis une multitude de structures nouvelles aux propriétés intéressantes. Elle n'a cependant reçu que peu d'attention par rapport à la coordination des cations, qui a fait l'objet de nombreuses études. Ce n'est que depuis la fin des années 1970 que la chimie de coordination des anions s'est développée comme un nouveau domaine de la chimie de coordination. La mise au point de divers types de récepteurs moléculaires d'anions avec des polycations macrocycliques et macropolycycliques ; à former des complexes forts et sélectifs avec des anions inorganiques et avec les groupes fonctionnels négativement chargés (tels que les carboxylates et les phosphates) des substrats organiques et biologiques. La force de liaison et la sélectivité des récepteurs proviennent des sites d'interaction déficients en électrons (tels que les sites positivement chargés des cations polyammonium et polyguanidinium qui peuvent former de multiples liaisons hydrogènes du type $^+N-H...X^-$), disposés de manière appropriée autour d'une cavité intramoléculaire de forme et de taille adaptées au substrat anionique à fixer.

Le développement des récepteurs simples avec les unités chromophores commutables capables de reconnaissance des anions biologiquement important comme les fluorures, chlorures, phosphates et carboxylates a fait l'objet d'une attention considérable [1-3]. L'urée est l'un des récepteurs d'anions possédant des fonctionnalités attrayantes par une large gamme d'applications dans plusieurs disciplines chimiques en raison de leur aptitude à participer à la formation d'adduits lié par des liaisons d'hydrogène [4,5].

Introduction générale

La fonctionnalité de l'urée possède deux sites de liaison hydrogène (voir fig1) relativement fortes et participent à des liaisons hydrogène par l'intermédiaire de deux atomes, soit de l'hydrogène dans -N (H) ou de l'oxygène dans -C (O). Ainsi, des dérivés de l'urée fonctionnalisés avec divers unités chromogéniques ou de signalisation ont été synthétisés [6-8].

L'affinité de liaison des différents récepteurs à base de l'urée en vue d'une analyse anionique principalement régi par unité attaché au fragment de l'urée. La littérature révèle que, pour de simples récepteurs phénylurée, l'acidité de l'urée -N (H) hydrogènes est affectée par la présence de certains substituants dans les noyaux phényle. Cependant, l'étude systématique pour moduler l'acidité de l'urée -N (H) et l'affinité de liaison pour les anions grâce à l'effet du substituant est rare dans la littérature [9,10].

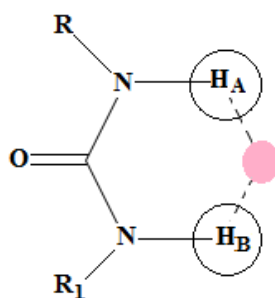


Figure 1.

Peu d'études ont rapporté les propriétés structurales et la commutation des récepteurs d'anions, en particulier les récepteurs qui contiennent la thiourée / groupe urée et le groupe pyridine. Rashdan et al. ont étudié la possibilité de commutation, la structure et les propriétés de liaison de 2-pyridyl-phénylthiourée et ces analogues de l'urée en utilisant la diffraction des rayons X et les analyses spectroscopiques RMN ¹H [11]. Comme conclusion, ils ont constaté que la thiourée pyridyle montre une variété de propriétés de liaison inattendues avec le carboxylate et les anions halogénures, la sélectivité de liaison «commutables» intrigant les structures. D'après leur analyse l'incorporation de nouvelles architectures de complexes moléculaires est révélée facile et engendre des systèmes de récepteurs sophistiqués.

C'est dans ce contexte que s'inscrit le travail qui sera présenté dans cette thèse. Dans le premier chapitre, nous introduirons les notions nécessaires à la bonne compréhension de ces travaux de thèse, nous présenterons ensuite, une étude

Introduction générale

théorique mécanistique de la synthèse des quatre récepteurs organiques à base de l'urée et thiourée ou tous les calculs ont été effectués au niveau B3LYP/6-31G*.

Le deuxième chapitre sera consacré à l'étude d'interaction hôte- invité (hôte : récepteurs synthétisée théoriquement dans le chapitre 1, invité : les anions, Br, Cl, BF₄, CF₃CO₂) en utilisant la théorie AIM (atoms in molecules).

L'objectif du troisième chapitre est l'étude théorique des spectres d'absorption des récepteurs dans la forme Trans, Cis et les complexes (hôte –invité) en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT). Enfin, ce manuscrit se termine par une conclusion générale.

References

- [1] R. Martínez-Máñez, F. Sancenón “Fluorogenic and chromogenic chemosensors and reagents for anions”. *Chem Rev* 103:4419–4476(2003)
- [2] K.B. James “Alfred Werner revisited: the coordination chemistry of anions”. *Acc Chem Res* 38:671–678(2005)
- [3] PD. Beer, P.A. Gale “Anion recognition and sensing: the state of the art and future perspectives”. *Angew Chem Int Ed* 40:486–516(2001)
- [4] A .Bianchi, KB .James , E.Garcia-Espana “Supramolecular chemistry of anions”, (eds). Wiley, New York, pp 63–78(1997)
- [5] JL .Atwood, JW Steed “The encyclopedia of supramolecular chemistry”. (eds) Dekker, New York, pp 31–41(2004)
- [6] S.K. Kim, N.J.Singh, S.J.Kim , KMK. Swamy , K.H.Lee , “ Anthracene derivatives bearing two ureagroups as fluorescent receptors for anions”.
- [7] DA. Jose, DK. Kumar, B. Ganguly, A. Das “Rugby-Ball- Shaped Sulfate–Water–Sulfate adduct encapsulated in a neutral molecular receptor capsule”.*Inorg Chem* 46:5817–5819(2007)
- [8] JL Sessler, PA. Gale, WS. Cho “Anionreceptor chemistry “monographs in supramolecular chemistry”. Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK 2006
- [9] WX Liu, YB. Jiang “N-Amidothiourea based PET chemosensorsfor anions”. *Org Biomol Chem* 5:1771–1775(2007)
- [10] JH .Liao, C.T.Chen, J.M. Fang “A novel phosphate chemosensor utilizing anion-induced fluorescence change”. *Org Lett*4:561–564(2002)
- [11] S. Rashdan, M. E. Light, J. D. Kilburn, “Pyridyl thioureas as switchable anion receptors”*Chem. Commun.*, 2006, 4578-4580

Chapitre 1
Mécanisme Réactionnel

1. Introduction

Les récepteurs commutables sont des récepteurs dont les propriétés de liaison peuvent être inversées en utilisant des stimuli externes, tels que le pH, la température, la lumière et des ions métalliques. Des récepteurs synthétiques ont été développés pour une vaste gamme de substrats, à partir des anions des cations et de petites molécules organiques à grandes biomolécules. Cependant, les récepteurs dont les propriétés de liaison peuvent être commutées 'on' et 'off', où dont la sélectivité de liaison peut être inversée, sont relativement rares [1-3] même si elles ont le potentiel de dispositifs moléculaires et des propriétés de transport contrôlées.

Branda et ses collaborateurs ont préparé un récepteur d'anions commutable qui contient trois groupes: N, N-diphényle urée; 18-couronne-6-éther étamine primaire. Ce récepteur fixe l'anion acétate par la formation de liaisons hydrogènes avec l'urée.[4]

Peu d'études ont rapporté les propriétés de commutation des récepteurs d'anions, et en particulier ceux qui contiennent des récepteurs thiourée / urée et un groupe pyridine.

En 1999 Douglas et al ont préparé le récepteur d'anions 2-pyridyle phényle thiourée à partir de 2-aminopyridine et l'isothiocyanate de phényle. Les deux étaient mélangés dans un rapport molaire 1:1 dans l'éthanol anhydre et le mélange est mis à reflux pendant 1h. Un cristal approprié a été formé après évaporation et refroidissement. (Figure 1.1)[5]

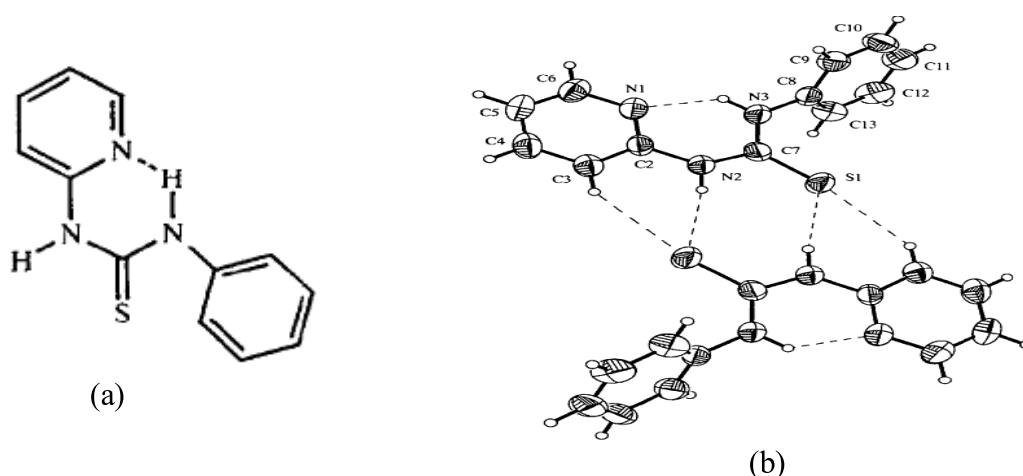


Figure 1.1 : Structure (a) est la structure cristalline du 1-phényl-3-(pyridine-2-yl)thiourée(b).[5]

L'étude théorique mécanistique de la synthèse des quatre récepteurs organiques : 1-phényle-3-(pyridine-2-yl)urée (**1C**) ; 1-phényle-3-(pyridine-2-yl) thiourée (**2C**) ; 1-(3-méthyle pyridine-2-yl)-3-phénylurée (**3C**) et 1-(3-méthyle pyridine-2-yl)-3-phényl thiourée (**4C**) (voir schéma 1.1) feront l'objet de ce chapitre.

Pour commencer, nous allons étudier la réactivité des 3-R-2-aminopyridine (**1a** et **2a**) avec deux électrophiles phényle isothiocyanate et phényle isocyanate (**1b** et **2b**) (voir Schéma 1.1) en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les descripteurs de la réactivité chimique nous permettront de décrire et prédire le comportement de ces réactifs. Les mécanismes réactionnels seront caractérisés par la détermination des états de transition correspondants, l'étude cinétique sera suivie d'une analyse des propriétés thermodynamiques.

Avant de passer aux détails computationnels et discussion des résultats, nous allons d'abord donner l'essentiel des différents concepts et outils théoriques que nous avons utilisé, ainsi qu'une brève présentation des descripteurs de la réactivité chimique.

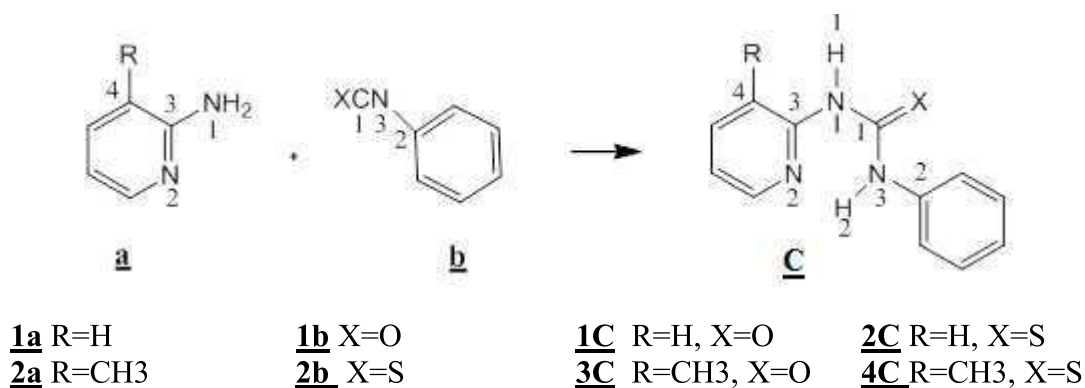


Schéma 1.1

2. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi qui dit que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène [6]. Thomas et Fermi ont utilisé leur théorie pour la description d'atomes, mais le manque de précision, ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires en ont fait un modèle trop simpliste lorsqu'il a été proposé.

Hohenberg et Kohn, en 1964 [7], ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie $E[\rho(r)]$ associée à un principe variationnel, ce qui a permis de jeter les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Des applications pratiques ont ensuite été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham (KS) [8] qui ont proposé, en 1965, un set d'équations mono-électronique analogues aux équations de Hartree-Fock à partir desquelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale. Kohn et Sham ont donc permis à la DFT de devenir un outil efficace pour l'étude d'une grande majorité des systèmes chimiques.

3. Fonctionnelles échange-corrélation

La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation. De nombreuses fonctionnelles ont été développées depuis, tant pour l'échange que pour la corrélation. Parmi les plus connues et les plus utilisées on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [9], de Perdew et Wang (PW91) [10]. Pour la corrélation, on dispose, entre autres, des fonctionnelles de Perdew (P86) [11], de Lee, Yang et Parr (LYP) [12]. Toutes ces fonctionnelles permettent une amélioration de l'estimation des énergies de liaison dans les molécules, ainsi que des barrières d'énergie. Il est important de noter que n'importe quelle fonctionnelle d'échange (ou de corrélation) d'une méthode peut être combinée avec n'importe quelle fonctionnelle d'échange (ou de corrélation) d'une autre méthode ce sont les fonctionnelles dites «hybrides» [13] et la fonctionnelle de ce type actuellement la plus utilisée est celle connue sous l'acronyme B3LYP [14]. BLYP indique qu'il s'agit d'un calcul DFT avec la fonctionnelle d'échange de Becke (B88) et la fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Parr, (LYP).

4. Les fonctions de base

Les fonctions de base sont des fonctions spatiales qui doivent permettre de décrire la distribution électronique au sein d'un système moléculaire. En chimie quantique deux grands types de fonctions de base sont connues : celles de type Slater [15](STO pour Slater Type Orbital) et celles de type Gaussienne[16] (GTO pour Gaussian Type Orbital). Ces dernières sont utilisées dans tous nos calculs

Les bases gaussiennes les plus utilisées sont celles qui ont été développées par Pople et collaborateurs [17]. La plus simple est la base STO-3G. Le sigle « 3G » signifie que les orbitales de type Slater (STO) sont représentées par trois fonctions gaussiennes. Le niveau suivant développé par Pople comprend les bases split-valence telles que 3-21G, 4-31G et 6-31G, où le premier chiffre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales de cœur. Les orbitales de valence sont représentées par deux fonctions qui sont composées du nombre de gaussiennes indiqué dans la seconde partie de la dénomination de la base. Des fonctions supplémentaires peuvent être ajoutées aux bases standard pour améliorer la qualité des calculs parmi lesquelles les fonctions de polarisation et les fonctions diffuses. La base 6-31G* ou 6-31G(d) utilisée dans tous nos calculs signifie qu'un jeu de fonctions d a été ajouté à tous les atomes (sauf H) dans la molécule.

5. Indices de réactivité chimique

Le développement de la théorie de Huckel [18], en 1931 a marqué le point de départ de la modélisation théorique de la réactivité. deux théories sont largement utilisées par les chimistes : la théorie des orbitales frontières [19] et la théorie conceptuelle de la DFT.[20,21] Ces théories ont conduit à la définition de divers indices de réactivité, nous présenterons uniquement les indices utilisés dans ce travail.

5.1. Indices de Fukui

La théorie de densité d'électrons de la réactivité chimique introduite par Fukui [22] a expliqué l'importance de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) dans les réactions chimiques. L'atome avec la plus grande fonction de Fukui est fortement réactif comparé aux autres atomes dans la molécule.

Pour cette raison, la fonction de Fukui $f(r)$ [23] est une quantité locale de grand intérêt dans les réactions chimiques. Le $f(r)$ peut être définie comme:

$$f(r) = \left(\frac{\delta \rho(r)}{\delta N} \right)_{v(r)} \quad (1.1)$$

Yang et Mortier [24] ont donné un simple procédé pour calculer f_k (fonction condensée de Fukui), basée sur l'analyse de la population de Mulliken (MPA) et l'approximation de différence finie de l'eq. (1.1). Dans une approximation de différence finie, pour un système de N électrons, les valeurs de f_k sont données par:

$$f_k^+ = q_k(N+1) - q_k(N) \quad (1.2)$$

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N-1) \quad (1.3)$$

$$f_k^0 = q_k(N+1) - q_k(N-1) / 2 \quad (1.4)$$

$q_k(N)$, $q_k(N-1)$ et $q_k(N+1)$ représentent la population électronique de l'atome k pour N , $N-1$ et $N+1$ système électronique respectivement. Une valeur élevée de f_k^+ signifie que l'atome k présente un caractère électrophile, indiquant de ce fait une haute probabilité pour une attaque nucléophile sur ce site; d'autre part, une valeur élevée de f_k^- signifie que le site k est plus nucléophile et disponible pour des attaques électrophiles.

5.2. Descripteurs duals

Les fonctions de Fukui correspondent à la réponse de la densité électronique au changement du nombre de particules. Ceci se traduit mathématiquement par la relation suivante :

$$\Delta f(r) = \left(\frac{\partial f(r)}{\partial v(r)} \right)_{v(r)} = \left(\frac{\partial \eta}{\partial v(r)} \right)_N \quad (1.5)$$

A partir des définitions mathématiques, il est possible de trouver des relations liant l'indice dual et les fonctions de Fukui électrophiles, nucléophiles et radicalaires.

$$f^+(r) = f^0(r) + \frac{1}{2} \Delta f(r) \quad (1.6)$$

$$f^-(r) = f^0(r) - \frac{1}{2} \Delta f(r) \quad (1.7)$$

La différence entre (1.6) et (1.7) conduit directement à la relation:

$$\Delta f(r) = [f^+(r) - f^-(r)] \quad (1.8)$$

D'après la relation (1.8) le descripteur dual est défini comme la différence entre les fonctions de Fukui f^+ et f^- [25,26] Il peut donc prendre des valeurs positives et des valeurs négatives. Un site avec une valeur très positive du descripteur dual correspond à un site où $f^+(r) > f^-(r)$, i.e. un site plus apte à recevoir de la densité électronique qu'à en céder, où encore plus électrophile que nucléophile. A l'inverse, un site avec une valeur très négative du descripteur dual doit correspondre à un site plus apte à céder de la densité électronique qu'à en recevoir, i.e. plus nucléophile qu'électrophile.

6. Détails computationnels

Tous les calculs ont été effectués au niveau DFT en utilisant le programme Gaussian09 [27]. La fonctionnelle hybride d'échange corrélation B3LYP et la base 6-31G* ont été utilisés pour tous les calculs [28-31]. Toutes les structures ont été complètement optimisées et la nature de chaque point stationnaire a été déterminée par un calcul de fréquence. Tous les états de transition caractérisés correspondent aux points de selle.

Il est intéressant de noter que dans notre travail les modèles moléculaires ont été construits à l'aide de l'interface graphique du programme GaussView.

La visualisation des géométries des états de transition et l'animation des vibrations correspondantes aux fréquences imaginaires ont été faites avec le programme GaussView.

Les indices de réactivité (indices de Fukui, nucléophiles locales) ont été déterminés à partir de l'analyse des populations de Mulliken (MPA) et (NPA) [32,33].

7. Résultats et discussions

7.1. Descripteurs chimiques intramoléculaire

Les potentiels d'ionisation (IP) et les affinités électroniques (EA) ont été calculés comme une différence entre les énergies totales des systèmes neutres et leur correspondant cation ou anion, respectivement [34]:

$$IP = E(N-1) - E(N) \quad (1.9)$$

$$EA = E(N) - E(N+1) \quad (1.10)$$

N est le nombre total d'électron du système neutre.

Le potentiel électronique chimique (μ) et la dureté chimique (η) de chaque système ont été calculés à partir du potentiel d'ionisation et l'affinité électronique en utilisant les formules suivantes [35,36]:

$$\mu = -\frac{IP + EA}{2} \quad (1.11)$$

$$\eta = IP - EA \quad (1.12)$$

μ caractérise la tendance des électrons à s'échapper d'un système en équilibre, pendant que η exprime la résistance d'un système au changement de son nombre d'électrons (η peut être vu comme une résistance au transfert de charge). Ces deux entités, comme IP et EA, sont les propriétés globales des systèmes étudiés.

A partir du potentiel électronique chimique et la dureté chimique, l'indice global de l'électrophilicité (ω) mesurant la stabilisation du système quand il acquiert une charge électronique supplémentaire (ΔN), a été défini par Parr comme [37]:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (1.13)$$

Le potentiel d'ionisation (IP), l'affinité électronique (EA), le potentiel électronique chimique (μ), la dureté chimique (η) et l'indice de l'électrophilicité (ω) calculés pour les réactifs **1a**, **2a**, **1b** et **2b**, sont rassemblés dans le **Tableau 1.1**. Les structures optimisées des réactifs sont données dans la **Figure 1.2**.

Tableau 1.1: Les descripteurs chimiques intramoléculaires (en eV)

Composés	IP	EA	η	μ	ω
1a	7.948	- 1.9094	9.857	- 3.019	0.462
2a	7.774	- 1.946	9.720	- 2.914	0.436
1b	8.502	- 1.352	9.854	- 3.575	0.648
2b	8.175	- 0.566	8.741	- 3.804	0.827

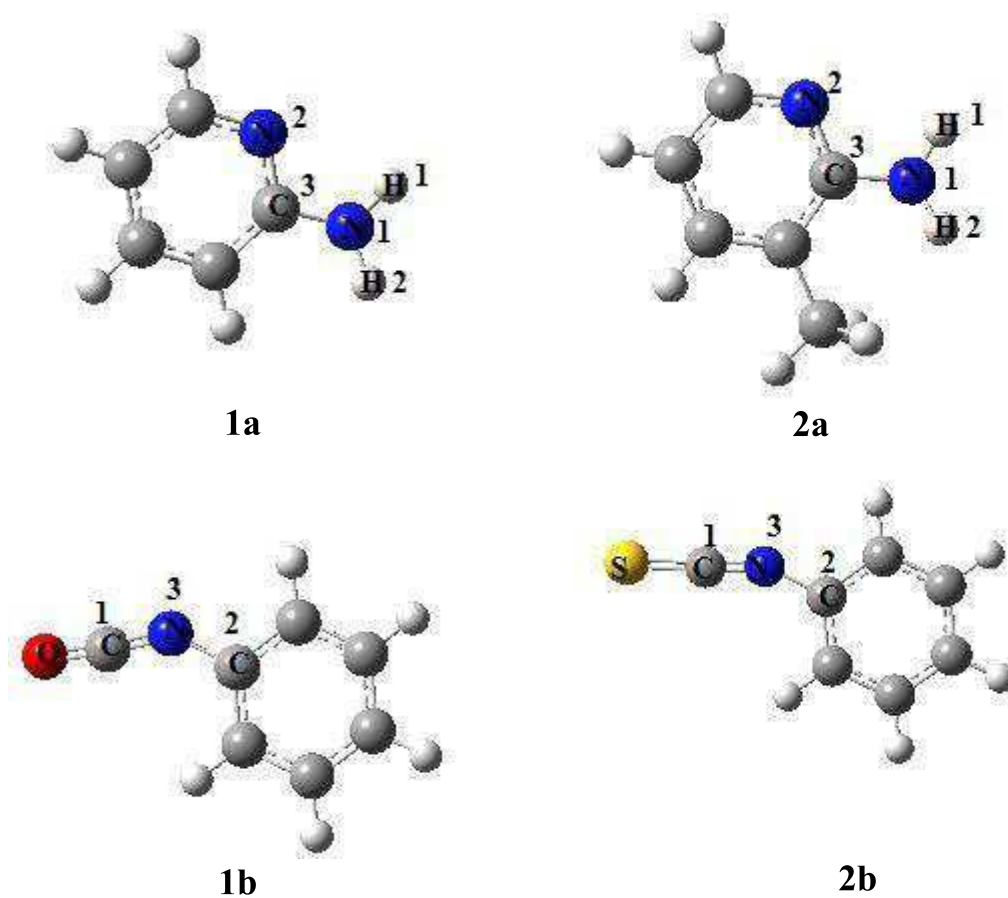


Figure 1.2 : Géométrie optimisée des réactifs au niveau B3LYP/6-31G*

Qualitativement on peut noter que tous les potentiels chimiques ont été calculés pour les deux aminopyridines (**1a** et **2a**) (-3.019 et -2.914 eV) sont plus élevés que ceux des phénylisocyanates (**1b** et **2b**) (-3.575, - 3.804 eV) confirmant, un transfert de charge des nucléophiles aminopyridines **a** vers les phénylisocyanates **b** qui agissent comme accepteurs d'électrons.

Ce fait est encore confirmé par l'analyse du potentiel d'ionisation calculé pour les deux aminophényles (**1a** et **2a**) et les phénylisocyanates (**1b** et **2b**): les potentiels d'ionisation de ces derniers sont toujours plus élevés que ceux des aminophényles (**1a** et **2a**), de ce fait les phénylisocyanates **b** sont moins appropriés pour agir en tant que nucléophiles.

7.2. La sélectivité

Les indices de Fukui ont été calculés par les équations suivantes

$$f_k^+ = q_k(N + 1) - q_k(N) \quad (1.2)$$

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N - 1) \quad (1.3)$$

Les systèmes ioniques ont été calculés en utilisant l'approximation UHF. Les populations électroniques atomiques ont été calculées en utilisant l'analyse de population naturelle (NPA) et l'analyse de population Mulliken.

Ces indices locaux de la réactivité ont été employés pour caractériser les sites prioritaires pour une attaque nucléophile. Les valeurs des indices de Fukui calculés pour les substrats **a** et **b** sont présentés dans le **Tableau 1.2**

Tableau 1.2. Les indices de Fukui pour les substrats **1a**, **2a**, **1b** et **2b**

réactifs	MPA				NPA			
	f_k^-							
	N ₁	C ₃	C ₄	N ₂	N ₁	C ₃	C ₄	N ₂
1a	0.148	0.024	0.065	0.066	0.240	0.021	0.14	0.073
2a	0.134	0.039	0.041	0.059	0.216	0.029	0.147	0.061
	f_k^+							
	N ₃	C ₁	C ₂	C ₃	N ₃	C ₁	C ₂	C ₃
1b	0.004	0.158	0.068	0.054	0.003	0.139	0.132	0.105
2b	0.003	0.110	0.045	0.027	0.007	0.123	0.088	0.052

Le **Tableau 1.2** montre que la valeur la plus élevée de l'indice de Fukui f_k^+ est celle de l'atome C₁ dans les deux électrophiles (**1b** et **2b**) (voir **Figure 1.2**). Ceci signifie que l'attaque nucléophile serait préférentielle sur ce site. L'examen du **Tableau 1.2** montre également une grande valeur de f_k^- pour les deux nucléophiles (**1a** et **2a**) sur l'atome N₁, indiquant la présence d'un site donneur d'électrons.

7.3. Descripteur dual

La carte d'isodensité des descripteurs dual $\Delta f(r)$ calculés pour les structures optimisées au niveau B3LYP/6-31G* est illustrée dans la **Figure 1.3**. Le signe de $\Delta f(r)$ est un critère important de réactivité. En effet, il a été établi que les sites moléculaires avec $\Delta f(r) > 0$ présentent un comportement électrophile, tandis que les centres moléculaires avec $\Delta f(r) < 0$ devraient être nucléophiles. Les zones où les valeurs des descripteurs sont négatives ($\Delta f(r) < 0$) seront colorées en jaune, tandis que les zones où les valeurs du descripteur sont positives ($\Delta f(r) > 0$) seront colorées en rouge.

La **Figure 1.3** montre bien que pour les quatre réactifs, les positions qui ont un comportement chimique inverse sont très bien séparées. La zone électrophile $\Delta f(r) > 0$ (rouge) est centrée sur l'atome C₁ pour les électrophiles (**1b** et **2b**). Tandis que, pour les deux nucléophiles (**1a** et **2a**) le descripteur $\Delta f(r)$ est négatif pour l'atome N₁ (jaune). Ces résultats sont en bon accord avec les résultats trouvés par l'analyse des indices de Fukui.

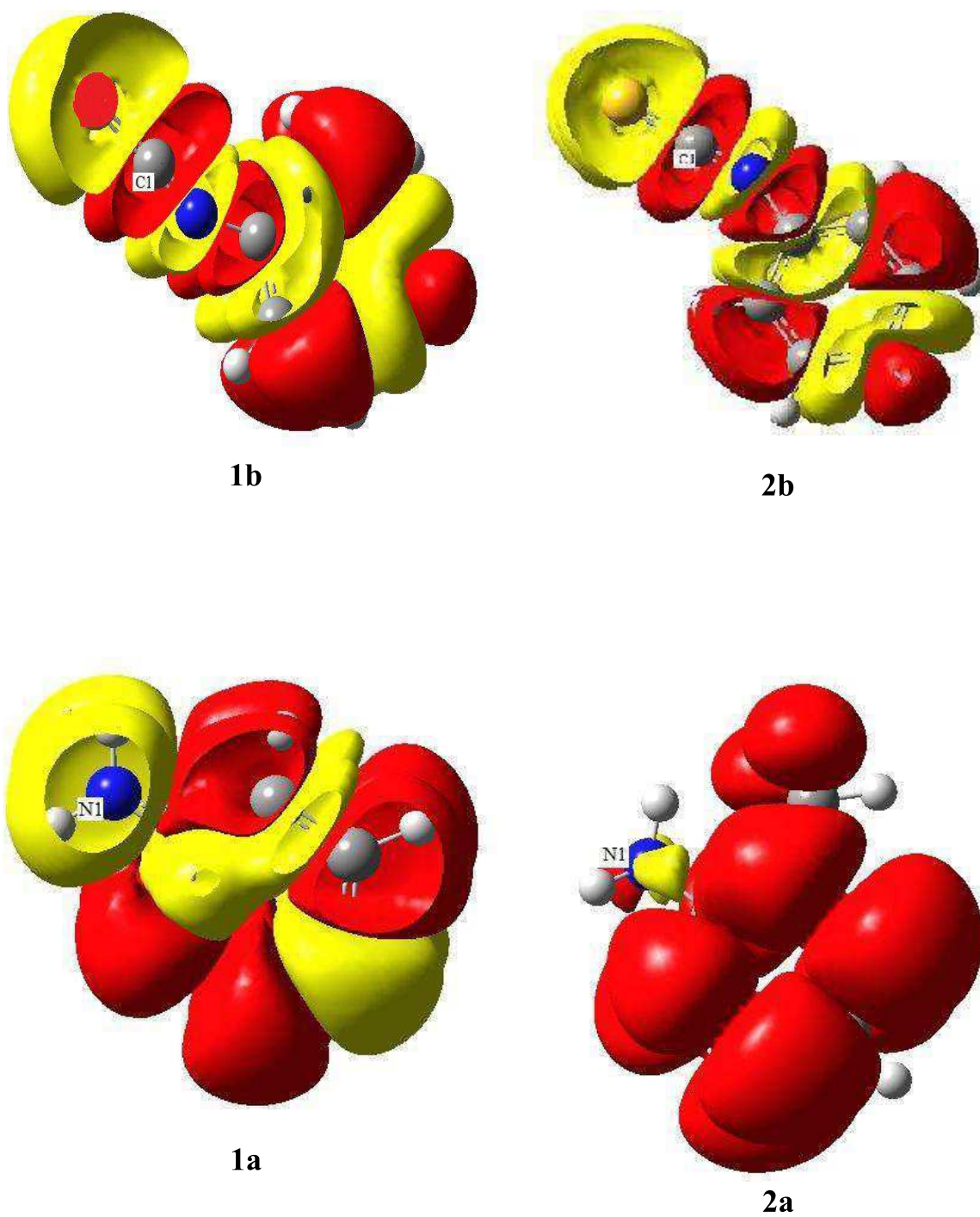


Figure 1.3: La carte isodensité du descripteur dual $\Delta f(r)$ calculé au niveau B3LYP/6-31G*

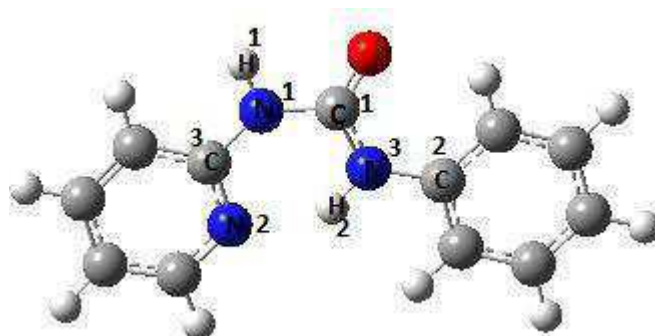
7.4. Géométries des produits (récepteurs C)

Comme attendu, l'addition du nucléophiles (**1a** et **2a**) sur les électrophiles (**1b** et **2b**) nous donne quatre récepteurs : **1C**(1-phenyl-3-(pyridin-2-yl)urée), **2C**(1-phenyl-3-(pyridin-2-yl) thiourée), **3C** (1-(3-methyl pyridin-2-yl)-3-phenylurée) et **4C** (1-(3-methyl pyridin-2-yl)-3-phenylthiourée). Les géométries optimisées de ces quatre récepteurs **C** sont illustrées dans la **Figure 1.4**. Les paramètres structuraux calculés de ces quatre récepteurs sont présentés dans le **Tableau 1.3**.

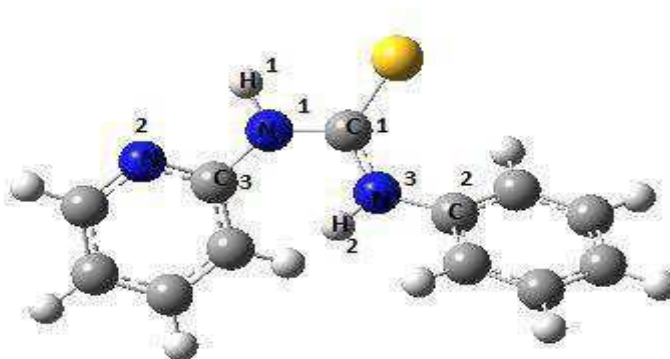
Tableau 1.3:paramètres structuraux de récepteurs (distance (Å), angle (°))

Paramètres	<u>1C</u>		<u>2C</u>		<u>3C</u>		<u>4C</u>	
	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp
N ₃ -H ₂	1.022	-	1.027	0.891	1.022	-	1.027	-
N ₁ -H ₁	1.011	-	1.012	0.891	1.009	-	1.010	-
N ₃ -N ₂	2.758	-	2.732	2.646	2.749	-	2.722	-
C ₁ -X	1.224	-	1.683	1.682	1.225	-	1.684	-
C ₁ -N ₃	1.363	-	1.350	1.336	1.363	-	1.350	-
C ₁ -N ₁	1.415	-	1.399	1.371	1.416	-	1.400	-
N ₃ -C ₁ -N ₁	115	-	114.62	116.83	115.31	-	114.76	-
N ₁ -C ₁ - X	118	-	116.16	118.62	117.66	-	116.06	-
N ₃ -C ₁ - X	127	-	129.22	124.62	127.02	-	129.158	-

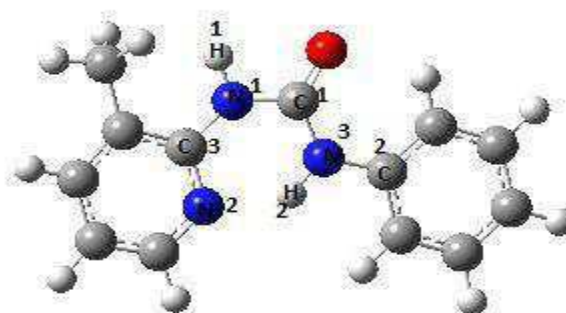
Le **Tableau 1.3** montre que les longueurs de liaison et les angles calculés pour ces quatre récepteurs sont remarquablement proches des valeurs expérimentales obtenues par diffraction des rayons X [5].



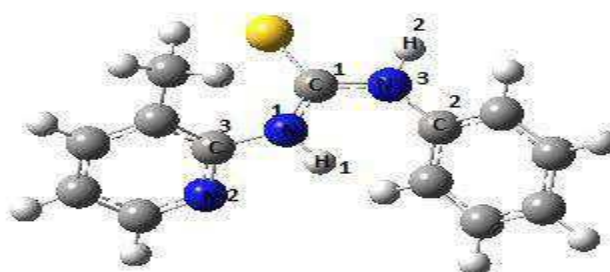
Récepteur 1C : 1-phenyl-3-(pyridin-2-yl) urée



Récepteur 2C: 1-phenyl-3-(pyridin-2-yl) thiourée



Récepteur 3C: 1-(3-methyl pyridin-2-yl)-3-phenylurée



Récepteur 4C : 1-(3-methyl pyridin-2-yl)-3-phenylthiourée

Figure 1.4 : Les géométries optimisées des récepteurs C calculées au niveau B3LYP/6-31G*

7.5. Analyse de la surface d'énergie potentielle

L'indice de réactivité ne donne aucune perspicacité sur les voies suivies par la réaction chimique. A cet effet, une exploration complète de la surface d'énergie potentielle (PES) pour les réactions entre les 3-R-2-aminopyridine (R = H, CH₃), et deux agents électrophiles phénylisothiocyanate et phénylisocyanate a été réalisée. Dans chaque mécanisme, nous avons localisé seulement un état de transition. Il a été vérifié que pour chaque TS, la fréquence imaginaire conduit à la formation du récepteur correspondant. Tous les états de transition localisés sont présentés dans la **Figure 1.5**. Les paramètres thermodynamiques des quatre réactions sont rassemblés dans le **Tableau 1.4**

Lorsqu'un état de transition est obtenu par le calcul, il est suivi d'un contrôle, que ce dernier est effectivement relié aux réactifs et aux produits (à l'aide d'un calcul de type IRC, «Intrinsic Reaction Coordinate»). Les coordonnées de réactions (IRC) relatives aux différentes réactions sont présentées dans les **Figures 1.6-9**

Tableau 1.4: paramètres Thermodynamique (en kJ mol⁻¹) des quatre réactions calculée au niveau B3LYP/6-31G*.

	<u>1C</u>	<u>2C</u>	<u>3C</u>	<u>4C</u>
$\Delta E(r)$	-78.76	-21.00	-84.01	-15.76
ΔE^\ddagger	136.53	154.90	126.02	152.27
ΔH^\ddagger	131.28	149.65	123.39	149.65
ΔG^\ddagger	297.21	202.68	178.53	204.78

Le **Tableau 1.4** montre les paramètres thermodynamiques pour les quatre réactions calculées au niveau théorique de B3LYP. Tout d'abord on peut noter que toutes les réactions sont exothermiques ($\Delta E < 0$), cette propriété s'accroît en présence de l'oxygène. Les barrières énergétiques sont également plus élevées Dans le cas du soufre.

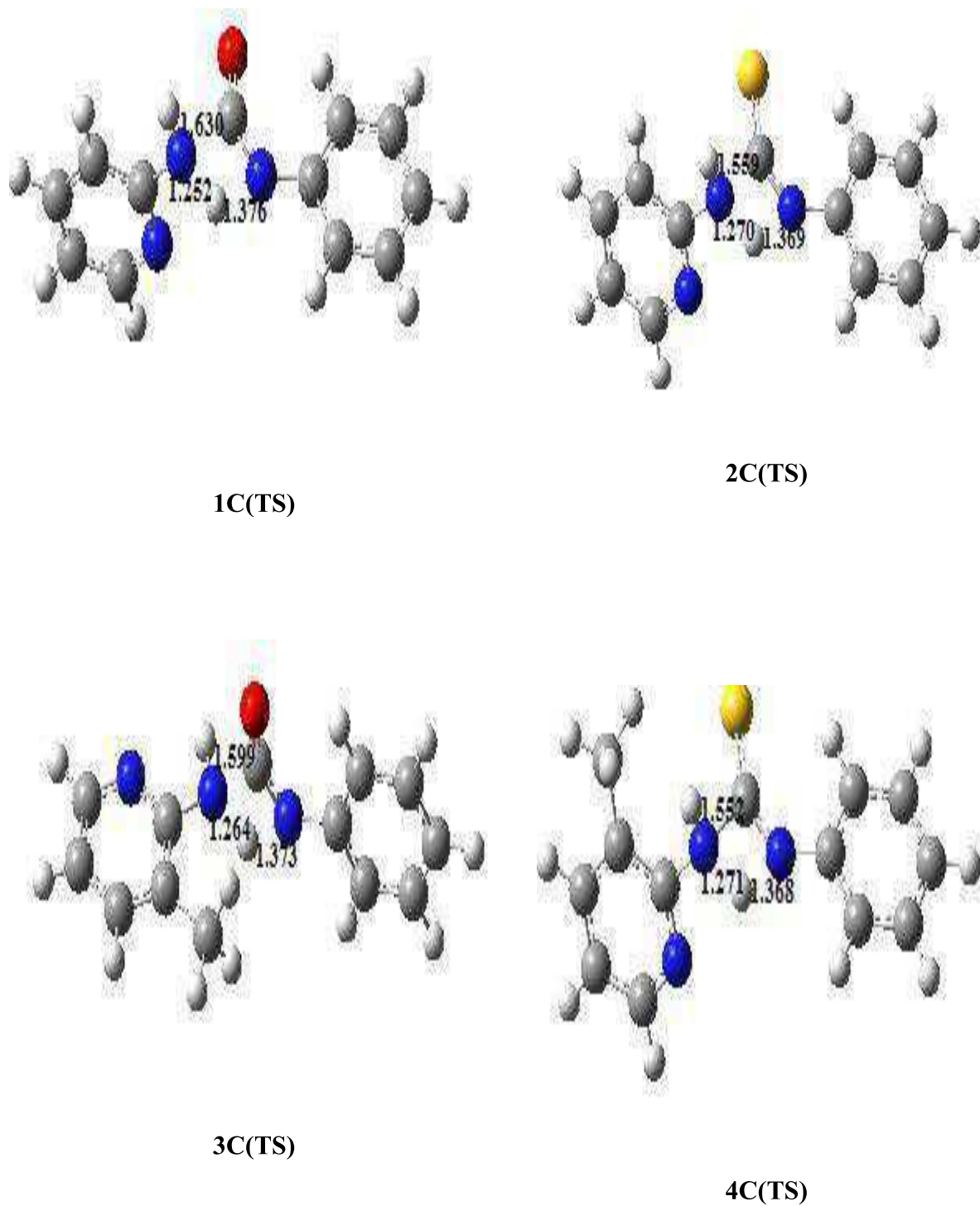


Figure 1.5. Les géométries optimisées des états de transition calculée au niveau B3LYP/6-31G*

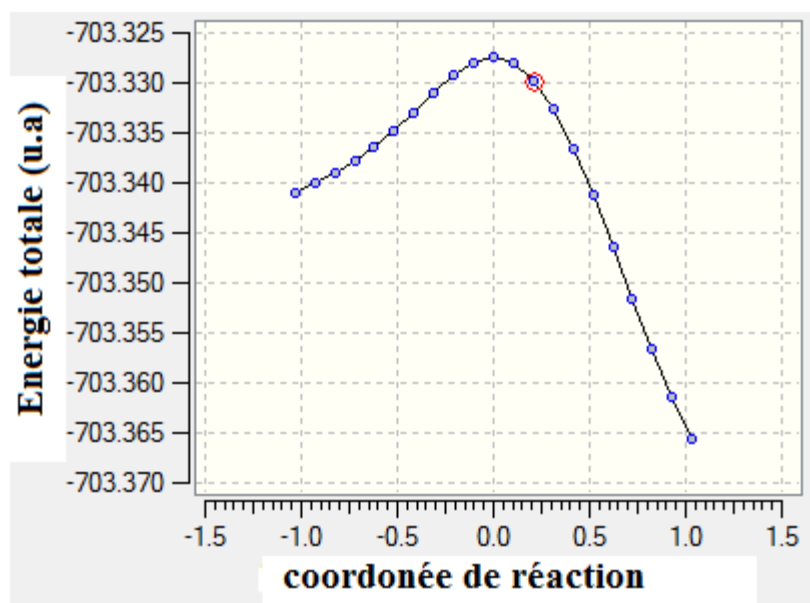


Figure 1.6:Coordonnée de réaction (N1-C1) pour le récepteur 1C

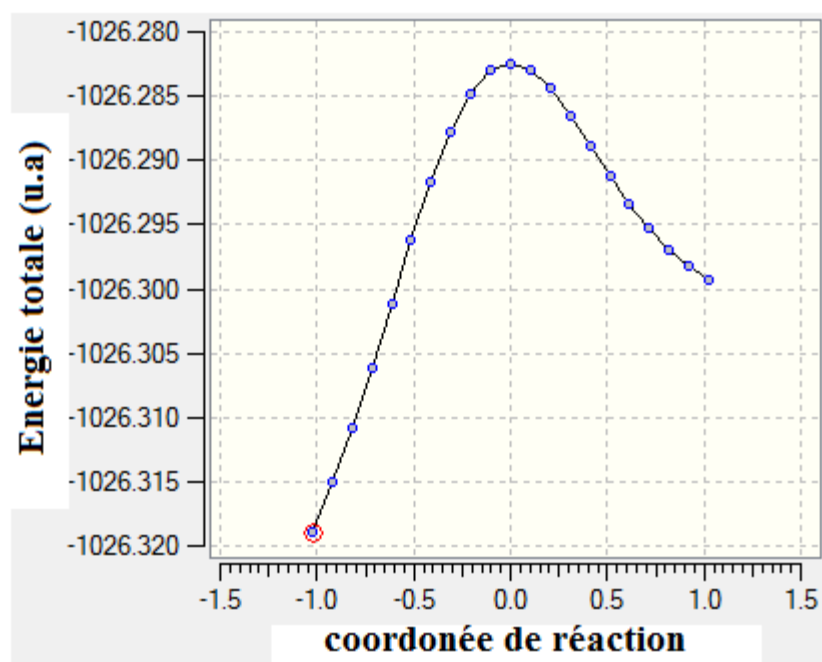


Figure 1.7:Coordonnée de réaction (N1-C1) pour le récepteur 2C

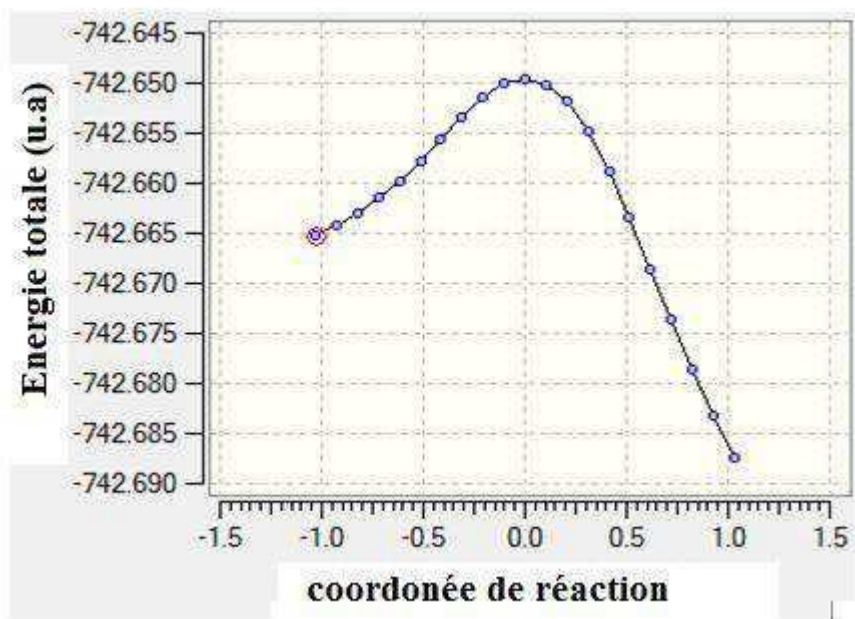


Figure 1.8:Coordonnée de réaction (N1-C1) pour le récepteur 3C

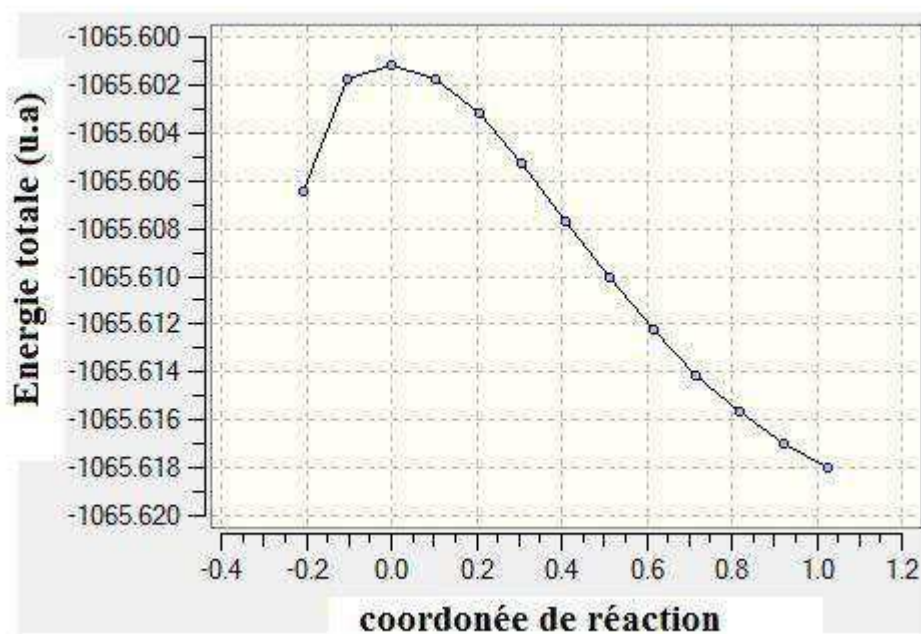


Figure 1.9:Coordonnée de réaction (N1-C1) pour le récepteur 4C

8. Conclusion

De ce chapitre On peut conclure raisonnablement que :

- ✓ L'analyse des descripteurs intramoléculaires montre un transfert de charge des aminopyridines **a** vers les phénylisocyanates **b**.
- ✓ De l'analyse des indices de Fukui, on conclut que l'attaque nucléophile s'effectue sur le carbone C₁. Ce résultat a été bien confirmé par l'analyse du descripteur dual
- ✓ Les géométries optimisées des récepteurs **C** calculées au niveau B3LYP/6-31G* sont proches des valeurs expérimentales obtenues par diffraction des rayons X. ce qui confirme le bon choix de la fonctionnelle B3LYP.
- ✓ L'analyse des paramètres thermodynamiques montre que toutes les réactions sont exothermiques ($\Delta E < 0$), la réaction devient plus exothermique lorsque l'atome de soufre est substitué par l'atome d'oxygéné (de 57 à 68 kJ / mol).
- ✓ L'analyse des énergies d'activation montre que la valeur de la barrière calculée pour les récepteurs thio est plus élevée comparée aux récepteurs urée.

Références

- [1] R. Rojanathanes, T. Tuntulani, W. Bhanthumnavin and M. Sukwattanasinitt. "Stilbenebridged tertbutylcalix[4]arene as photoswitchable molecular receptors". *Org. Lett.*, *Lett*, 7, 3401(2005).
- [2] V. V. Samoshin, V. A. Chertkov, D. E. Gremyachinskiy, E. K. Dobretsova, A. K. Shestakova and L. P. Vatlina, "trans-2-Aminocyclohexanols as pH-triggers for conformationally controlled crowns and podands". *Tetrahedron Lett*, 45, 7823–7826.(2004).
- [3] G. Cooke, *Angew. Chem* 115, 5008 (2003).
- [4] M. H. Al-Sayah, N. R .Branda, " Protons as the Triggers to Regulate Hydrogen-Bonding Receptors".*Org. Lett.*, 4, 881-884(2002).
- [5] D. X. West, A. K. Hermetet, L. J. Ackerman, J. Valdes-Martinez , S. Hernandez-Ortega, "3-Phenyl-l-(2-pyridyl)thiourea, *Acta Crystallogr*".Sect. C: Cryst. Struct. Commun., 55, 811-813,(1999).
- [6] (a) L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 23, 452,(1927). (b) E. Fermi, *Rend. Accad.* 6 602 (1927). (c) E. Fermi, *Z. Phys.* 48, 73,(1928). (d) Fermi, E. *Rend. Accad.* 7, 342 (1928).
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas". *Phys. Rev. A* 136 (1964) effects". *Phys. Rev. A* 140 , 1133 (1965).
- [8] W. Kohn, L. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation effects". *Phys. Rev. A* 140, 1133 (1965).
- [9] A.D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior". *Phys. Rev. A* 38, 3098(1988).
- [10] J.P. Perdew, *Electronic Structure of Solids*, P. Ziesche, H. Eschrig, Akademie Verlag, Berlin,(1991).
- [11] J.P. Perdew, " Density-functional approximation for the correlation energy of the

- inhomogeneous electron gas". *Phys. Rev. B* 33,8822 (1986),.
- [12] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density". *Phys. Rev. B* 37, 785. (1988)
- [13] J. Harris, R.O. Jones, "The surface energy of a bounded electron gas". *J. Phys.* 4, 1170 (1974).
- [14] A.D. Becke, "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange". *Phys. Rev. A* 98 5648 (1993).
- [15] J.S. Binkley, J.A. Pople, W.J. Hehre, "Self-consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements". *J. Am. Chem. Soc.* 102, 939(1980).
- [16] S. F. Boys. "Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System". *Proc. R. Soc. London A.*, 200, 542-554 (1950).
- [17] C. Møller, M.S Plesset, "Note on an Approximation Treatment for Many-Electron systems". *Phys. Rev.* 46, 618(1934).
- [18] E. Huckel, "Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. I. Die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen". *Zeits. f. Physik* 70, 204-286 (1931).
- [19] K. Fukui, T. Yonezawa et H. Shingu, "A Molecular Orbital Theory of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons". *J. Chem. Phys.* 20, 722-725(1952).
- [20] P. Geerlings, F. De Proft et W. Langenaeker, "Conceptual Density Functional Theory". *Chem. Rev.*, 103, 1793-1873.(2003).

-
- [21] H. Chermette, "Chemical Reactivity Indexes in Density Functional Theory ". *J. Comp. Chem.* 20, 129-154, (1999).
- [22] K. Fukui " Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions" .*Science*. 218,747(1982).
- [23] R. G. Parr, W. Yang " Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity" . *J. Am. Chem. Soc.* 106, 4049(1984).
- [24] W. Yang, W. Mortier "The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines". *J. Am. Chem. Soc.* 106,4049(1984).
- [25] P. W. Ayers, C. Morell, F. De Proft, P. Geerlings "Understanding the Woodward Hoffmann Rules using Changes in the Electron Density (No Orbitals necessary) ". *Chem. Eur. J.* 13, 8240-8247(2007).
- [26] C. Morell, A. Grand, A. Toro-Labbe " Theoretical support for using the $\Delta f(r)$ descriptor". *Chem. Phys. Lett* 425, 342-346 (2006).
- [27] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al " GAUSSIAN 09, Revision B.04, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, (2009).
- [28] C. Adamo, V. Barone "Toward reliable density functional methods without adjustable adjustable parameters: The PBE0 model". *J. Chem. Phys.* 110, 6158(1999).
- [29] C. Adamo, V Barone, "Toward reliable adiabatic connection models free from adjustable parameters ". *Chem. Phys. Lett.* 274, 242(1997).
- [30] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made simple " *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865(1996).
- [31] W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople, "Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules," *J. Chem. Phys.* 56, 2257(1972).
- [32] R. S. Mulliken. " Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions" *J. Chem. Phys.* 23, 1833(1955).

-
- [33] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, " Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint". Chem. Rev. 88,899(1988).
- [34] P. Cimino, R. Improta, G. Bifulco, R. Riccio, L. Gomez-Paloma, V. Barone, "Nucleophilic cyclopropane ring opening in duocarmycin SA derivatives by under acid conditions: a quantum mechanical study in the gas-phase and in solution". conditions: a quantum mechanical study in the gas-phase and in solution". J.Org.Chem. 69, 2816(2004).
- [35] R. G. Parr, R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 105, 7512(1983).
Robert G. Parr, Ralph G. Pearson" Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity".J. Am. Chem. Soc. 105 (26), pp 7512–7516, (1983).
- [36] H. Chermette, "Chemical reactivity indexes in density functional theory"
J. Comput. Chem. 20, 129(1999).
- [37] R. G. Parr, L.V. Szentpaly, S. Liu"Electrophilicity Index" J. Am. Chem. Soc. 121 ,1922,(1999).

Chapitre 2
propriétés
structurales et
topologiques

2. Méthodologie et détails de calculs

Les calculs ont été effectués en utilisant la méthode DFT. Ces calculs DFT ont été réalisés moyennant le code ADF version 2012.01 [3]. Le programme DGrid / Basin [4] a permis l'ensemble des calculs AIM et Le programme Chemcraft 1.4 [5] a été utilisé pour la représentation des points critiques.

3. La Théorie de l'atome dans une Molécule

Plusieurs approximations ont été appliquées sur l'équation de Schrödinger afin de prédire et comprendre des propriétés de quelques systèmes qui nous intéressent. En 1990 Le professeur Richard F Bader a été le premier à utiliser une approche topologique pour décrire les molécules dans le cadre de la théorie AIM [6].

La méthode QTAIM, [7,8] ("Quantum Theory of Atoms In Molecules") où l'approche atomes dans les molécules, Atoms Inside Molecules (AIM) utilise une approche topologique pour étudier la densité électronique et découper l'espace moléculaire en domaines atomiques.

Bader a proposé une définition mathématique de la liaison chimique. Le cadre mathématique de cette théorie permet, entre autre, de partitionner l'espace en « bassins » atomiques [9] et consiste à considérer la densité électronique comme une fonction locale du système moléculaire. Les noyaux atomiques sont alors des attracteurs de densité électronique et les bassins qu'ils génèrent peuvent être assimilés à l'espace occupé par chaque atome au sein de la molécule.

La théorie AIM offre une définition permettant de caractériser une liaison chimique entre deux atomes. Cette théorie indique donc l'existence d'une liaison entre deux atomes non pas sur des critères géométriques, mais sur des critères électroniques. L'existence d'une liaison chimique entre une paire d'atomes est conditionnée par l'apparition d'un point critique de la liaison BCP [10].

En plus de la liaison, l'AIM permet le calcul de certaines propriétés physiques sur une base d'atome, elle est devenue progressivement dans les dernières décennies une théorie pour proposer des réponses à certaines questions sur les systèmes chimiques.

3.1. Les points critiques

Bader a défini des chemins de liaison, correspondant aux trajectoires reliant deux attracteurs et passant par un point critique appelé point critique de liaison (CP Critical points). Ce point correspond à un minimum local de la densité électronique suivant le chemin de liaison et à un maximum suivant le plan perpendiculaire.

Quatre particularités topologiques sont identifiées et correspondent à un point critique :

*NCP (Nuclei Critical Point) : point critique de noyau

*BCP (Bond Critical Point) : point critique de liaison

*RCP (Ring Critical Point) : point critique de cycle

*CCP (Cage Critical Point) : point critique de cage

Quel que soit le type de points critiques, ce sont toujours des points pour lesquels le gradient de la densité électronique est nul ($\nabla\rho(\mathbf{r}) = 0$), il faut donc trouver un critère de différenciation entre les quatre sortes de points critiques. Ce critère est obtenu via le laplacien de la densité électronique.

Pour un point critique de liaison (BCP) le $\nabla\rho(\mathbf{r})$ est égal à zéro selon x, y et z et $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ est négatif selon x et y et positif selon z. C'est pourquoi on note généralement les points critiques selon la notation des topologistes :

NCP	↔	(3, -3)
BCP	↔	(3, -1)
RCP	↔	(3, +1)
CCP	↔	(3, +3)

Le premier chiffre (ici 3) indique que $\nabla\rho$ est égal à zéro dans les trois directions de l'espace. Le deuxième chiffre est la somme des signes de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ dans les trois directions de l'espace. Ainsi pour un BCP, on a deux signes négatifs et un signe positif soit $(-1) + (-1) + (1) = -1$.

La localisation des BCP est plus complexe: les algorithmes de calculs se fondent sur l'approximation grossière qu'un BCP se situe entre deux noyaux puis ils examinent cette région de l'espace de manière itérative [11].

La nature de la liaison peut être décrite par la valeur de la densité électronique, $\rho(r)$, et le laplacien de la densité électronique, $\nabla^2\rho(r)$. Ainsi, l'interaction sans partage des électrons ou de l'interaction couche fermée, que l'on trouve dans les états répulsives des gaz nobles, les liaisons ioniques, les liaisons hydrogènes et les liaisons Van der Waals, sont caractérisées par une faible valeur de $\rho(r)$ et des valeurs de $\nabla^2\rho(r)$ positives, tandis que les valeurs élevées de $\rho(r)$ et $\nabla^2\rho(r)$ négatifs sont liées à la présence de la liaison covalente [12].

Une meilleure description peut être basée sur d'autres propriétés telles que la densité d'énergie cinétique $G(r)$, la densité d'énergie électronique totale $H(r)$, et le rapport de ces quantités à la densité électronique $\rho(r)$. Les deux propriétés montrent un comportement différent dans les différents types des liaisons et sont donc utilisées dans des analyses topologiques de complexes des métaux de transition [13].

4. Résultats et discussions

4.1. Analyse géométrique des complexes C'Y

Pour voir l'effet électronique des divers anions ($Y = \text{Br}, \text{Cl}, \text{BF}_4, \text{CF}_3\text{CO}_2$) sur l'affinité relative de liaison, nous avons effectué des calculs sur les complexes C'Y⁻ (**Schéma 2.1**). Les complexes constitués de C' et Y⁻ ($Y = \text{Br}, \text{Cl}, \text{BF}_4, \text{CF}_3\text{CO}_2$), ont été optimisés au niveau B3LYP / 6-31G*.

Les paramètres structuraux des complexes étudiés (**Schéma 2.1**) obtenus suite à une optimisation géométrique au niveau B3LYP/6-31G* sont reportés dans le **Tableau 2.1**. Les géométries optimisées des complexes C'Y⁻ ($Y = \text{Br}, \text{Cl}, \text{BF}_4, \text{CF}_3\text{CO}_2$) ainsi que les énergies de liaison en (eV) sont rassemblées dans les **Figures 2.1-4**

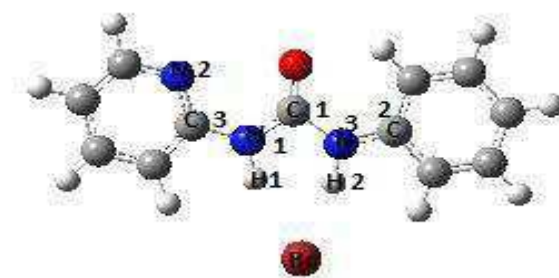
Les résultats des calculs montrent que les énergies de liaison calculées pour les complexes des récepteurs **1C'** et **3C'**, sont plus élevées c'est-à-dire ceux contenant la fonction urée, ce qui indique une capacité de détection accrue pour ces récepteurs [14,15]. Selon la littérature la définition d'une liaison hydrogène D-HA, c'est-à-dire la distance HA est caractérisée par les propriétés suivantes : la distance HA <3,0 Å et D-HA angle> 110 ° [16,17].

D'après le **Tableau 2.1**, les interactions entre Y et l'hydrogène du fragment N-H dans C'Y⁻ (Y = Br, Cl, BF₄ et CF₃CO₂) peuvent être identifiées comme des liaisons hydrogène. Pour le complexe **1C'Y⁻** les liaisons H₁...Y et H₂...Y sont situées entre 1.604 et 2.369Å). Dans le complexe **2C'Y⁻** ces liaisons sont entre 1.562 et 2.197Å

Nous remarquons aussi que les distances H₁...Y et H₂...Y sont plus courtes dans les complexes C'CF₃CO₂ comparées aux autres complexes, ceci est attribué à la force électroattractrice du groupe CF₃CO₂. Comme remarque générale la variation des liaisons H₁...Y et H₂...Y suit l'ordre croissant: Br > Cl > BF₄ > CF₃CO₂ dans tous les complexes.

Tableau 2.1: Distances de RN-H et RH ... Y (en angströms) pour les complexes C'Y⁻ (Y = Br, Cl, BF₄ et CF₃CO₂) au niveau B3LYP / 6-31 (d)

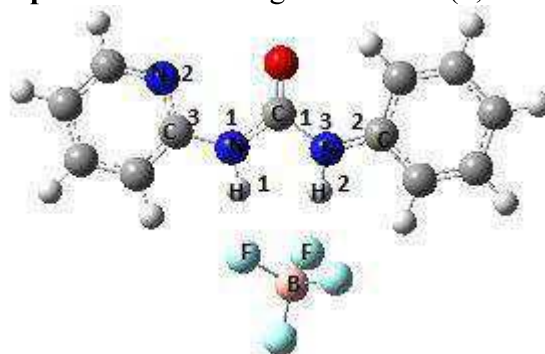
Complexes	R _{N1-H1}	R _{N3-H2}	R _{H1-Y}	R _{H2-Y}
1 C'	1.011	1.011	-	-
1C'Br	1.029	1.044	2.369	2.184
1 C'Cl	1.038	1.067	2.159	1.940
1 C'BF₄	1.030	1.044	1.732	1.608
1 C'CF₃CO₂	1.051	1.072	1.694	1.604
2 C'	1.012	1.013	-	-
2 C'.Br	1.063	1.054	2.109	2.197
2 C'.Cl	1.068	1.053	1.952	2.079
2 C'.BF₄	1.043	1.039	1.605	1.658
2 C'.CF₃CO₂	1.078	1.062	1.562	1.646
3 C'	1.010	1.011	-	-
3 C'.Br	1.026	1.044	2.444	2.175
3 C'.Cl	1.033	1.067	2.242	1.925
3 C'.BF₄	1.031	1.035	1.717	1.721
3 C'.CF₃CO₂	1.049	1.076	1.713	1.586
4 C'	1.012	1.013	-	-
4 C'Br	1.054	1.056	2.180	2.160
4 C'Cl	1.058	1.056	2.019	2.035
4 C'BF₄	1.040	1.035	1.632	1.704
4 C'CF₃CO₂	1.062	1.063	1.632	1.621



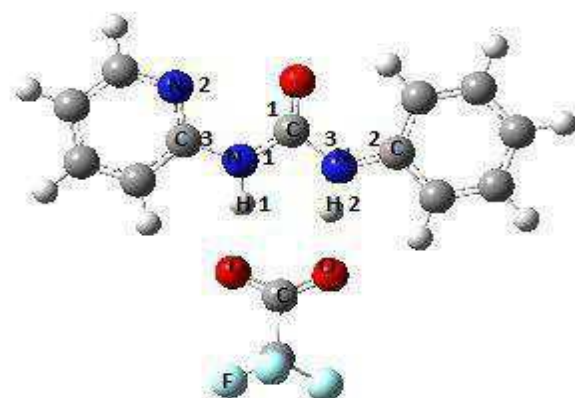
Complexe 1C'Br: Energie de liaison (1,88 eV)



Complexe 1C'Cl: Energie de liaison (1,98 eV)

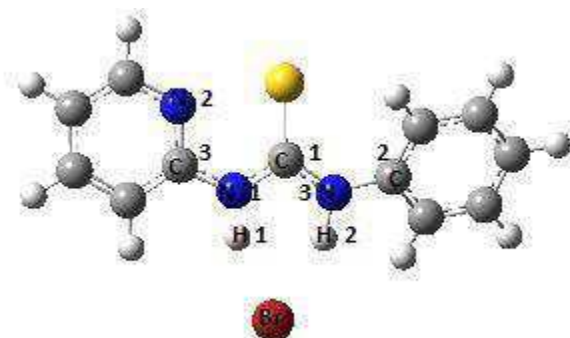


Complexe 1C'BF₄ : Energie de liaison (2,39 eV)

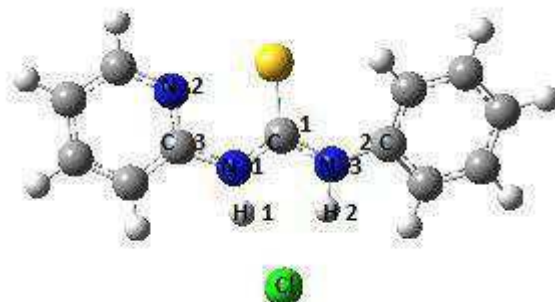


Complexe 1C'CO₂CF₃ : Energie de liaison (1,93 eV)

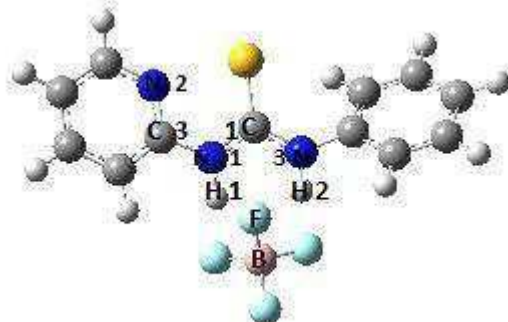
Figure 2.1 : Géométries optimisées des complexes 1C'Y⁻



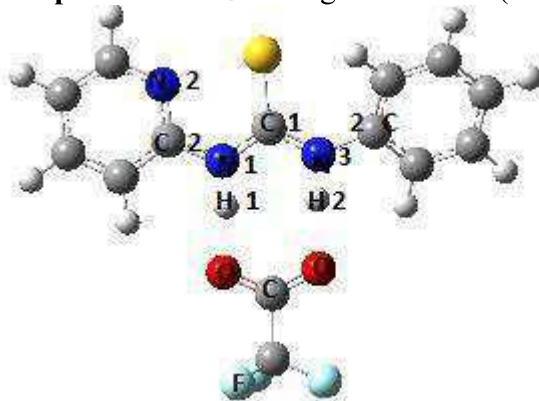
Complexe 2C' Br: Energie de liaison (1.39 eV)



Complexe 2C' Cl: Energie de liaison (1.36 eV)

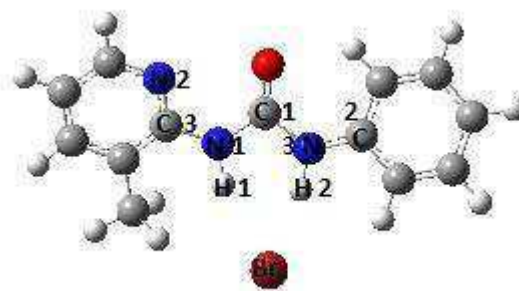


Complexe 2C'BF₄ : Energie de liaison (1.77 eV)

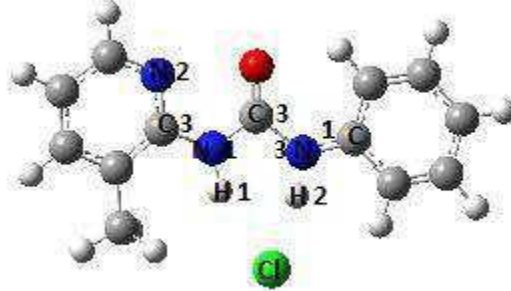


Complexe 2C' CF₃CO₂ :Energie de liaison (1.25 eV)

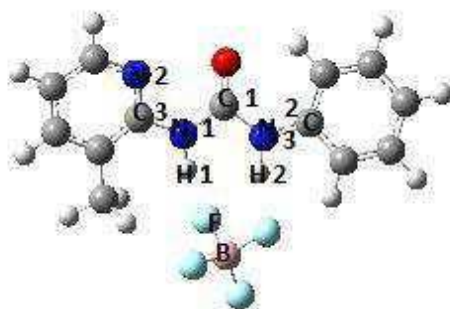
Figure 2.2 : Géométries optimisées des complexes 2C'Y⁻



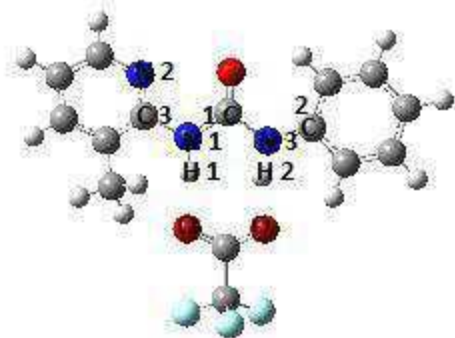
Complexe 3C' Br: Energie de liaison (1.85 eV)



Complexe 3C'Cl: Energie de liaison (1.98eV)



Complexe 3C'BF₄ : Energie de liaison (2.37eV)



Complexe 3C'CF₃CO₂ :Energie de liaison (1.98eV)

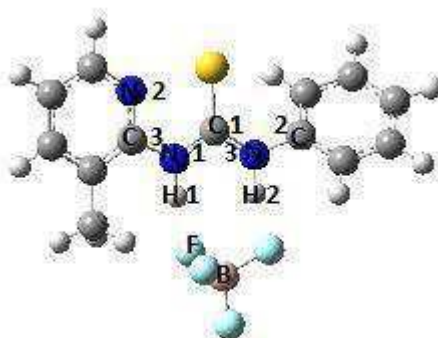
Figure 2.3 : Géométries optimisées des complexes 3C'Y⁻



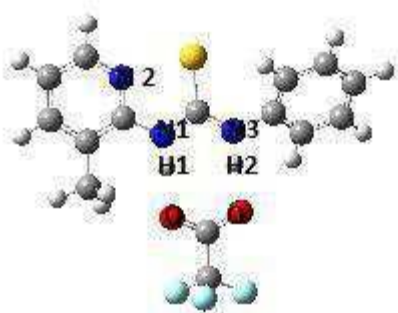
Complexe 4C' Br: Energie de liaison (1.28eV)



Complexe 4C' Cl: Energie de liaison (1.33eV)



Complexe 4C'BF₄ : Energie de liaison (1.39 eV)



Complexe 4C'CF₃CO₂ :Energie de liaison (1.03 eV)

Figure 2.4 : Géométries optimisées des complexes 4C'Y⁻

4.2. Analyse des complexes C^+Y^- par la méthode AIM

La théorie des atomes dans les molécules (AIM) est souvent utilisée pour étudier les liaisons hydrogène [18-20]. Les caractéristiques des points critiques de liaison (BCP) sont un moyen très utile d'estimer la force des liaisons hydrogène. Pour obtenir un aperçu supplémentaire des caractéristiques de liaison des complexes C^+Y^- ($Y = Br, Cl, BF_4$ et CF_3CO_2), nous avons utilisé la théorie AIM [21,22] au niveau B3LYP / 6-31G (d). En règle générale, les liaisons hydrogène sont caractérisées par des valeurs positives de $\nabla^2\rho(r)$ et valeurs faibles de $\rho(r)$ (<0.1). Les liaisons covalentes ont des valeurs $\nabla^2\rho(r)$ négatives et des valeurs élevées de $\rho(r)$, tandis que les valeurs de $\nabla^2\rho(r)$ deviennent positives lorsque les liaisons contiennent un caractère ionique [12].

4.2.1 Le complexe $1C^+Y^-$

Les résultats de calcul AIM de complexe $1C^+Y^-$ ($Y = Br, Cl, BF_4$ et CF_3CO_2) sont résumés dans le **Tableau 2. 2**. Les points critiques de liaisons sont représentés sur les **Figures 2.5-8**

Comme le montre le **Tableau 2.2** les valeurs de $\nabla^2\rho(r)$ de deux liaisons $H1 \dots Y$ et $H2 \dots Y$ dans le complexes $1C^+Y^-$ avec ($Y = Br, Cl, BF_4$ et CF_3CO_2) sont positives et les valeurs de $\rho(r)$ sont faibles (<0.1). Ceci suggère que l'interaction entre H_1 et Y , H_2 et Y est une liaison hydrogène. Les points critiques de N_1-H_1 et N_3-H_2 fournissent des valeurs négatives de $\nabla^2\rho(r)$ et des valeurs positives élevées pour $\rho(r)$ qui sont des caractéristiques d'interactions de type covalent. Le **Tableau 2.2** montre aussi que les valeurs de $\rho(r)$ de N_1-H_1 sont plus élevées que celles de N_3-H_2 .

Tableau 2.2 : Les propriétés topologiques (en unité atomique) aux niveaux des points critiques BCP de complexes **1C' Y⁻** (Y = Br, Cl, BF₄ et CF₃CO₂) (voir **Figure 2.5-8**)

Complexes	Points Critiques	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$ V /G$	$H(r)$
1C'Br	BCP1	0.2925	-0.7479	3.2969	-0.3312
	BCP2	0.3202	-1.4554	9.0676	-0.4153
	BCP3	0.3076	-0.8088	3.3680	-0.3500
	BCP4	0.2785	-0.6447	3.3192	-0.2834
	BCP5	0.3096	-0.8195	3.1630	-0.3810
	BCP6	0.3074	-1.3684	8.5432	-0.3944
	BCP7	0.0347	0.0617	1.1924	-0.0037
	BCP8	0.0239	0.0505	1.0477	-0.0006
1C'Cl	BCP1	0.2945	-0.7573	3.3015	-0.3348
	BCP2	0.3124	-1.4136	9.0062	-0.4038
	BCP3	0.3090	-0.8152	3.3629	-0.3533
	BCP4	0.2765	-0.6315	3.3157	-0.2779
	BCP5	0.3163	-0.8502	3.1467	-0.3979
	BCP6	0.2879	-1.2259	7.8775	-0.3586
	BCP7	0.0492	0.0821	1.2983	-0.0087
	BCP8	0.0307	0.0692	1.0783	-0.0015
1C'BF₄	BCP1	0.3062	-0.7865	3.9200	-0.2990
	BCP2	0.3214	-1.5110	9.6131	-0.4274
	BCP3	0.3079	-0.8112	3.3637	-0.3515
	BCP4	0.2766	-0.6356	3.3169	-0.2796
	BCP5	0.3153	-0.8466	3.1351	-0.3981
	BCP6	0.3107	-1.4405	9.1769	-0.4103
	BCP7	0.0527	0.1656	1.1284	-0.0061
	BCP8	0.0378	0.1349	1.0120	-0.0004
1C'CF₃CO₂	BCP1	0.2942	-0.7522	3.3066	-0.3320
	BCP2	0.3019	-1.3711	8.7756	-0.3934
	BCP3	0.3078	-0.8112	3.3702	-0.3508
	BCP4	0.2780	-0.6403	3.3209	-0.2813
	BCP5	0.3131	-0.8341	3.1700	-0.3867

	BCP6	0.2856	-1.2405	8.0781	-0.3612
	BCP7	0.0621	0.1297	1.2852	-0.0129
	BCP8	0.0499	0.1218	1.1765	-0.0065

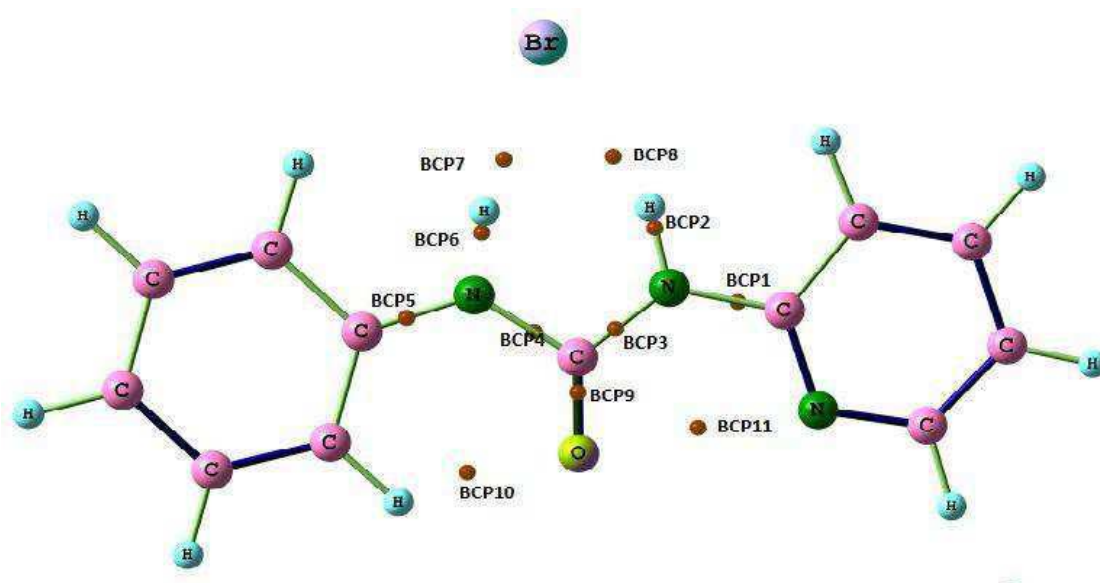


Figure 2.5: Structure de complexe 1C'Br

Les points critiques de liaisons sont représentés sur la figure par des points marron

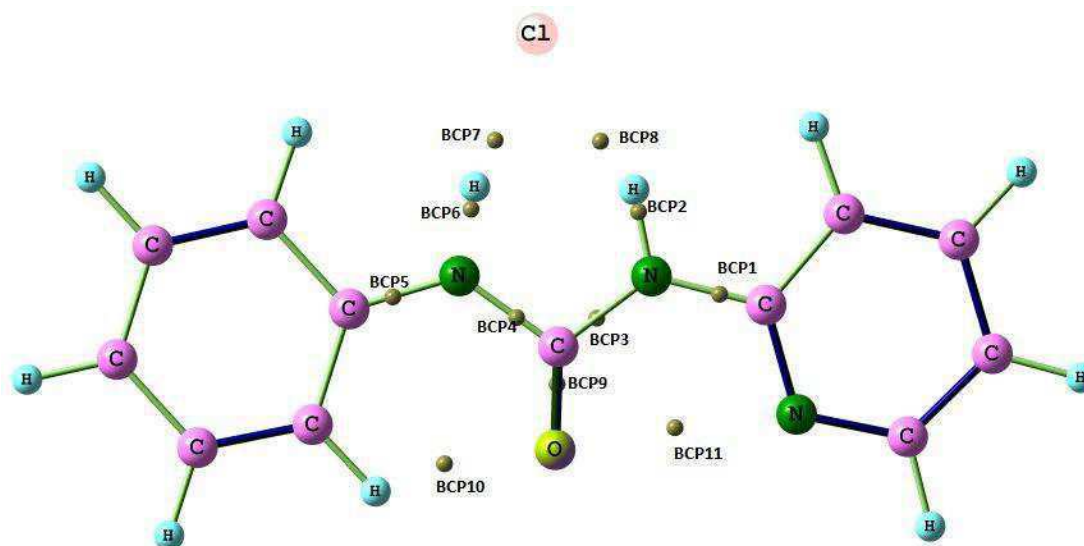


Figure 2.6: Structure de complexe 1C'Cl

Les points critiques de liaisons sont représentés sur la figure par des points marron

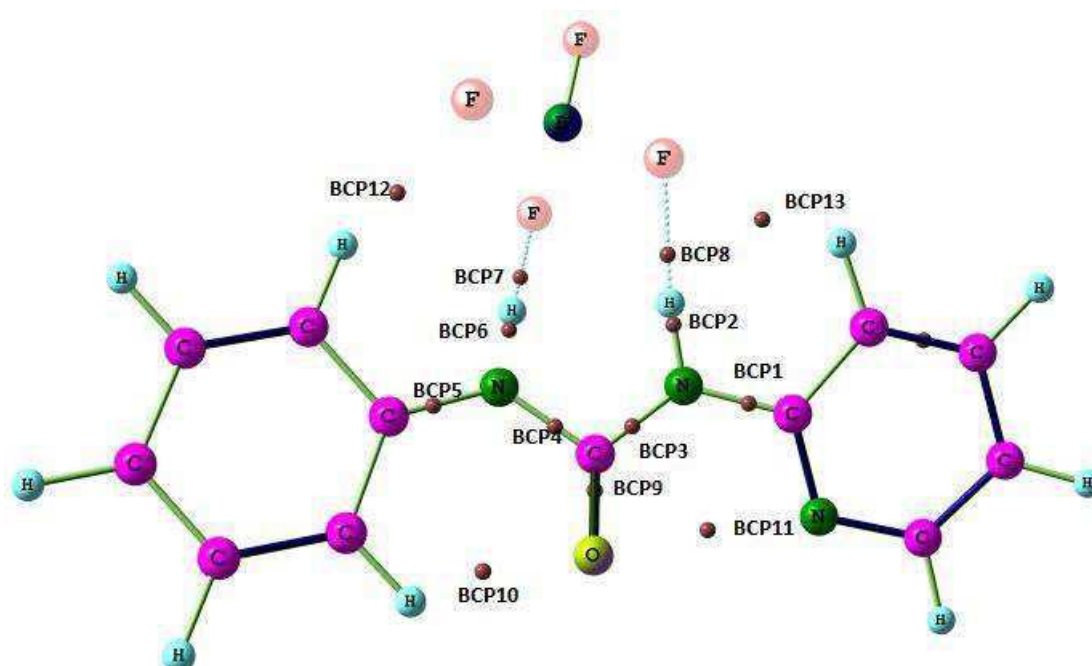


Figure 2.7: Structure de complexe $1C'BF_4$

Les points critiques de liaisons sont représentés sur la figure par des points marron

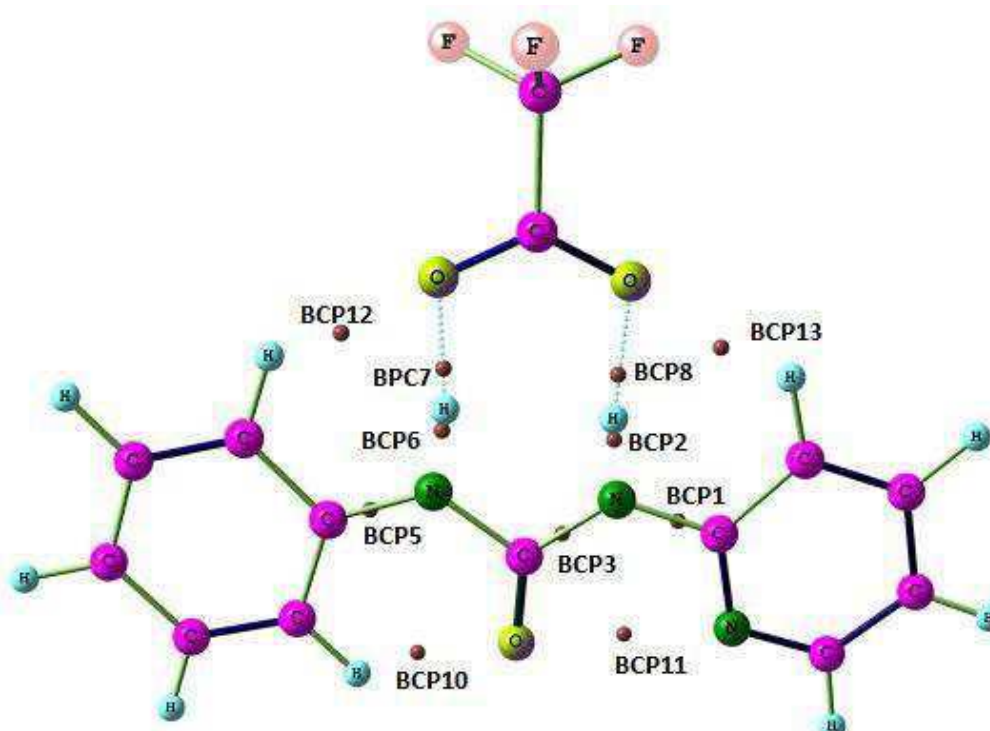


Figure 2.8: Structure de complexe $1C'CO_2CF_3$

Les points critiques de liaisons sont représentés sur la figure par des points marron

4.2.2 Le complexe $2C'Y^-$

Nous avons calculé la densité électronique $\rho(r)$, le laplacien $\nabla^2\rho(r)$ et la densité d'énergie H aux BCP de la liaison des complexes $2C'Y^-$ ($Y = Br, Cl, BF_4$ et CF_3CO_2). Les résultats du calcul AIM sont rassemblés dans le **Tableau 2.3**. Les points critiques de liaisons sont représentés sur les **Figures 2.9-12**

D'après le **Tableau 2.3** les valeurs de $\nabla^2\rho(r)$ pour les deux liaisons $H_1 \dots Y$ et $H_2 \dots Y$ avec ($Y = Br, Cl, BF_4$ et CF_3CO_2) sont positives et les valeurs de $\rho(r)$ sont faibles (inférieures à 0.1), donc la liaison entre H_1-Y et H_2-Y est du type hydrogène. Pour les liaisons N_1-H_1 et N_3-H_2 les valeurs négatives de $\nabla^2\rho(r)$ et les valeurs positives élevées pour $\rho(r)$, témoignent de la présence d'une liaison covalente.

Tableau 2.3 : Les propriétés topologiques (en unité atomique) aux niveaux des points critiques BCP des complexes $2C'Y^-$ ($Y = Br, Cl, BF_4$ et CF_3CO_2) (**Figure 2.9-12**)

Complexes	Points Critiques	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$ V /G$	$H(r)$
$2C'Br$	BCP1	0.3071	-0.8199	3.3304	-0.3590
	BCP2	0.2876	-1.2254	7.9884	-0.3575
	BCP3	0.3203	-0.8588	3.2894	-0.3812
	BCP4	0.3366	-0.9321	3.2223	-0.4237
	BCP5	0.2746	-0.6560	3.1907	-0.3017
	BCP6	0.2979	-1.2842	8.2759	-0.3722
	BCP7	0.0342	0.0583	1.1989	-0.0036
	BCP8	0.0411	0.0608	1.2918	-0.0063
$2C'Cl$	BCP1	0.3072	-0.8186	3.3416	-0.3572
	BCP2	0.2825	-1.2033	7.8713	-0.3521
	BCP3	0.3220	-0.8666	3.2967	-0.3837
	BCP4	0.3369	-0.9324	3.2342	-0.4220
	BCP5	0.2765	-0.9375	7.9279	-0.2739
	BCP6	0.2971	-1.2997	8.4649	-0.3752
	BCP7	0.0367	0.0726	1.1622	-0.0035
	BCP8	0.0484	0.0773	1.3046	-0.0085
	BCP1	0.3032	-0.8015	3.3425	-0.3496

2C'BF₄	BCP2	0.3079	-1.4293	9.1902	-0.4070
	BCP3	0.3219	-0.8722	3.2956	-0.3863
	BCP4	0.3367	-0.9361	3.2441	-0.4221
	BCP5	0.2717	-0.6438	3.2065	-0.2944
	BCP6	0.3129	-1.4429	9.2189	-0.4107
	BCP7	0.0457	0.1513	1.0747	-0.0031
	BCP8	0.0528	0.1648	1.1300	-0.0062
	2C'CF₃CO₂	BCP1	0.3060	-0.8101	3.3563
BCP2		0.2765	-1.1739	7.6448	-0.3455
BCP3		0.3223	-0.8688	3.2965	-0.3847
BCP4		0.3375	-0.9361	3.2398	-0.4228
BCP5		0.2736	-0.6519	3.2343	-0.2950
BCP6		0.2922	-1.2847	8.3071	-0.3721
BCP7		0.0556	0.1265	1.2251	-0.0092
BCP8		0.0688	0.1285	1.3487	-0.0172

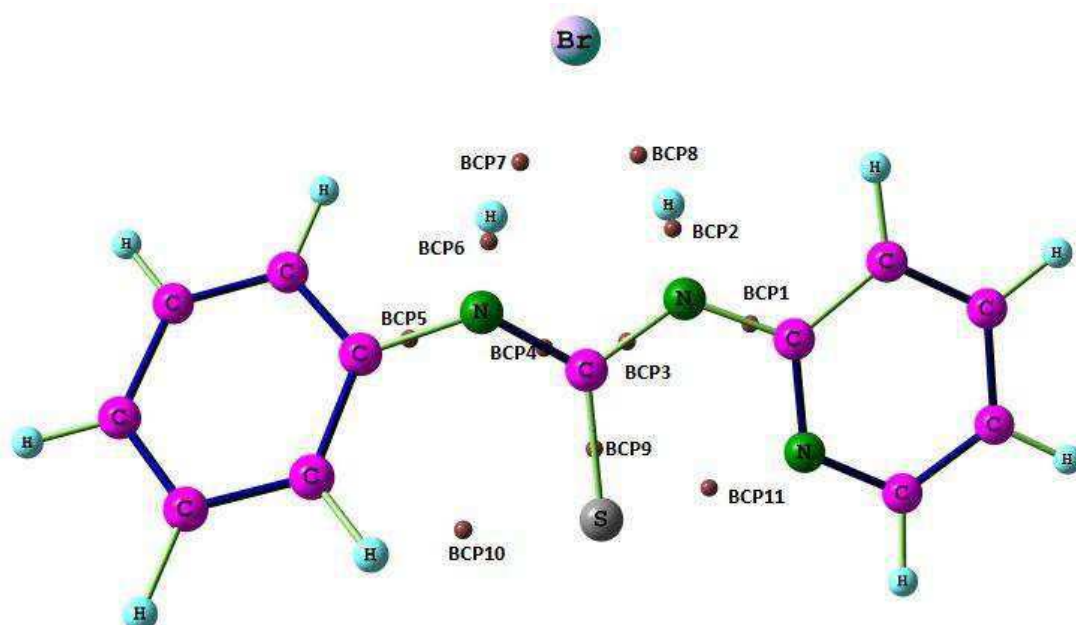


Figure 2.9: Structure de complexe 2C'Br

Les points critiques de liaisons sont représentés sur la figure par des points marron

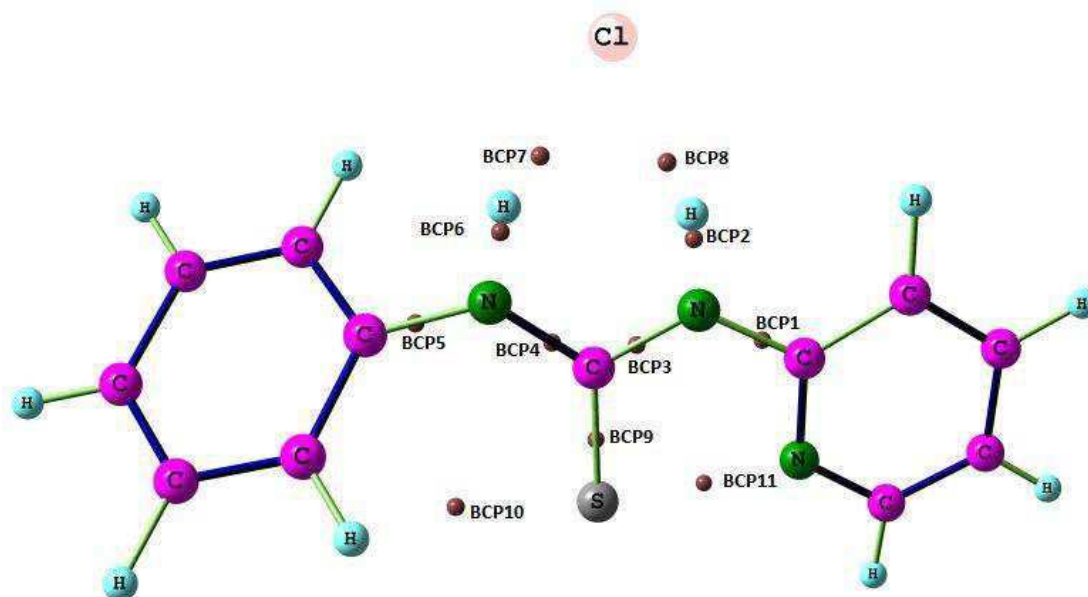


Figure 2.10: Structure de complexe $2C'Cl$

Les points critiques de liaisons sont représentés sur la figure par des points marron

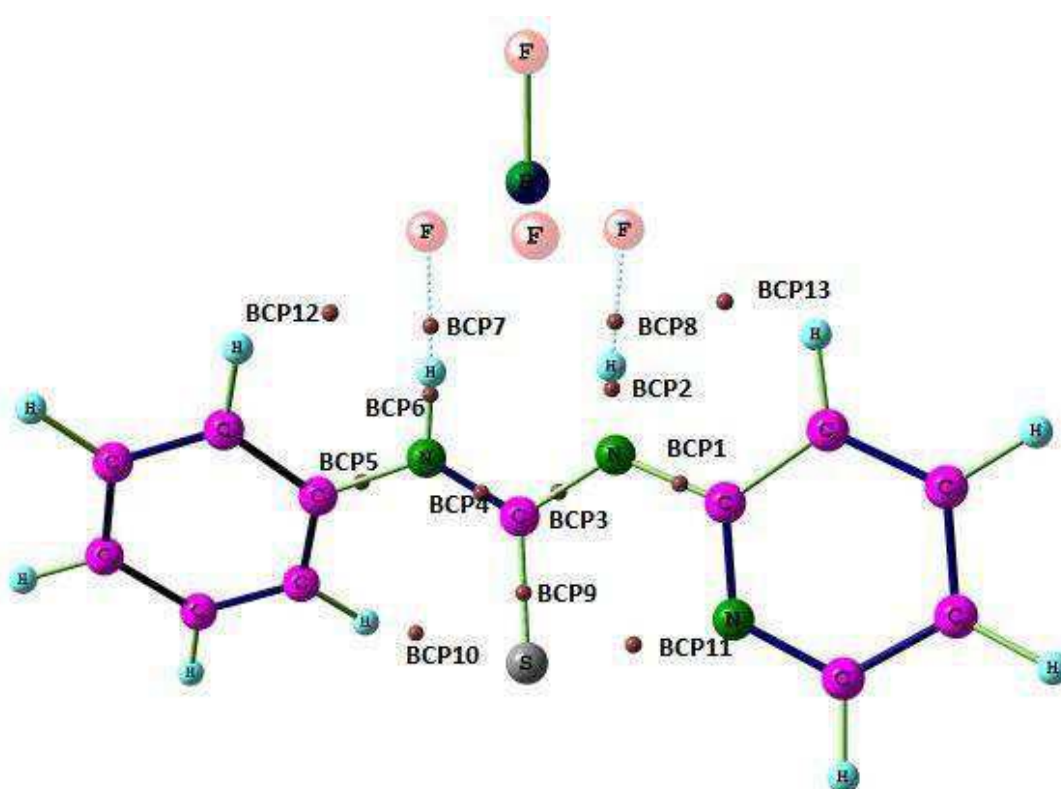


Figure 2.11: Structure de complexe $2C'BF_4$

Les points critiques de liaisons sont représentés sur la figure par des points marron

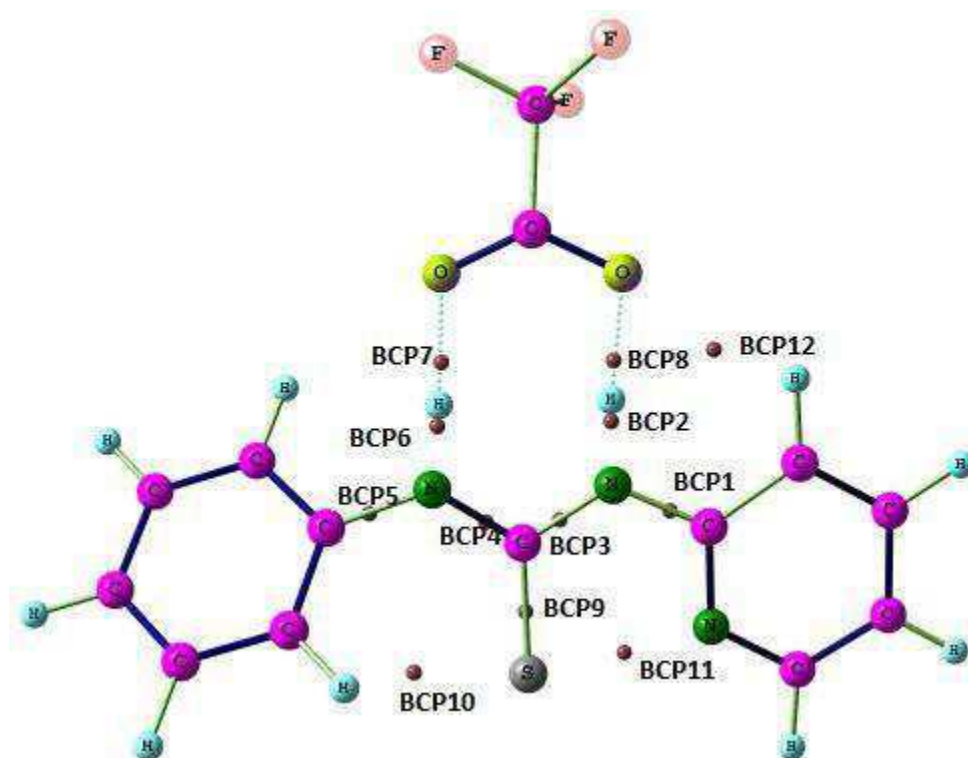


Figure 2.12: Structure de complexe $2C'CO_2CF_3$

Les points critiques de liaisons sont représentés sur la figure par des points marron

4.2.3 Le complexe $3C'Y^-$

Les propriétés topologiques du complexe $3C'Y^-$ où ($Y = Br, Cl, BF_4$ et CF_3CO_2) sont calculées et représentées dans le **Tableau 2.4**, Les points critiques de liaisons sont représentés sur les **Figures 2. 13-16**

Les faibles valeurs de la densité électronique ($\rho(r) < 0.1$ a.u.) aux points critiques (BCP7 et BCP8) correspondant aux liaisons $H_1 \dots Y$ et $H_2 \dots Y$ avec ($Y = Br, Cl, BF_4$ et CF_3CO_2) et les valeurs élevées de son laplacien $\nabla^2\rho(r)$ indiquent une liaison hydrogène entre $H_1 \dots Y$ et $H_2 \dots Y$ (**Tableau 2.4**)

Le **Tableau 2.4**, montre aussi des valeurs négatives de $\nabla^2\rho(r)$ et des valeurs positives élevées de $\rho(r)$ pour les liaisons N_1-H_1 et N_3-H_2 . Ceci suggère la présence d'une interaction du type covalent.

Tableau 2.4 : Les propriétés topologiques (en unité atomique) aux niveaux des points critiques BCP de complexes $3C'Y$ ($Y = Br, Cl, BF_4$ et CF_3CO_2) (**Figure 2.13-16**)

Complexes	Points Critiques	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$ V /G$	$H(r)$
$3C'Br$	BCP1	0.2924	-0.7228	3.2689	-0.3231
	BCP2	0.3202	-1.5347	9.7996	-0.4329
	BCP3	0.3004	-0.7975	3.3073	-0.3519
	BCP4	0.2861	-0.6364	3.2851	-0.2829
	BCP5	0.3053	-0.8116	3.1527	-0.3789
	BCP6	0.3064	-1.3544	8.3357	-0.3921
	BCP7	0.0353	0.0611	1.2052	-0.0039
	BCP8	0.0218	0.0409	1.0564	-0.0006
$3C'Cl$	BCP1	0.2692	-0.4821	2.9205	-0.2515
	BCP2	0.2892	-1.1454	8.1283	-0.3331
	BCP3	0.2822	-0.4968	2.9070	-0.2611
	BCP4	0.2574	-0.3711	2.7633	-0.2143
	BCP5	0.2921	-0.5842	2.9105	-0.3065
	BCP6	0.2642	-0.9256	6.3205	-0.2850
	BCP7	0.0479	0.0967	1.2171	-0.0067
	BCP8	0.0249	0.0651	1.0053	-8.67e-005
$3C'BF_4$	BCP1	0.2945	-0.7546	3.2695	-0.3373
	BCP2	0.3202	-1.5023	9.4717	-0.4258
	BCP3	0.3007	-0.7704	3.3836	-0.3318
	BCP4	0.2823	-0.6667	3.3268	-0.2923
	BCP5	0.3092	-0.8186	3.1596	-0.3811
	BCP6	0.3178	-1.4946	9.7172	-0.4221
	BCP7	0.0393	0.1387	1.0273	-0.0010
	BCP8	0.0398	0.1403	1.0284	-0.0010
$3C'CF_3CO_2$	BCP1	0.2844	-0.7025	3.3417	-0.3065
	BCP2	0.3010	-1.3641	8.7454	-0.3916
	BCP3	0.3135	-0.8355	3.3698	-0.3614
	BCP4	0.2748	-0.6261	3.3267	-0.2745

	BCP5	0.3387	-0.9277	3.1545	-0.4328
	BCP6	0.2817	-1.2091	7.9091	-0.3534
	BCP7	0.0650	0.1305	1.3104	-0.0147
	BCP8	0.0471	0.1177	1.1533	-0.0053

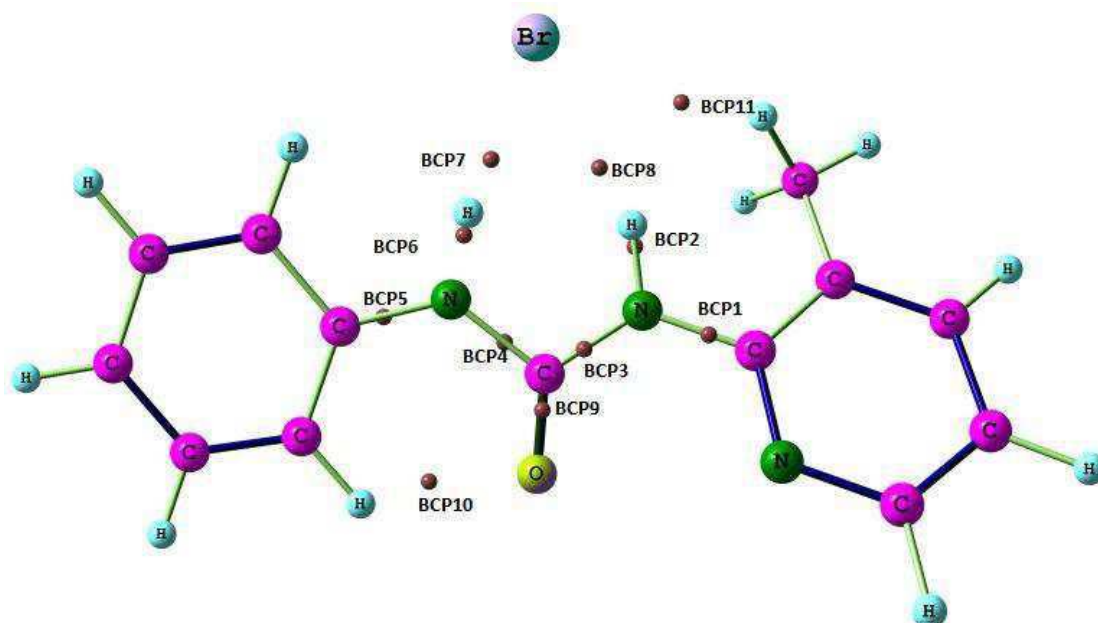


Figure 2.13: Structure de complexe 3C'Br

Les points critiques de liaisons sont représentés sur la figure par des points marron

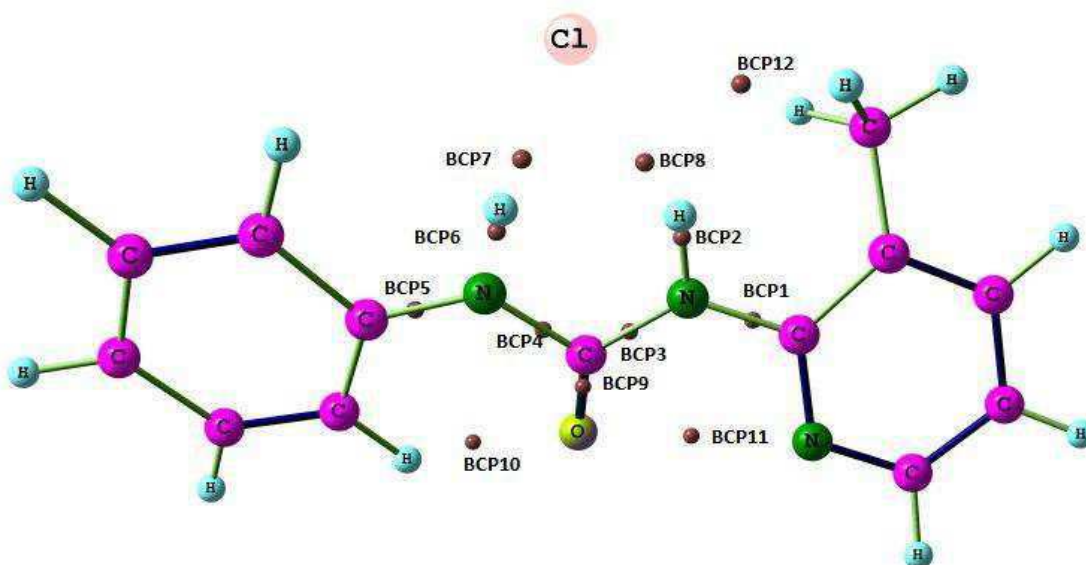


Figure 2.14: Structure de complexe 3C'Cl

Les points critiques de liaisons sont représentés sur la figure par des points marron

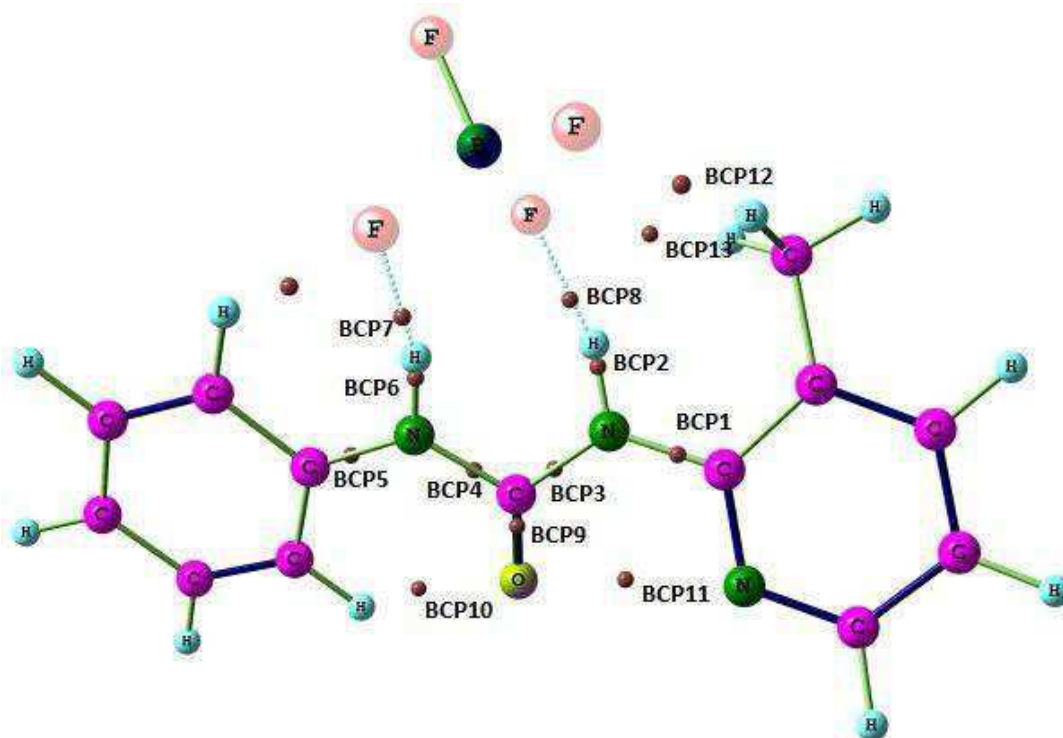


Figure 2.15: Structure de complexe $3C'BF_4$

Les points critiques de liaisons sont représentés sur la figure par des points marron

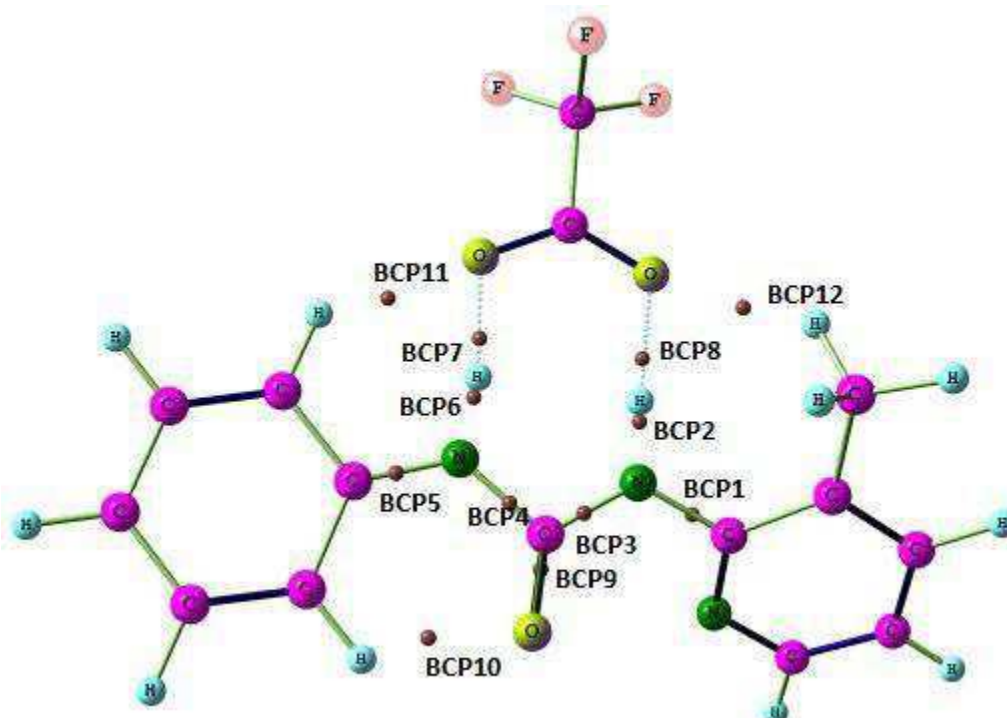


Figure 2.16: Structure de complexe $3C'CO_2CF_3$

Les points critiques de liaisons sont représentés sur la figure par des points marron

4.2.4 Le complexe 4C'Y⁻

Les résultats de calcul AIM du complexe 4C'Y⁻ ou (Y = Br, Cl, BF₄ et CF₃CO₂) sont rassemblés dans le **Tableau 2.5**. Les points critiques de liaisons sont représentés sur les **Figures 2. 17-20**

Le **Tableau 2.5** montre que les valeurs du laplacien $\nabla^2\rho(r)$ des deux liaisons H1 ... Y et H2 ... Y dans le complexes 4C'Y⁻ avec (Y = Br, Cl, BF₄ et CF₃CO₂) sont positives et les valeurs de la densité électronique $\rho(r)$ sont faibles (<0.1). Ceci signifie que l'interaction entre H₁-Y et H₂-Y est du type hydrogène. Les points critiques de N₁-H₁ et N₃-H₂ montrent des valeurs négatives de $\nabla^2\rho(r)$ et des valeurs positives élevées pour $\rho(r)$, ces critères sont relatifs à une liaison covalente.

Tableau 2.5: Les propriétés topologiques (en unité atomique) aux niveaux des points critiques BCP des complexes 4C'Y⁻ (Y=Br, Cl, BF₄ et CF₃CO₂) (voir **Figures 2.17-20**)

Complexes	Points Critiques	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$ V /G$	H(r)
4C'Br	BCP1	0.3018	-0.7890	3.3121	-0.3476
	BCP2	0.2950	-1.2907	8.3885	-0.3732
	BCP3	0.3174	-0.8434	3.3017	-0.3728
	BCP4	0.3376	-0.9365	3.2205	-0.4260
	BCP5	0.2742	-0.6541	3.1960	-0.3003
	BCP6	0.2962	-1.2727	8.1301	-0.3701
	BCP7	0.0369	0.0599	1.2328	-0.0045
	BCP8	0.0356	0.0586	1.2210	-0.0042
4C'Cl	BCP1	0.3023	-0.7907	3.3222	-0.3472
	BCP2	0.2908	-1.2746	8.3259	-0.3690
	BCP3	0.3191	-0.8522	3.3072	-0.3760
	BCP4	0.3378	-0.9364	3.2315	-0.4242
	BCP5	0.2740	-0.6551	3.2293	-0.2970
	BCP6	0.2945	-1.2808	8.2710	-0.3713
	BCP7	0.0403	0.0754	1.2041	-0.0048
	BCP8	0.0419	0.0754	1.2286	-0.0056
	BCP1	0.2985	-0.7752	3.3204	-0.3406

4C'BF₄	BCP2	0.3102	-1.4498	9.3486	-0.4118
	BCP3	0.3199	-0.8606	3.3069	-0.3798
	BCP4	0.3363	-0.9331	3.2496	-0.4200
	BCP5	0.2706	-0.6400	3.2232	-0.2908
	BCP6	0.3156	-1.4626	9.3709	-0.4152
	BCP7	0.0408	0.1432	1.0339	-0.0013
	BCP8	0.0490	0.1587	1.1004	-0.0044
	4C'CF₃CO₂	BCP1	0.2483	-0.4792	3.2780
BCP2		0.4126	-2.3980	9.5190	-0.6792
BCP3		0.2606	-0.5092	3.3240	-0.2234
BCP4		0.2638	-0.5021	3.1964	-0.2304
BCP5		0.2528	-0.5341	3.3933	-0.2293
BCP6		0.5776	-4.2576	10.0810	-1.1961
BCP7		0.0302	0.1336	0.8989	0.0031
BCP8		0.0520	0.1674	1.0981	-0.0046

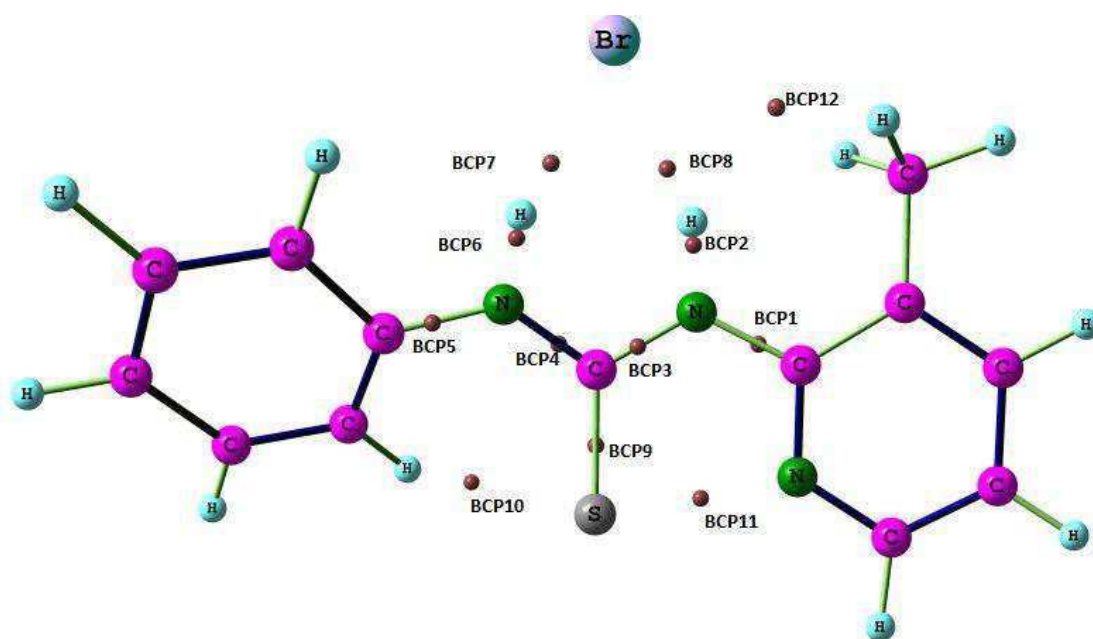


Figure 2.17: Structure de complexe **4C'Br**

Les points critiques de liaisons sont représentés sur la figure par des points marron

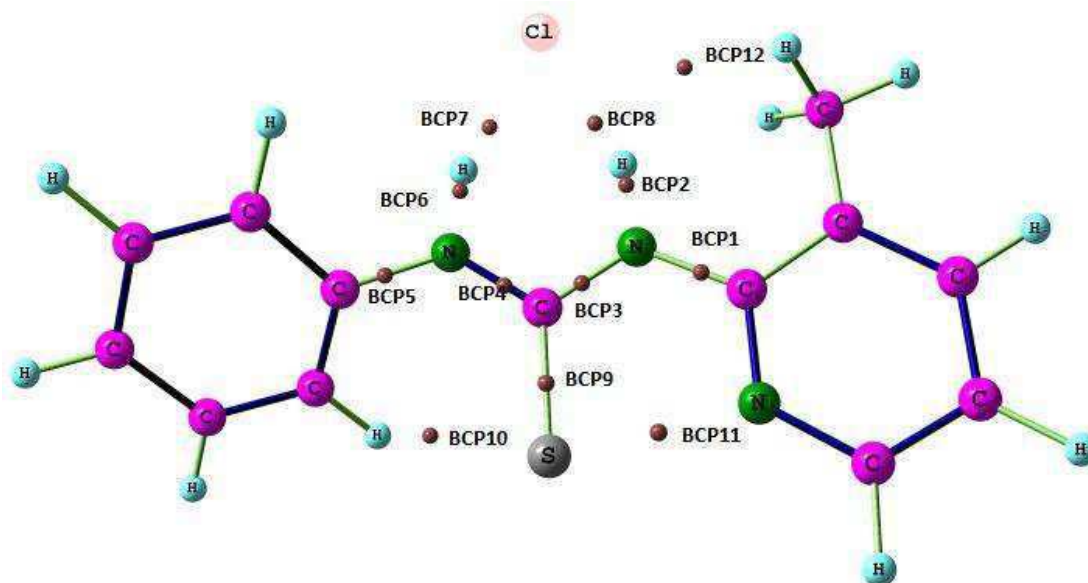


Figure 2.18: Structure de complexe 4C'Cl

Les points critiques de liaisons sont représentés sur la figure par des points marron

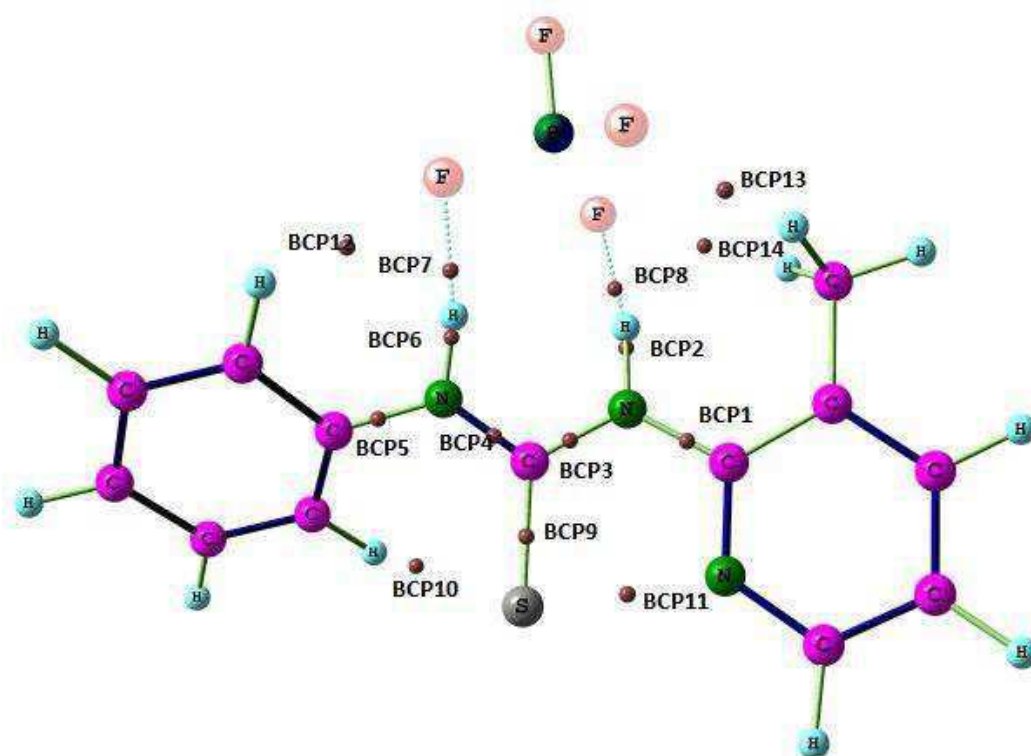


Figure 2.19: Structure de complexe 4C'BF₄

Les points critiques de liaisons sont représentés sur la figure par des points marron

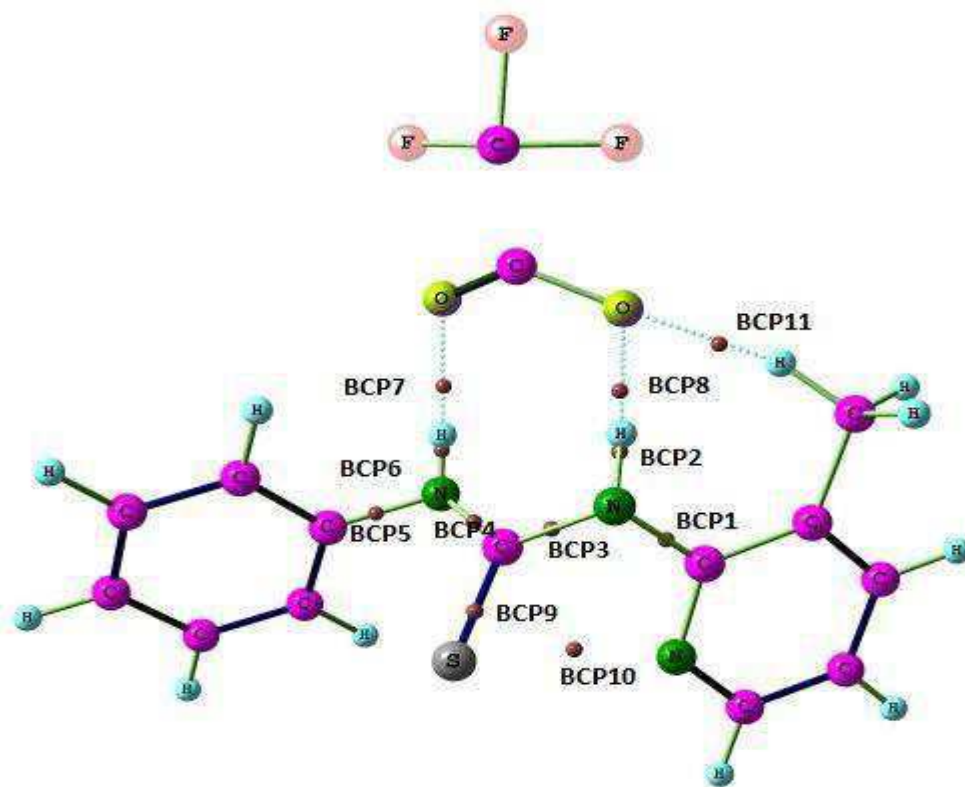


Figure 2.20: Structure de complexe $4C'CO_2CF_3$

Les points critiques de liaisons sont représentés sur la figure par des points marron

5. Conclusion

- ✓ L'étude des paramètres structuraux a montré que les interactions entre les anions Y et H des fragments N-H dans tous les complexes $C'Y$ sont identifiés comme des liaisons hydrogènes.
- ✓ les forces des liaisons hydrogènes ($H1...Y$ et $H2...Y$) varient dans tous les complexes suivant l'ordre croissant $Br > Cl > BF_4 > CF_3CO_2$.
- ✓ Les résultats des calculs des énergies de liaison montrent une grande capacité de détection pour les récepteurs urée.
- ✓ L'analyse AIM pour tous les complexes $C'Y^-$ ($Y = Br, Cl, BF_4$ et CF_3CO_2) confirme que les interactions entre les anions Y et l'hydrogène du fragment N-H sont du type hydrogène.
- ✓ L'analyse de Bader montre aussi que les interactions entre les hydrogènes et les atomes d'azote N1 et N2 sont du type covalent.

Références

- [1] Charles Devillers. Thèses doctorat. "Récepteurs et matériaux redox-actifs pour l'activation et la signalisation d'interactions moléculaires " Université Joseph-Fourier Grenoble I,(**2006**).
- [2] S. Rashdan, M. E. Light, J.D. Kilburn. "Pyridyl thioureas as switchable anion receptors". Chem. Commun. 4578-4580(**2006**).
- [3] Amsterdam The Netherlands. Density Functional (ADF) program, Release, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam (**2012**) .
- [4] M. Kohout, program DGrid, Version 4.3(**2008**).
- [5] Chemcraft, release 1.4, <http://www.chemcraftprog.com/>.
- [6] R. F. W Bader. "Atoms in Molecules". A Quantum Theory, Oxford University Press,Oxford (**1990**),
- [7] P. Popelier, " Atoms in Molecules : An Introduction, Prentice Hall, Harlow, U.K (**2000**).
- [8] R. F. W Bader," The zero-flux surface and the topological and quantum definitions of an atom in a molecule atom in a molecule" Theor. Chem. Acc., vol. 105,276–283 (**2001**).
- [9] R. F. W Bader, "A quantum theory of molecular structure and its applications". Chem. Rev., 91893–928(**1991**).
- [10] T.S.Thakur, G.R. Desiraju, " Theoretical investigation of C–H... M interactions in organometallic complexes: A natural bond orbital (NBO) study J. Mol. Struc.Theochem. 810, 143(**2007**).
- [11] Derat,E, Thèse doctorat, " Étude théorique de la formation et de la réactivité de complexes organométalliques à base de zirconium", l'Université de de Reims Champagne-Ardenne, (**2004**).
- [12] Nakanishi W; Hayashi S; Narahara K. " Atoms-in-molecules dual parameter analysis of weak to strong interactions: Behaviors of electronic energy densities versus Laplacian of electron densities at bond critical points". *J Phys Chem A*, 112,13593-13599(**2008**).
- [13] I.V. Novozhilova, A.V.Volkov, P. Coppens"On the nature of the lowest triplet

- excited state of the $[\text{Rh}_2(1,3\text{-diisocyanopropane})_4]^{2+}$ ion". *Inorganic Chemistry*, 43, 2299(2004).
- [14] K. Ghosh, G. Masanta, R. Froehlich, I.D. Petsalakis, G. Theodorakopoulos, "Triphenylamine-based receptors in selective recognition of dicarboxylic acids". *J.Phys. Chem. B* 113,7800(2009).
- [15] I.D. Petsalakis, N. Tagmatarchis, G. Rotas, G. Theodorakopoulos, "Theoretical study on triphenylamine-based sensors of dicarboxylic acids" *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* 807,11(2007).
- [16] Steiner, T; Desiraju, GR, " Distinction between the weak hydrogen bond and the van der Waals interaction". *Chem Commun*, 8, 891-892(1998).
- [17] Steiner, T. "The hydrogen bond in the solid state". *Angew Chem Int Ed*, 41, 48-76(2002) .
- [18] Sidorkin,VF; Doronina, EP; Chipanina, NN; Aksamentova, TN; Shainyan,BA, "Bifurcate hydrogen bonds. Interaction of intramolecularly H-bonded systems With Lewis bases". *J Phys Chem A*, 112, 6227–6234(2008).
- [19] Nagaraju,M; Narahari Sastry,G. " Effect of alkyl substitution on H-bond strength of substituted amide-alcohol complexes". *J MolModel*, 17, 1801-1816(2011).
- [20] Karabıyık,H; Sevinçek,R; Petek, H; Aygün, M, " Aromaticity balance, π -electron cooperativity and H-bonding properties in tautomerism of salicylideneaniline: The quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) approach". *J Mol Model*,7, 1295-1309(2011).
- [21] Bader RFW. " A quantum theory of molecular structure and its applications". *Chem Res*, 91,893–928(1991).
- [22] Bader RFW. "A bond path: A universal indicator of bonded interactions". *J Phys Chem A*, 102, 7314-7323(1998).

Chapitre 3
propriétés optiques

1. Introduction

La détermination des transitions électroniques mettant en jeu une réorganisation du nuage électronique de la molécule. Deux types de méthodes sont les plus utilisés : des calculs de type d'interaction de configurations (IC) et des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT). [1-3]

La prédiction ou l'interprétation du spectre de nombreuses molécules, en particulier les molécules de tailles moyennes ou grandes, est une tâche ardue pour les méthodes de calcul théorique. La théorie de la fonctionnelle de la densité de Hohenberg-Kohn-Sham a montré son efficacité pour atteindre un grand nombre de propriétés de l'état fondamental avec une précision qui peut rivaliser avec les méthodes ab initio corrélées beaucoup plus coûteuses.

Gunnarsson et Lundqvist [4] ont prouvé que l'existence du théorème de Hohenberg-Kohn pouvait être étendue aux états non-dégénères les plus bas en énergie de chaque représentation irréductible du groupe de symétrie de la molécule.

Pour atteindre tous les états excités, la possibilité d'étendre les succès de la DFT au traitement des excitations moléculaires est à présent très prometteuse. La TDDFT est une généralisation du formalisme de la fonctionnelle de la densité. Cette généralisation offre une voie rigoureuse pour le calcul des spectres d'excitations électroniques.

La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT), qui est une extension des idées et des techniques développées dans le cadre statique de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle nous permet de décrire la situation plus générale d'un système de charges et de spins soumis à l'action de champs externes variables au cours du temps. En TDDFT, les énergies des orbitales sont très sensibles aux détails de la surface de potentiel.

L'objectif de ce chapitre est l'étude des propriétés optiques, des récepteurs ainsi que les édifices (récepteurs anion). La section suivante revient donc sur un certain nombre de notions essentielles.

2. Absorption de la lumière

La photochimie regroupe les travaux dont la finalité est d'étudier la nature des états excités après absorption d'un photon et leur évolution au cours d'une transformation chimique ou d'un processus photo induit.[5] L'énergie minimale requise pour une excitation électronique d'une molécule organique ou d'un complexe inorganique est d'environ 150 à 170 kJ.mol⁻¹ et correspond à une lumière rouge avec une longueur d'onde de l'ordre de 700 à 800 nm. Les radiations inférieures en énergie sont généralement trop peu énergétiques pour provoquer une transition électronique. L'énergie maximale est environ égale à 590 kJ.mol⁻¹ et correspond à une lumière ultraviolette avec une longueur d'onde de l'ordre de 200 nm. Les radiations supérieures, fortement énergétiques, correspondent à des énergies de dissociation des molécules (transitions σ - σ^*).

2.1. Transitions électroniques et états excités

Un état électronique excité résulte du passage d'un électron d'une orbitale moléculaire à une autre plus énergétique après l'absorption d'un photon. La transition électronique est marquée par une réorganisation des électrons au sein des orbitales (**Figure 3.1**). Au cours d'une transition électronique, la règle de conservation de spin de Wigner nécessite une conservation du moment de spin global. Pour la plupart des molécules, l'état excité sera initialement un état singulet. L'électron peut éventuellement renverser son spin pour passer à un état triplet moins énergétique. Cet événement sera favorisé par une interaction spin-orbite dont la probabilité augmente au voisinage d'un atome avec un nombre atomique élevé (effet d'atome lourd).

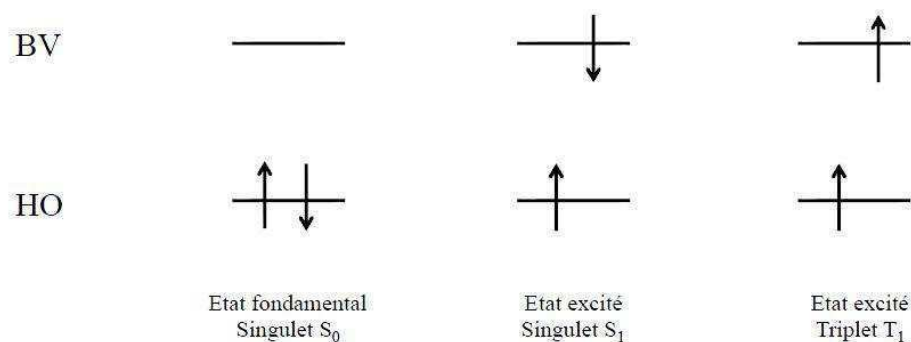


Figure 3.1. Représentation des états électroniques singulet ($S=0$) et triplet ($S=1$). (HO orbitale plus haute occupée ; BV orbitale plus basse vacante).

Selon le principe de Franck-Condon, [6] le temps requis pour l'absorption d'un quantum de lumière et pour le passage d'un électron à l'état excité est si court (environ 10^{-15} s) comparé à la période de vibration de la molécule (environ 10^{-13} s) que la position relative des noyaux où leurs énergies cinétiques ne changent pas de façon significative pendant le temps d'absorption et d'excitation. Ce temps très court ne permet donc pas aux noyaux de se déplacer pendant la réorganisation des électrons induite par l'absorption de lumière.

2.2. Processus de désactivation des états électroniques excités

Le diagramme de Jablonski-Perrin [7,8] permet la visualisation de l'ensemble des processus de désactivation possibles après absorption d'un photon (**Figure 3.2**). Au cours du processus de fluorescence, l'émission se produit à partir d'un état singulet avec une durée de vie de luminescence très courte de 10^{-9} à 10^{-5} s. Ses caractéristiques ne dépendent pas de la longueur d'onde d'excitation. Le déplacement spectral de la fluorescence vers les plus grandes longueurs d'onde par rapport au spectre d'absorption est couramment appelé déplacement de Stokes.[9] Il correspond à la perte d'énergie entre le photon absorbé et le photon émis, essentiellement par relaxation vibrationnelle. Si l'émission se produit à partir d'un état triplet, elle est appelée phosphorescence. Quand une molécule se désactive vers l'état fondamental S_0 à partir d'un état singulet excité S_1 , sans émettre de photon, toute l'énergie d'excitation est transformée en chaleur. Ce processus est appelé conversion interne et est favorisé par une faible différence énergétique entre l'état fondamental et l'état excité. Une transition non radiative a alors lieu vers un niveau vibrationnel de l'état fondamental, isoénergétique de l'état S_1 (10^{-9} à 10^{-8} s), puis une relaxation vibrationnelle (10^{-12} à 10^{-10} s) vers l'état fondamental qui intervient en phase liquide lorsque la molécule perd son excès d'énergie vibrationnelle par collision avec le solvant ou d'autres molécules présentes.

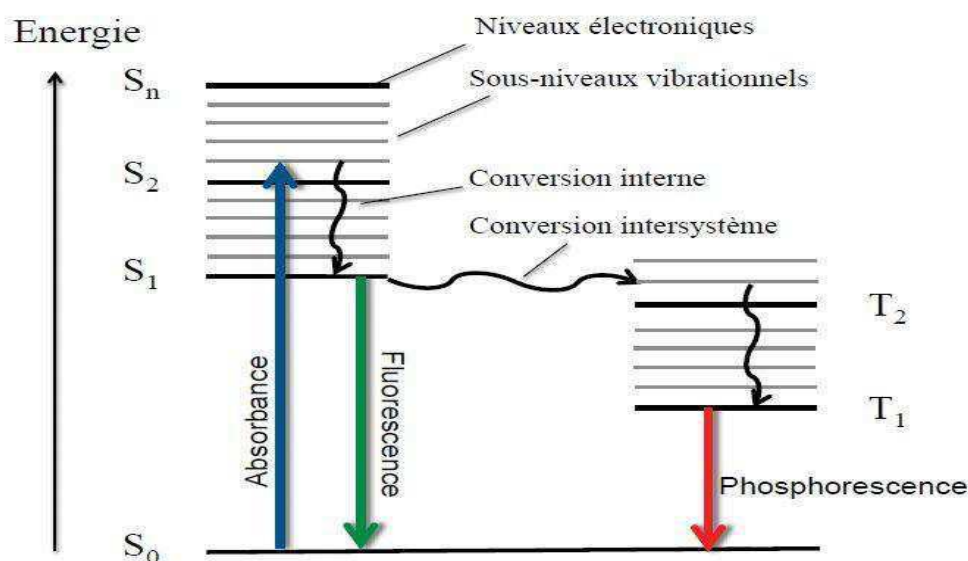


Figure 3.2. Diagramme de Jablonski-Perrin [10]

Le mécanisme de croisement inter système fait intervenir tout d'abord un couplage entre l'état excité \$S_1\$ et un état vibrationnel isoénergétique de l'état triplet, puis une relaxation vibrationnelle jusqu'à l'état triplet \$T_1\$. La conversion inter-système est donc une conversion interne avec changement de spin et est interdite par la règle de Wigner. Cette transition est plus lente que la conversion interne. Notons que la transition triplet-singlet étant interdite, le retour à l'état fondamental se fait sur un temps plus long. Ainsi, en absence de voies de désactivation bimoléculaires, la durée de vie de l'état triplet sera beaucoup plus grande que celle de l'état singulet excité.

3. Spectres électroniques ultraviolet-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible (UV) est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200-400 nm), du visible (400-800 nm). Les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir à une ou plusieurs transitions électroniques. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide. Les spectres UV-Visible sont des spectres d'absorption qui relient l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Le spectre le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

4. Effet de l'environnement sur les transitions

Effet bathochromique : déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes.

Effet hypsochrome : déplacement des bandes d'absorption vers les courtes longueurs d'onde.

Effet hyperchromique : augmentation de l'intensité d'absorption

Effet hypochrome : diminution de l'intensité d'absorption.

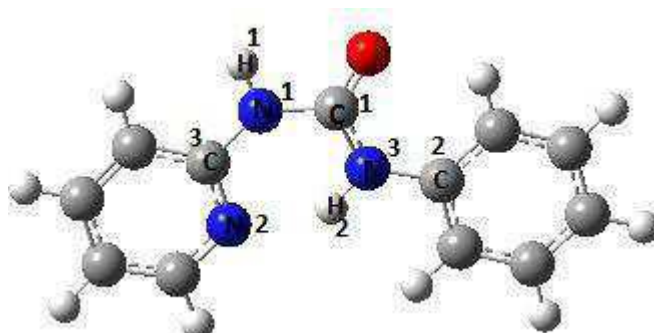
5. Détails de calculs

Les optimisations géométriques pour les récepteurs C, C' et les Complexes (récepteurs–anion) ont été réalisés en utilisant la fonctionnelle B3LYP [11,12] et la base 6-31G (d), en utilisant le programme Gaussian09. [13-15] Aux géométries optimisées, les calculs de la théorie fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT) [1-3] ont été effectués pour les six états singulets excités de basse multiplicité de spin. De cette manière, des informations concernant le spectre d'absorption à basse énergie sont obtenues.

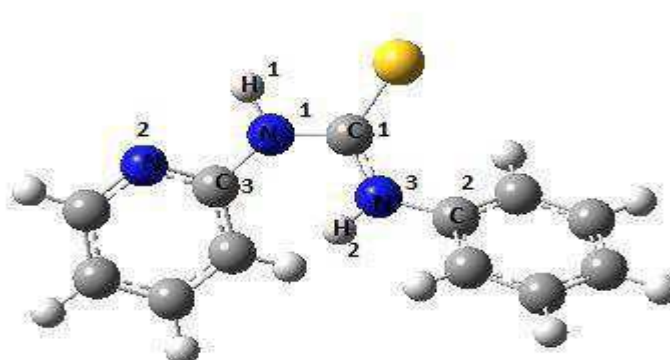
6. Résultats et discussions

6.1. Les spectres UV-vis des récepteurs C

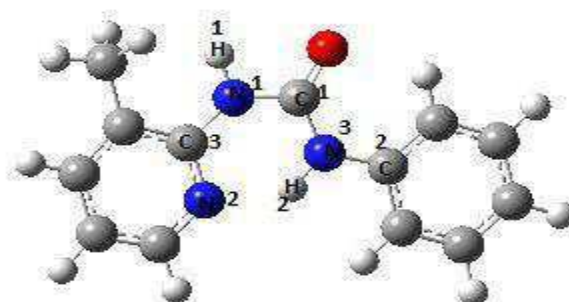
L'étude théorique des spectres électroniques des récepteurs C, a été effectuée au moyen de la TDDFT. Les structures optimisées des récepteurs C sont rassemblés dans la **Figure 3.3**. Les spectres simulés UV-visible calculés pour ces récepteurs sont visualisés sur la **Figure 3.4**, (voir annexe pour plus de détails). Les principales transitions électroniques singulet-singulet, les longueurs d'ondes, les forces de l'oscillateur, les compositions, les transitions et les caractères d'excitation sont données dans le **Tableau 3.1**. Seules les transitions ayant des valeurs de force de l'oscillateur plus grandes que 0.0005 unité atomique sont données dans le **Tableau 3.1**. Les énergies des orbitales frontières calculées au niveau B3LYP/6-31G* pour les récepteurs C et C' sont rassemblées dans le **Tableau 3.1**.



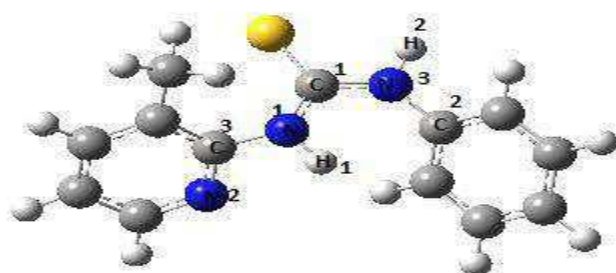
Récepteur 1C : 1-phényl-3-(pyridine-2-yl) urée



Récepteur 2C: 1-phényl-3-(pyridine-2-yl) thiourée



Récepteur 3C: 1-(3-méthyle pyridine-2-yl)-3-phénylurée



Récepteur 4C : 1-(3-méthyle pyridine-2-yl)-3-phényl thiourée

Figure3.3 : Les géométries optimisées des récepteurs C

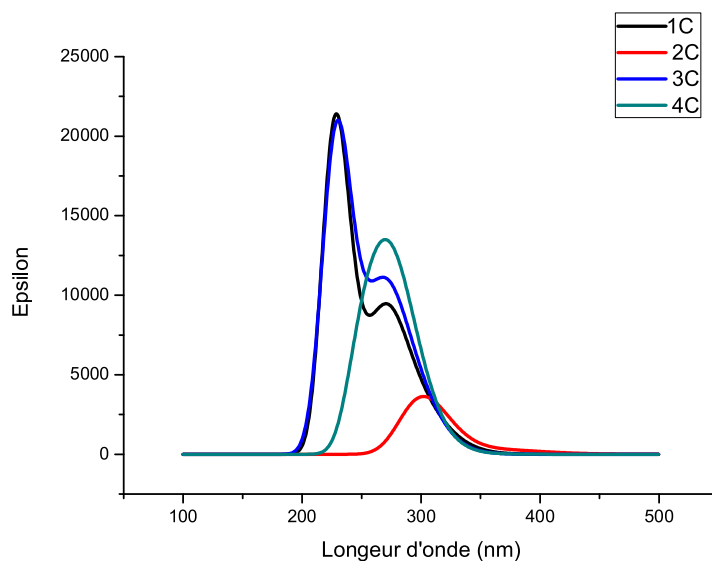


Figure 3.4: Spectres d'absorptions UV-visible des récepteurs **C**

D'après la **Figure 3.4** on remarque que les quatre récepteurs absorbent intensivement dans l'ultra-violet, les deux récepteurs **1C** et **3C** s'étalent sur le domaine le plus large entre 200 nm et 375 nm et possèdent la plus forte intensité. L'absorption du récepteur **2C** est la plus réduite en intensité et en domaine. Le domaine et l'intensité d'absorption du récepteur **4C** se positionnent entre les caractéristiques de **2C** et ceux de **1C** et **3C**.

Notre discussion ciblera les transitions prédominantes en pourcentage. Les transitions formant chaque bande d'absorption sont rassemblées dans les **Figures 3.5-8**

D'après le **Tableau 3.1** on remarque deux types de transition constituant ces spectres, la première nature montre un transfert de charge entre le cycle phényle et la pyridine le deuxième type est un transfert de charge intramoléculaire.

La transition HOMO-LUMO du récepteur **2C** est fortement bathochromiquement décalée par rapport à celles des complexes **1C**, **3C** et **4C**, ceci est due à la faible valeur de l'écart énergétique HOMO/LUMO calculée (4.316 eV) (Voir **Tableau 3.2**).

Les pics d'absorption correspondant aux transitions HOMO/LUMO, avec des intensités faibles, se situent à des énergies inférieures, 304 nm et 296 nm à force d'oscillateur $f=0,0486$ et $0,006$ pour les récepteurs **1C** et **3C** respectivement. Les transitions qui les constituent correspondent à des transferts de charge des orbitales localisées sur la pyridine vers des orbitales situées sur le cycle phényle.

Tableau 3.1 : configurations électroniques des transitions et forces d'oscillateur(f) pour les transitions des bandes d'absorption dans la région UV-visible pour les récepteurs **C**

λ (nm)	f	Composition%	Transition	Caractère
1C				
304.55	0.0486	(70.4%)	HOMO \rightarrow LUMO	CT
273.59	0.1772	(69.5%)	HOMO \rightarrow LUMO+1	ICT
228.54	0.5035	(54.9%)	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1	ICT
2C				
373.86	0.0058	(66.8%)	HOMO \rightarrow LUMO	ICT
307.42	0.0099	(62.8%)	HOMO \rightarrow LUMO+1	ICT
301.42	0.0801	(58.9%)	HOMO-1 \rightarrow LUMO	ICT
3C				
296.11	0.0068	(70.4%)	HOMO \rightarrow LUMO	CT
271.94	0.1869	(69.5%)	HOMO \rightarrow LUMO+1	ICT
230.75	0.4540	(59.6%)	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1	ICT
4C				
339.32	0.0004	(65.7%)	HOMO \rightarrow LUMO	ICT
289.27	0.0511	(55.2%)	HOMO-1 \rightarrow LUMO	ICT
274.08	0.1565	(55.1%)	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1	ICT

Tableau 3.2 : Energie des orbitales frontières des récepteurs **C** et **C'** (en eV)

Récepteurs C	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE	Récepteurs C'	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE
1C	-5.641	-1.054	4,587	1C'	-5.796	-0.606	5.190
2C	-5.678	-1.362	4,316	2C'	-5.454	-1.119	4.335
3C	-5.613	-0.908	4,705	3C'	-5.764	-0.510	5.254
4C	-5.539	-0.921	4,618	4C'	-5.235	-1.054	4.181

La présence de l'oxygène stabilise davantage les récepteurs **1C** et **3C** par l'amélioration de l'écart énergétique HOMO/LUMO (voir **Tableau 3.2**). L'effet de cet atome sur les transitions électroniques est très prononcé, les récepteurs **1C** et **3C** montrent des spectres intenses et qui s'étalent sur les domaines les plus larges. De la comparaison entre les spectres d'absorption des deux récepteurs **2C** et **4C**, l'effet de la substitution de l'atome d'hydrogène par le méthyle est mis en évidence (voir **Figure 3.4**).

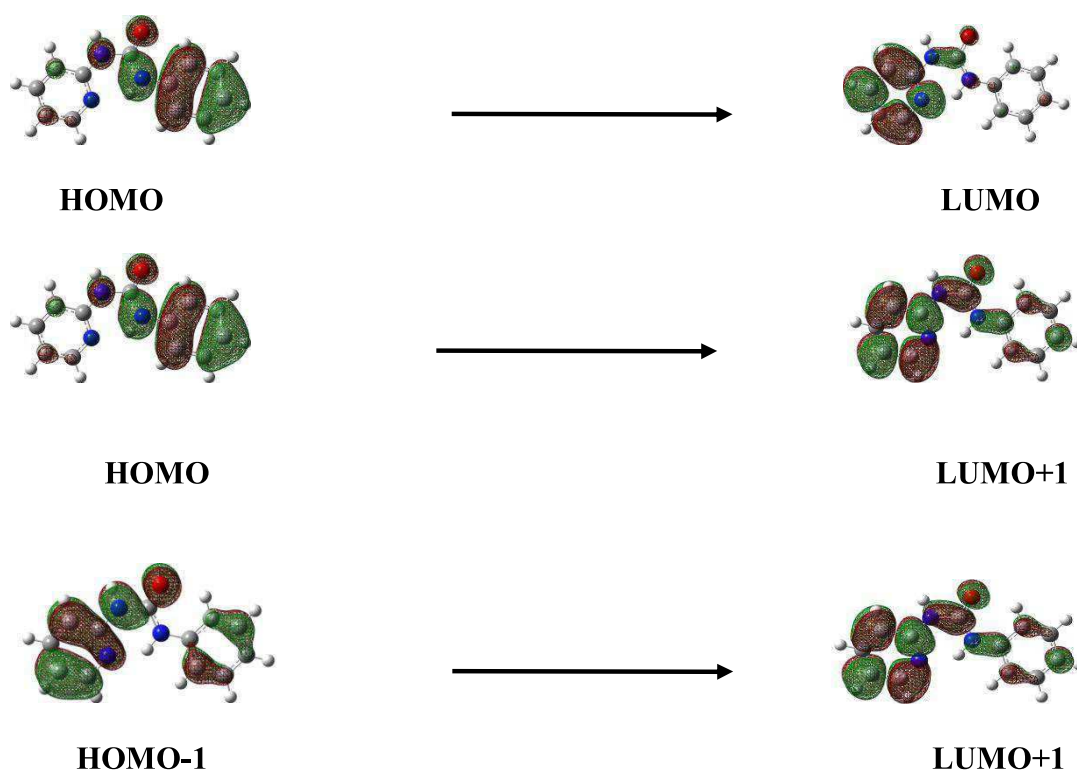


Figure 3.5:Orbitales frontières responsables des principales transitions d'excitation calculées du récepteur **1C**

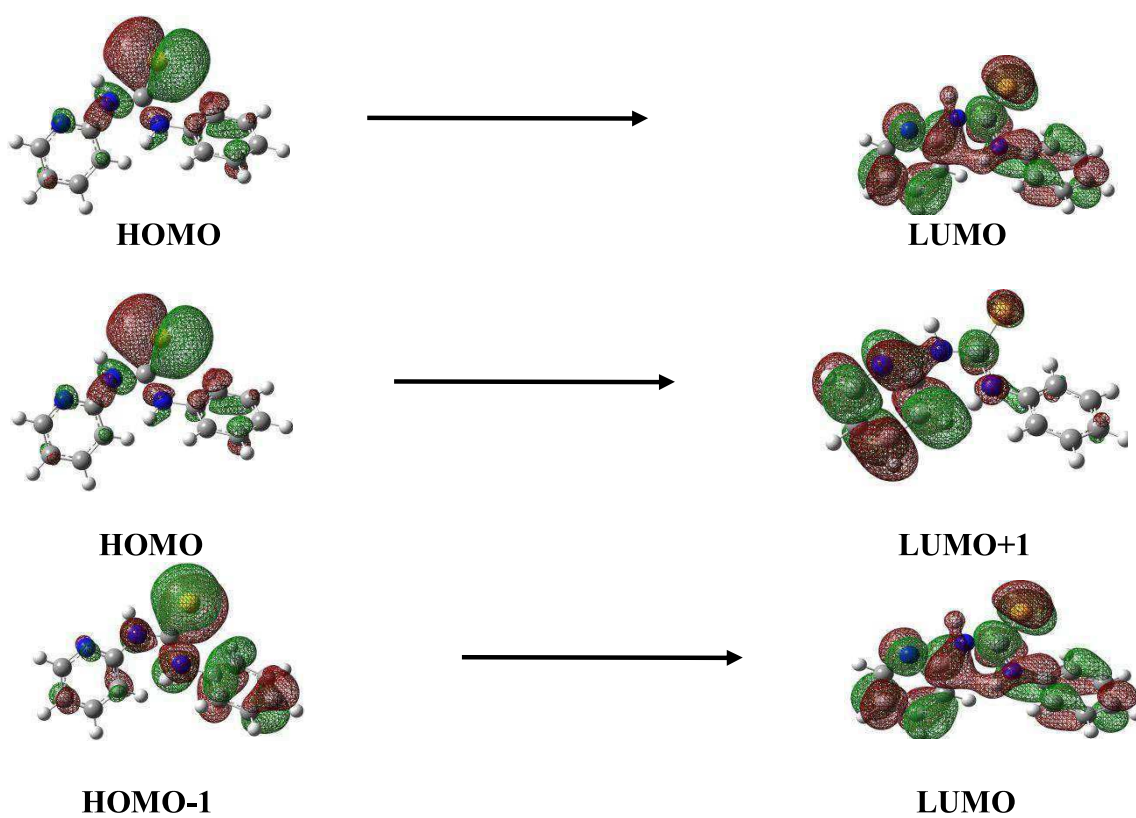


Figure 3.6:Orbitales frontières responsables des principales transitions d'excitation calculées du récepteur **2C**

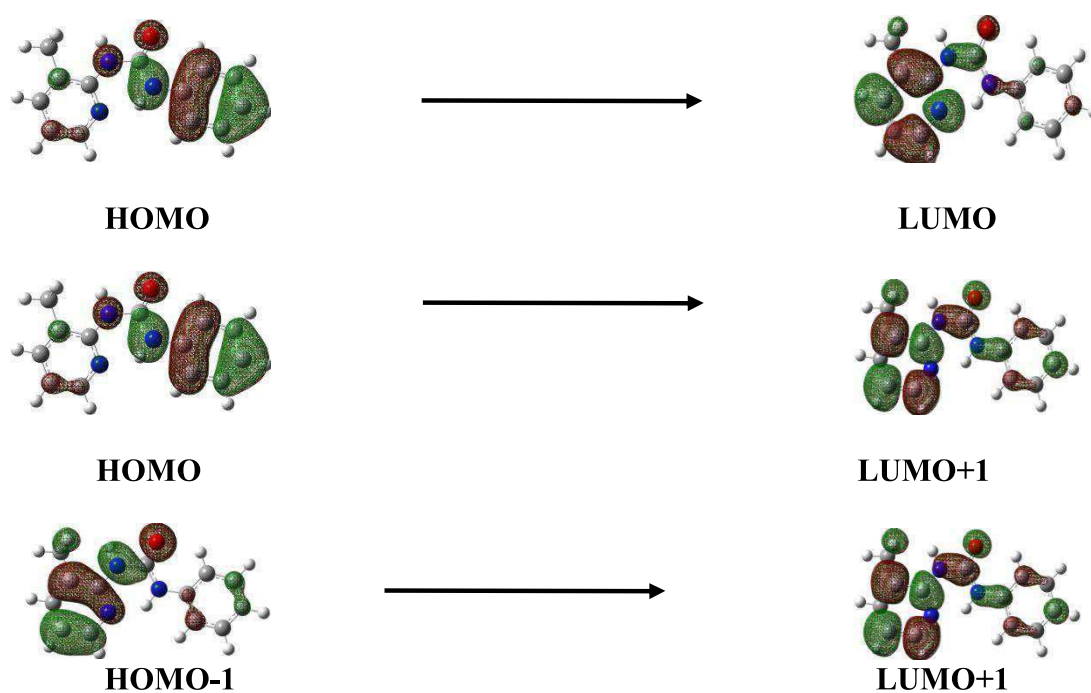


Figure 3.7:Orbitales frontières responsables des principales transitions d'excitation calculées du récepteur 3C

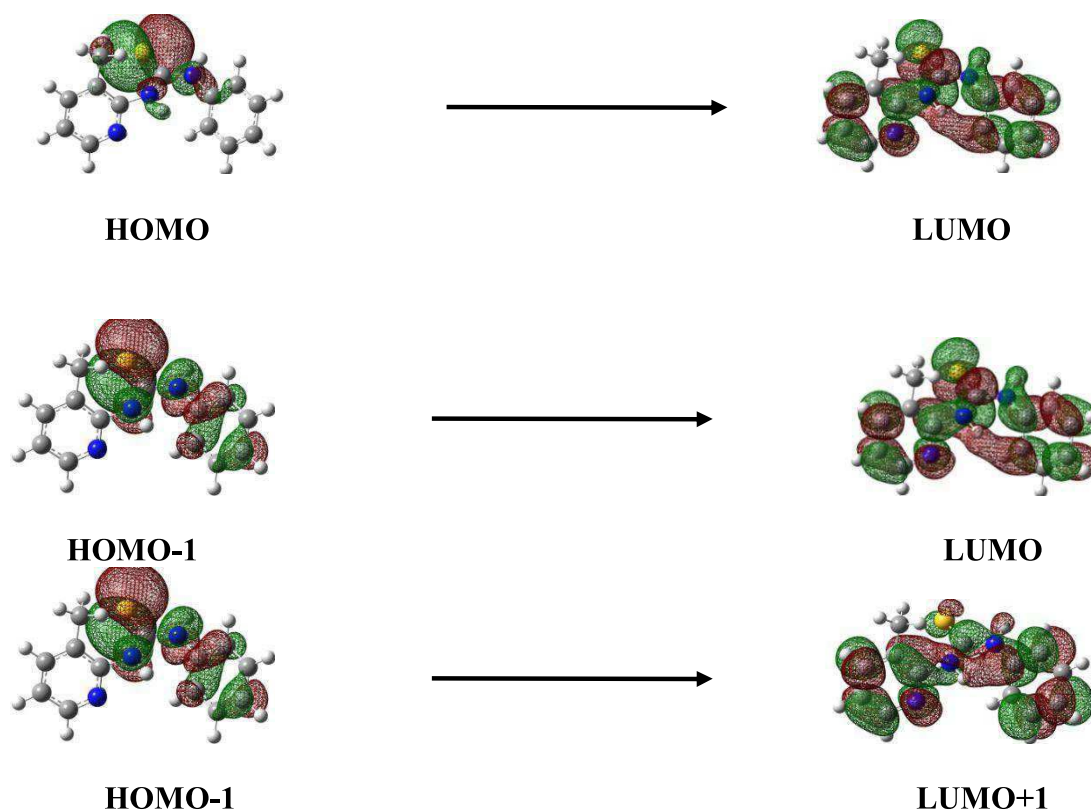


Figure 3.8:Orbitales frontières responsables des principales transitions d'excitation calculées du récepteur 4C

6.2. Le spectre UV-vis des récepteurs C'

Les principales transitions électroniques, les longueurs d'ondes, les forces de l'oscillateur, les compositions et les caractères d'excitation des récepteurs C' sont données dans le **Tableau 3.3**. Les spectres simulés UV-visible calculés pour ces récepteurs sont visualisés sur la **Figure 3.9**, (voir annexe pour plus de détails).

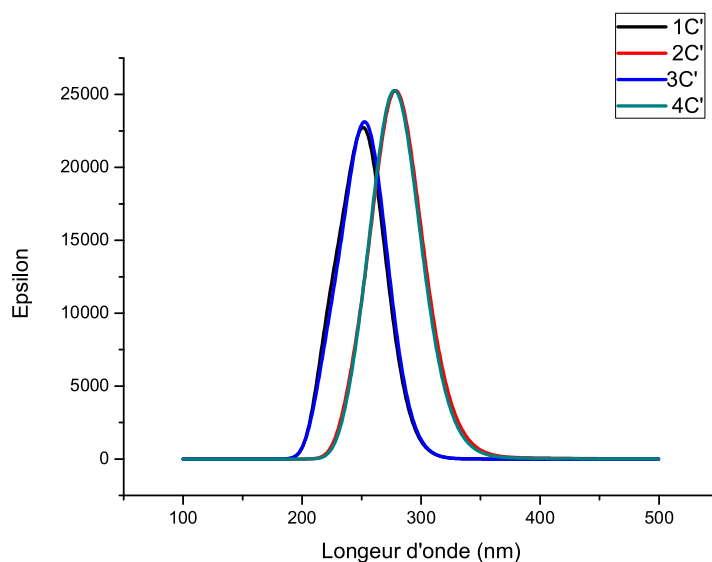


Figure 3.9 : Spectres d'absorptions UV-visible des récepteurs C'

D'après la **Figure 3.9** on remarque que les quatre récepteurs absorbent intensivement dans l'ultra-violet, les quatre récepteurs possèdent un domaine très large et une intensité très forte. L'effet de l'isomérisation sur les transitions n'est pas apparent dans le cas des deux récepteurs **1C'** et **3C'** (récepteurs urée) ; aussi bien dans l'intensité que dans le domaine des transitions. Par contre les spectres des récepteurs thiourée **2C'** et **4C'** montrent des améliorations considérables en intensité et en domaine d'absorption après isomérisation (voir **Figure 3.9**). L'effet de la substitution de l'atome d'hydrogène par le méthyle n'est pas apparent dans tous les récepteurs (voir **Figure 3.9**).

Les transitions prédominantes en intensités formant chaque bande d'absorption sont rassemblées dans les **Figures 3.10-13**.

Le **Tableau 3.3** montre que toutes les transitions principales qui constituent ces spectres sont associées à un transfert de charge intramoléculaire.

La transition HOMO/LUMO du récepteur **4C'** présente un déplacement bathochromique par rapport à celles des complexes **1C'**, **2C'** et **3C'**, ce résultat n'est pas

du au hasard ; il est attribué à la faible valeur du gap HOMO/LUMO calculée pour le récepteur **4C'** (4.181eV) (voir **Tableau 3.2**).

Tableau 3.3 : configurations électroniques et forces d'oscillateur(f) pour les transitions des bandes d'absorption dans la région UV-visible pour les récepteurs **C'**

λ (nm)	f	Composition%	Transition	Caractère
1C'				
264.20	0.1658	(68.8%)	HOMO \rightarrow LUMO	ICT
251.72	0.3291	(67.9%)	HOMO \rightarrow LUMO+1	ICT
228.47	0.1684	(57.9%)	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1	ICT
2C'				
388.14	0.0015	(69%)	HOMO \rightarrow LUMO	ICT
282.18	0.2966	(51%)	HOMO-2 \rightarrow LUMO	ICT
274.61	0.2281	(42%)	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1	ICT
3C'				
261.81	0.2818	(68.1%)	HOMO \rightarrow LUMO	ICT
250.12	0.1241	(49.3%)	HOMO \rightarrow LUMO+1	ICT
228.96	0.1297	(57.2%)	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1	ICT
4C'				
383.79	0.0011	(69%)	HOMO \rightarrow LUMO	ICT
281.18	0.3727	(57.5%)	HOMO-2 \rightarrow LUMO	ICT
273.91	0.0905	(62.77%)	HOMO \rightarrow LUMO+2	ICT

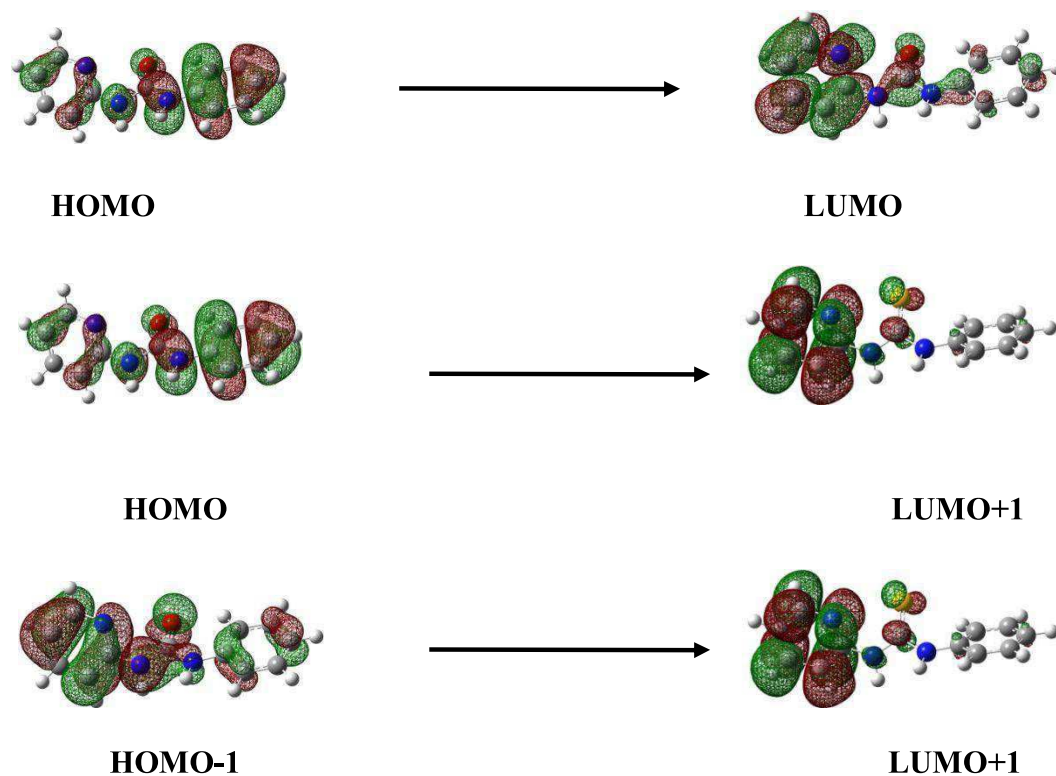


Figure 3.10: Orbitales frontières responsables des principales transitions d'excitation calculées du récepteur 1C'

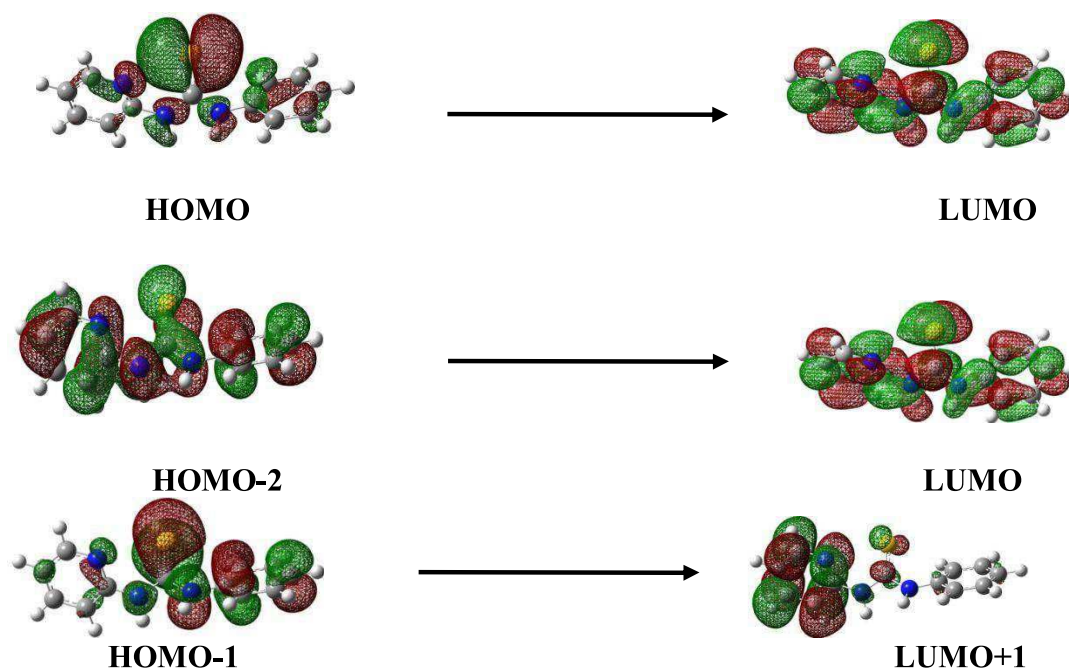


Figure 3.11 : Orbitales frontières responsables des principales transitions d'excitation calculées du récepteur 2C'

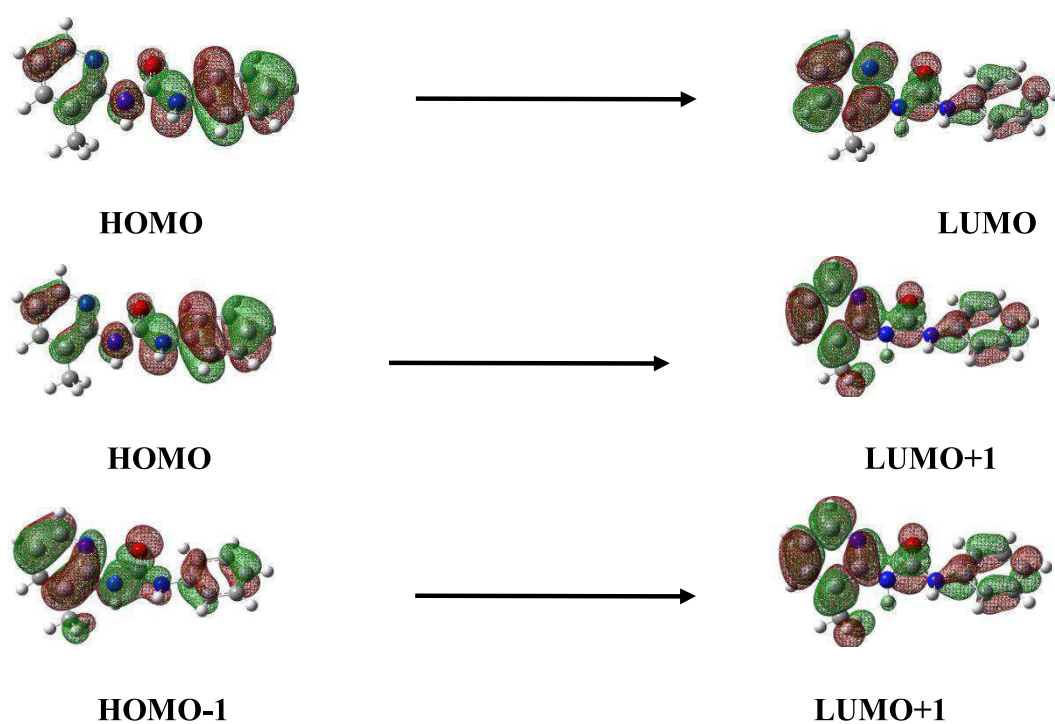


Figure 3.12 : Orbitales frontières responsables des principales transitions d'excitation calculées du récepteur 3C

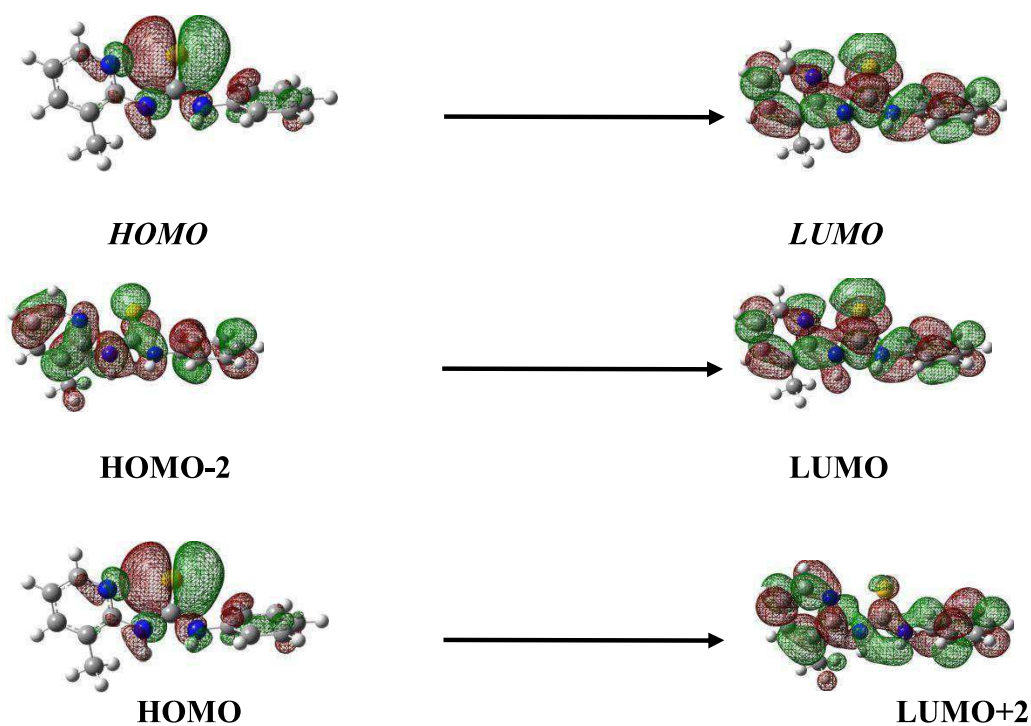


Figure 3.13 : Orbitales frontières responsables des principales transitions d'excitation calculées du récepteur 4C'

6.3. Les spectres des Complexes $C^{\prime}Y^{-}$

L'étude théorique des spectres UV- visible des complexes $C^{\prime}Y^{-}$, a été effectuée au moyen de la TDDFT.

6.3.1. Spectre des Complexes $1C^{\prime}Y$

Les spectres calculés pour les complexes $1C^{\prime}Y^{-}$ ($Y = Br, Cl, BF_4, CF_3CO_2$) sont visualisés sur la **Figure 3.14**. (Voir annexe pour plus de détails). Les principales transitions électroniques, les longueurs d'ondes, les forces de l'oscillateur, les compositions et les caractères d'excitation des complexes $1C^{\prime}Y^{-}$ sont données dans le **Tableau 3.4**. Les énergies des orbitales frontières calculées au niveau B3LYP/6-31G* pour les complexes $C^{\prime}Y$ sont rassemblées dans le **Tableau 3.5**.

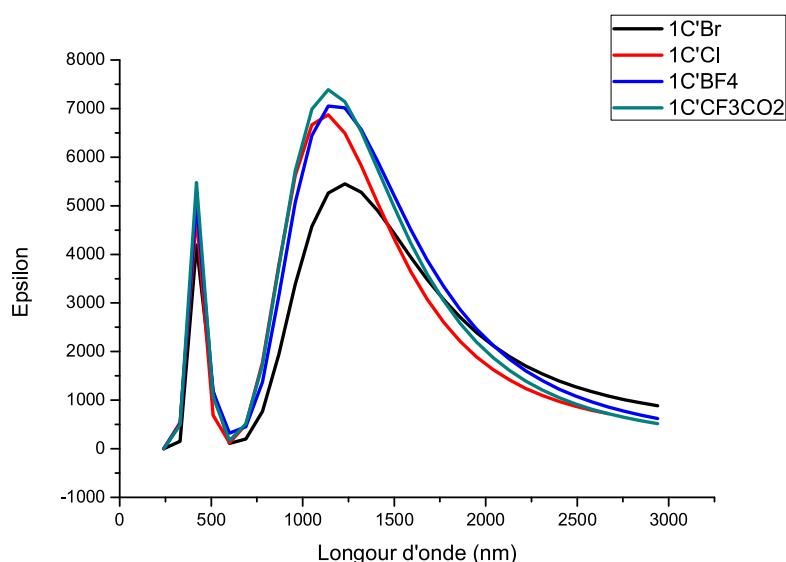


Figure 3.14 : Spectres d'absorptions des complexes $1C^{\prime}Y^{-}$ ($Y = Br, Cl, BF_4$ et CF_3CO_2)

D'après la **Figure 3.14** on remarque que les quatre complexes $1C^{\prime}Y^{-}$ ($Y = Br, Cl, BF_4$ et CF_3CO_2) absorbent intensivement dans deux domaines UV-visible et infrarouge. Le premier pic pour les quatre complexes est autour de 500 nm (UV proche ou visible). Une bande large obtenue pour les quatre complexes s'étalent sur le domaine entre 900 nm et 2000 nm et observée plus intense. L'effet de la complexation du récepteur $1C^{\prime}$ avec les anions ($Y = Br, Cl, BF_4$ et CF_3CO_2) sur les transitions est bien apparent pour les quatre complexes aussi bien dans l'intensité que dans le domaine des transitions comparée au récepteur $1C^{\prime}$.

Néanmoins une différence constatée entre les spectres simulés, cette dernière se situe au niveau des intensités ; à savoir le complexe à l'anion CF_3CO_2 offre le meilleur résultat (Voir **Figure 3.9** et **Figure 3.14**).

Les transitions formant chaque bande d'absorption sont rassemblées dans les **Figures 3.15-18**.

D'après le **Tableau 3.4** on remarque deux types de transition constituant ces spectres, la première montre un transfert de charge de l'anion vers le récepteur (voir **figure 3.17**) le deuxième type est un transfert de charge intramoléculaire.

La transition SOMO-LUMO est observée seulement pour les deux complexes $1\text{C}'\text{BF}_4$ et $1\text{C}'\text{CO}_2\text{CF}_3$ (Voir tableau 3.4).

Tableau 3.4 : configurations électroniques et forces d'oscillateur(f) pour les transitions des bandes d'absorption des complexes $1\text{C}'\text{Y}^-$ (Y = Br, Cl, BF_4 et CF_3CO_2)

λ (nm)	f	Composition%	Transition	Caractère
$1\text{C}'\text{Br}$				
1223.85	0.134	(99.82%)	SOMO-3 \rightarrow LUMO	ICT
432.01	0.0965	(95.7%)	SOMO-8 \rightarrow LUMO	ICT
$1\text{C}'\text{Cl}$				
1129.89	0.1698	(99.9%)	SOMO-3 \rightarrow LUMO	ICT
421.94	0.3291	(93.8%)	SOMO-8 \rightarrow LUMO	ICT
$1\text{C}'\text{BF}_4$				
1188	0.1719	(99.5%)	SOMO \rightarrow LUMO	ICT
436.12	0.060	(90.28%)	SOMO -7 \rightarrow LUMO	CT
$1\text{C}'\text{CF}_3\text{CO}_2$				
1155.89	0.182	(100%)	SOMO \rightarrow LUMO	ICT
429.12	0.126	(95%)	SOMO-8 \rightarrow LUMO	ICT

Tableau 3.5 : Energie des orbitales frontières des complexes C'Y⁻ (en eV)

Complexes	Alpha		Beta		ΔE (eV)
	E _{Somo}	E _{Lumo}	E _{Somo}	E _{Lumo}	
1C'Br	-6.4423	-1.2892	-5.9313	-5.1824	0.7488
1C'Cl	-6.2360	-1.4571	-6.0654	-5.1419	0.9235
1C'BF ₄	-6.8932	-1.6550	-6.7389	-5.3707	1.3681
1C'CF ₃ CO ₂	-6.6722	-1.4084	-6.5098	-5.1081	1.4016
2C'Br	-5.42408	-2.01420	-5.4183	-4.0406	1.3777
2C'Cl	-5.8464	-1.9815	-5.8450	-3.9747	1.8702
2C'BF ₄	-6.6175	-2.1371	-6.6455	-4.1231	2.4944
2C'CF ₃ CO ₂	-6.3860	-1.9224	-6.4154	-3.8346	2.5513
3C'Br	-6.2891	-1.2269	-5.9329	-5.1429	0.7899
3C'Cl	-6.1759	-1.3905	-6.0573	-5.1019	0.9553
3C'BF ₄	-6.8214	-1.5611	-6.5805	-5.3546	1.2258
3C'CF ₃ CO ₂	-6.6026	-1.4177	-6.4812	-5.1092	1.3720
4C'Br	-5.4322	-1.9418	-5.4287	-3.8398	1.5888
4C'Cl	-5.8592	-1.9048	-5.8559	-3.79139	2.0645
4C'BF ₄	-6.5590	-2.0901	-6.6399	-3.9328	2.6270
4C'CF ₃ CO ₂	-6.3666	-1.9973	-6.5081	-3.5840	2.7826

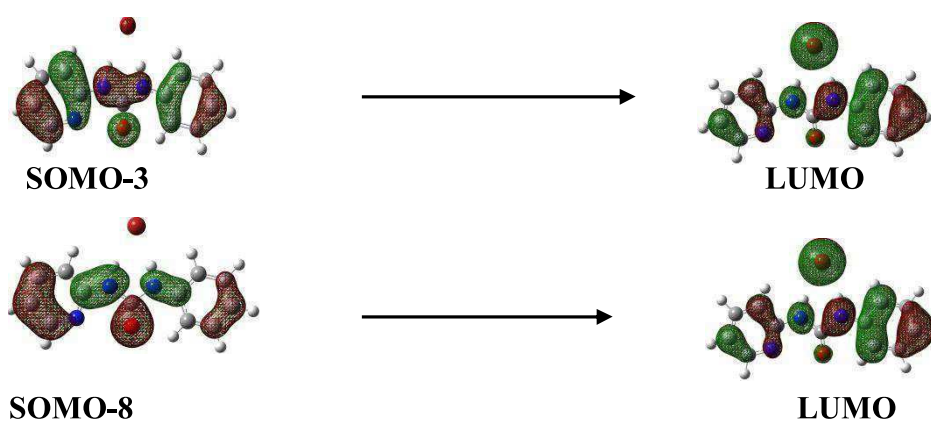


Figure 3.15: Orbitales frontières responsables des principales transitions d'excitation calculées du complexe 1C'Br

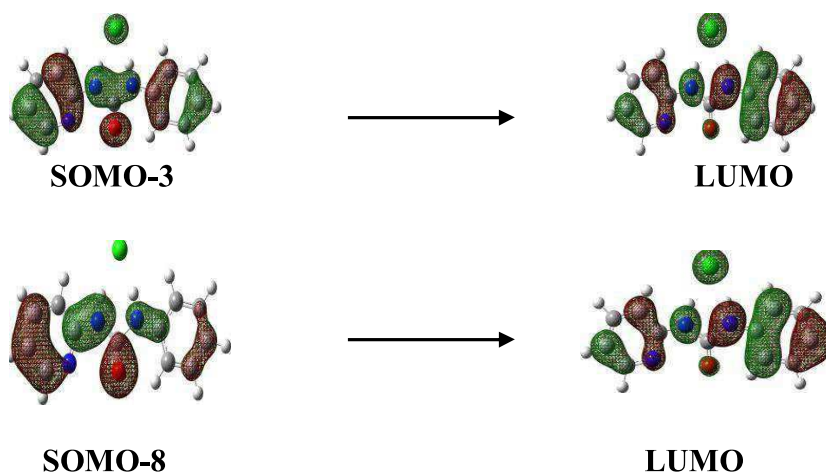


Figure 3.16: Orbitales frontières responsables des principales transitions d'excitation calculées du complexe $1C'Cl$

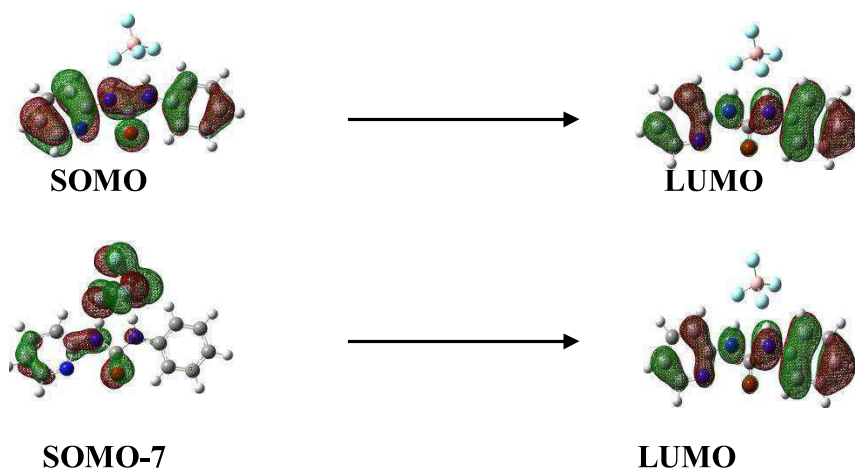


Figure 3.17: Orbitales frontières responsables des principales transitions d'excitation calculées du complexe $1C'BF_4$

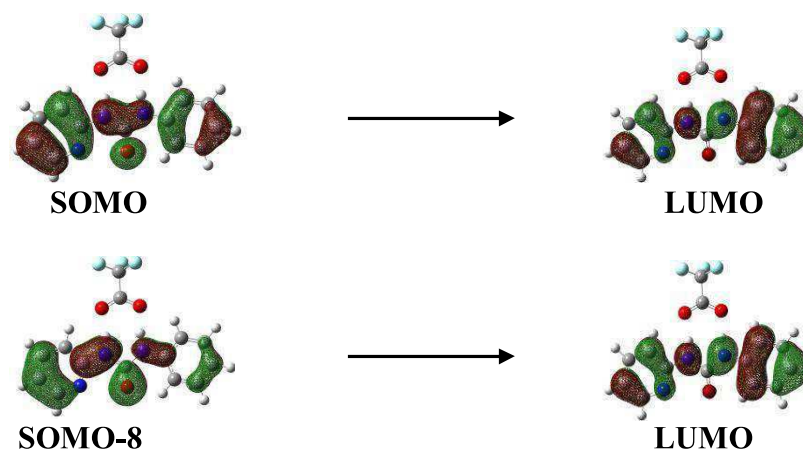


Figure 3.18: Orbitales frontières responsables des principales transitions d'excitation calculées du complexe $1C'CF_3CO_2$

6.3.2. Spectre des Complexes $2C'Y^-$

Les spectres calculés pour les complexes $2C'Y^-$ ($Y = Br, Cl, BF_4$ et CF_3CO_2) sont visualisés sur la **Figure 3.19**. (Voir annexe pour plus de détails). Les principales transitions électroniques, les longueurs d'ondes, les forces de l'oscillateur, les compositions et les caractères d'excitation des complexes $2C'Y^-$ sont données dans le **Tableau 3.6**. Les transitions prédominantes en intensité formant chaque bande d'absorption sont rassemblées dans les **Figure 3.20-23**.

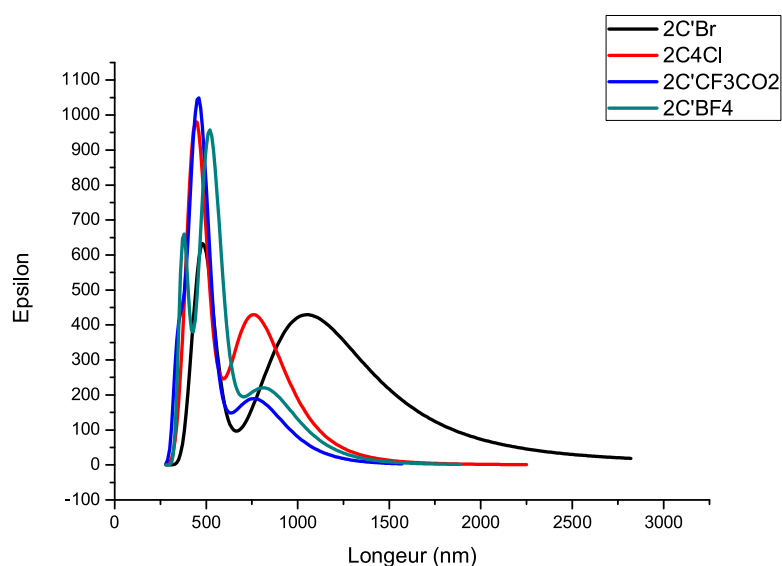


Figure 3.19 : Spectres d'absorptions des complexes $2C'Y^-$ ($Y = Br, Cl, BF_4$ et CF_3CO_2)

D'après la **Figure 3.19** les quatre complexes $2C'Y^-$ ($Y = Br, Cl, BF_4$ et CF_3CO_2) absorbent intensivement dans le domaine UV-visible, l'absorption dans l'infrarouge s'étale sur un large domaine de longueur d'onde, par contre l'intensité est très réduite par rapport à l'absorption en UV-visible.

La complexation du récepteur $2C'$ avec les anions ($Y = Br, Cl, BF_4$ et CF_3CO_2) réduit d'une façon dramatique l'intensité de l'absorption en particulier celle observée dans le domaine de l'UV-visible. (Voir **Figure 3.9** et **Figure 3.19**).

Le **Tableau 3.6** montre l'existence de deux types de transition constituant ces spectres, le premier schématise un transfert de charge de l'anion au récepteur (voir **Figure 3.20**) le deuxième type est un transfert de charge intramoléculaire.

Tableau 3.6: configurations électroniques et forces d'oscillateur(f) pour les transitions des bandes d'absorption des complexes $2C^*Y^-(Y = Br, Cl, BF_4 \text{ et } CF_3CO_2)$

λ (nm)	f	Composition%	Transition	Caractère
$2C^*Br$				
1095.7	0.0091	(99.83%)	SOMO-1 \rightarrow LUMO	CT
492.18	0.0136	(87.4%)	SOMO-4 \rightarrow LUMO	ICT
$2C^*Cl$				
775.92	0.007	(82.65%)	SOMO-1 \rightarrow LUMO	CT
475.95	0.0203	(77.58%)	SOMO-5 \rightarrow LUMO	ICT
$2C^*BF_4$				
797.71	0.0048	(84.55%)	SOMO \rightarrow LUMO	ICT
487.53	0.0209	(96.4%)	SOMO -1 \rightarrow LUMO	ICT
344.62	0.0072	(64.78%)	SOMO-1 \rightarrow LUMO	ICT
$2C^*CF_3CO_2$				
779.46	0.0042	(83%)	SOMO-1 \rightarrow LUMO	ICT
467.04	0.0140	(80%)	SOMO -2 \rightarrow LUMO	ICT

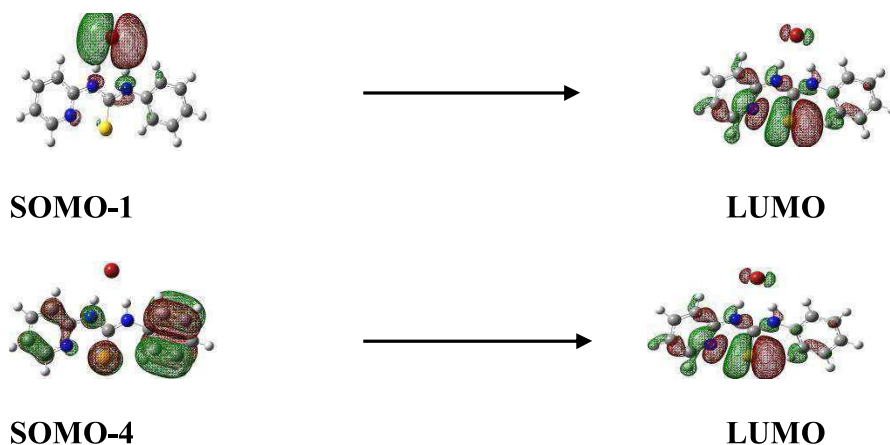


Figure 3.20: Orbitales frontières responsables des principales transitions d'excitation calculées du complexe $2C^*Br$.

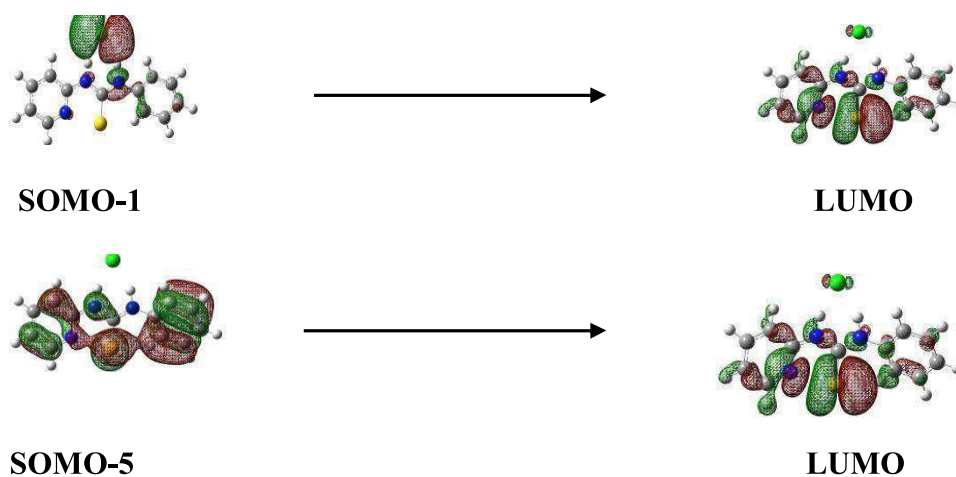


Figure 3.21: Orbitales frontières responsables des principales transitions d'excitation calculées du complexe $2C'Cl$

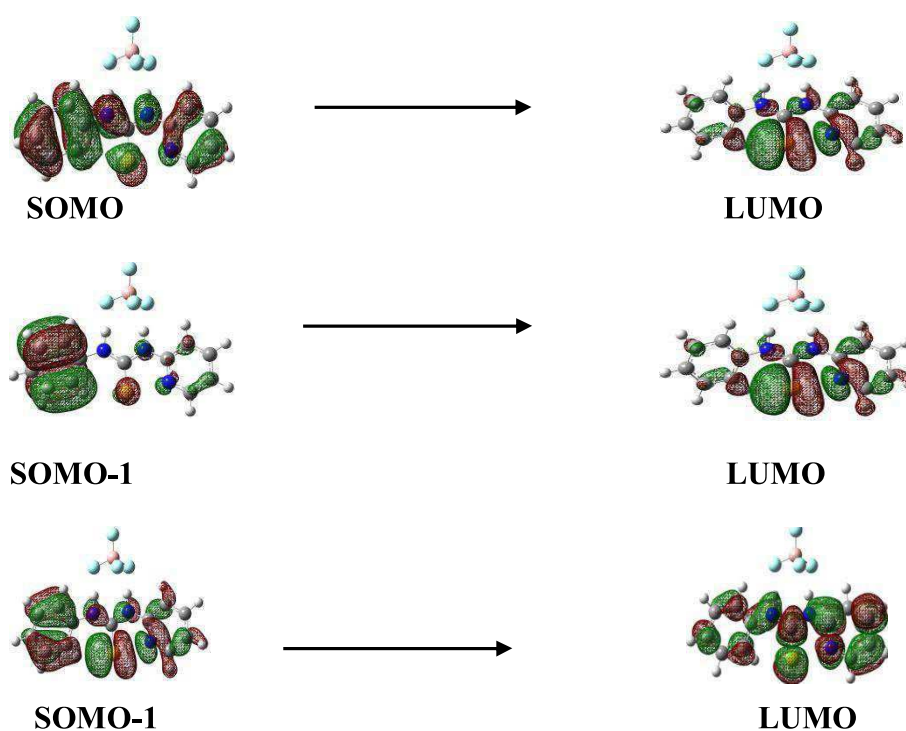


Figure 3.22: Orbitales frontières responsables des principales transitions d'excitation calculées du complexe $2C'BF_4$

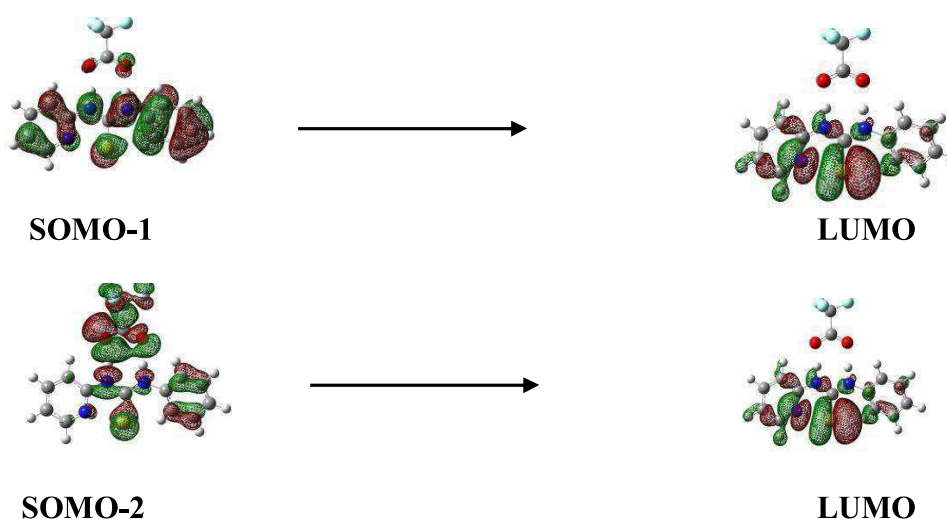


Figure 3.23 : Orbitales frontières responsables des principales transitions d'excitation calculées du complexe $2C'CF_3CO_2$

6.3.3. Spectre des Complexes $4C'Y^-$

Les spectres calculés pour les complexes $4C'Y^-$ ($Y = Br, Cl, BF_4$ et CF_3CO_2) sont visualisés sur la **Figure 3.24**. (Voir annexe pour plus de détails). Les principales informations sur les transitions électroniques des complexes $3C'Y^-$ sont données dans le **Tableau 3.7**. Les transitions formant chaque bande d'absorption sont rassemblées dans les **Figures 3.25-28**.

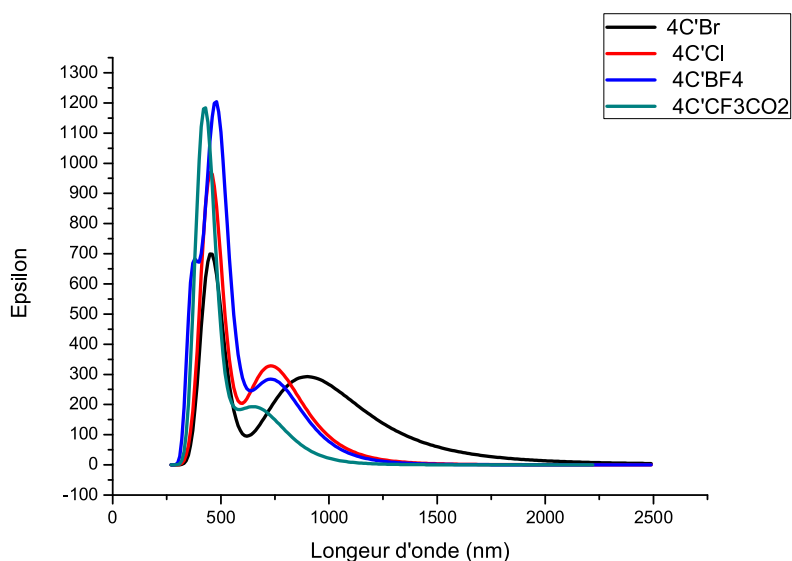


Figure 3.24: Spectres d'absorptions des complexes $4C'Y^-$ ($Y = Br, Cl, BF_4$ et CF_3CO_2)

La **Figure 3.24** montre que les quatre complexes **4C'Y⁻** (Y = Br, Cl, BF₄ et CF₃CO₂) ressemblent aux précédents. La complexation diminue l'intensité de l'absorption dans le domaine UV-visible, néanmoins les complexes obtenus avec les anions **BF₄** et **CO₂CF₃** donnent les meilleures intensités.

Le **Tableau 3.7** montre l'existence de deux types de transition constituant ces spectres, le premier montre un transfert de charge (CT) de l'anion au récepteur (voir **figure 3.25, 26**) le deuxième type est un transfert de charge intramoléculaire.

Tableau 3.7: configurations électroniques et forces d'oscillateur (f) pour les transitions des bandes d'absorption des complexes **4C'Y⁻** (Y = Br, Cl, BF₄ et CF₃CO₂).

λ (nm)	f	Composition%	Transition	Caractère
4C'Br				
964.38	0.0050	(99%)	SOMO-1 → LUMO	CT
464.8	0.0141	(84.7%)	SOMO-5 → LUMO	ICT
4C'Cl				
709.68	0.0037	(97.8%)	SOMO-1 → LUMO	CT
453.83	0.0192	(98%)	SOMO-5 → LUMO	CT
4C'BF₄				
742.33	0.0060	(79.35%)	SOMO → LUMO	ICT
460.53	0.0226	(88.9%)	SOMO -3 → LUMO	
4C'CF₃CO₂				
683.79	0.0035	(71%)	SOMO → LUMO	ICT
421.11	0.0201	(94.4%)	SOMO -2 → LUMO	ICT

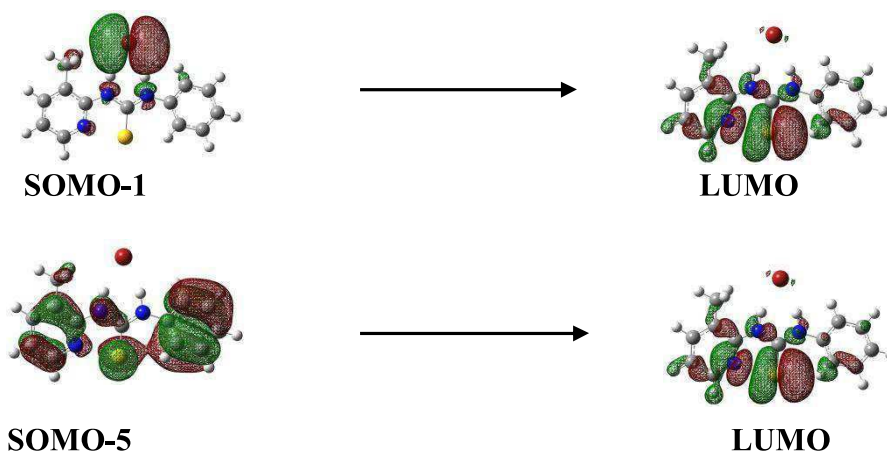


Figure 3.25 : Orbitales frontières responsables des principales transitions d'excitation calculées du complexe $4C'Br$

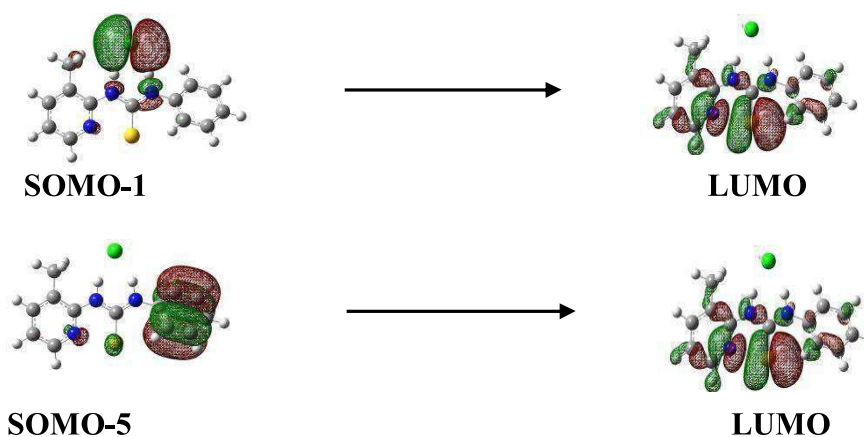


Figure 3.26 : Orbitales frontières responsables des principales transitions d'excitation calculées du complexe $4C'Cl$

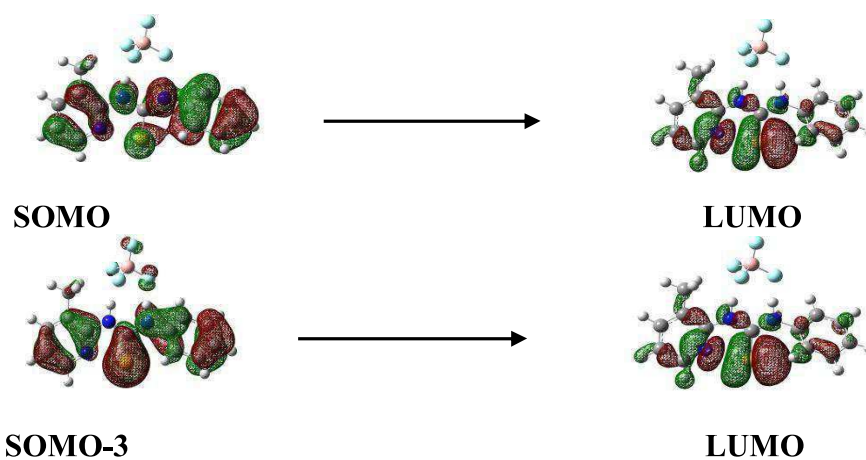


Figure 3.27: Orbitales frontières responsables des principales transitions d'excitation calculées du complexe $4C'BF_4$

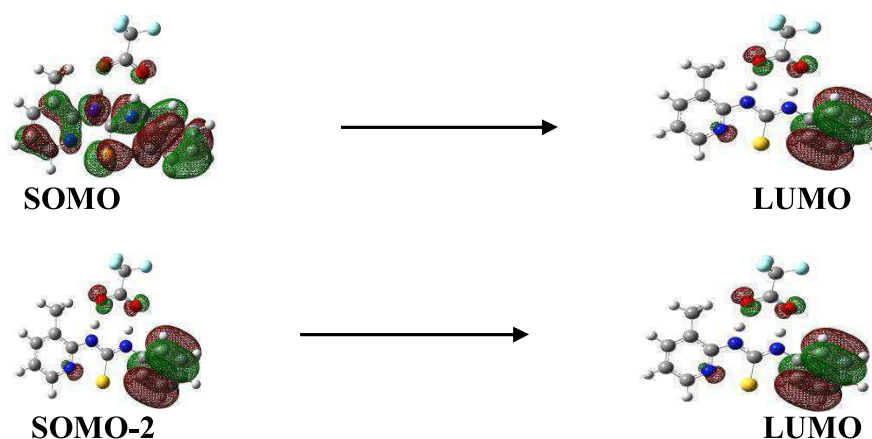


Figure 3.28: Orbitales frontières responsables des principales transitions d'excitation calculées du complexe $4C'CF_3CO_2$

7. Conclusion

Les calculs TDDFT effectués au niveau B3LYP/6-31G* sur les récepteurs C, C' et les complexes C'Y⁻ (Y = Br, Cl, BF₄ et CF₃CO₂) nous permettent de conclure ce qui suit :

- ✓ Tous les récepteurs C et C' absorbent intensivement dans l'ultra-violet.
- ✓ deux types de transition sont rencontrés pour les spectres d'absorption des récepteurs C, la première montre un transfert de charge entre le cycle phényle et la pyridine le deuxième type est un transfert de charge intramoléculaire.
- ✓ L'effet de l'atome d'oxygène (récepteurs urée) sur les transitions électroniques est très remarquable par l'amélioration de l'intensité des transitions.
- ✓ l'effet moindre de la substitution de l'atome d'hydrogène par le méthyle est remarqué uniquement au niveau des spectres d'absorptions des récepteurs C'.
- ✓ L'effet de l'isomérisation sur les transitions n'est pas apparent dans le cas des récepteurs urée. Par contre les spectres des récepteurs thiourée montrent des améliorations considérables en intensité et en largeur du domaine d'absorption.
- ✓ Toute la série des complexes étudiés C'Y⁻ (Y = Br, Cl, BF₄ et CF₃CO₂) absorbent intensivement dans deux domaines UV- visible et infrarouge.
- ✓ Deux types de transition sont trouvées pour les spectres d'absorption des complexes C'Y⁻, la première montre un transfert de charge de l'anion vers le récepteur le deuxième type est un transfert de charge intramoléculaire.

Références

- [1] E.K.U. Gross, J.F. Dobson, M. Petersilka, R.F. Nalewajski. "In Density Functional Theory". Ed., Springer: Heidelberg, (1996).
- [2] M. E. Cassida, H. Chermette, D. Jacquemin. "Time-dependent density-functional theory for molecules and molecular solids". *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 914, 1(2009).
- [3] M. E. Cassida "Time-dependent density-functional theory for molecules and molecular solids" . *J. Mol. Struct. : THEOCHEM*. 914, 3(2009).
- [4] (a) O. Gunnarsson, BI. Lundqvist . *Phys Rev.* 13, 4274 (1976). (b) Gunnarsson, O; Lundqvist. BI. *Phys Rev.*, 15, 6006 (1976).
- [5] J. D.Coyle, [LIVRE] "Introduction to organic chemistry", The Open University, Milton Keynes, (1989).
- [6] J. Franck , E. G. Dymond "Elementary processes of photochemical reactions" *Faraday Soc*, 21, 536-542, (1926). E. Condon."A theory of intensity distribution in band systems (Meeting abstract)". *Phys. Rev*, 27, 640(1926).
- [7] B. Valeur. " Molecular Fluorescence. Principles and Applications",Wiley-VCH,(2002).
- [8] J. B .Birks. " Photophysics of Aromatic Molecules". Wiley, London (1970).
- [9] J. R. Lakowicz. " Principles of Fluorescence Spectroscopy". Plenum Press, (1983), New York.
- [10] Laurent LE HENAFF, thèse doctorat université boudeaux1(2012).
- [11] C. Adamo, V. Barone. "Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model", *J. Chem. Phys.* 110, 6158(1999).
- [12] C. Adamo, V. Barone, "Toward reliable adiabatic connection models free from

- adjustable parameters", Chem. Phys. Lett. 274, 242(1997).
- [13] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. " Generalized Gradient Approximation Made Simple "Phys. Rev. Lett. 77.3865(1996).
- [14] W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople." Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules". J. Chem. Phys. 56,2257(1972).
- [15] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al., GAUSSIAN 09, Revision B.04, Gaussian Inc. Pittsburgh. PA,(2009).

Conclusion Générale

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la chimie supramoléculaire, domaine s'intéressant à l'étude d'édifices moléculaires liés par des interactions non-covalentes, fréquemment rencontrés dans le monde du vivant.

Dans le premier chapitre, la réaction des 3-R-2-aminopyridine avec deux électrophiles phénylisothiocyanate et phénylisocyanate a été étudiée au niveau B3LYP/6-31G* en utilisant des descripteurs chimiques dérivants de la DFT tels que le potentiel d'ionisation, l'affinité électronique, indice de Fukui et descripteurs dual. L'état de transition a été caractérisé pour chaque réaction et une analyse des propriétés thermodynamiques a été effectuée. L'analyse des descripteurs intramoléculaires montre un transfert de charge des aminopyridines vers les phénylisocyanates.

De l'analyse des indices de Fukui, on conclut que l'attaque nucléophile s'effectue sur le carbone C₁. Ce résultat a été bien confirmé par l'analyse du descripteur dual.

Les paramètres géométriques calculés des récepteurs **C** sont en bon accord avec ceux obtenus par diffraction des rayons X. ce qui confirme le bon choix de la méthode. L'analyse des paramètres thermodynamiques montre révèle que toutes les réactions sont exothermiques ($\Delta E < 0$), la réaction est plus exothermique en présence de la thiourée (de 57 à 68 kJ/mol). Les barrières énergétiques sont également obtenues avec les récepteurs thio.

Dans l'étude des effets électroniques des anions sur les interactions entre les édifices (hôte- invité) (récepteurs –anions), une analyse des propriétés électroniques ainsi qu'une analyse AIM ont été effectuées. L'étude des paramètres structuraux a montré que les interactions entre les anions **Y** et H des fragments N-H dans tous les complexes **C'Y⁻** sont identifiés comme des liaisons hydrogènes, ceci est confirmé par l'analyse AIM. Les forces des liaisons hydrogènes (H₁...Y et H₂...Y) varient dans tous les complexes suivant l'ordre croissant Br > Cl > BF₄ > CF₃CO₂. L'analyse de Bader montre aussi que toutes les interactions entre les hydrogènes et les atomes d'azote N₁ et N₂ sont du type covalent.

Dans le dernier chapitre, une analyse des propriétés optiques a été réalisée sur les récepteurs **C**, **C'** et les complexes hôte-invité correspond **C'Y⁻** (Y = Br, Cl, BF₄ et CF₃CO₂). Les calculs TDDFT nous ont permis de conclure que tous les récepteurs **C** et **C'** absorbent intensivement dans l'ultra-violet avec deux types de transition ; un

Conclusion générale

transfert de charge entre le cycle phényle et la pyridine et un transfert de charge intramoléculaire.

L'effet de l'atome d'oxygène (récepteurs urée) sur les transitions électroniques est très remarquable par l'amélioration de leur l'intensité. L'effet moindre de la substitution de l'atome d'hydrogène par le méthyle est remarqué uniquement au niveau des spectres d'absorptions des récepteurs **C'**. L'isomérisation n'a pas d'effet sur les transitions dans le cas des récepteurs urée. Par contre les spectres des récepteurs thiourée montrent des améliorations considérables en intensité et en domaine d'absorption.

Tous les complexes étudiés **C'Y⁻** (Y = Br, Cl, BF₄ et CF₃CO₂) absorbent intensivement dans deux domaines UV-visible et infrarouge. L'effet de la complexation des récepteurs avec les anions (Y = Br, Cl, BF₄ et CF₃CO₂) sur les transitions est bien apparent aussi bien dans l'intensité que dans le domaine des transitions. Deux types de transition sont trouvées pour les spectres d'absorption des complexes **C'Y⁻**, le premier montre un transfert de charge de l'anion vers le récepteur et le deuxième ; un transfert de charge intramoléculaire.

Annexe

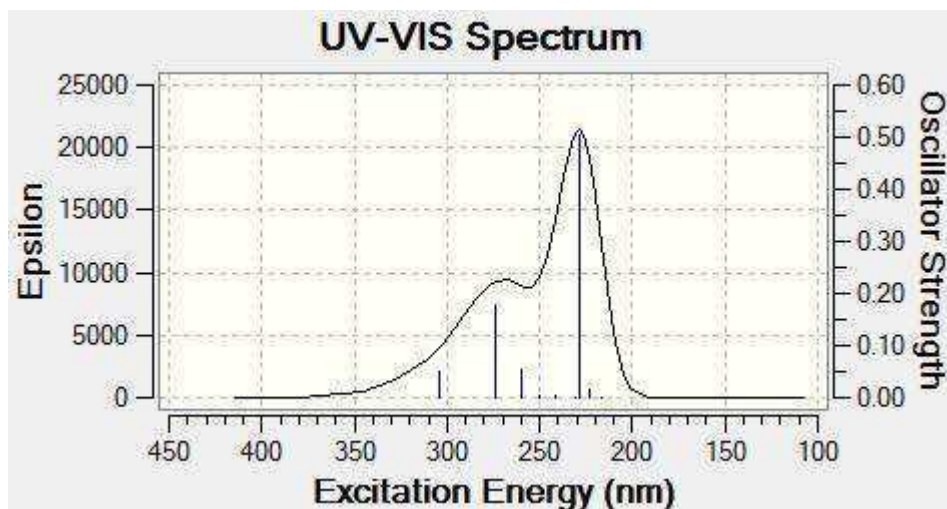


Figure 1: Spectre d'absorption UV-Visible du récepteur1C

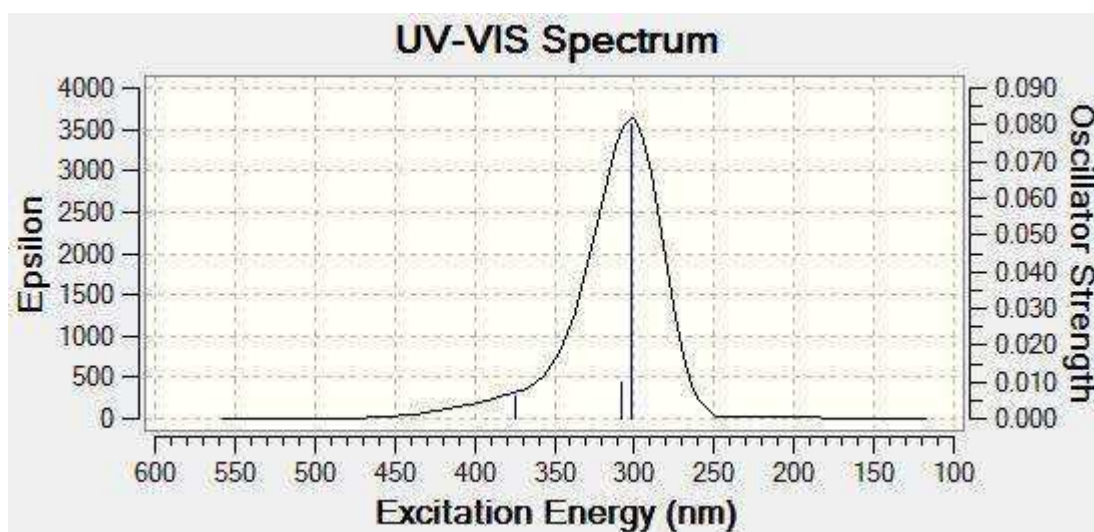


Figure2: Spectre d'absorption UV-Visible du récepteur2C

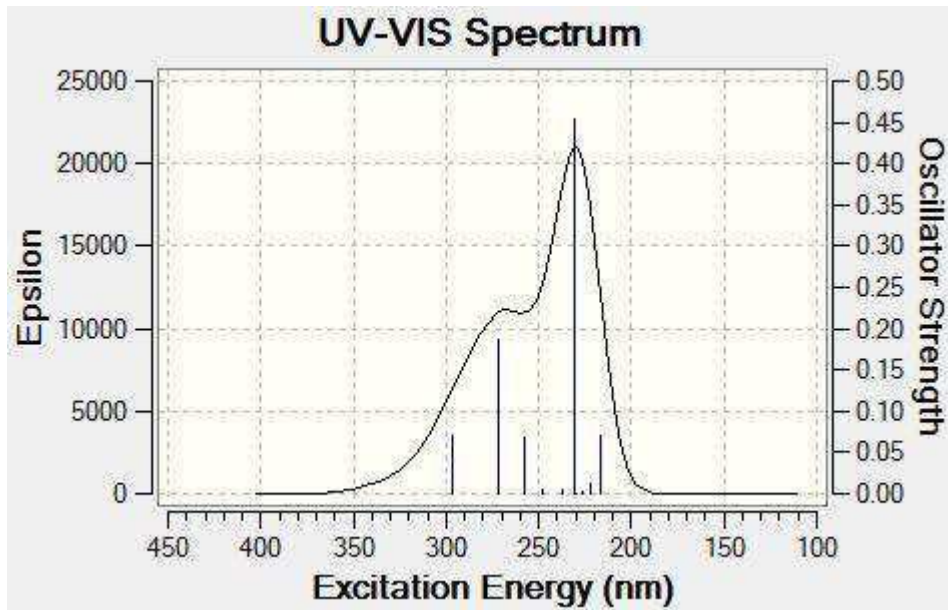


Figure3: Spectre d'absorption UV-Visible du récepteur 3C

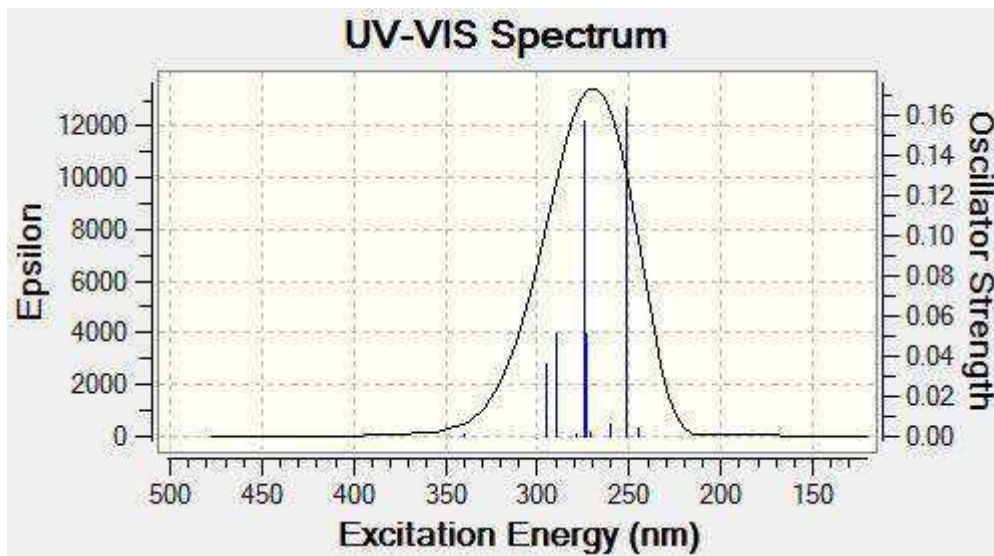


Figure 4: Spectre d'absorption UV-Visible durécepteur4C

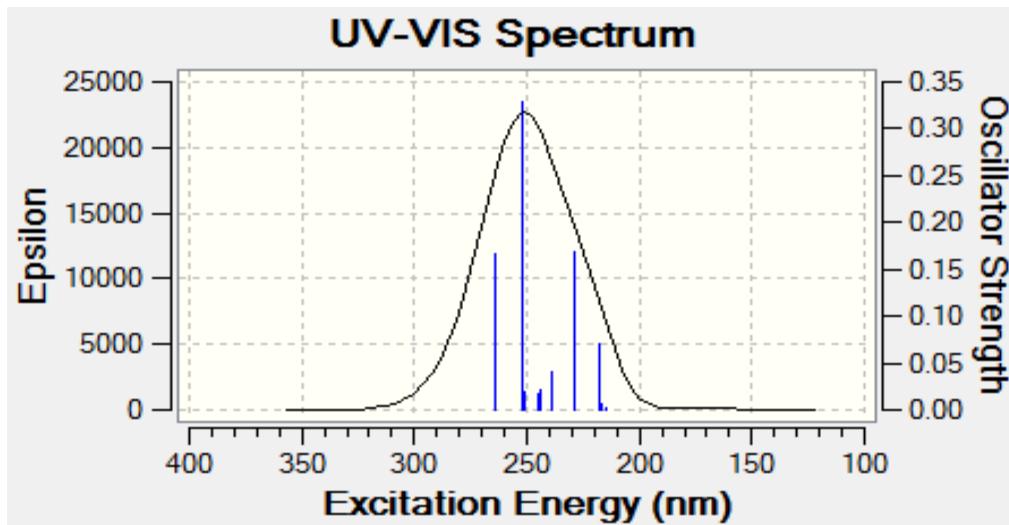


Figure 5: Spectre d'absorption UV-Visible durécepteur1C'

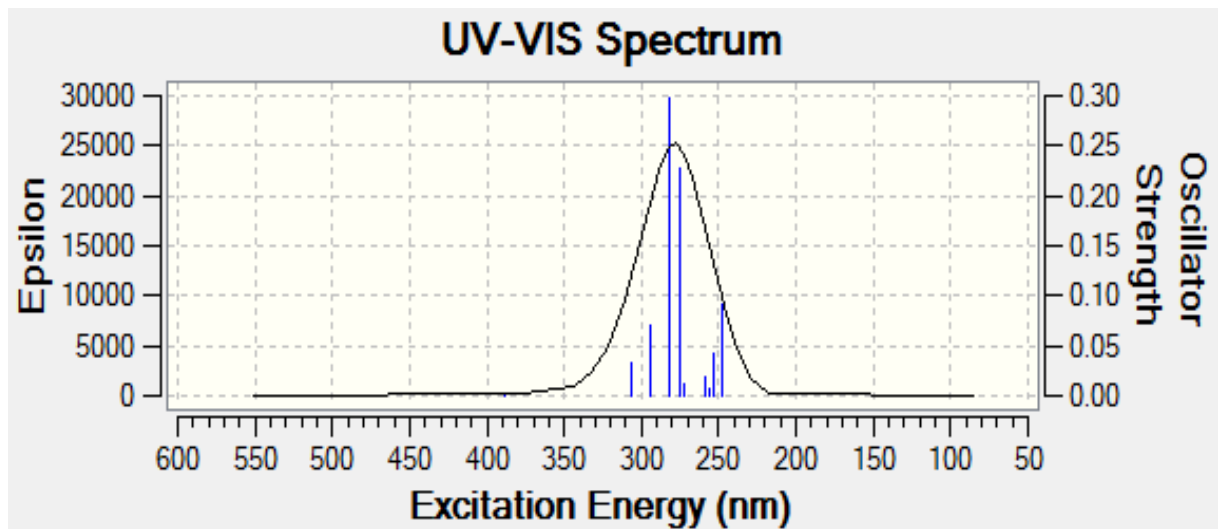


Figure 6 : Spectre d'absorption UV-Visible durécepteur2C'

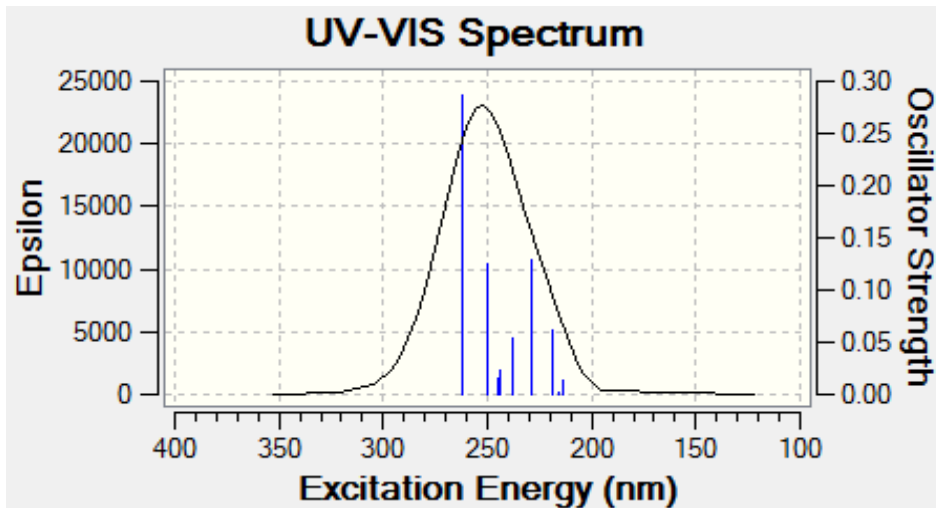


Figure 7 : Spectre d'absorption UV-Visible du récepteur3C'

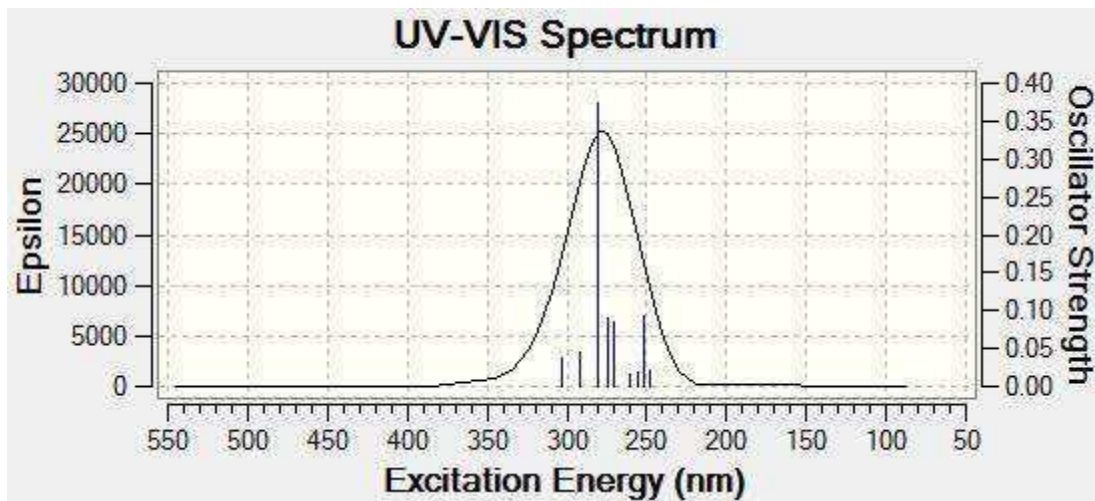


Figure8 : Spectre d'absorption UV-Visible du récepteur4C'

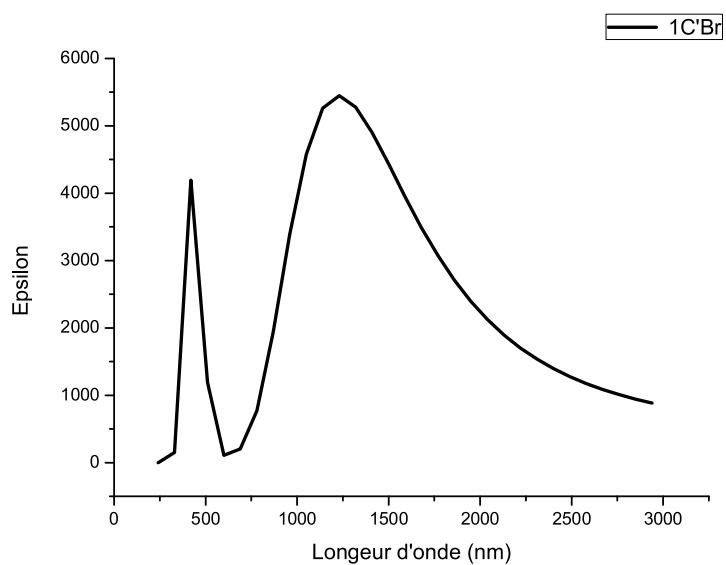


Figure 9 : Spectres d'absorptions de complexe 1C' Br

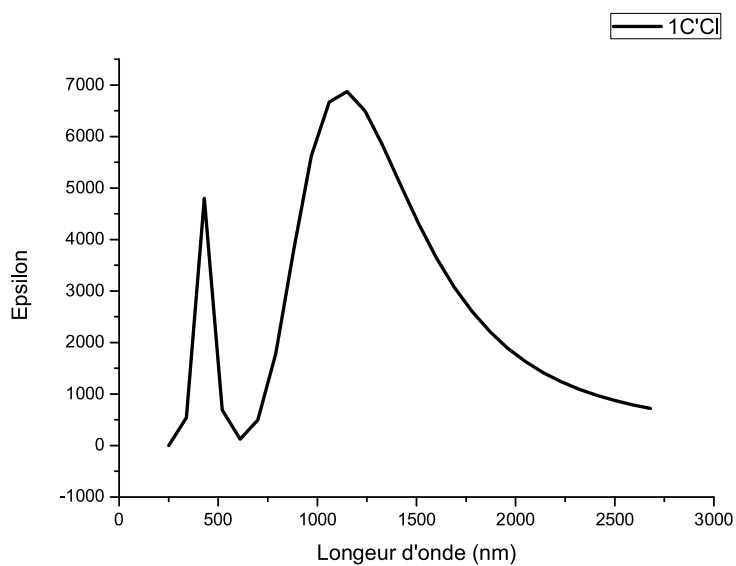


Figure 10 : Spectres d'absorptions de complexe 1C'Cl

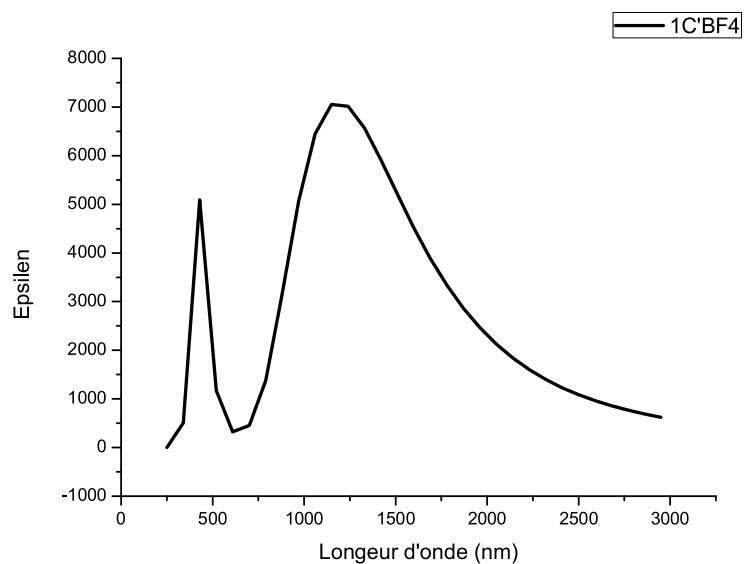


Figure 11 : Spectres d'absorptions de complexe 1C'BF4

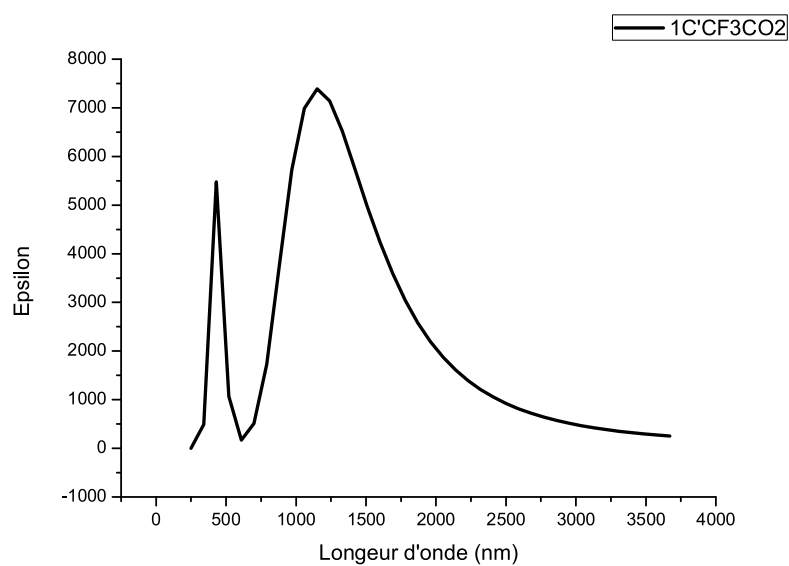


Figure 12 : Spectres d'absorptions de complexe 1C'CF3CO2

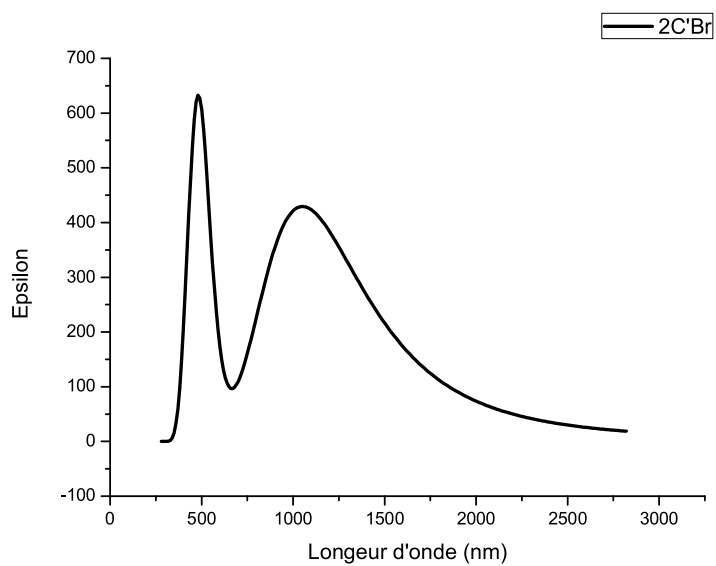


Figure 13: Spectres d'absorptions de complexe 2C'Br

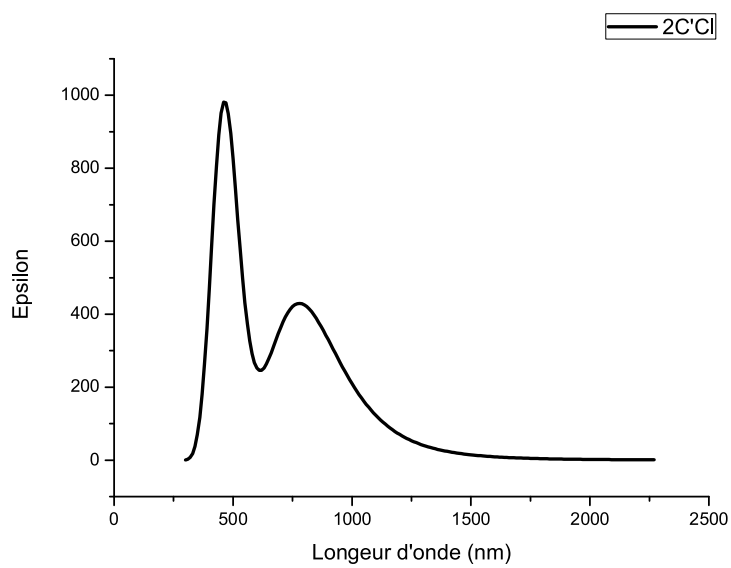


Figure14: Spectres d'absorptions de complexe 2C'Cl

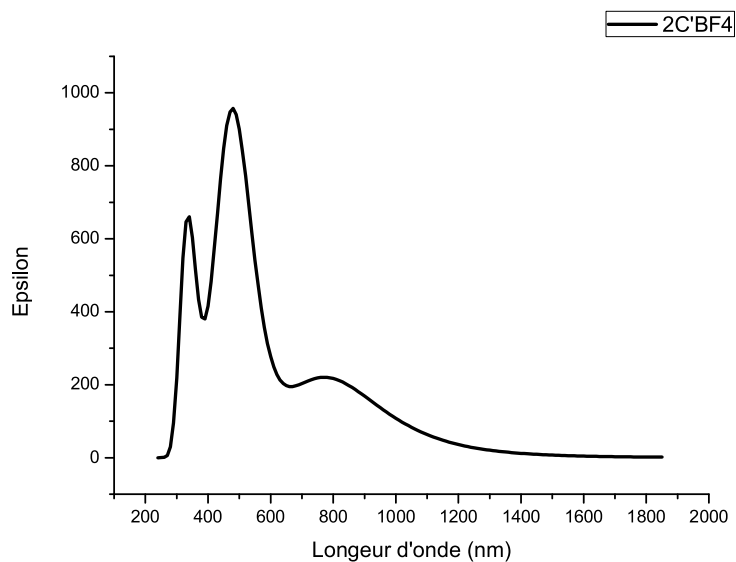


Figure15: Spectres d'absorptions de complexe **2C'BF₄**

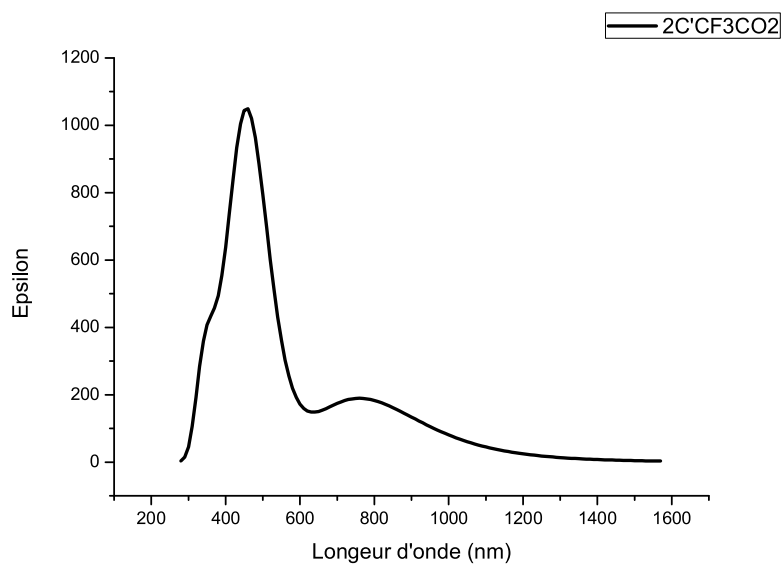


Figure 16: Spectres d'absorptions de complexe **2C'CF₃CO₂**

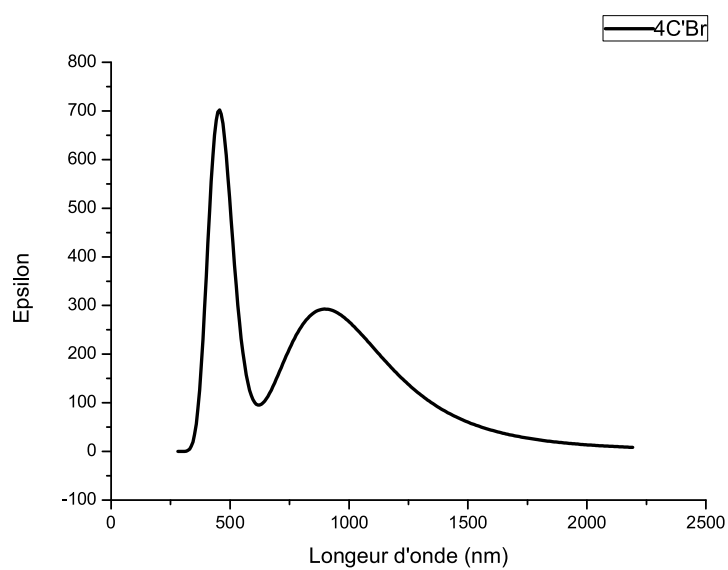


Figure17 : Spectres d'absorptions de complexe 4C'Br

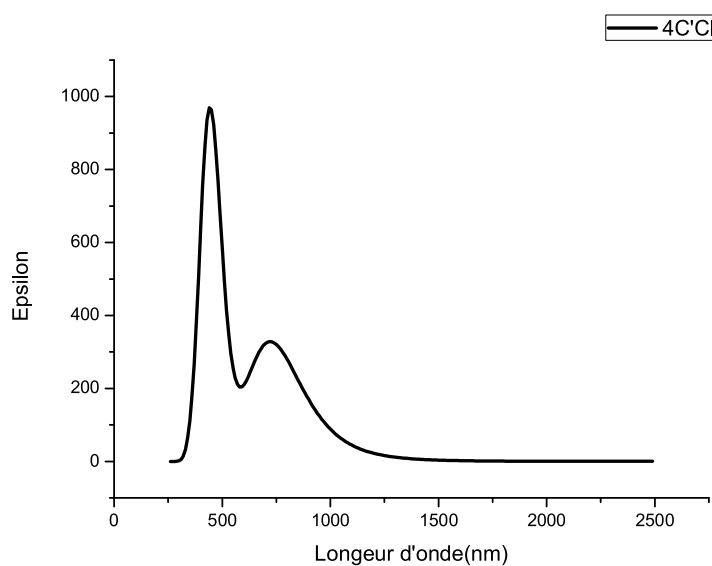


Figure 18: Spectres d'absorptions de complexe 4C'Cl

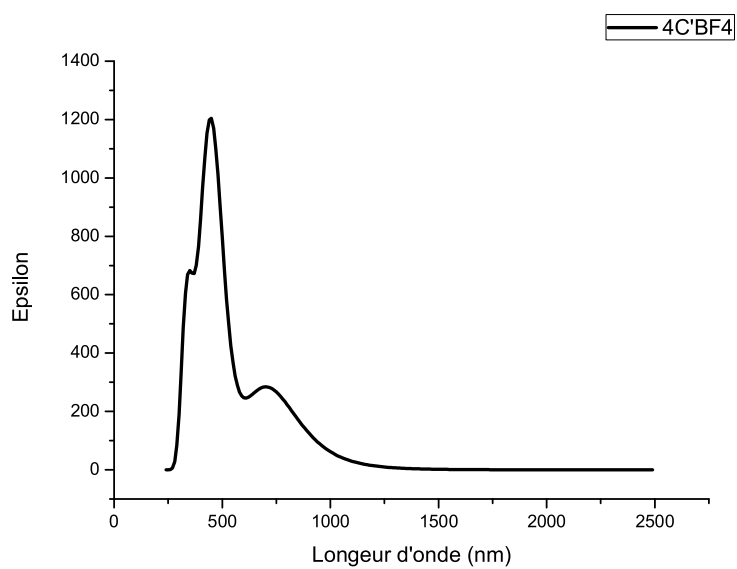


Figure19 : Spectres d'absorptions de complexe **4C'BF₄**

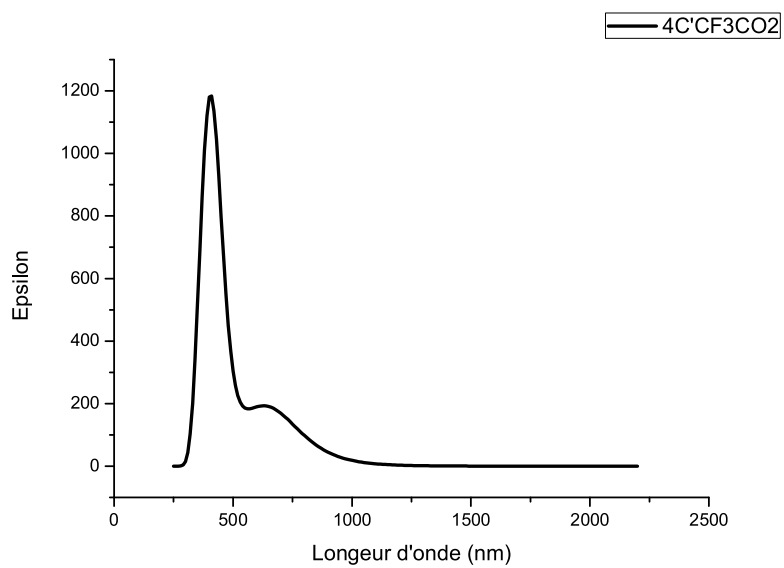


Figure20: Spectres d'absorptions de complexe **4C'CF₃CO₂**

Urea receptors; mechanism and binding properties DFT Study

Habiba. Boudiaf^{1,2}, Nadjia. Latelli^{1,2}, Hafida. Merouani^{1,2}, Nadia.Ouddai^{2*}

¹Faculte des sciences, departement de chimie, Universite de Msila, BP 166 Ichbilia, 28000 M'sila, Algeria

²Laboratoire chimie des materiaux et des vivants: activite, reactivite, Universite El-Hadj Lakhdar, Batna, Algeria

*Corresponding author: E-Mail: ouddai_nadia@yahoo.fr

ABSTRACT

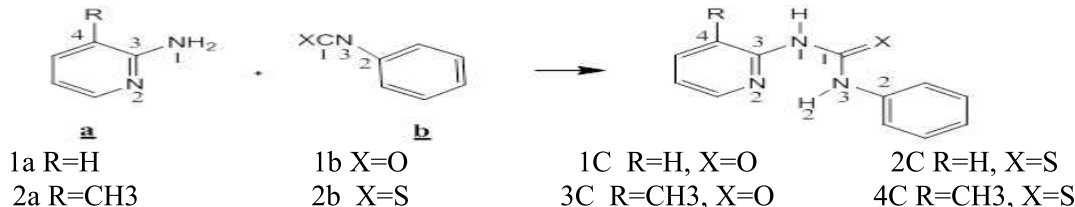
In the present study, first the reactivity of 3-R-2-aminopyridine with two electrophiles (namely phenyl isothiocyanate and phenyl isocyanate) has been investigated using density functional theory (DFT) and interpreted using chemical reactivity descriptors, to get further insights on the mechanism, the transition state corresponding was characterized for each reaction. Second the different interactions between *N*-Phenyl-*N'*-2-pyridyl thiourea receptors and (Br, Cl, BF₄, CF₃CO₂) anions have been investigated theoretically, the help of Bader's atoms in molecules (AIM) are used to understand the binding properties of N, N-pyridyl phenyl thiourea receptors.

KEY WORDS: N,N-pyridyl thiourea, switchable receptors, DFT calculation, AIM methods.

1. INTRODUCTION

The design and synthesis of anion selective receptors has received a significant amount of attention in recent years because anions play an important role in a wide range of biological, environmental, and chemical processes. Thiourea molecule has large dipole moment and has the ability to form extensive network of hydrogen bonds. Thioureas and various N-substituted derivatives represent one of the most promising classes of anticancer agents because of their good activities against various leukemia and solid tumors. Recently, Rashdan (2006), have studied the switching ability, the structure and the binding properties for 2-pyridyl-phenylthiourea and urea analogues using X-ray diffraction and ¹H NMR spectroscopy analysis.

The aims of the research are twofold: First in order to better understand the mechanism of synthesis of *N*-Phenyl-*N'*-2-pyridyl thiourea receptors [1C-4C] (Scheme.1), several reactivity descriptors based on Density Functional Theory (DFT), such as chemical potential, hardness, Fukui function and dual descriptors are calculated. Next, to get insight on the reaction mechanism, the transition state was characterized. Second, to elucidate the electronic effect of various anions Y⁻ (Y = Br, Cl, BF₄, CF₃CO₂) on the relative binding affinity of the urea functionality, we reported a theoretical study of both the host-guest interaction and the signaling properties of this system.



Scheme 1

2. COMPUTATIONAL PROCEDURES

Full geometry optimizations and frequency calculations for minimum energy were performed within the GAUSSIAN 09 software package using density-functional theory (DFT) with the hybrid B3-LYP functional and (6-31G(d)) basis set. All the stationary points have been characterized by a vibration analysis, leading to zero imaginary frequency for minima, and one imaginary frequency for transition states. Vertical ionisation potentials (IP) and electron affinities (EA) were evaluated as the energy difference between the neutral species and charged species according to [11] as: $IP = E(N-1) - E(N)$ and $EA = E(N) - E(N+1)$. The electronic chemical potential (μ) and the chemical hardness (η) of each system were next derived from the ionization potentials and electron affinities as

$$\mu = -\frac{IP + EA}{2} \quad (1)$$

$$\eta = IP - EA \quad (2)$$

The Fukui functions are often convenient to describe chemical reactivity on an atom by another atom in a molecule. Condensed Fukui functions may be evaluated as

$$f_k^+ = q(N+1) - q(N) \quad (3)$$

$$f_k^- = q(N) - q(N-1) \quad (4)$$

k represents the ability of atoms k to reacts with a nucleophile. A high value of f_k^+ indicates that atom k presents an electrophilic character thus indicating a high probability for a nucleophilic attack.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Intermolecular descriptors: The ionization potential (IP), electron affinity (EA), electronic chemical potential (μ), chemical hardness (η) are collected in Table.1.

Table.1. Intramolecular chemical descriptors (eV)

	IP	EA	η	μ	ω
1a	7.948	-1.9094	9.857	-3.019	0.462
2a	7.774	-1.946	9.720	-2.914	0.436
1b	8.502	-1.352	9.854	-3.575	0.648
2b	8.175	-0.566	8.741	-3.804	0.827

First of all, qualitatively we can notice that all computed chemical potentials of two pyridyl derivatives (1a, 2a) are higher than that of **b** (- 3.575 , - 3.804) thereby confirming that, if any, a charge transfer will take place from pyridyl derivatives nucleophiles towards **b** here acting as an electron acceptor. The analysis of the IP computed for pyridyl derivatives a and b confirmed this fact. The chemical potential of the nucleophile is higher than that of the electrophiles confirming the direction expected for the electronic transfer from the nucleophile with a high chemical potential to an electrophile with a lower chemical potential. Furthermore, the relatively large electrophilicity index computed for 2b (0.827eV) accounts for its facile participation in these reactions.

Site selectivity: The Fukui functions were determined using Eq. (3 and 4). Local reactivity indexes have been calculated with Milliken population analysis (MPA) and natural population analysis (NPA) to characterize the sites for nucleophilic or electrophilic attack; they are quoted in Table.2.

Table.2. The Mullikan Population Analysis (MPA) and Natural Population Analysis (NPA) derived Fukui function of compounds.

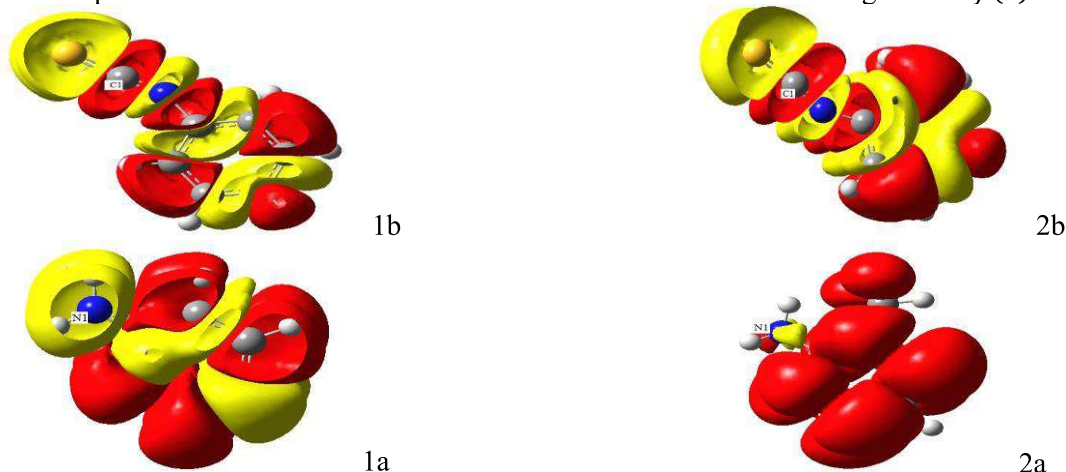
	MPA				NPA			
	f_k^-							
	N ₁	C ₃	C ₄	N ₂	N ₁	C ₃	C ₄	N ₂
1a	0.148	0.024	0.065	0.066	0.240	0.021	0.14	0.073
2a	0.134	0.039	0.041	0.059	0.216	0.029	0.147	0.061
	f_k^+							
	N ₃	C ₁	C ₂	C ₁	N ₃	C ₁	C ₂	C ₁
1b	0.004	0.158	0.068	0.054	0.003	0.139	0.132	0.105
2b	0.003	0.110	0.045	0.027	0.007	0.123	0.088	0.052

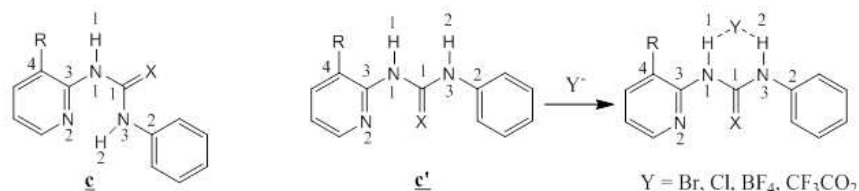
This table shows that for two electrophile (1b, 2b), the higher f_k^+ values are on atom C₁. This means that the nucleophilic attack would be preferential on this site. Inspection of Table.2 shows also, that a large value of f_k^- for two nucleophiles (1a, 2a) are calculated for N₃ atoms, indicates an electron donating site (atom N).

On the other hand, the reactivity–selectivity descriptor $\Delta f(r)$, introduced by Morell (2005; 2006) characterizes the variations of the absolute hardness when the external potential changes, upon, for instance, an approach of reactants during a bimolecular reaction. It is defined as:

$$\Delta f(r) = f^+(r) - f^-(r) \quad (5)$$

Accordingly, when $\Delta f(r) > 0$, then the point r favors a nucleophilic attack, whereas if $\Delta f(r) < 0$ then the point r favors an electrophilic attack. Therefore, positive values of $\Delta f(r)$ identify electrophilic regions within the molecular topology; whereas negative values of $\Delta f(r)$ define nucleophilic regions. It has been decided to represent in red the regions with positive values of the dual descriptor ($\Delta f(r) > 0$) and those with negative value in yellow ($\Delta f(r) < 0$). This descriptor has been calculated and the results are shown on Fig. 1. It can be seen that the $\Delta f(r)$ descriptor is positive for the C₁ atoms (red) for the tow electrophiles' 1b and 2b. While the $\Delta f(r)$ descriptor is negative for the N₁ atoms (yellow) for the tow nucleophiles' (1a, 2a) The Fig. 1 displays, also, a map of the nucleophilic/electrophilic behavior of the different sites within the molecule according to the $\Delta f(r)$ descriptor.





Scheme.2

To elucidate the electronic effect of various anions Y^- ($Y = \text{Br, Cl, BF}_4, \text{CF}_3\text{CO}_2$) on the relative binding affinity of the urea functionality, we have carried out calculations on respective 1:1 adducts of Y^- and urea derivatives, C' . The complexes consisting of C' and Y^- ($Y = \text{Br, Cl, BF}_4, \text{CF}_3\text{CO}_2$), were optimized at the B3LYP/6-31G* level of theory. The main geometrical parameters, of complexes $C'Y^-$ ($Y = \text{Br, Cl, BF}_4, \text{CF}_3\text{CO}_2$) are given in Table.5. According to the suggested geometry cutoffs for the definition of a D-H...A hydrogen bond, i.e. H...A distance $< 3.0 \text{ \AA}$ and D-H...A angle $> 110^\circ$, the interactions between Y and H of N-H fragments in C' . Y ($Y = \text{Br, Cl, BF}_4, \text{CF}_3\text{CO}_2$) can be identified as hydrogen bonds. Comparing the optimized geometries in complex C' . Y ($Y = \text{Br, Cl, BF}_4, \text{CF}_3\text{CO}_2$), the hydrogen bond lengths $\text{H}_1\text{...Y}$ and $\text{H}_2\text{...Y}$ in complex C' (Br and Cl) are larger than the corresponding distances in C' (BF_4 and CF_3CO_2).

Table.5. Distances of RN-H and RH...Y (in angstroms) for complexes $C'Y^-$ ($Y = \text{Br, Cl, BF}_4, \text{CF}_3\text{CO}_2$) at the B3LYP/6-31(d) level

	$R_{\text{N1-H1}}$	$R_{\text{N3-H2}}$	$R_{\text{H1-Y}}$	$R_{\text{H2-Y}}$
1 C'	1.011	1.011	-	-
1 C'.Br	1.029	1.044	2.369	2.184
1 C'.Cl	1.038	1.067	2.159	1.940
1 C'.BF₄	1.030	1.044	1.732	1.608
1 C'.CF₃CO₂	1.051	1.072	1.694	1.604
2 C'	1.012	1.013	-	-
2 C'.Br	1.063	1.054	2.109	2.197
2 C'.Cl	1.068	1.053	1.952	2.079
2 C'.BF₄	1.043	1.039	1.605	1.658
2 C'.CF₃CO₂	1.078	1.062	1.562	1.646
3 C'	1.010	1.011	-	-
3 C'.Br	1.026	1.044	2.444	2.175
3 C'.Cl	1.033	1.067	2.242	1.925
3 C'.BF₄	1.031	1.035	1.717	1.721
3 C'.CF₃CO₂	1.049	1.076	1.713	1.586
4 C'	1.012	1.013	-	-
4 C'.Br	1.054	1.056	2.180	2.160
4 C'.Cl	1.058	1.056	2.019	2.035
4 C'.BF₄	1.040	1.035	1.632	1.704
4 C'.CF₃CO₂	1.062	1.063	1.632	1.621

AIM analysis: The atoms in molecules (AIM) theory are often employed to study hydrogen bonds. The characteristics of bond critical points (BCPs) are a very useful way of estimating the strength of hydrogen bonds. To gain additional insight into the bonding characteristics of the complexes consisting of C' and Y^- ($Y = \text{Br, Cl, BF}_4, \text{CF}_3\text{CO}_2$), we used the AIM theory at the B3LYP/6-31G (d) level. Table VI presents the topological parameters of complexes $C'Y^-$. As a general rule, hydrogen bonds are characterized by positive values of $\nabla^2\rho(r)$ and low $\rho(r)$ values (< 0.1). Covalent bonds have negative $\nabla^2\rho(r)$ values and high values of $\rho(r)$, whereas the values of $\nabla^2\rho(r)$ become positive when the bonds contain ionic character.

Table.6. The electronic density at BCP $\rho(r)_{\text{bcp}}$, the Laplacian $\nabla^2\rho(r)_{\text{bcp}}$ of complexes $C'Y^-$ ($Y = \text{Br, Cl, BF}_4, \text{CF}_3\text{CO}_2$) at the B3LYP/6-31G(d) level. (all in a.u.)

	$\text{N}_1\text{-H}_1$		$\text{N}_3\text{-H}_2$		$\text{H}_2\text{...Y}$		$\text{H}_1\text{...Y}$	
	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$
1 C'.Br	0.3202	-1.4554	0.3074	-1.3684	0.0347	0.0617	0.0239	0.0505
1 C'.Cl	0.3124	-1.4136	0.2879	-1.2259	0.0492	0.0821	0.0307	0.0692
1 C'.BF₄	0.3214	-1.5110	0.3107	-1.4405	0.0527	0.1656	0.0378	0.1349
1 C'.CF₃CO₂	0.3019	-1.3711	0.2856	-1.2405	0.0621	0.1297	0.0499	0.1218
2 C'.Br	0.2876	-1.2254	0.2979	-1.2842	0.0342	0.0583	0.0411	0.0608
2 C'.Cl	0.2825	-1.2033	0.2971	-1.2997	0.0367	0.0726	0.0484	0.0773

2 C'.BF₄	0.3079	-1.4293	0.3129	-1.4429	0.0457	0.1513	0.0528	0.1648
2C'.CF₃CO₂	0.2765	-1.1739	0.2922	-1.2847	0.0556	0.1265	0.0688	0.1285
3 C'.Br	0.3202	-1.5347	0.3064	-1.3544	0.0353	0.0611	0.0218	0.0409
3 C'.Cl	0.2892	-1.1454	0.2642	-0.9256	0.0479	0.0967	0.0249	0.0651
3 C'.BF₄	0.3202	-1.5023	0.3178	-1.4946	0.0393	0.1387	0.0398	0.1403
3C'.CF₃CO₂	0.3010	-1.3641	0.2817	-1.2091	0.0650	0.1305	0.0471	0.1177
4 C'.Br	0.2950	-1.2907	0.2962	-1.2727	0.0369	0.0599	0.0356	0.0586
4 C'.Cl	0.2908	-1.2746	0.2945	-1.2808	0.0403	0.0754	0.0419	0.0754
4 C'.BF₄	0.3102	-1.4498	0.3156	-1.4626	0.0408	0.1432	0.0490	0.1587
4C'.CF₃CO₂	0.2765	-1.1739	0.2922	-1.2847	0.0556	0.1265	0.0688	0.1285

As shown in Table.6, the $\nabla^2\rho(r)$ values of H1...Y and H2...Y in complexes 1C'-4C' with Y⁻ (Y = Br, Cl, BF₄, CF₃CO₂) are positive and $\rho(r)$ values are low to 0.1. This suggests that the interaction between H1 and Y, H2 and Y is hydrogen bonding in nature. The BCPs at N₁-H₁ and N₃-H₂ provide negative $\nabla^2\rho(r)$ values and high positive values for $\rho(r)$ which are characteristics of covalent type interactions. The $\rho(r)$ values of N₁-H₁ are larger than of N₃-H₂ in 1C'Y and 3C'Y (X is oxygen atoms), while, the $\rho(r)$ values of N₃-H₂ are larger than of N₁-H₁ in 2C'Y and 4C'Y. (X is sulfur atoms).

4. CONCLUSION

The reaction between 3-R-2-aminopyridine and two electrophiles (namely phenyl isothiocyanate and phenyl isocyanate) was studied using intermolecular quantum chemical descriptors at DFT level. The results of Fukui function and dual descriptors are in good agreement to predict the site of attacks. The uses of transition state theory, allowed us to identify such reaction are exothermic and the reaction becomes more exothermic when oxygen atom is included as compared to sulfur atoms. The results for both the host-guest interaction show that the interactions between Y and H of N-H fragments in C'Y⁻ (Y = Br, Cl, BF₄, CF₃CO₂) are identified as hydrogen bonds. This result is confirmed by the AIM analysis of the complexes consisting of C' and Y⁻ (Y = Br, Cl, BF₄, CF₃CO₂).

REFERENCES

- Bader RFW, A bond path: A universal indicator of bonded interactions, *J Phys Chem A*, 102, 1998, 7314-7323.
- Bader RFW, A quantum theory of molecular structure and its applications, *Chem Res*, 91, 1991, 893-928.
- Becke A.D, Density-functional thermochemistry, III, The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.*, 98, 1993, 5648-5652.
- Bornsten L, in: Hellwege K.H, Hellwege A.M, (Eds.), *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology Group II*, Springer, Berlin, 1982, 584.
- Bulat F, Chamorro E, Fuentealba P, Toro-Labbe A, Condensation of frontier molecular orbital Fukui functions, *J. Phys. Chem. A*, 108, 2004, 342-349.
- Chermette H, Chemical reactivity indexes in density functional theory, *J. Comput. Chem.*, 20, 1999, 129-154.
- Cimino P, Impronta R, Bifulco G, Riccio R, Gomez-Paloma L, Barone V, Nucleophilic cyclopropane ring opening in duocarmycin SA derivatives by methanol under acid conditions: a quantum mechanical study in the gas-phase and in solution, *J. Org. Chem.*, 69, 2004, 2816-24.
- Deng Y, Chen Y, Cao D, Liu Z, Li G, A cationic triarylborane as water-tolerant fluorescent chemosensor for fluoride anions, *Sensors Actuat B-Chem*, 149, 2010, 165-169.
- Dey KR, Wong BM, Hossain MA, Rational design of a macrocycle-based chemosensor for anions, *Tetrahedron Lett*, 51, 2010, 1329-1332.
- Frisch M.J, Trucks G.W, Schlegel H.B, GAUSSIAN 09, Revision B.04, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2009.
- Hehre W.J, Ditchfield R, Pople J.A, Self-Consistent Molecular Orbital Methods, XII, Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules, *J. Chem. Phys.*, 56, 1972, 2257-2261.
- Karabıyık H, Sevinçek R, Petek H, Aygun M, Aromaticity balance, π -electron cooperativity and H-bonding properties in tautomerism of salicylideneaniline: The quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) approach, *J Mol Model*, 7, 2011, 1295-1309.
- Morell C, Grand A, Toro-Labbe A, New dual descriptor for chemical reactivity, *J. Phys. Chem. A*, 109, 2005, 205-212.

Morell C, Grand A, Toro-Labbe A, Theoretical support for using the $\Delta f(r)$ descriptor, Chem. Phys. Lett., 425, 2006, 342-346.

Nagaraju M, Narahari Sastry G, Effect of alkyl substitution on H-bond strength of substituted amide-alcohol complexes, J Mol Model, 17, 2011, 1801-1816.

Nakanishi W, Hayashi S, Narahara K, Atoms-in-molecules dual parameter analysis of weak to strong interactions: Behaviors of electronic energy densities versus Laplacian of electron densities at bond critical points, J Phys Chem A, 112, 2008, 13593-13599.

Parr R, Pearson R.G, Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity, J. Am. Chem. Soc., 105, 1983, 7512-7516.

Parr R.G, Yang W, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, New York, 1989.

Rashdan S, Light M.E, Kilburn J.D, Pyridyl thioureas as switchable anion receptors, Chem. Commun., 2006, 4578-4580

Sidorkin VF, Doronina EP, Chipanina NN, Aksamentova TN, Shainyan BA, Bifurcate hydrogen bonds, Interaction of intramolecularly H-bonded systems with Lewis bases, J Phys Chem A, 112, 2008, 6227-6234.

Steiner T, Desiraju GR, Distinction between the weak hydrogen bond and the van der Waals interaction, Chem. Commun., 8, 1998, 891-892.

Steiner T, The hydrogen bond in the solid state, Angew Chem Int Ed, 41, 2002, 48-76.

West D.X, Hermetet A.K, Ackerman L.J, Valdes-Martinez J, Hernandez-Ortega S, 3-Phenyl-1-(2-pyridyl)thiourea, Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun., 55, 1999, 811-813.

Zhou Weiquna, Leng Kuishenga, Zhang Yonga, Lude Lub, Structural and spectral studies of N-(4-chloro)benzoyl-N0-2- Tolythiourea, Journal of Molecular Structure, 657, 2003, 215-223.

Zhou Weiquna, Li Baolonga, Zhu liminga, Ding Jianganga, Zhang Yonga, Lu Ludeb, Yang Xujieb, Structural and spectral studies on N-(4-chloro)benzoyl- N0-(4-toly)thiourea, Journal of Molecular Structure, 690, 2004, 145-150.

ملخص

هذا العمل يدخل في اطار الكيمياء فوق الجزيئية وهو مجال يهتم بدراسة الجزيئات المرتبطة بروابط غير تكافؤية والمتواجدة بكثرة في عالم الاحياء . دراسة المستقبلات ذات اساس (يوري وثيويوري) انطلقت من تحليل فعالية (بيريدين -2-أمين و 3-مثيل- بيريدين -2-أمين) مع متفاعلين الكتروليفيلين : ايزوسياناتو بنزن و ايزوثيوسياناتو بنزن باستعمال نظرية الكثافة الوظيفية , في هذا التحليل استعنا بموصفات كيميائية من أجل هدف تنبؤي . جميع الحالات الانتقالية تم تعيينها وتحليل الخصائص الترموديناميكية . وتكملة لنشاطنا البحثي قمنا بدراسة الخصائص الالكترونية وكذا دراسة طوبولوجيه (الذرة داخل الجزي) للمعقدات(مستقبل- أيون).وأخيرا تم دراسة الخصائص البصرية للمستقبلات وكذا المعقدات الموافقة لها باستعمال نظرية الكثافة الوظيفية المتعلقة بزمن .

كلمات مفتاحية مستقبلات جزيئية, معقد (مستقبل انيون), DFT, TDDFT, AIM

Abstract

This work falls within the framework of supramolecular chemistry, a field interested the study of molecular edifices linked by non-covalent interactions, frequently encountered in the living world. The study of the receptors based on urea and thiourea, starting with the analysis of the reactivity of 3-R-2-aminopyridine with two electrophiles phenyl isothiocyanate and phenyl isocyanate using the density functional theory (DFT) . This theoretical approach relates to the conceptual descriptors of FTD, used for predictive purposes. The transition state was characterized for each reaction and an analysis of the thermodynamic properties was carried out. A complement to our research activity, is summarized by a rational analysis of electronic effects followed by an AIM topological study, carried out on complexes (anion receptors)

Keywords: Molecular receptors, complexes (receptors-anion), DFT, TDDFT, AIM

Résumé

Notre travail s'inscrit dans le cadre de la chimie supramoléculaire, domaine s'intéressant à l'étude d'édifices moléculaires liés par des interactions non-covalentes, fréquemment rencontrés dans le monde du vivant. L'étude des récepteurs à base d'urée et de thiourée, à démarrer par l'analyse de la réactivité des 3-R-2-aminopyridine avec deux électrophiles phényl isothiocyanate et phényl isocyanate en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Cette approche théorique a trait aux descripteurs conceptuels de la DFT, utilisée dans un but prédictif. Les états de transition ont été caractérisés et une analyse des propriétés thermodynamiques a été effectuée. Un complément à notre activité de recherche, se résume par une analyse rationnelle des effets électroniques suivie d'une étude topologique AIM, effectuées sur des édifices (récepteurs –anions)

Mots-Clés: Récepteurs moléculaires, complexe (récepteur-anion), DFT, TDDFT, AIM