

N° d'ordre:

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

DEPARTEMENT DE CHIMIE



Domaine :
Science de la matière

Mémoire de Master

Option :
Chimie Physique

Thème :

**Etude Théorique de la Formation de complexes d'Inclusion :
Phénylène Diamine-Ether Couronne**

Présenté par :

LOUELH Linda

Soutenu publiquement, le 06 / 10 / 2015, devant le Jury composé de :

Mr Ahmed ADKHIS	Maître de conférences A	UMMTO	Président
M^{me} Souhila BOUAZIZ	Maître de conférences A	UMBB	Examinatrice
M^{me} Nabila GUECHTOULI	Maître de conférences B	UMMTO	Examinatrice
Mr Amar SAAL	Maître de conférences B	UMMTO	Promoteur
Mr Mourad MECHOUET	Maître de conférences B	UMMTO	Co-Promoteur

A

*Mes très chers parents Farid et Ouerdia,
Mes tendres sœurs : Fazia, Kahina, Nora, Karima, Nacira, Kenza et Samra,
Mes frères : Said, Amar, Idir, Samir, Ghiles, Mazigh et Yassine,
Mes neveux : Rayane, Billel, Lyes, Adam, Samy, Bourhane et Dylane,
Mes nièces : Amel, rahma et Fatma Zahra,
Mes beaux frères : Slimane Ait Ahcene, M'hamed Djirou, Djillali Ali Ahmed et Ouarqli Moustafa.,
Ma belle sœur Djaouida Haouamdi.,
Ma grand-mère Ouerdia ,
La mémoire de mon grand-père Louelli Said ,
et à tous ceux qui me sont chers.*

AVANT PROPOS

Ce travail a été réalisé au laboratoire pédagogique de la faculté des Sciences de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO).

Je tiens à remercier Monsieur Amar SAAL, Enseignant au département de chimie, Maitre de Conférences à l'UMMTO, qui a dirigé ce travail, pour son savoir, son expérience et sa disponibilité permanente durant mon stage ainsi que pour son aide précieuse, ses conseils éclairés et les discussions fructueuses que j'ai eu avec lui.

Je remercie très vivement Monsieur Mourad MECHOUET, Maitre de Conférences à l'UMMTO, qui a codirigé ce travail, pour son savoir, son aide précieuse et toutes les discussions fructueuses que j'ai eu avec lui. Je lui suis très reconnaissante.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Ahmed ADKJIS, Maitre de Conférences à l'UMMTO, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette soutenance. Je le prie de croire en ma respectueuse reconnaissance.

Je remercie très vivement Madame Souhila BOUAZIZ, Maitre de Conférences à l'UMBB, qui me fait l'honneur de participer à ce jury et d'examiner ce travail.

Je remercie très vivement Madame Nabila GUECHTOULI, Maitre de Conférences à l'UMMTO, d'avoir bien voulu participer à ce jury et d'examiner ce travail.

Je ne saurais remercier assez Mademoiselle Lynda MERZOUQ, Doctorante à l'UMMTO, pour son aide et sa disponibilité durant mon stage au sein du laboratoire. Je la remercie vivement pour son amitié sans faille et pour toutes les discussions fructueuses que j'ai eues avec elle.

Je remercie tous les enseignants du département de chimie de l'UMMTO qui ont contribué à ma formation tout au long de ces cinq dernières années (Licence et Master).

Je suis très heureuse de pouvoir exprimer ici ma profonde et déférente gratitude aux techniciens et ingénieurs du laboratoire pédagogique en particulier à Hacène LASKRI et à tout le personnel de la faculté des sciences.

J'associe dans la même pensée, tous mes ami(e)s, qui par leurs soutiens morales et leurs actes ont contribué à la réalisation de ce travail. Je remercie mes camarades : Kahina ILLOUL, Wissame KERBIB, Mariem KERBIB, Zahia TOUILLEB, Noria YEBBO, Karim HALLI, Youva, Naima AMGHAR.

Un grand remerciement à mon très chère ami Boualem KIDOUCHE pour son soutien morale et sa contribution à la réalisation de ce mémoire.

Enfin, mes derniers remerciements et non les moindres iront à mes parents et à tous les membres de ma famille avec toute mon affectueuse gratitude pour leur soutien, leurs encouragements et leur affection.

Sommaire

Liste de Figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations utilisées	
Introduction Générale	1
Chapitre 1 : <i>Quelques notions sur la Chimie Supramoléculaire</i>	
1. Définition.....	3
2. Structures supramoléculaires d'inclusion	4
3. Quelques macromolécules utilisées en chimie supramoléculaire.....	5
3.1. Les corands	5
3.2. Les éthers couronnes	5
3.3. Structure des pseudorotaxanes	7
4. Interactions mises en jeu dans les composés supramoléculaires	9
5. Techniques de caractérisation de l'interaction hôte / invité dans les Pseudorotaxanes	9
6. Intérêts des pseudorotaxanes	10
Chapitre 2 : <i>Méthodes de Modélisation Moléculaire</i>	
1. Introduction.....	11
2. L'avènement de la mécanique quantique (QM)	12
2.1. L'équation de Schrödinger.....	12
2.2. L'approximation de Born-Oppenheimer (B-O)	13
2.3. Les équations de Hartree-Fock-Roothaan.....	13
2.4. Les bases de calcul quantique	14
2.5. Les méthodes semi-empiriques	16
2.6. Les méthodes post-HF.....	16
2.7. Méthodes de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	17
3. Les méthodes de la mécanique moléculaire	17
4. Méthodes hybrides (QM/MM)	18
5. Références.....	18
Chapitre 3 : <i>Résultats et Discussion</i>	
1. Introduction.....	20
2. Méthodologie	21
3. Résultats et Discussion	21
3.1. Étude du <i>N,N</i> -diphényl-1,4-phénylènediamine (DPPDA)	22
3.2. Etude de l'éther couronne 18C6.....	26
3.3. Etude des complexes d'inclusion DPPDA@18C6 et DPPDA@(18C6) ₂	26
3.3.1 Méthodologie de calcul.....	26
3.3.2 Structure et enthalpie de formation du complexe DPPDA@18C6 et de ses ions.....	27
3.3.3 Structure et enthalpie de formation du complexe DPPDA@(18C6) ₂ et de ses ions.....	29
3.4. Distribution de charges	31
3.5. Comparaison avec les résultats expérimentaux.....	34
Conclusion Générale	34

Liste des figures

Figure 3.1.	<i>Structure du N,N-diphényl-1.4-phénylènediamine (DPPDA) et du diphénylamine (DPA).</i>	21
Figure 3.2.	<i>résultat du scan autour de l'angle dièdre entre les deux phényles dans le PDA.</i>	22
Figures 3.3.	<i>Les quatre conformations les plus probables du DPPDA obtenues au niveau PM6.</i>	24
Figure 3.4.	<i>Structure de l'éther couronne 18C6.(a) structure à 2D (b) structure optimisée à 3D.</i>	25
Figure 3.5.	<i>Structure optimisée du complexe DPPDA@18C6.</i>	27
Figure 3.6.	<i>Liaison hydrogène entre le DPPDA et l'éthercouronne dans le complexe DPPDA@18C6 optimisée avec le champ de forces MM2.</i>	27
Figure 3.7.	<i>Structure optimisée du complexe DPPDA@(18C6)₂.</i>	29
Figure 3.8.	<i>Les deux liaisons hydrogène entre le DPPDA et les deux éthercouronne dans le complexe DPPDA@(18C6)₂ optimisée avec le champ de forces MM2. (A) avec le premier éther couronne et (B) avec le second.</i>	29
Figure 3.9.	<i>Distribution des charges dans le DPPDA obtenue au niveau M06.</i>	30
Figure 3.10.	<i>Distribution des charges dans le DPPDA@18C6 obtenue au niveau M06.</i>	31
Figure 3.11.	<i>Distribution des charges dans le DPPDA@(18C6)₂ obtenue au niveau M06.</i>	32

Liste des tableaux

<i>Tableau 3.1.</i>	<i>Enthalpie de formation des Structures géométriques du diphénylamine (DPA) obtenues au niveau PM6.</i>	22
<i>Tableau 3.2.</i>	<i>Enthalpies standards de formation et angles dièdres (θ, φ) des quatre conformations retenues du DPPDA. Les résultats ont été obtenus au niveau PM6 ; ils sont donnés en u.a.</i>	23
<i>Tableau 3.3.</i>	<i>Enthalpie de formation des complexes (DPPDA@18C6), ([DPPDA@18C6]⁺) et ([DPPDA@18C6]⁺⁺) obtenues avec MM2//PM6. Les valeurs sont données en u.a.</i>	27
<i>Tableau 3.4.</i>	<i>Enthalpies de formation des complexes et des réactions de complexation DPPDA@(18C6)₂, DPPDA@(18C6)₂⁺ et DPPDA@(18C6)₂⁺⁺ obtenues avec MM2//PM6. Les valeurs sont données en u.a.</i>	28

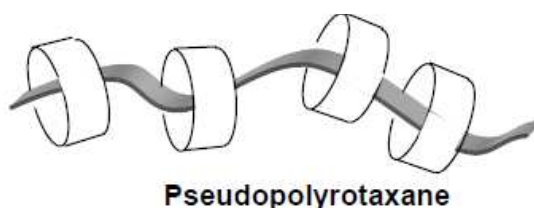
Liste des abréviations utilisées

18C6	L'éter couronne : [18]éter-6
AMI	Austin Method 1
DPA	Diphénylamine
DPPDA	N,N-diphényl-1,4-phénylènediamine
M06	Minnesota 2006 (une fonctionnelle hybride meta GGA- DFT)
MM2	Mécanique Moléculaire2
NDO	Neglect of Differential Overlap
PM3	Parametric Method 3
PM6	Parametric Method 6
PM6 //MM2	Géométrie optimisée au niveau MM2 et l'énergie calculée avec PM6.
RDN/ZDO	Recouvrement Différentiel Nul / Zero Differential Overlap
u.a.	Unité atomique (énergie : 1ua = 627.51 kcal/mol)
ΔH	Variation d'Enthalpie

INTRODUCTION GENERALE

Le prix Nobel de Chimie en 1987 a été attribué à Charles Pederson, Donald J. Cram et Jean-Marie Lehn pour leur travaux sur l'élaboration de molécules à interactions hautement sélectives. La première molécule du genre était l'éther couronne synthétisé pour la première fois en 1967 par Pederson¹. Depuis plusieurs autres types de molécules cages ont été synthétisées² telles que : les cryptands³, les carcérands⁴, les hémicarcérands⁵, les rotaxanes⁶. Ces molécules hôtes peuvent interagir avec d'autres molécules ou ions invités pour former des complexes supramoléculaires.

Dans un récent travail, Mechouet et al.⁷ se sont intéressés à l'élaboration de pseudopolyrotaxane à base de polymères conjugués (polyaniline) et d'éthers couronnes par voie électrochimique.



Ils ont pris pour cela une molécule modèle dérivant de la polyaniline et connue pour ses propriétés électrochimiques réversibles, en l'occurrence le N,N-diphényl-1,4-phénylènediamine (DPPDA). Les auteurs ont réalisé que le comportement électrochimique du DPPDA est modifié en présence de l'éther couronne 18C6. En effet, la deuxième vague redox se déplace vers les potentiels de plus en plus cathodiques en augmentant la concentration du 18C6. Cela serait dû, selon ces auteurs à la formation

¹ Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* (1967), 89, 7017.

² Lehn, J. M. "Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives"; VCH: Weinheim, 1995.

³ Alberto, R.; Ortner, K.; Wheatley, N.; Schibli, R.; Schubiger, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* (2001), 121, 3135.

⁴ Cram, D.J. *Science* (1983), 219, 1177; Cram, D.J. (Nobel address) *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* (1988), 27, 1009.

⁵ Yoon, J.; Knobler, C.B.; Maverick, E.F.; Cram, D.J. *Chem. Commun.* (1997), 14, 1303.

⁶ Bravo, J. A.; Raymo, F. I. M.; Stoddart, J. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Eur. J. Org. Chem.* (1998), 11, 2565.

⁷ Mechouet, M.; Perruchot, C.; Maurel, F.; Aeiyaich, S.; Bucher, C.; Chardon, S.; Jouini, M. *J. Phys. Chem. A* (2012), 116, 970.

d'éventuels complexes de stœchiométrie (1·2) entre le dication DPPDA⁺⁺ et l'éther couronne.

Dans ce présent travail, nous nous sommes proposés d'étudier avec les méthodes de la modélisation moléculaire la stabilité des complexes d'inclusion, pseudorotaxanes, susceptibles de se former entre ces deux espèces chimiques le DPPDA et ses formes redox avec le 18C6.

Après cette brève introduction générale, nous donnons dans le chapitre 1 quelques notions sur la chimie supramoléculaire. Dans le chapitre 2, nous exposons les notions fondamentales relatives aux méthodes utilisées pour la modélisation moléculaire. Les résultats obtenus et leur discussion sont donnés au chapitre 3. Enfin, nous terminons ce mémoire par une conclusion générale et quelques perspectives.

Chapitre 1.

Quelques Notions sur la Chimie Supramoléculaire

1. Définition

Sous-discipline de la chimie s'intéressant aux interactions faibles, non covalentes entre des molécules. Elle se situe aux interfaces de la chimie, de la physique et de la biologie⁸.

La chimie supramoléculaire a connue un essor considérable au cours de ces deux dernières décennies. Alors que la chimie est essentiellement dominée par les liaisons covalentes, la chimie supramoléculaire prolonge ce concept aux interactions intermoléculaires non covalentes entre deux ou plusieurs molécules dans le but de créer

⁸ J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England, 2000.

une association ou une structure organisée⁹. Ainsi, cette chimie est basée sur des interactions entre molécules où aucune liaison covalente n'est établie entre les espèces qui interagissent. Une définition bien adaptée à cette discipline a ainsi été donnée par Jean-Marie Lehn¹⁰ : la chimie supramoléculaire est alors définie comme « *la chimie des assemblages de molécules et des liaisons intermoléculaires* » ou « *la chimie au delà de la molécule individuelle* ». Une grande partie des interactions gouvernant cette chimie. Elle peut être regroupée en deux grande famille des complexes de type récepteur-substrat et les complexe de type hôte-invité et ce dernier nous s'intéresse, plus particulièrement, dans ce travail.

2. Structures supramoléculaires d'inclusion

En 1987, la chimie supramoléculaire obtenait définitivement ses « lettres de noblesse » avec l'obtention par *J. M. Lehn, D. J. Cram et C. J. Pedersen* du prix Nobel de Chimie pour leurs travaux sur des molécules à interactions spécifiques. Les trois chercheurs et leurs équipes travaillaient sur les cryptates^{11, 12} (J. M. Lehn), les sphérands¹³ (D. J. Cram) et les corands¹⁴ (C. J. Pedersen), qui sont présentés sur le *Schéma 1.1*:

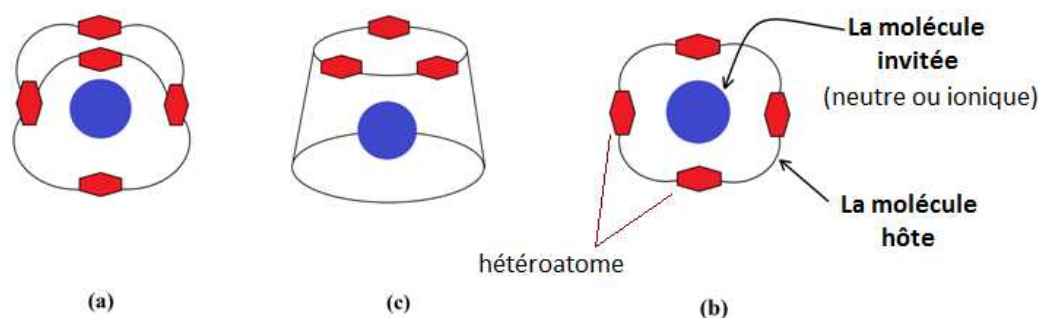


Schéma 1.1 : Représentations schématiques : (a) cryptate, (b) sphérand et (c) corand.

La chimie supramoléculaire utilise des molécules hôtes naturelles ou synthétiques capables de se lier sélectivement avec des molécules invitées, dans le but de former des

⁹ J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 89.

¹⁰ J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry Concepts and Perspectives*, Weinheim VCH, New York, **1995**.

¹¹ J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 175.

¹² J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, B. J. Dietrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2916.

¹³ D. J. Cram, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 1039.

¹⁴ C. J. Pedersen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1021.

structures supramoléculaires ou des complexes d'inclusion parfaitement définis et stables, appelés composé hôte / invité. La molécule « hôte » est une molécule de grande taille (enzymes, cryptates, corands,...) ¹⁵ capable de complexer une molécule « invitée » allant du simple ion monoatomique jusqu'à la protéine ou à la chaîne d'un polymère.

3. Quelques macromolécules utilisées en chimie supramoléculaire

3.1. Les corands

L'exemple type de cette famille est l'éther couronne, dont la première synthèse a été réalisée par Pederson¹⁶ en 1967 et ses recherches étendit a plusieurs directions, il augmente le nombre d'éthers couronne connus. Il synthétisa ainsi des macrocycles ayant jusqu'à 60 atomes. C'est ce type de macrocycle que nous allons utiliser dans notre étude.

3.2. Les éthers couronnes

Structure des éthers couronne usuels

Les éthers couronne contiennent plusieurs unités éthoxy $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ enchaînées suivant une géométrie cyclique. Le Schéma suivant présent la structure d'éthers couronne utilisé dans notre travail, avec le diamètre moyen de la taille de la cavité :

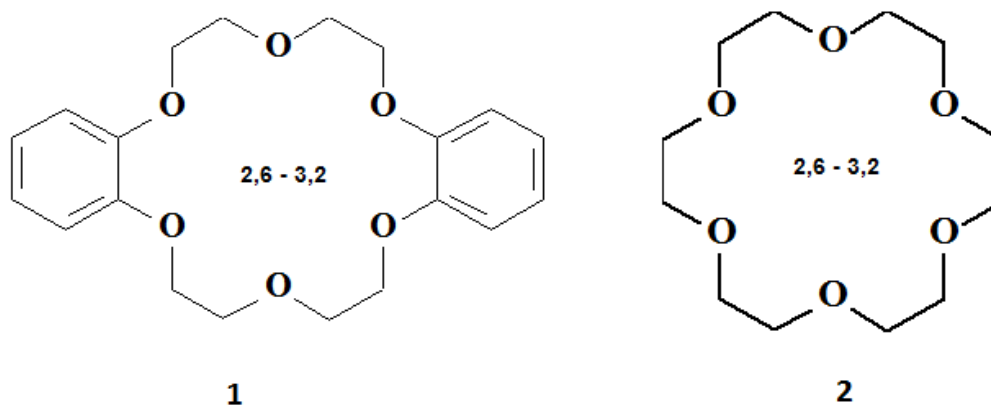


Schéma 1.2 : Les structures d'éther couronne usuelles avec leurs diamètre moyen de cavité en angström (Å).

Propriétés de complexation des éthers couronnes

¹⁵ D. J. Cram, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1986**, 25, 1039.

¹⁶ C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc. **1967**, 89, 7017.

La présence des atomes d'oxygène donneurs d'électrons crée un environnement à forte densité électronique au centre du macrocycle, ce qui lui confère un caractère nucléophile¹⁷.

Complexation des cations métalliques par les éthers couronne

D'après Pedersen, les facteurs déterminant les propriétés de complexation et la sélectivité des éthers couronne dépend entre autre de :

- La taille relative de la cavité de l'éther couronne et du diamètre du cation :

On considère en général qu'une cavité complexante est sélective pour un cation de même taille. C'est le concept de "hole-size". Toutefois, l'éther couronne peut complexer un cation plus gros ou plus petit. Si le cation est trop petit par rapport à la taille de la cavité de l'éther couronne, celui-ci peut se replier autour du cation, si sa structure est suffisamment flexible. Le concept de "hole-size", qui est surtout valable pour des cycles ne subissant pas de déformation. Dans ce cas, la relation *taille cation / taille cavité* semble être le paramètre le plus décisif¹⁸.

- La présence des groupements latéraux sur la structure de l'éther couronne :

La présence de groupes cyclohexane sur l'anneau de l'éther couronne modifie peu les propriétés complexantes du macrocycle. En revanche, les groupements benzène diminuent le pouvoir attractif de l'éther couronne, car la structure de la molécule est beaucoup plus rigide¹⁹.

Interaction de molécules organiques avec les éthers couronne

Beaucoup de recherches ont été effectuées dans ce domaine. Nous nous intéressons uniquement aux chercheurs qui ont ciblé l'étude d'interaction de molécule organique avec les éthers couronne. On situe deux points importants étudiés dans ce domaine :

- Des études thermodynamiques effectuées par M. M. A Hamed *et al*²⁰. suggèrent la formation d'un complexe de transfert de charge entre un éther couronne et un accepteur d'électron type (π ou sigma (σ)). Ont également étudié les effets électroniques induits sur la stabilité du complexe, par la présence des groupes latéraux

¹⁷ J. S. Bradshaw, R. M. Izatt, A. V. Bordunov, C. Y. Zhu, J. K. Hathaway, In *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Pergamon, Elmsford, New York, **1996**; Vol. 1.

¹⁸ E. C. Constable, *Coordination chemistry of macrocyclic compounds*, Oxford Chemistry Primers, Oxford Science Publication, **1999**.

¹⁹ B. Dietrich, *J. Chem. Ed.* **1985**, 62, 954.

²⁰ M. M. A. Hamed, A. M. El-Nady, M. Bakr, M. R. Mahmoud, *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* **1993**, 83, 183.

dans la structure du macrocycle. Ils ont noté que, les éthers couronne contenant des substituant (cycles benzène ou cyclohexane) forment les complexes les plus stables par rapport à un éther couronne non substitué et attribuent cette augmentation de stabilité aux effets électro donneurs.

- **Spencer et al^{21, 22}** . Ont réalisé études calorimétriques de l'interaction de divers éthers couronne avec des molécules organiques neutres : Ils ont montré que ces complexes d'interaction sont essentiellement stabilisés par des liaisons hydrogène et des interactions dipolaires. Dans le cas ou on utilise d'autre molécules invitée comme (malonitrile et l'acétonitrile), plus le nombre d'atomes d'oxygène dans l'éther couronne augmente, plus le complexe est stable. Dans ce cas, le complexe est stabilisé par des interactions dipôle dipôle et des liaisons hydrogène. Ceci est d'autant plus vrai pour des macrocycles de taille plus grande et donc de structure plus flexible.

3.3. Structure des pseudorotaxanes

L'interaction entre une molécule organique et l'éther couronne conduit a la formation d'un complexe hôte / invité appelé Pseudorotaxane dont une représentation est donnée en Schéma 1.3 suivant :

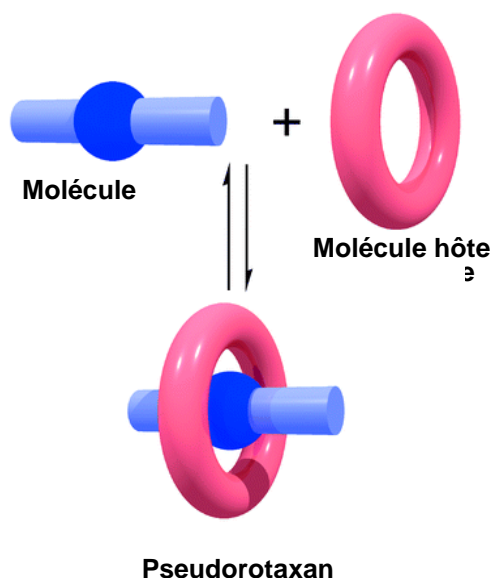


Schéma 1.3 : Obtention d'un pseudorotaxane.

²¹ J. N. Spencer, J. Phys. Chem. **1993**, 97, 10509.

²² J. N. Spencer, T. F. Ganunis, A. I. Zafar, S. Puppala, J. L. Ealy, L. J. Fenton, S. Gupta, C. H. Yoder, J. E. Mihalick, J. solution Chem. **1992**, 21, 1005.

Ce type de complexe supramoléculaire à base de molécule hôte / invitée présente un énorme potentiel dans la structuration d'architectures contrôlées à l'échelle moléculaire²³. Dans la plupart de ces structures, les molécules hôtes permettent un auto-assemblage grâce aux interactions (interactions de Van der Waals, dipolaires, ioniques, liaisons hydrogène,...), qu'elles créent avec l'invité neutre ou chargé. Nous nous intéresserons, dans ce qui suit, aux pseudorotaxanes à base d'éther couronne et de monomère électroactif chargé ou pas. Dont les principaux avantages sont sa grande flexibilité et la présence des doublets d'électrons libres sur les oxygènes de la cavité. Le caractère nucléophile permet à ce macrocycle de former des complexes d'inclusion avec des espèces invitées accepteuses d'électrons.

a) **Cram et al**²⁴. Ont mis en évidence l'interaction de l'ion ammonium (NH_4^+) ou des ions alkylammonium (RNH_3^+) avec l'éther couronne DB18C6, conduisant à la formation d'un complexe d'interaction. Celui-ci est essentiellement stabilisé par des liaisons hydrogène $\text{N}^+\text{-H}\cdots\text{O}$, entre le cation ammonium terminal et les oxygènes de la cavité de DB18C6. L'ammonium terminal adopte une position face à face. Par conséquent, le complexe formé n'est pas un complexe d'inclusion. Le *Schéma 1.4* suivant montre l'interaction face-à-face entre le DB18C6 et l'ion ammonium.

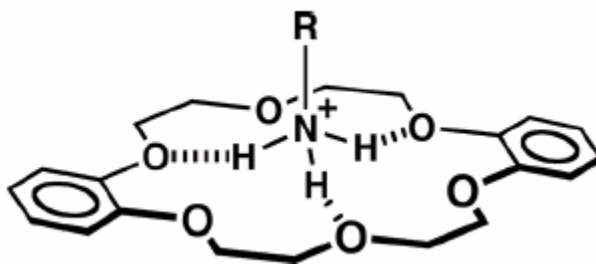


Schéma 1.4: Interaction face-à-face entre le DB18C6 et l'ion ammonium.

b) En 1995, **Busch et al**²⁵. ont rapporté l'interaction du sel d'ammonium secondaire (R_2NH_2^+) avec l'éther couronne DB24C8, conduisant à la formation d'un complexe d'inclusion. Le *Schéma 1.5* suivant explique la formation du complexe d'inclusion

²³ F. Huang, H. W. Gibson, Prog. Polym. Sci. **2005**, 30, 982.

²⁴ D. J. Cram, J. M. Cram, Acc. Chem. Res. **1978**, 11, 8.

²⁵ G. Kolchinski, D. H. Busch, N. W. Alcock, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1995**, 12, 1289.

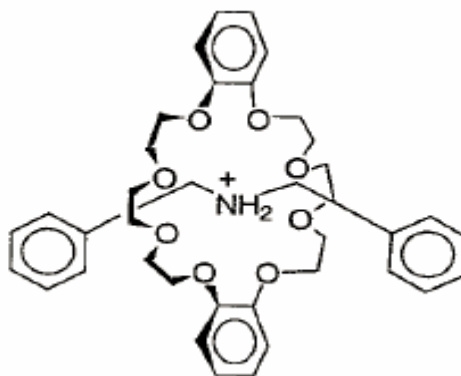


Schéma 1.5: Formation du complexe d'inclusion

4. Interactions mises en jeu dans les composés supramoléculaires

La stabilisation du complexe formé entre l'éther couronne et divers ions alcalins, alcalino-terreux ou métalliques est assurée principalement par les interactions ion-dipôle. En contrepartie, la complexité structurale que présentent les molécules organiques, par rapport aux cations (alcalin, alcalino terreux, métallique), fait que différents types d'interactions peuvent se conjuguer pour assurer la stabilité du complexe^{26, 27} (molécule organique /éther couronne). Ces interactions sont non-covalentes et donc de faibles énergies. Ce sont : Les interactions ioniques, les liaisons hydrogène, les interactions cation / système π , les interactions système π - système π , es Interactions de Van der Waals.

5. Techniques de caractérisation de l'interaction hôte / invité dans les Pseudorotaxanes

La détermination des constantes d'interaction est une part importante de l'étude des propriétés d'interaction d'une molécule hôte vis-à-vis d'une molécule invitée, conduisant ou pas à la formation d'un complexe. De nombreuses techniques analytiques physicochimiques permettent d'étudier les phénomènes d'interaction : méthodes spectroscopiques (RMN^{28, 29, 30, 31}, photométrie, fluorimétrie, La spectroscopie UV-visible),

²⁶ Y. Yamamoto, Y. Inoue, J. Carbohydr. Chem. **1989**, 8, 205.

²⁷ F. Huang, H. W. Gibson, Prog. Polym. Sci. **2005**, 30, 982.

²⁸ D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, Chem. Rev. **1995**, 95, 2725.

²⁹ D. Philp, J. F. Stoddart, Angew. Chem. **1996**, 108, 1242.

³⁰ D. Philp, J. F. Stoddart, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1996**, 35, 1154.

électrochimiques (potentiométrie, conductimétrie, ...) ou thermodynamiques (calorimétrie, extraction,...). La spectrométrie de masse est également utilisée.

6. Intérêts des pseudorotaxanes

- Les pseudorotaxanes forment des polymères appelés pseudopolyrotaxane et polyrotaxane, il est fort probable que ces polymères encapsulés présentent des propriétés différentes (stabilité, viscosité, température de transition vitreuse, température de fusion) par rapport à leurs homologues libres. Ce qui peut élargir leurs domaines d'applications et les rend aussi davantage attrayants.

- Formation des fils moléculaires π -conjugués et isolés que J.-M Lehn³². a défini comme fils électriques moléculaires.

- La mise en forme de ces matériaux est difficile, rendant certaines applications industrielles très laborieuses³³.

- Une alternative consiste à encapsuler les polymères conducteurs, ce qui permet d'augmenter leur solubilité et leur stabilité³⁴.

- De plus, lorsqu'il y a échange électronique d'une extrémité du matériau vers l'autre, provoqué par un stimulus extérieur électrochimique ou radiatif, les charges migrent uniquement à travers le fil moléculaire conjugué encapsulé, car celui-ci est isolé du milieu ambiant, réalisant ainsi un transfert de charge pratiquement dans le vide et sans gêne du solvant. Ces propriétés à l'échelle moléculaire que présentent les pseudopolyrotaxanes et polyrotaxanes peuvent être exploitées pour élaborer des machines moléculaires, ayant des applications potentielles dans le domaine des nanotechnologies³⁵.

³¹ M. B. Steinbrunn, G. Wenz, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2274.

³² J.-M Lehn in *La Chimie Supramoléculaire*, De Boeck, Larsier Ed, De Boeck Université, **1997**.

³³ Mechouet, M. ; Perruchot, C. ; Maurel, F.; Aeiyaeh, S.; Bucher, C.; Chardon, S.; Jouini, M. *J. Phys. Chem. A* (**2012**), 116, 970.

³⁴ Mechouet, M. ; Perruchot, C. ; Maurel, F.; Aeiyaeh, S.; Bucher, C.; Chardon, S.; Jouini, M. *J. Phys. Chem. A* (**2012**), 116, 970.

³⁵ Mechouet, M. ; Perruchot, C. ; Maurel, F.; Aeiyaeh, S.; Bucher, C.; Chardon, S.; Jouini, M. *J. Phys. Chem. A* (**2012**), 116, 970.

Chapitre 2

Méthodes de Modélisation Moléculaire

1. Introduction

La modélisation moléculaire est une nouvelle branche de la chimie permettant de prévoir les propriétés physico-chimiques et la réactivité des systèmes moléculaires. Cette nouvelle discipline a connu une évolution majeure avec de la conception des ordinateurs. La modélisation moléculaire a révolutionné la chimie et est devenu des outils de bases pour la compréhension des phénomènes chimiques

La modélisation moléculaire est un ensemble de plusieurs méthodes qui sont fondées sur les lois de la mécanique quantique et de la mécanique moléculaire.

2. L'avènement de la mécanique quantique (QM)

À la fin du 19^{ème} siècle, les physiciens sont convaincus qu'une élévation de chaleur entraîne une augmentation du rayonnement lumineux : une théorie qui a ses défauts. L'inconvénient majeur de cette théorie, c'est qu'en chauffant un métal sa couleur se modifie. Impossible de trouver une formule mathématique qui explique ce changement de couleur c'est ce que les physiciens appellent l'énigme du corps noir. Un problème qui hérite les chercheurs d'où Planck, qui lui aussi, veut enfin comprendre ces rayonnements. En décembre 1900, Planck expose sa loi spectrale du rayonnement en insistant sur l'importance de cette constante h qui portera son nom. Cette journée est considérée comme l'acte de naissance de la théorie des quantas et d'une ère nouvelle de la physique. Cependant, Max Planck est le premier à en être bouleversé, comme ses homologues. Il doute que sa constante ne soit vraiment immuable.

En 1905, Einstein explique le phénomène photo-électrique en s'appuyant sur la constance de Planck. Il est le premier à avoir compris la portée de cette constante. Ainsi, grâce aux quanta, le physicien Danois, Niels Bore a créé son modèle de l'atome. Avec sa constante, Planck consolide une nouvelle branche de la physique soutenue par Einstein et notamment Niels Bore.

De la théorie des quantas à la mécanique quantique, le monde de la physique est bouleversé. Les lois de cette nouvelle mécanique, dite quantique ont été prouvées par les expériences démontrant que ses équations sont d'une précision étonnante, tant qu'on accepte qu'il ne s'agisse que de probabilité. Elle est principalement basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Cependant, la résolution de cette équation est très difficile, voire impossible.

2.1. L'équation de Schrödinger

La mécanique quantique repose sur un ensemble de postulats. Le premier de ces postulats stipule que l'état d'un système est complètement décrit par sa fonction d'onde ψ , dite aussi fonction d'état. Le module au carré de cette fonction d'onde donne la probabilité de trouver, au temps t , le système dans la configuration décrite ψ .

Le deuxième postulat enseigne que l'évolution de l'état du système est régie par l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Dans le cas d'un système conservatif, où l'hamiltonien ne dépend pas du temps, les fonctions d'onde du système seront solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, équation I-1.

$$H\psi = E\psi \tag{I-1}$$

Où E est l'énergie du système et H est son opérateur hamiltonien. Les valeurs propres de H sont les valeurs de cette énergie et les fonctions d'onde correspondantes sont les vecteurs propres associées.

Sous son apparente simplicité, la résolution de l'équation de Schrödinger est difficile, voir même impossible. Sa résolution n'est possible que pour des systèmes très simples à savoir H , H_2^+ , ... qui sont dit : systèmes monoélectroniques. Pour des systèmes polyélectroniques, on doit se contenter d'une solution approchée pour cela, plusieurs approximations ont été faites.

2.2. L'approximation de Born-Oppenheimer (B-O)

Pour résoudre l'équation de Schrödinger, Born et Oppenheimer ont proposé en 1927 de séparer lors de l'étude les deux types de mouvements : celui des électrons (particules légères et rapides) et celui des noyaux (lourdes et lentes). Cette différence de masse et de vitesse font que les électrons réagissent quasi instantanément à toute modification des positions des noyaux.

Dans l'approximation de Born et Oppenheimer, la fonction d'onde totale du système est le produit de deux parties : peut donc s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions : $\Psi(r, R) = \Psi_{el}(r) \cdot \Phi(R)$ (où $\Phi(R)$ est la fonction d'onde nucléaire, $\Psi_{el}(r)$; la fonction d'onde électronique pour les positions R des noyaux). Cela revient donc à résoudre deux équations de Schrödinger, l'une nucléaire et l'autre électronique.

2.3. Les équations de Hartree-Fock-Roothaan

La méthode de Hartree-Fock (HF) consiste en l'application du principe variationnel pour nous permettre de résoudre l'équation de Schrödinger d'un système microscopique donné.

L'équation de Schrödinger électronique s'écrit :

$$H_{el}(r_1, r_2, \dots, r_N) \Psi_{el}(R_1, R_2, \dots, R_N) = E_{el} \Psi_{el}(R_1, R_2, \dots, R_N)$$

Où R_i sont les coordonnées de l'électron i , $R_i \equiv (r_i, \sigma_i)$, $r_i = x_i, y_i$ et z_i avec $i = \overline{1, N}$

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, l'approximation de Hartree fut développée par Douglas Hartree en 1928. Dans cette approximation, Hartree suppose que la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un produit de fonctions d'orbitales monoélectroniques orthonormées. Autrement dit, Hartree

considère que les électrons soient considérés comme des particules indépendantes les unes des autres et soumis à un champ moyen créé par les électrons voisins. L'inconvénient majeur de cette méthode est qu'elle ne respecte pas le principe d'antisymétrie de Pauli.

Pour résoudre le problème d'antisymétrie, John Slater et Vladimir Fock représentent en 1930, la fonction d'onde comme un déterminant de Slater. L'équation monoélectronique de Hartree-Fock (HF), pour chaque niveau moléculaire k , est donnée par :

$$F(i)\psi_k(i) = e_k\psi_k(i)$$

Où F est l'opérateur monoélectronique de Fock et ψ_k est une spin-orbitale.

L'énergie électronique totale est donnée par l'expression suivante :

$$E = \sum_{i=1}^N 2h_{ii}^c + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N (2J_{ij} - K_{ij})$$

Où $h_{ii} = \langle i | h_i | i \rangle$ est l'intégrale monoélectronique de cœur,

$J_{ij} = \langle ii || jj \rangle$ est l'intégrale moléculaire biélectronique coulombienne

$K_{ij} = \langle ij || ij \rangle$ est l'intégrale moléculaire biélectronique d'échange.

L'écriture de la partie spatiale des orbitales moléculaire sous forme d'une combinaison linéaire des orbitales moléculaire (OM=CLOA) lors de la résolution de l'équation de Hartree-Fock lieu aux équations de Hartree-Fock-Roothaan (HFR):

$$F C_k = e_k S C_k$$

Où F est la matrice de Fock, C_k est un vecteur colonne et S est la matrice de recouvrement.

La résolution des équations de HFR s'effectue d'une manière itérative dite *méthode du champ auto-cohérent* (SCF : Self Consistent Field).

2.4. Les bases de calcul quantique

La méthode Hartree-Fock fait appel à l'utilisation d'orbitales moléculaires (OM), développées sur une base d'orbitales atomiques selon l'approximation OM=LCAO.

Le choix de la base d'orbitales est capital pour les calculs de chimie quantique. Les chimistes, travaillant souvent sur des systèmes moléculaires utilisent principalement deux types de fonctions de base: les Orbitales de Type Slater (STO) et les orbitales de Type Gaussiennes (GTO).

Les orbitales de type Slater (STO) sont des fonctions de la forme :

$$\chi_{\xi,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\xi r}$$

Où N est une constante de normalisation et les fonctions $Y_{l,m}$ sont de type harmoniques sphériques.

L'inconvénient majeur des orbitales STO est que lorsqu'on en utilise plusieurs le calcul des intégrales à trois ou quatre centres n'est pas chose facile analytiquement. Ainsi, ces orbitales ne sont généralement utilisées que pour les systèmes atomiques et diatomiques où une grande précision de calcul est exigée.

Les orbitales de type gaussiennes (GTO) sont une alternative des orbitales de type Slater. Dans le système de coordonnées cartésiennes, une GTO s'écrit sous la forme :

$$\chi_{\xi,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\alpha r^2}$$

Où la somme $\Sigma = l_x + l_y + l_z$ détermine le type de l'orbitale (ainsi, à l'orbitale s correspond $\Sigma = 0$, à p correspond $\Sigma = 1, \dots$). Le centre de la fonction coïncide généralement avec le centre du noyau.

L'avantage majeur des GTO est que le produit de deux GTO est une GTO. Ainsi, contrairement au STO, les intégrales bi-électroniques deviennent plus simples à calculer avec les GTO. Par contre, elles présentent l'inconvénient de ne pas décrire correctement l'orbitale aussi bien à longue distance que près du noyau. Pour surpasser ce désavantage, les quanto-chimistes utilisent des fonctions gaussiennes contractées (GC).

Une GC est une combinaison linéaire de plusieurs fonctions gaussiennes primitives (GP). Le nombre d'intégrales à calculer augmente rapidement mais l'étude reste faisable.

$$GC = \sum_i^k a_i GP_i$$

2.5. Les méthodes semi-empiriques

Ce sont les équations de HF-Roothaan écrites dans l'approximation du recouvrement différentiel nul (RDN ou ZDO). De plus, dans les méthodes semi-empiriques, on ne prend en compte que des électrons de valence. Elles sont semi-empiriques parce que les intégrales biélectroniques sont remplacées par des paramètres déterminés expérimentalement ou théoriquement (avec les méthodes *ab-initio*).

On distingue plusieurs méthodes qui diffèrent évidemment dans les grandeurs utilisées pour leur mise au point et les paramètres de sa base de données. Aussi, les méthodes CNDO et INDO sont principalement basée sur l'approximation ZDO et les méthodes MNDO, AM1, PM3 et PM6 sont basée sur l'approximation NDDO (Neglect of Differential Diatomic Overlap). Les méthodes PM4 et PM5 n'ont pas été publiées.

La méthode PM6 est la cinquième méthode élaborée par le groupe de James J P Stewart après, MNDO, AM1, PM3 et SAM1. Pour rendre la méthode PM6 plus complète, des paramètres de plus de soixante dix éléments ont été utilisés. Principalement, deux bases de données (sur plus de 9500 espèces chimiques contre 800 espèces dans le cas de PM3) de références ont été utilisées pour déterminer ces paramètres : le Combridge Structural Data (CSD, WebBook) et des calculs *ab-initio* (DFT et HF).

Les méthodes semi-empiriques sont très utiles pour étudier des molécules larges que l'on ne peut se permettre d'étudier avec les méthodes *ab-initio*. Bien qu'elles souffrent dans certaines situations d'un manque de paramètres de certains atomes ou utilisent des paramètres pas fiables, elles sont très souvent salutaires pour l'étude de la structure, des propriétés et des réactivités des molécules organiques.

2.6. Les méthodes post-HF

Dans la théorie d'HF, le mouvement des électrons n'est pas corrélé ; rien n'interdit à deux électrons de spins différents d'occuper la même position au même moment ! Ce qui résulte en une surestimation de l'énergie avec le traitement HF. Cette surestimation est désignée par énergie de corrélation :

$$E_{corr} = E_{HF} - E_{NR} > 0$$

Tenir compte de l'énergie de la corrélation électronique est plus qu'indispensable lors de l'étude de la réactivité en chimie d'une manière générale et des réactions radicalaires en particulier. Pour tenir compte de l'énergie de la corrélation

électronique on fait appel aux méthodes Post-HF, dont les plus connues sont : Interaction de Configurations (CI) et Møller-Plesset (MPx).

2.7. Méthodes de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Le formalisme de la DFT est une conséquence directe des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) :

Le premier théorème *L'énergie totale d'un système à l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique.*

Deuxième théorème *L'énergie totale d'un système d'électrons soumis à un potentiel externe V_{ext} évaluée pour une densité électronique donnée $\rho(\vec{r})$ ne peut être que supérieure à sa valeur déterminée avec la densité exacte de l'état fondamentale $\rho_0(\vec{r})$.*

$$\forall \rho \neq \rho_0 : E[\rho_0] > E[\rho]$$

Ainsi, la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à M électrons dans le formalisme de la DFT consiste, selon ces deux théorèmes, à rechercher la densité électronique ρ_0 pour laquelle l'énergie du système soit la plus basse :

$$\frac{\partial E}{\partial \rho} = 0 \text{ avec } \int \rho(r).dr = M$$

3. Les méthodes de la mécanique moléculaire

La mécanique moléculaire (MM) permet de déterminer la structure moléculaire et son énergie potentielle en utilisant les lois de la mécanique classique. Pour cela, les atomes sont remplacés par de sphères de différentes masses reliées par des ressorts qui sont les liaisons. Les raideurs des ressorts sont fonction de la nature des atomes et du type des liaisons. D'autres types de ressorts sont utilisés pour représenter les déformations des angles de valence et dièdres.

La MM est une méthode empirique. Elle tire les valeurs des raideurs des ressorts et des barrières de potentiel à partir de données expérimentales et des résultats de calculs de mécanique quantique. L'ensemble de tous ces paramètres empiriques est appelé « champ de force ». L'énergie stérique, fonction de ces paramètres, est la somme de toutes les interactions qui sont présentes dans le système réel :

$$E_{SE} = \sum_{\text{liaisons}} E_{str}(l) + \sum_{\text{angles}} E_{bend}(\theta) + \sum_{\text{dièdres}} E_{tor}(\omega) + \sum E_{vdW} + \sum E_{elect} + \sum E_{term_croisés}$$

Plusieurs méthodes de la MM ont été proposées. Elles diffèrent par les champs de forces qu'elles utilisent, des formules retenues pour le calcul des différents types d'énergie ainsi que de l'ensemble des molécules utilisées pour déterminer ses paramètres. Aussi, les champs de force MM2 et MM3 sont mieux adaptés pour l'étude de petites molécules organiques, AMBER, ECEPP et CHARMM pour les protéines et OPLS/AA pour l'étude des phases condensées.

Dans cette équation: Le terme $E_{str}(l)$ est l'énergie d'élongation (*stretching*), le terme $E_{bend}(\theta)$ représente l'énergie de flexion (*bending*), l'énergie de torsion (*torsion*), E_{vdW} est l'énergie de van der Waals et E_{elec} correspond à l'énergie d'interaction électrostatique de Coulomb entre atomes non liés. Dans le terme $E_{term_croisés}$ sont rassemblées toutes les énergies d'interaction entre deux types de déformations : élongation-flexion, élongation-torsion et flexion-flexion.

Étant donné que les méthodes de la mécanique moléculaire négligent complètement les électrons, elles sont inutilisables pour le traitement des systèmes chimiques où il faut prendre compte de la structure électronique tels rupture ou formation de liaison. Toutes fois, le plus grand avantage de ces méthodes est la rapidité des calculs. Selon la puissance du matériel informatique utilisé, on peut traiter des systèmes de plusieurs milliers d'atomes !

4. Méthodes hybrides (QM/MM)

Introduites en 1976 par Warshel et Levitt, les méthodes QM/MM (Quantum Mechanics/ Molecular Mechanics) bénéficient à la fois la rapidité des méthodes de la mécanique moléculaire et de la vigueur des méthodes de la mécanique quantique. Ce sont des méthodes conçues pour étudier des systèmes chimiques complexe ou simplement grand (les solutions chimiques, les protéines, les réactions enzymatiques,...).

5. Références

- Schrödinger, E. *Ann. Phys.* 79 (1926) 361.
- Schrödinger, E. *Ann. Phys.* 79 (1926) 489.
- Born, D.; Oppenheimer, J.R. *Ann. Phys. Rev.* 84 (1927) 457.
- Plumb, W.; Harris, G.M. *Inorg. Chem.* 3 (1964) 542.

- Laurency, G.; Rapaport, I.; Zbinden, D.; Merbach, A.E. *Magn.Res. Chem.***1991**, 29, S45.
- Moussaoui, Y. *Application des méthodes de la chimie quantique à l'étude des réactions photochimiques et thermiques*. Thèse de doctorat d'Etat: Physico-Chimie Quantique. Alger, **2007**, pp. 19-20.
- Saal, A. *Modélisation des sphérophanes: des containers moléculaires pour le stockage de l'hydrogène*. Thèse de doctorat : Chimie Physique et Théorique. Alger, **2010**, pp. 9-13.
- Kheffache, D., *Etude théorique des composés d'intérêt biologique :application de la spectroscopie optique et de la diffusion inélastique des neutrons*. Thèse de doctorat :Chimie Théorique. Alger, **2010**, pp. 15-16.
- Merzoud, L. *Stockage de l'hydrogène moléculaire dans les fullerènes*. Mémoire de Master, UMMTO, Tizi-ouzou, **2013**, ChapII.
- Slater, J. C. *Phys. Rev.***36 (1930)57**.
- Chabbal, S. *Formalisme et implémentation des gradients analytiques pour les méthodes mixtes sr-DFT/Ir-WFT et leur application à quelques cas critiques de la DFT*. Thèse de doctorat : physico-chimie théorique. Toulouse, **2010**, pp. 30-32.
- Warshel, A; Levitt, M. *J. Mol. Bio.***103 (1976) 227**.

Chapitre 3

Résultats et Discussion

1. Introduction

Dans un travail récent, réalisé par Mechouet et al³⁶, le N,N-diphényl-1,4-phénylènediamine (DPPDA) présente deux vagues redox réversibles correspondant aux couples Redox (DPPDA⁺/DPPDA) et (DPPDA⁺⁺/DPPDA⁺). Ce comportement est, cependant, altéré en présence de l'éther couronne 18C6 au niveau de la deuxième vague. Cette modification serait due à la forte affinité qui existerait entre le dication DPPDA⁺⁺ et le 18C6.

L'objectif principal de ce projet est d'étudier au moyen des méthodes de la chimie computationnelle la stabilité des complexes d'inclusion DPPDA dans une ou dans deux molécules d'éther-couronne 18C6 (DPPDA@18C6 et DPPDA@(18C6)₂), de

³⁶ Mechouet, M. ; Perruchot, C. ; Maurel, F.; Aeiyaeh, S.; Bucher, C.; Chardon, s.; Jouini, M. *J. Phys. Chem. A* (2012), 116, 970.

leurs monocations ($\text{DPPDA}@18\text{C}6^+$ et $\text{DPPDA}@(\text{18C}6)_2^+$) et de leurs dications ($\text{DPPDA}@18\text{C}6^{++}$ et $\text{DPPDA}@(\text{18C}6)_2^{++}$).

2. Méthodologie

Dans toute étude théorique, le choix de la méthode de calcul est une étape cruciale. En effet, en plus du but principal fixé, ce choix dépend de plusieurs autres paramètres tels que la taille des systèmes à étudier, le temps imparti et les moyens de travail accordés. ...

L'objectif principal de ce présent travail est l'examen de la stabilité des complexes d'inclusion qui se seraient formés entre l'éther couronne 18C6 et les molécules DPPDA, DPPDA^+ et DPPDA^{++} . En tenant compte de la taille de ces systèmes et les moyens matériels mis à notre disposition les méthodes de choix seraient les méthodes semi-empiriques. Nous avons opté pour la méthode PM6 dont la paramétrisation est de loin plus large que celle de PM3 et AM1, cf. chapitre 2. Lorsque le calcul avec la méthode PM6 est très long, on fait appel aux méthodes de mécanique moléculaire.

Pour la réalisation de ce travail, nous avons utilisé les logiciels Gaussian09,³⁷ ChemOffice 8.0³⁸ et GaussView 3.1³⁹.

3. Résultats et Discussion

Avant d'étudier la structure et la stabilité des complexes $\text{DPPDA}@18\text{C}6$ considérés, nous avons optimisé les structures des deux molécules 18C6 et DPPDA séparément.

³⁷ Gaussian 09, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010. (*Nos remerciements pour le Professeur N. Ouadai de Batna pour cette version de Gaussian*)

³⁸ Chemoffice, Ultra; CombridgeSoft Corporation, **1985-2003**.

³⁹ GaussView 5.0.9; Dennington, R.D.; Keith, T.A.; Milan, J.M. *Gaussian, Inc.* Copyright (c) **2000-2008**, Semichem, Inc.

3.1. Étude du *N,N*-diphényl-1.4-phénylènediamine (DPPDA)

La DPPDA est la molécule organique utilisée comme invitée dans ce présent travail pour former les complexes d'inclusion considérés. Elle est représentée dans la figure 3.1. Elle est constituée de trois phényles reliés par des ponts amines. Un calcul d'optimisation ordinaire sur cette molécule n'est pas prudent étant donné que les phényles sont libres de tourner autour des liaisons simples C–N ! De plus, un calcul d'optimisation conduit vers l'extrémum le plus proche de la structure géométrique initiale. Aussi, la structure obtenue n'est pas forcément le minimum global ! Pour aboutir à la structure de plus basse énergie sur toute la surface d'énergie potentielle il faut réaliser un scan.

Un scan sur les deux angles dièdres (θ et φ) entre les trois phényles a été lancé avec la méthode semi-empirique PM6. Le calcul a été très très long à tel point que nous l'avons arrêté au bout de dix jours de temps ! En effet, si le pas sur les deux angles θ et φ est de 5° , pour réaliser 360° , le nombre total d'optimisations seraient de 72×72 soit 5180 ! Il faut noter que l'inconvénient majeur des micro-ordinateurs de la salle machine de notre faculté serait leurs espaces mémoires qui sont très réduits.

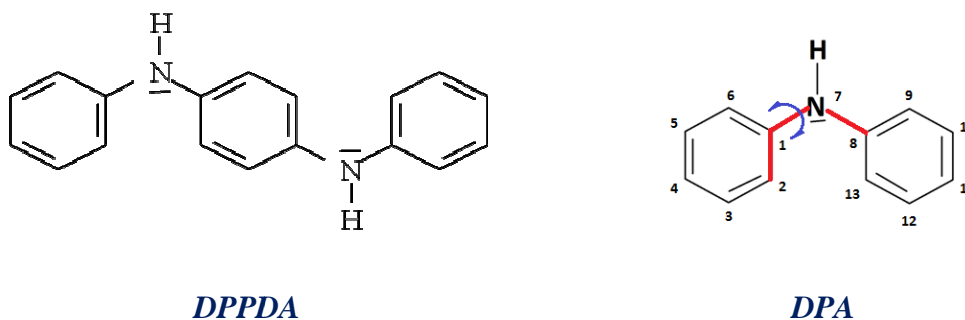


Figure 3.1. Structure du *N,N*-diphényl-1.4-phénylènediamine (DPPDA) et du diphénylamine (DPA).

Il paraît d'après cette figure que la molécule pourrait, à priori, admettre un élément de symétrie d'ordre 2 : un centre d'inversion, un axe d'ordre 2 ou un plan de symétrie. Tenir compte de la symétrie moléculaire dans les calculs quantiques est essentiel car cela réduirait considérablement le temps de calcul.

L'idée consiste donc à optimiser une partie de cette molécule. Soit la molécule du diphenylamine (DPA), figure 3.1. Un scan avec PM6 autour de l'angle dièdre θ a été réalisé de 0° à 180° . Les résultats montrent que le DPA présente deux minima

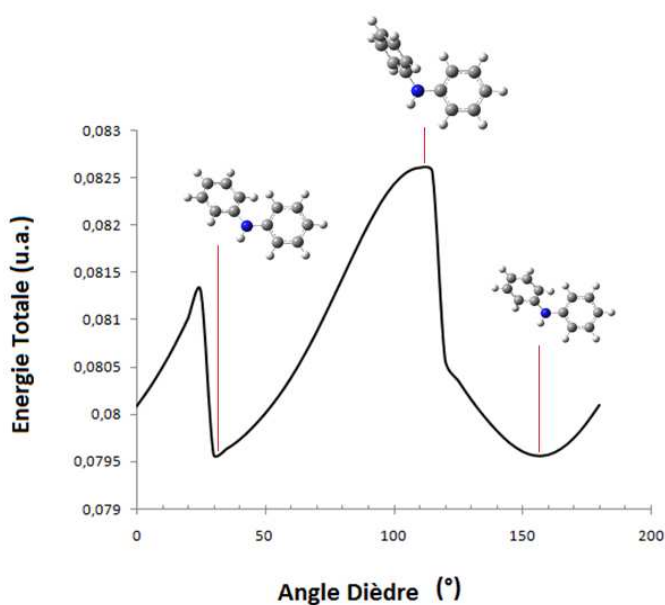
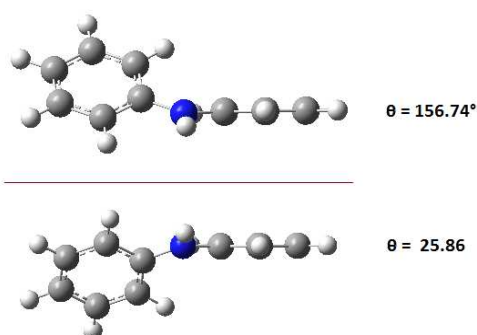


Figure 3.2. résultat du scan autour de l'angle dièdre entre les deux phényles dans le DPA.

Tableau 3.1. Enthalpies de formation des Structures géométriques du diphenylamine (DPA) obtenues au niveau PM6.



Angle (°)	Enthalpie de formation (a.u.)
$\theta_1 = 156.74$	0.0795569
$\theta_4 = 25.86$	0.0795569

Correspondant à deux valeurs de l'angle θ : 30° et 160° , figure 3.2. Après optimisation, il s'est avéré que les deux structures obtenues sont équivalentes, *c.f.* tableau 3.1.

A partir de là, deux approches pour optimiser le DPPDA se présentent :

- La première consiste à fixer θ et à faire varier φ entre 0 et 360° . Avec un pas de 5° .
- La deuxième possibilité est de tenir compte de la symétrie de la molécule du DPPDA. Aussi, puisque la molécule est symétrique, les valeurs de l'angle φ seraient les mêmes que celles de $\theta \pm n\pi$. L'idée serait donc d'optimiser les différents cas : (θ, θ) ; $(\theta, -\theta)$; $(\theta, \pi-\theta)$ et $(\theta, \pi+\theta)$.

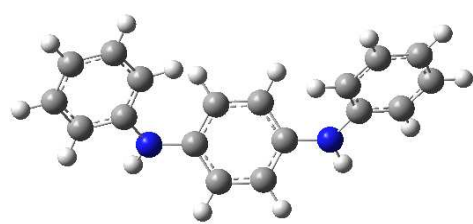
Nous avons opté pour cette deuxième approche. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2. Enthalpies standards de formation et angles dièdres (θ , φ) des quatre conformations retenues du DPPDA. Les résultats ont été obtenus au niveau PM6 ; ils sont donnés en u.a.

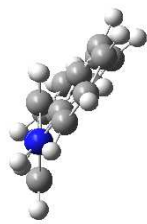
Désignation	Θ	Φ	ΔH_f°
1	-38.2	38.2	0.12323639
2	-38.4	-38.3	0.12314232
3	-38.9	144.1	0.12305735
4	-38.9	-144.1	0.12319537

Les résultats de ce tableau présentent les enthalpies de formation des quatre structures **1**, **2**, **3** et **4**. Ce sont les conformations les plus probables du DPPDA. Elles sont données dans la figure 3.3.

La conformation qui présente la plus basse enthalpie de formation est la structure **3**. Nous allons, dans toute la suite de ce mémoire réaliser nos calculs sur celle-ci.

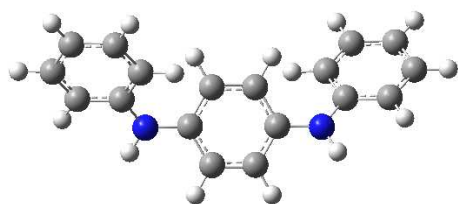


Vue de Face

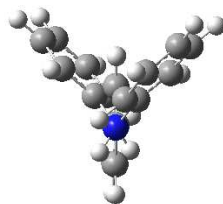


Vue de Profil

1

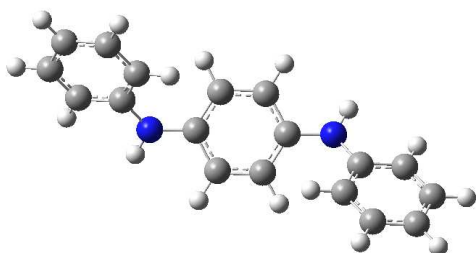


Vue de Face

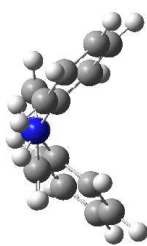


Vue de Profil

2

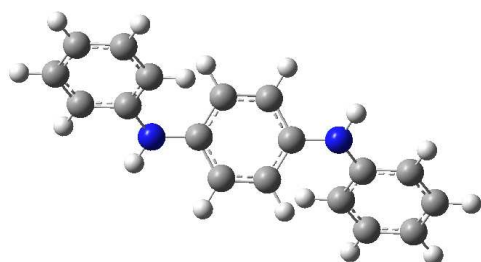


Vue de Face

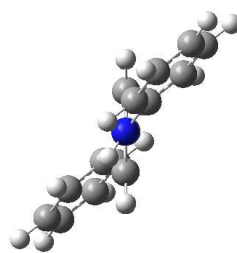


Vue de Profil

3



Vue de Face



Vue de Profil

4

Figures 3.3. Les quatre conformations les plus probables du DPPDA obtenues au niveau PM6.

3.2. Etude de l'éther couronne 18C6

L'éther couronne [18]éther-6, ou simplement 18C6, est la molécule utilisée comme hôte dans ce présent travail pour former les complexes d'inclusion considérés. Elle est représentée dans la figure 3.4. Les éthers couronnes contiennent plusieurs unités éthoxy $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ enchaînées suivant une géométrie cyclique.

Le caractère nucléophile permet à ce macrocycle de former des complexes d'inclusion avec des espèces invitées acceptuses d'électrons.

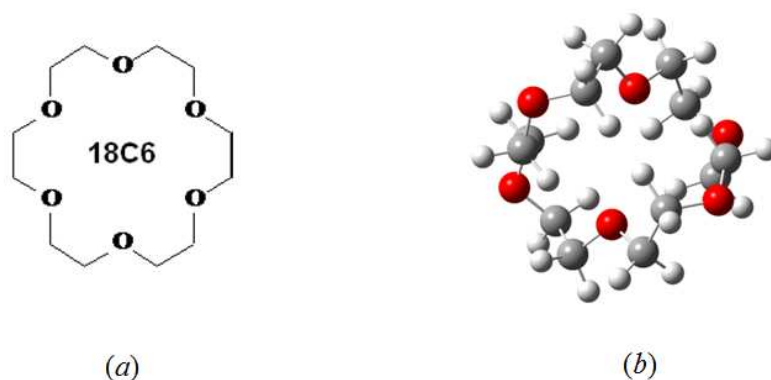


Figure 3.4. Structure de l'éther couronne 18C6.(a) structure à 2D (b) structure optimisée à 3D.

Un calcul d'optimisation ordinaire avec PM6 sur cette molécule conduit vers un minimum avec une énergie de -0.41242933 u.a.

3.3. Etude des complexes d'inclusion DPPDA@18C6 et DPPDA@(18C6)₂

3.3.1 Méthodologie de calcul

Les complexes d'inclusion considérés sont formés de deux molécules neutres liées par des liaisons de Van der Waals. Les méthodes Post-Hartree-Fock qui traitent ce type d'interactions ne peuvent être utilisées vu la largeur de ces systèmes. Les méthodes semi-empiriques, quant à elles, ne tiennent pas compte des interactions faibles ! Aussi, nous avons opté pour les méthodes de mécanique moléculaire. Nous avons opté pour la méthode MM2 installée dans Chem3D.

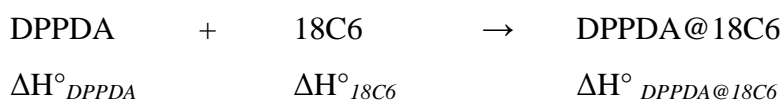
Le plus grand inconvénient des méthodes de mécanique moléculaire est qu'elles ne tiennent pas compte des électrons ! Donc, elles ne peuvent être utilisées pour étudier la réactivité chimique : les réactions où on assiste à une formation et/ou une rupture de

liaison, les réactions où il y a un transfert d'électrons ou de charge,... etc. Pour cela, l'optimisation des complexes neutres a été réalisée avec le champ de forces MM2. Afin de comparer la stabilité des complexes entre eux, neutres ou chargés, nous avons utilisé la méthode semi-empirique PM6.

Pour former les complexes nous avons pris les structures des deux molécules optimisées au niveau PM6. La structure du complexe obtenue après une minimisation au niveau MM2 avec Chem3D est ensuite réintroduite dans Gaussian09 pour calculer son énergie et l'énergie de ses cations avec PM6.

3.3.2 Structure et enthalpie de formation du complexe DPPDA@18C6 et de ses ions

Les enthalpies standards de formation des complexes considérés sont reportées dans le tableau 3.3. Avec ces valeurs, les enthalpies standards de complexation peuvent être calculées selon la formule suivante :



On a alors :

$$\Delta H^\circ_{\text{Réaction}} = \Delta H^\circ_{\text{DPPDA@18C6}} - (\Delta H^\circ_{\text{DPPDA}} + \Delta H^\circ_{\text{18C6}})$$

Les valeurs des enthalpies de réaction reportées dans le tableau 3.3. montrent que toutes les réactions de complexation sont endothermiques. La formation du complexe dicationique DPPDA@18C6⁺⁺ est plus endothermique que celle du monocation DPPDA@18C6⁺. Qualitativement, d'après les résultats reportés dans ce tableau, le complexe neutre serait le plus favorable à se former.

La structure du complexe DPPDA@18C6 optimisée est représentée dans la figure 3.5.

L'analyse de la structure optimisée du complexe DPPDA@18C6 montre la présence d'une liaison hydrogène entre les deux molécules du complexe. La longueur NH...O est de 1.888 Å et l'angle de valence NĤO est de 120.32°. La liaison hydrogène ainsi formée est représentée dans la figure 3.6.

Tableau 3.3. Enthalpie de formation des complexes (DPPDA@18C6), ([DPPDA@18C6]⁺) et ([DPPDA@18C6]⁺⁺) obtenues avec PM6/MM2. Les valeurs sont données en unité atomique.

	ΔH°	$\Delta H^\circ_{\text{Réaction}}$
18C6	-0.41242933	
DPPDA	0.12305735	
DPPDA+	0.36509079	
DPPDA++	0.76622332	
DPPDA@18C6	-0.09465190	0.19472008
DPPDA@18C6 +	0.16563623	0.21297477
DPPDA@18C6 ++	0.58091377	0.22711978

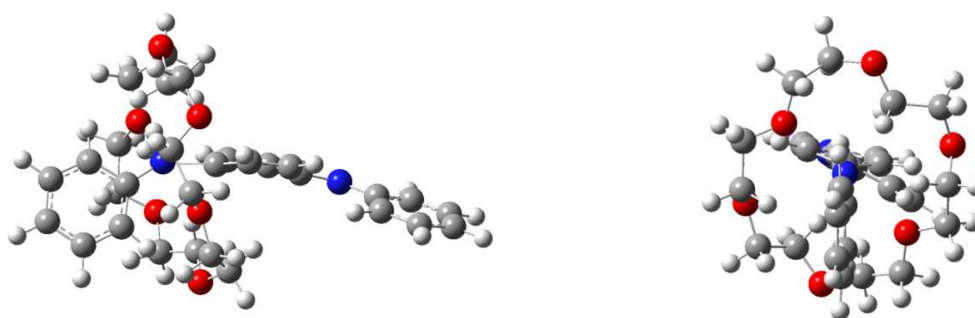


Figure 3.5. Structure optimisée du complexe DPPDA@18C6.

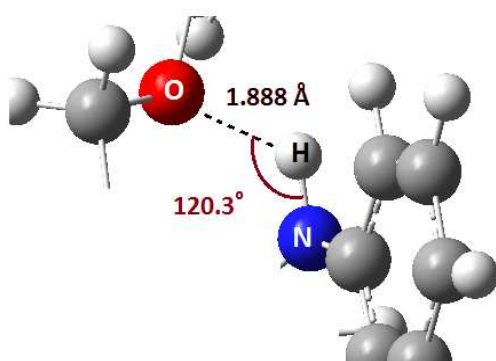


Figure 3.6. Liaison hydrogène entre le DPPDA et l'éthercouronne dans le complexe DPPDA@18C6 optimisée avec le champ de forces MM2.

3.3.3 Structure et enthalpie de formation du complexe DPPDA@(18C6)₂ et de ses ions

Les enthalpies standards de formation des complexes considérées sont reportées dans le tableau 3.3. Avec ces valeurs, les enthalpies standards de complexation peuvent être calculées selon la formule suivante :



On a alors :

$$\Delta H^\circ_{\text{Réaction}} = \Delta H^\circ_{\text{DPPDA}@(\text{18C6})_2} - (\Delta H^\circ_{\text{DPPDA}} + 2 \times \Delta H^\circ_{18\text{C6}})$$

D'après le tableau 3.4., les réactions de formation de complexes avec deux éthers couronnes sont endothermiques. Du point de vue qualitatif, l'enthalpie de réaction de formation du complexe dicationique est plus favorable que celle du monocation et du complexe neutre.

Tableau 3.4. Enthalpies de formation des complexes et des réactions de complexation DPPDA@(18C6)₂, DPPDA@(18C6)₂⁺ et DPPDA@(18C6)₂⁺⁺ obtenues avec PM6 //MM2. Les valeurs sont données en u.a.

	ΔH°_f	$\Delta H^\circ_{\text{Réaction}}$
DPPDA@(18C6) ₂	-0.44380558	0.25799573
DPPDA@(18C6) ₂ ⁺	-0.26078286	0.19898501
DPPDA@(18C6) ₂ ⁺⁺	0.08313947	0.14177481

Dans la figure 3.7, nous donnons la structure optimisée du complexe DPPDA@(18C6)₂.

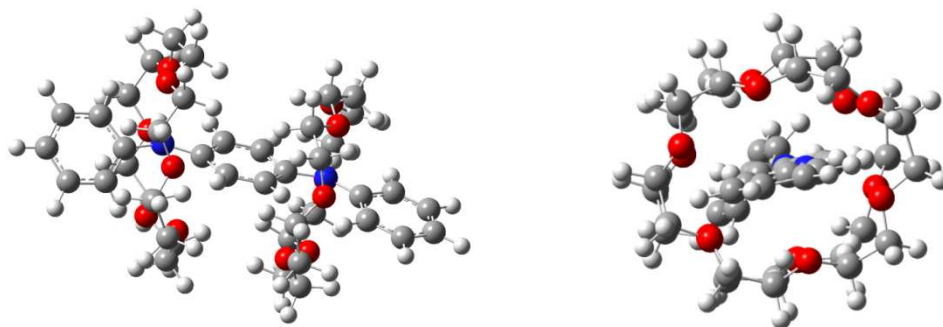


Figure 3.7. Structure optimisée du complexe $DPPDA@(18C6)_2$.

L'analyse de la structure optimisée du complexe $DPPDA@(18C6)_2$ montre la présence de trois liaisons hydrogène entre les deux éthers couronnes du complexe et le DPPDA, voir la figure 3.8. L'une des liaisons hydrogène possède une longueur $NH\cdots O$ de 1.889 Å et l'angle de valence $N\hat{H}O$ est de 143.8° . Le deuxième éther couronne possède deux liaisons hydrogène avec le DPPDA : la première a une longueur $NH\cdots O$ de 1.829 Å et un angle de valence $N\hat{H}O$ de 119.7° , la deuxième a une longueur $NH\cdots O$ de 2.035 Å et un angle de valence $N\hat{H}O$ de 132.7° .

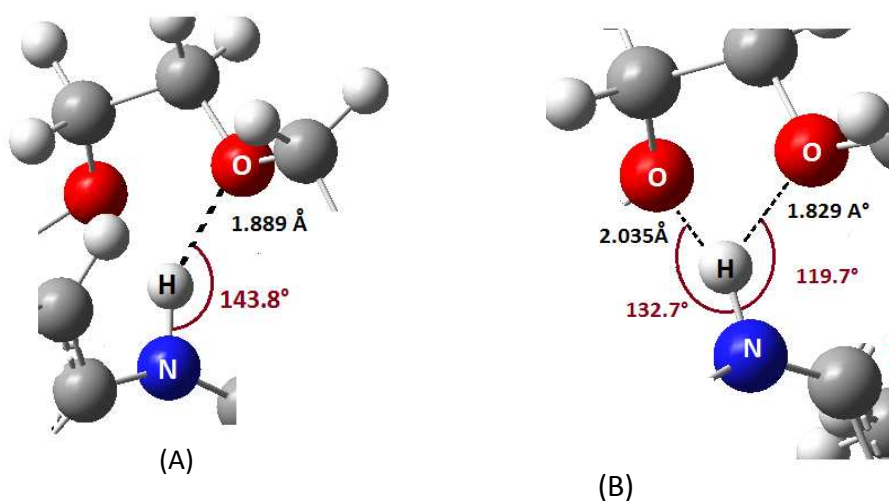


Figure 3.8. Les deux liaisons hydrogène entre le DPPDA et les deux éthers couronnes dans le complexe $DPPDA@(18C6)_2$ optimisé avec le champ de forces MM2. (A) avec le premier éther couronne et (B) avec le second.

3.4. Distribution de charges

La distribution de charge le long du squelette moléculaire est représentée dans les figures 3.9, 3.10 et 3.11. Dans ces figures, les atomes sont coloriés selon la charge qu'ils portent : la couleur rouge pour les atomes chargés positivement, la couleur verte pour les atomes les plus négatifs et la couleur noir pour les atomes non chargés.

Dans le cas du DPPDA seul, la charge est répartie d'une manière symétrique le long du squelette moléculaire, *cf.* figure 3.9.

Dans le cas du complexe DPPDA@18C6, le centre des charges positives et négatives se place de plus en plus du côté de l'éther couronne au fur et à mesure que le complexe s'oxyde.

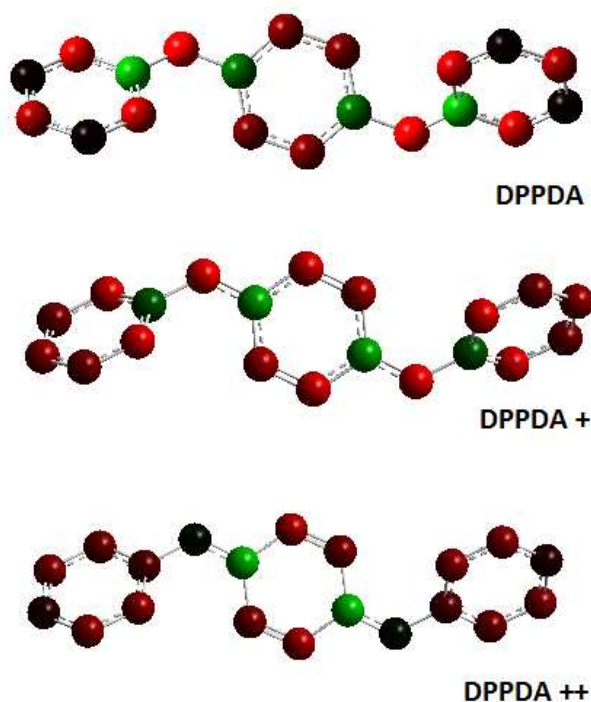


Figure 3.9. Distribution des charges dans le DPPDA obtenue au niveau M06.

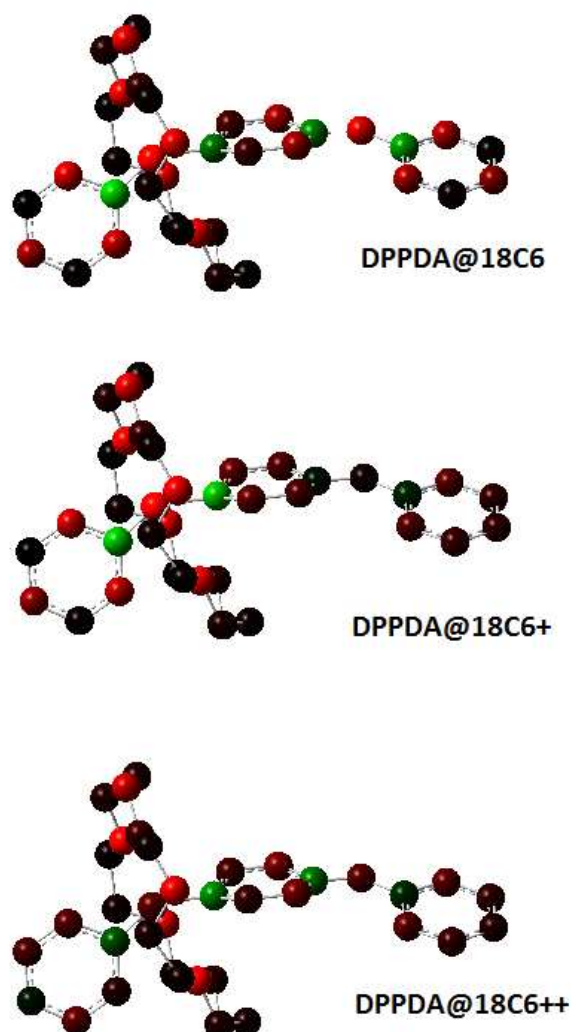


Figure 3.10. Distribution des charges dans le DPPDA@18C6 obtenue au niveau M06.

Dans le cas du DPPDA@(18C6)₂, le complexe neutre et le dication affichent une distribution symétrique de la densité de charge. Par contre, le monocation montre une légère différence dans la répartition de la charge. La charge d'un atome d'azote est presque nulle alors que l'autre atome d'azote est très positif, voir figure 3.11.

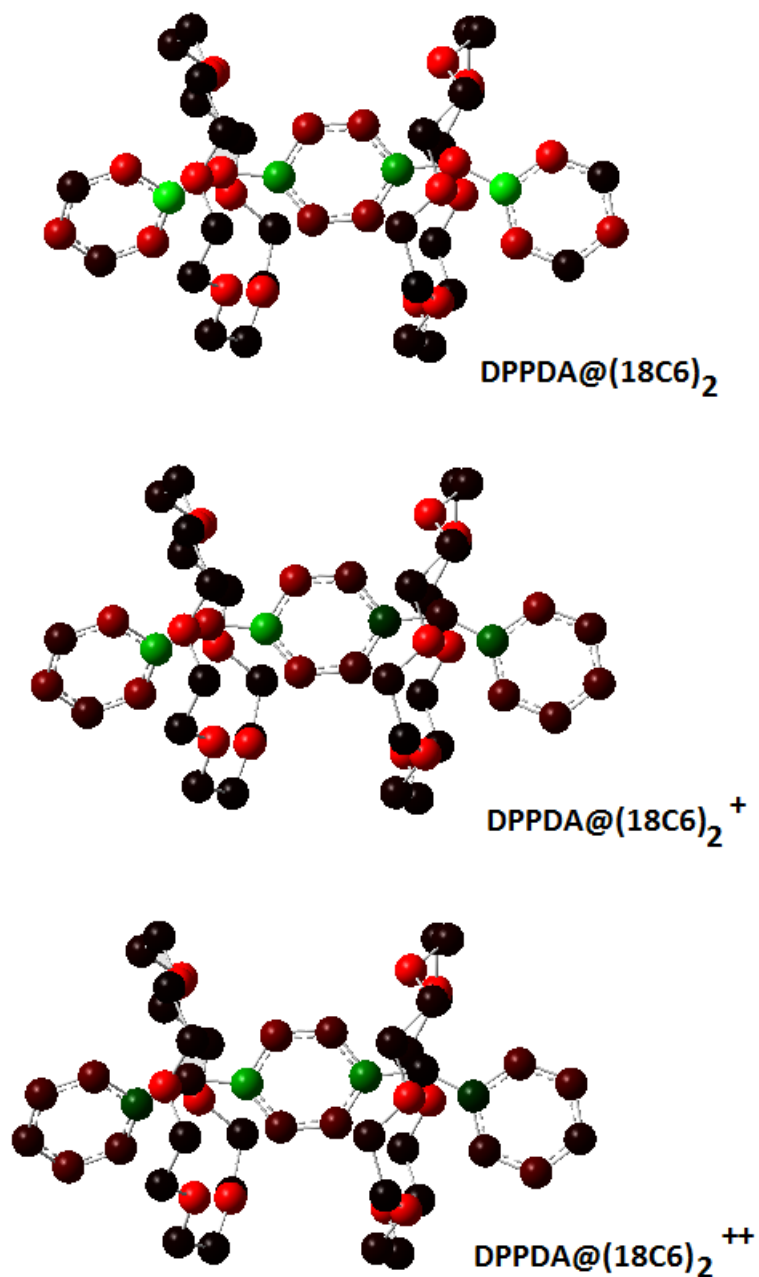


Figure 3.11. Distribution des charges dans le DPPDA@(18C6)₂ obtenue au niveau M06.

Cette distribution de charge asymétrique dans le cas du monocation DPPDA@(18C6)₂⁺, rendrait ce dernier instable, l'inverse est vrai dans le cas du dication correspondant.

3.5. Comparaison avec les résultats expérimentaux

Comme cela a été signalé dans l'introduction, expérimentalement, on montre que le déplacement des courbes volt-ampérométriques vers les faibles courants serait dû à la formation du complexe dicationique DPPDA@(18C6)₂₊₊.

Les résultats numériques de ce travail ne peuvent être considérés comme des valeurs absolues mais serviront uniquement à la comparaison qualitative. Aussi, de ce point de vue, nos résultats indiquent que le complexe DPPDA@(18C6)₂₊₊ serait le plus facile à se former de tous les complexes considérés dans ce travail avec une enthalpie de réaction de 0.14177481 u.a. Il est suivi par le complexe neutre DPPDA@18C6 avec un $\Delta H^\circ_{\text{Réaction}}$ de 0.19472008 u.a.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons étudié au moyen des méthodes de la chimie computationnelle, PM6 et MM2, la stabilité relative des pseudorotaxanes : DPPDA@18C6 et DPPDA@(18C6)₂, de leurs monocations et de leurs dications.

Avant d'étudier la stabilité de ces pseudorotaxanes, nous avons en premier lieu optimisé les structures géométriques des deux molécules DPPDA et 18C6. Les résultats montrent que la DPPDA peut se présenter sous quatre conformations différentes. La plus stable a été utilisée pour former les complexes d'inclusion DPPDA@18C6 et DPPDA@(18C6)₂.

L'étude des pseudorotaxanes a été réalisée de deux points de vue : structural et énergétique avec la méthode de mécanique moléculaire MM2.

Du point de vu structural : La stabilité de ces complexes est assurée par la présence d'interactions intermoléculaires physiques entre le 18C6 et le DPPDA. Les résultats montrent la présence seul d'une liaison hydrogène dans le complexe avec un seul éther couronne et la formation de trois liaisons hydrogène entre les éthers couronnes et le DPPDA dans le complexe DPPDA@(18C6)₂.

Du point de vu énergétique : les enthalpies de réaction standards ont été évaluées pour les deux complexes, leurs monocations et dications à partir des enthalpies de formation standards correspondants. Les résultats montrent que parmi les complexes d'inclusion avec un seul éther couronne, la formation du complexe neutre DPPDA@18C6 est la moins endothermique. Dans le cas des complexes avec deux éthers couronnes, le dication DPPDA@(18C6)₂⁺⁺ est le plus facile à se former.

De tous les pseudorotaxanes étudiés, la formation de l'oxydant DPPDA@(18C6)₂⁺⁺ à partir du DPPDA⁺⁺ et de deux éthers couronnes est la moins endothermique. Aussi, les résultats de cette étude concordent bien avec les résultats expérimentaux obtenus par Mechouet et al.

En perspective, nous souhaitons étendre cette étude à d'autres couronnes (-CH₂-CH₂-X-)_n, avec n=4,5,7,... (avec X un hétéroatome).