

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL-ABBÈS

THESE DE DOCTORAT

Présentée par :

Mme : Rachida FODIL

Spécialité : Chimie

Option : Chimie théorique et modélisation

Intitulé

*Etude quantique des interactions inter et/ou
intramoléculaires du disaccharide
kappa-carrabiose et de ses complexes*

Soutenu le 29/06/2017

Devant le jury composé de :

Président :

Mr. Kaddour Guemra, Professeur, Université de Sidi-Bel-Abbes

Directeur de thèse:

Mme Majda Rahal-Sekkal, Professeur, Université de Sidi-Bel-Abbes

Examineurs :

Mr. Adlane Sayede, Professeur, Université d'Artois

Mr. Abdelghani Krallafa, Professeur, Université d'Oran

Mr. Ali Rahmouni, Professeur, Université de Saida

Mme Bestaoui Noreya, MCA, Université de Sidi Bel-Abbès

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

قال رسول الله صلى الله عليه وسلم: " لا يشكر الله من لا يشكر الناس " .

صدق رسول الله .

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Microscopie, Microanalyse de la matière et Spectroscopie Moléculaire "L2MSM", sous la direction de Mme Le Professeur, Majda RAHAL-SEKKAL.

C'est en premier lieu à elle, que je dois exprimer ma gratitude pour m'avoir aidée et encouragée. Merci pour son enthousiasme, pour ses conseils et pour avoir guidé mes premiers pas de chercheur, merci de tout cœur.

Tout d'abord, j'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à Mr. le Professeur, Kaddour Guemra de m'avoir honorée par la présidence du jury de ma soutenance.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements et l'expression de mon profond respect à Mr. le Professeur, Adlane Sayede, Mr. le Professeur, Abdelghani Krallafa, Mr. le Professeur, Ali Rahmouni et Mme Bestaoui Noreya d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens aussi à remercier les membres du Laboratoire "L2MSM" qui ont fait de ces années un recueil de bons et mémorables souvenirs et dont la compagnie a été pour moi la source d'un savoir continu.

Je tiens à remercier particulièrement mes amis "أخوتي في الله" pour leur amitié et m'avoir encouragée le long de ces années.

Merci à tous ceux que j'oublie. . .

Enfin, mes derniers mots sont adressés à mes chers parents, pour leurs soutiens, plus important qu'ils ne le croient, et pour leur patience durant la rédaction de ce manuscrit.

Merci à mon cher frère et mes sœurs bienaimées pour avoir été présents près de moi aux moments les plus difficiles et m'avoir encouragée le long de mon chemin.

Merci à mes beaux-frères pour leurs perpétuels encouragements le long de ces années.

Merci à toutes les personnes qui m'ont aidée, encouragée, guidée et soutenue pendant ces années.

Je dédie ce travail À mes neveux adorés.

Ainsi qu'à tous ceux qui me sont chers.

Science is long and life is short.

Don Moser in the February 1979 Smithsonian

Table de matières

INTRODUCTION GENERALE	4
Références.....	8

CHAPITRE I : CARRAGHENANES ; ORIGINE, STRUCTURE & UTILISATIONS

Introduction.....	9
I.1 Origine et structure.....	10
I.2 Classes de carraghénanes	12
I.3 Etat naturel	17
I.3.1 Propriétés.....	18
I.3.2 Comportement rhéologique	18
I.3.3 Mise en œuvre	22
I.3.4 Extraction et conservation	22
I.3.5 Utilisations.....	23
I.3.4 Conformation du κ -carraghénane.....	24
I.3.4.1 Conformation à l'état solide	24
I.3.4.2 Conformation en solution et transition conformationnelle	25
I.3.5 Modèle de gélification du κ -carraghénane.....	26
Conclusion.....	26
Références de chapitre I	28

CHAPITRE II : METHODES DE CALCULS QUANTO-CHIMIQUES

Introduction.....	30
II.1 Equation de Schrödinger	30
II.2 L'approximation Born-Oppenheimer	33
II.3 L'approximation orbitale	33
II.4 la méthode CLOA	36
II.5 La méthode de Hartree-Fock (HF)	36
II.5.1 Equation de Hartree-Fock-Roothan-Hall	38

II.5.2 La technique SCF	39
II.6 Les bases d'orbitales atomiques	41
II.6.1 Les Orbitales de Type Slater (STO)	41
II.6.2 Les orbitales de type Gaussiennes (GTO)	42
II.6.3 Classification des bases	44
II.6.3.1 Base minimale.....	44
II.6.3.2 Base Double, Triple, Quadruple et Quintuple Zêta.....	45
II.6.4 Bases contractées.....	45
II.6.4.1 Bases d'orbitales de Pople	47
II.6.5 Fonctions diffuses et de polarisation.....	48
II.6.6 Bases de corrélation cohérente (correlation consistent basis sets)	48
II.6.7 Erreur de la superposition des bases d'orbitales (BSSE).....	49
II.7 Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	50
II.7.1 Théorie de Kohn-Sham.....	51
II.7.1.1 Approximation de la Densité Locale.....	55
II.7.1.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	56
II.7.1.3 Méthodes meta-GGA (gradient d'ordre supérieur)	57
II.7.1.4 Méthodes hyper-GGA (hybrides).....	57
II.7.1.5 Méthodes de phase aléatoire généralisées (RPA)	58
II.8 Méthodes de base d'orbitales complète (CBS)	59
Conclusion.....	60
Références du chapitre II.....	61

CHAPITRE III : TEST DE LA CORRECTION BSSE-CP SUR DES COMPLEXES DE LIAISON-H DU K-CARRABIOSE EN UTILISANT LA DFT

III.1 Introduction	65
III.2 Méthodes théoriques.....	71
III.3 Résultats et discussion.....	71
III.3.1 Effet de BSSE sur les paramètres énergétiques et géométriques	71
III.3.1.1 Complexe...1W	72

III.3.1.2 Complexe...2W	76
III.3.1.3 Complexe...3W	78
III.3.2 Effet de l'addition de fonctions diffuses et de polarisation sur la BSSE.....	82
III. 4 Conclusion.....	89
Références du chapitre III	91

CHAPITRE IV: ETUDE DE LA NATURE DES LIAISONS HYDROGENE DANS LE K-CARRABIOSE ET LES COMPLEXES DU K-CARRABIOSE ···Y

IV.1 Introduction	94
IV.2 Méthodes et détails de calculs	98
IV.3 Résultats et discussion.....	99
IV.3.1 κ -carrabiose	99
IV. 3.1.1 Analyses de structures et des vibrations harmoniques	100
IV. 3.1.2 Analyses NBO.....	102
IV.3.2 Complexes du κ -carrabiose ···Y	107
IV.3.2.1 Analyses de structures et des énergies	108
IV.3.2.2 Analyses des vibrations harmoniques	110
IV.3.2.3 Analyses NBO.....	112
IV.3.3 Liaisons-H intramoléculaires du κ -carrabiose···Y	120
IV.3.3.1 Analyses de structures et des vibrations harmoniques	120
IV.3.3.2 Analyses NBO.....	122
IV.4 Conclusion.....	125
Références du chapitre IV	127

CONCLUSION GENERALE.....	132
--------------------------	-----

Annexe A	135
Annexe B.....	143

Introduction générale

Introduction générale

De nos jours, l'un des plus importants objectifs de la chimie, notamment la chimie des supramolécules ou encore supermolécules est de comprendre les interactions non liées. Ces dernières jouent un rôle vital dans le domaine de la chimie et de la biologie.

Une de ces interactions très essentielle dans plusieurs processus dans la nature est la liaison hydrogène. Cette interaction $X-H...Y$ implique un donneur de liaison hydrogène X , un hydrogène H et un accepteur de la liaison hydrogène Y [1-5].

Dans la littérature, la discussion de la liaison hydrogène est faite en terme de donneur et accepteur qui sont utilisés dans deux contextes différents. Le donneur de liaison hydrogène est la partie $X-H$ du complexe $X-H...Y$ alors que Y est l'accepteur de la liaison hydrogène. Cependant, si le flux des électrons de l'interaction de l'hyperconjugaison de type donneur d'électrons de Lewis /accepteur d'électrons de Lewis est décrit, ainsi $\sigma^*(X-H)$ est l'accepteur (hyperconjugatif) des doublets libres (n) et les doublets libres (n) de Y appartiennent au donneur (hyperconjugatif) de Lewis. Effectivement, les accepteurs de liaison hydrogène sont des donneurs dans l'interaction du transfert de charge de l'hyperconjugaison ; $n(Y) \rightarrow \sigma^*(X-H)$ [6].

Dans les polysaccharides, le nombre irrépressible des groupements hydroxyle leur donne la capacité d'être impliqués dans des liaisons hydrogène avec les ions et les molécules qui les entourent, en particulier les molécules d'eau en leur conférant un caractère notoirement flexible. Dans le processus de la solvation des glycanes, l'interaction avec les molécules d'eau représente le prototype de la liaison hydrogène [7,8].

En chimie quantique l'évaluation des interactions non covalentes est une tâche difficile, précisément quand les interactions sont faibles et les systèmes interactifs misent en jeux deviennent plus larges.

En effet, la qualité de la base d'orbitales n'est pas la même sur toutes les géométries, parce que, la densité électronique autour d'un noyau peut être décrite par une fonction centrée sur un autre noyau. Ainsi la description d'un fragment **A** à l'intérieur d'une supramolécule composée de **A** et **B** est affectée par la base d'orbitales de **B** et vice versa tout en abaissant les énergies des deux monomères, et par conséquent l'énergie du complexe, alors que ce n'est pas le cas lorsque on calcule les énergies de **A** et **B** isolés, c'est pourquoi l'énergie d'interaction sera surestimée [9].

L'erreur sur l'énergie d'interaction est dite *Erreur de Superposition de Base d'orbitales* en anglais *Basis Set Superposition Error* (BSSE). Elle apparaît lorsque les deux fragments s'approchent pour former le complexe. Cette dernière peut être contournée en utilisant la correction CounterPoise (CP) de Boys et Bernardi [10].

Dans ce manuscrit, nous nous intéressons à l'étude d'un disaccharide qui est le "κ-carrabiose" sous sa forme neutre, ce dernier représente le motif de répétition du polysaccharide κ-carraghénane comprenant deux unités "galactosyle" liées par une liaison glycosidique β (1→4).

Le nom carraghénane englobe une grande diversité de polysaccharides d'origine marine. Ces substances sont extraites des parois des algues rouges, traitées par l'eau chaude, les produits purifiés sont ensuite traités par l'alcool. La structure est toujours linéaire et constituée de molécules de galactose plus ou moins substituées.

Les carraghénanes sont actuellement largement exploités dans les industries alimentaires, cosmétiques, pharmaceutiques et de textiles à cause de leurs pouvoirs gélifiants et épaississants. Il existe plusieurs types de carraghénanes, les plus importants : kappa(κ), iota(ι), lambda(λ) ainsi que les fractions (mu) μ et (thêta) θ précurseurs respectifs des κ et ι - carraghénanes.

Dans cette thèse, nous rapportons une étude sur les interactions non covalentes de type liaisons hydrogène dans des complexes de κ -carrabiose... $n\text{OH}_2$; ($n=1,2$ et 3) et des complexes du κ -carrabiose... Y ($Y=\text{HF}, \text{HCl}, \text{HBr}, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ et H_2S). Notre travail est divisé en deux majeures parties dont le contenu est présenté comme suit :

La première partie comprend deux chapitres dont le premier est consacré à des généralités sur les carraghénanes ; origine, structure et utilisations.

Le deuxième chapitre décrit les méthodes de calculs théoriques de chimie quantique, notamment celles utilisées dans cette investigation.

La deuxième partie comporte deux chapitres ; trois et quatre. Le troisième chapitre porte principalement sur l'étude de l'importance de l'utilisation de la correction BSSE-CP dans le calcul des énergies de liaisons hydrogène des complexes de κ -carrabiose... $n\text{OH}_2$; ($n=1,2$ et 3) et de déduire le modèle de calcul le plus fiable pour réduire cette erreur. Ceci a été réalisé en deux étapes : dans la première la correction BSSE-CP était incluse durant et après l'optimisation des trois complexes (κ -carrabios...1w, κ -carrabios...2w et κ -carrabios...3w). Dans chacune de ces deux étapes, un nombre de fonctionnelles de la DFT avec différents taux d'échanges "% XC" a été testé. De ce fait, nous avons aussi réalisé un benchmark des bases d'orbitales dans le but de réduire la BSSE.

Etant donné que la précision de la simple procédure CounterPoise comme une mesure de la BSSE et sa nécessité pour corriger les énergies d'interaction faisait l'objet d'un nombre considérable de débats [11-23], dans la deuxième étape, nous avons effectué une comparaison entre les énergies corrigées, non corrigées et celles calculées en extrapolant à la limite des bases complètes. Ainsi, une question s'est imposée : la correction BSSE-CP est-elle vraiment nécessaire pour calculer les énergies de liaisons des complexes de κ -carrabiose... $n\text{OH}_2$; ($n=1,2$ et 3) ?

Le quatrième et dernier chapitre de ce manuscrit concerne l'étude de la nature des liaisons hydrogène (propres ou impropres, notamment impropres) intramoléculaire pour le κ -carrabiose et intermoléculaire pour les complexes de κ -carrabiose...Y (Y=HF, HCl, HBr, NH₃, H₂O et H₂S). Le κ -carrabiose est considéré comme étant le donneur de liaison hydrogène et Y l'accepteur de liaison hydrogène.

Le manuscrit de cette thèse est finalisé par la présentation des conclusions les plus importantes ainsi que les perspectives que l'on envisage de réaliser.

Références

- [1]- M. L. Huggins, *Science* **1922**, 55, 459.
- [2]- L. J. Pauling, *Am. Chem. Soc.* **1931**, 53, 1367.
- [3]- S. Scheiner, *Hydrogen Bonding*; Oxford University Press: New York, 1997.
- [4]- G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bond*; Oxford University Press: New York, 1997.
- [5]- G. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond*; Oxford University Press: New York, 1999.
- [6]- I. V. Alabugin, M. Manoharan, S. Peabody, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5973.
- [7]- Y. Levy, JN. Onuchic, *Annu Rev Biophys Biomo Struct.* **2006**, 35, 389.
- [8]- A. Ben-Naim, *J. Biophys. Chem.* **2002**, 101, 309.
- [9]- F. Jensen. "Introduction to Computational Chemistry", Second Edition., John Wiley & Sons Ltd, 2007.
- [10]- S. F. Boys and F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, 19, 553.
- [11]- D. W. Schwenke, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 2418.
- [12]- M. J. Frisch, J. E. Del Bene, J. S. Binkley, H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 2279.
- [13]- K. R. Liedl, *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 3199.
- [14]- S. W. Hunt, K. R. Leopold, *J. Phys. Chem. A.* **2001**, 105, 5498.
- [15]- N. Kobko, J. J. Dannenberg, *J. Phys. Chem. A.* **2001**, 105, 1944.
- [16]- P. Salvador, M. Duran, J. J. Dannenberg, *J. Phys. Chem. A.* **2002**, 108, 6883.
- [17]- H. Valdes, J. A. Sordo, *J. Comput. Chem.* **2002**, 23, 444.
- [18]- H. Valdes, J. A. Sordo, *J. Phys. Chem. A.* **2002**, 106, 3690.
- [19]- A. Ponti, M. Mella, *J. Phys. Chem. A.* **2003**, 107, 7589.
- [20]- R. Wiczorek, L. Haskamp, J. J. Dannenberg, *J. Phys. Chem. A.* **2004**, 108, 6713.
- [21]- J. Alvarez-Idaboy, A. Galano, *J. Theor. Chem. Acc.* **2010**, 126, 75.
- [22]- A. Varandas, *J. Phys. Chem. A.* **2010**, 114, 8505.
- [23]- Ł. M. Mentel, E. J. Baerends, *J. Chem. Theory. Comput.* **2014**, 10, 252.

Chapitre I
Carraghenanes ; Origines, Structures
&
Utilisations

Introduction

Sur Terre les glycannes ou polysaccharides représentent une biomasse importante des ressources renouvelables annuellement, plus que les autres groupes des biopolymères ; acides nucléiques et protéines. Chaque année la photosynthèse par les végétaux et les algues transforment plus de 100 milliards de tonnes de CO₂ et H₂O en cellulose et d'autres produits végétaux.

Certains glucides, tels le saccharose (sucre) et l'amidon sont les principaux constituants de l'alimentation humaine dans la majeure partie du monde, et l'oxydation de glucides est la voie essentielle de fourniture d'énergie dans la plus part des cellules non photosynthétiques.

Des polymères glucidiques insolubles servent d'éléments de structure et de protection aux parois cellulaires des bactéries et des végétaux, aux tissus conjonctifs et aux revêtements cellulaires des animaux. D'autres polymères glucidiques lubrifient les extrémités squelettiques et permettent l'adhésion des cellules. Des polymères glucidiques complexes, liés par covalence à des protéines et à des lipides, agissent comme signaux pour déterminer la localisation intercellulaire ou devenir métabolique de ces glycoconjugués [1].

A cause de leur grande abondance, les études et les recherches sur ces substances ont été focalisées principalement sur les applications en industrie agro-alimentaire, pharmaceutique, cosmétiques et fabrication de papiers, mais ils sont autrement beaucoup plus négligés comparés aux deux autres types de macromolécules biologiques (acides nucléiques et protéines) par les biochimistes et des biophysiciens traditionnels. Cela est dû au fait que, très souvent les structures primaires irrégulières de ces derniers ne permettent pas le control des processus biologiques.

En outre, le nombre irrépressibles des groupements hydroxyles et leurs capacité de former des liaisons hydrogène en donnant un aspect chaotiques va rendre plus complexe leur comportement [2]. C'est pourquoi les méthodes de calcul théoriques tel que les méthodes quanto-chimiques et les méthodes de mécanique classique sont bien adaptées pour extraire des événements moléculaires à l'échelle des femto-seconde.

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'étude d'un disaccharide qui est le "κ-carrabiose" sous sa forme neutre, ce dernier représente le motif de répétition du polysaccharide κ-carraghénane comprenant deux unités "galactosyle" liées par une liaison glycosidique β (1→4).

I.1 Origine et structure

Les carraghénanes sont des polysaccharides sulfatés extraits de certaines algues rouges de la famille des **Rhodophycées** de masse molaire moyenne de l'ordre de 100 000 à 1000 000. Le nom de carraghénanes dérive de celui d'un village du sud de l'Irlande, appelé **Carragheen** [3].

Cette famille regroupe différents types d'algues rouges dont les *Gigartina* (France, Maroc, Chili, Argentine), les *Chondrus* (la mousse irlandaise), (France), les *Irideaa* (Chili) et les *Eucheuma* (Indonésie, Philippine) [4], voir la **figure 1**.

La structure des carraghénanes est linéaire, formée par des motifs disaccaharidiques [AB], composés par deux unités D-galactose (D-galactopyranose) plus ou moins substituées. Il est utile de distinguer une unité de **carrabiose** (motif de répétition) ; comprenant deux galactoses avec une liaison β (1→4), ces unités sont unies entre elles par une liaison α (1→3) [5]. De plus, les résidus osidiques sont soit estérifiés par l'acide sulfurique, soit porteurs d'un pont oxygène entre les carbone 3 et 6 (anhydrogalactose).

La dénomination des différentes unités s'effectue par un code alphabétique [6] pour couvrir les limites rencontrées avec le code de lettre grecques [7]. Une lettre grecque était attribuée à chaque nouveau motif disaccharidique identifié et leur nombre augmentait rapidement.



Figure 1 : Gigartina, Chondrus crispus et Eucheuma.

Le code alphabétique permet de décrire n'importe quel motif et il est surtout utile dans la description des chaînes complexes de carraghénanes contenant plusieurs motifs disaccharidiques différents. Le code de lettres grecques est couramment utilisé pour les carraghénanes commerciaux constitués majoritairement d'un seul motif de répétition.

La présence de l'acide sulfurique confère aux carraghénanes un caractère acide marqué [8]. Les différences entre carraghénanes sont dues au nombre, à la position des groupements sulfate et à la présence ou non d'unité 3,6-anhydrogalactose [5] (Figure 2).

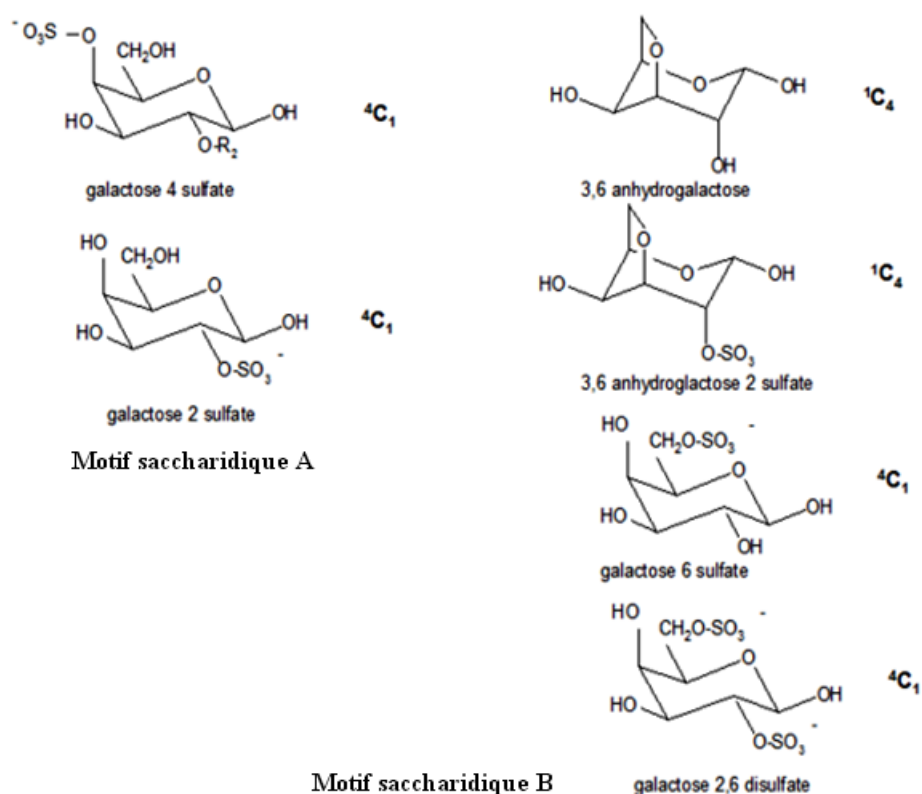


Figure 2 : Différents motifs saccharidiques [AB] constituant les carraghénanes.

I.2 Classes de carraghénanes

Il existe plusieurs types de carraghénanes les plus importants : kappa(κ), Iota(ι), Lambda(λ) ainsi que les fractions (mu) μ et (thêta) θ précurseurs respectifs des κ et ι carraghénanes (**Tableau 1**).

Les fractions κ et ι correspondent aux molécules les moins substituées par les groupements sulfates (un et deux groupements, respectivement pour les deux unités galactose), contrairement à la fraction λ qui est substituée par trois groupements sulfates pour deux unités galactose [9], voir **Figure 3**.

Initialement, les carraghénanes ont été subdivisés en deux familles selon leur solubilité dans le KCl. Les fractions solubles dans le KCl ont été désignées par le terme Kappa, tandis que le terme lambda a été réservé à celles insolubles. Plus tard avec les avancées de l'analyse structurale, les classifications ont été basées sur le nombre, la position de groupements sulfates ainsi que la présence du pont 3,6-anhydro sur les résidus β -D-galactopyranosyls. Ceci a abouti à quatre grandes familles : κ , λ , β , ω [9].

Tableau 1 : Structures de carraghénanes (M. L. Sinnott, Carbohydrate Chemistry and Biochemistry, Structure and Mechanism, 2007).

Type de carraghénane	Position de sulfatation de l'unité 3- β -Gal	Position de sulfatation de l'unité 4- α -Gal	Le cycle 3-6-anhydro dans 4- α -Gal
θ (thêta)	2	2	Oui
ι (iota)	4	2	Oui
κ (kappa)	4	aucune	Oui
λ (lambda)	2	2,6	Non
μ (mu)	4	6	Non

1. Famille Kappa

La famille (κ) comporte les polymères constitués par des résidus β -D-galactopyranosyles sulfatés en C₄. Elle comprend les κ -carraghénane, ι -carraghénane, μ -carraghénane et ν -carraghénane [10,11] dans lesquels l'unité A correspond aux différentes formes (**Figure 4, Tableau 2**).

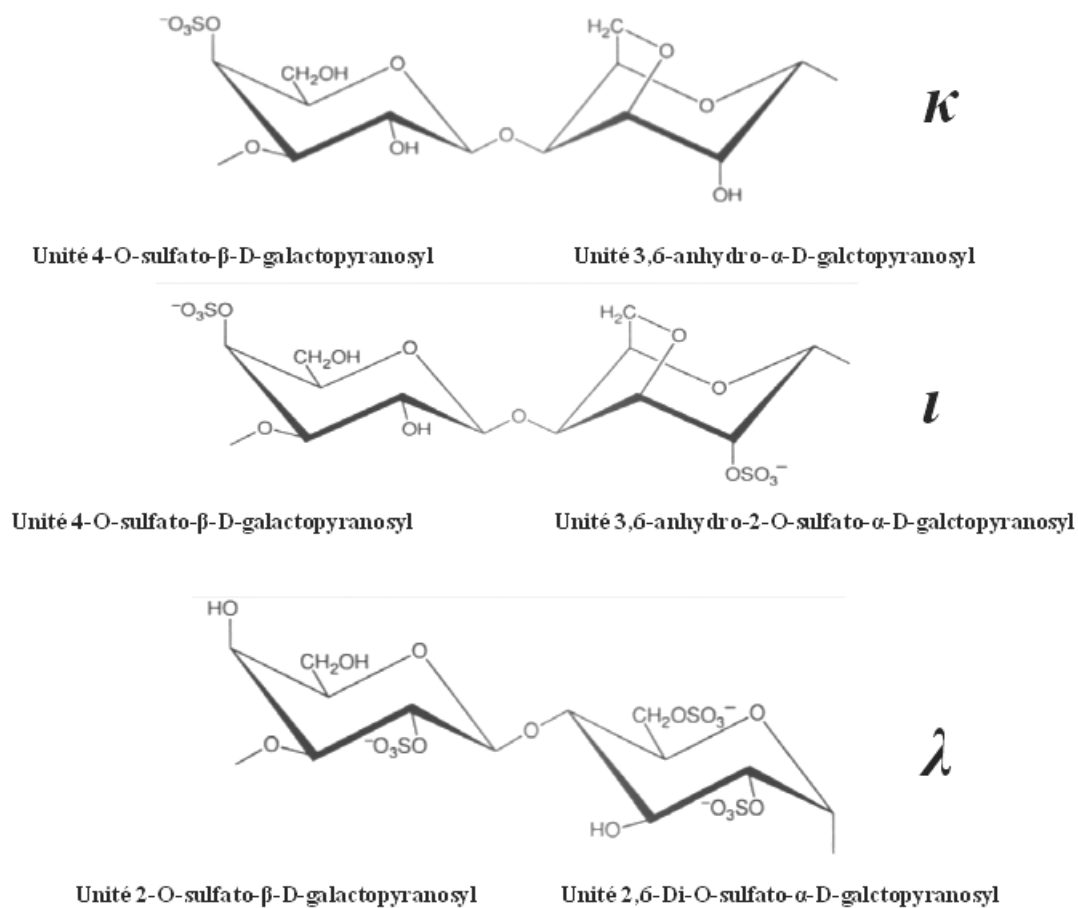


Figure 3 : Structures de κ , ι et λ carraghénane.

Tableau 2 : Différentes unités α -D-galactose de la famille κ .

Type carraghénanes	Unité A
κ -carraghénane	3,6-anhydro- α -D-galactose
ι -carraghénane	3,6-anhydro- α -D-galactose-2-sulfate
μ -carraghénane	α -D-galactose-6-sulfate
ν -carraghénane	α -D-galactose-2,6-disulfate

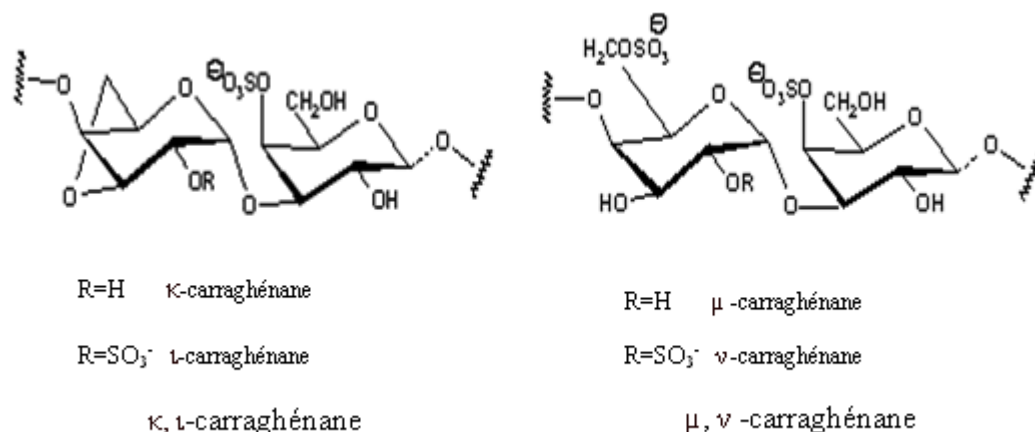


Figure 4 : Différents carraghénanes de la famille κ .

2. Famille lambda

La famille(λ) renferme les polymères constitués par des résidus β -D-galactopyranosyls sulfatés en C₂. Ce sont les λ -carraghénane, ε -carraghénane, θ -carraghénane, et π -carraghénane, voir la **Figure 5** et le **Tableau 3**, ces derniers se trouvent dans les parois des tétrasporophytes de certaines espèces de *Gigartinaceae* et *phyllophoroceae*. La structure majoritaire distinguée est de type λ [12,13].

Tableau 3 : Différentes unités α -D-galactose de la famille λ .

Type carraghénanes	Unité A
λ -carraghénane	α -D-galactose-2,6-disulfate
ε -carraghénane	α -D-galactose-2-sulfate
θ -carraghénane	3,6-anhydro- α -D-galactose-2-sulfate
π -carraghénane	α -D-galactose-2-sulfate

3. Famille Bêta

La famille (β) est composée de carraghénanes dans lesquels les résidus β -D-galactopyranosyles ne sont pas sulfatés, avec des unités A illustrées dans le **Tableau 4**. Elle regroupe les β -carraghénane et son précurseur γ -carraghénane isolés chez *Eucheuma gelatinae*, α -carraghénane et son précurseur δ -carraghénane [14] (**Figure 6**).

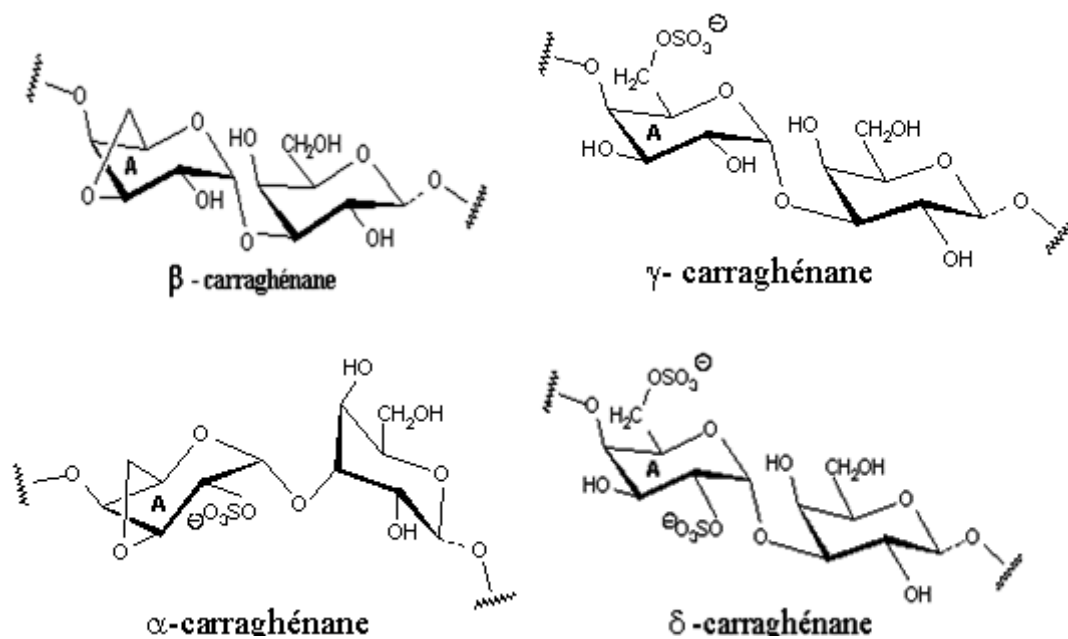


Figure 6 : Différents carraghénanes de la famille β .

Tableau 4 : Différentes unités α -D-galactose de la famille β .

Type carraghénanes	Unité A
β -carraghénane	-3,6-anydro- α -D-galactose
γ -carraghénane	α -D-galactose-6-sulfate
α -carraghénane	3,6-anhydro- α -D-galactose-2-sulfate
δ -carraghénane	α -D-galactose-2,6-disulfate

4. Famille Oméga

La famille (ω) est caractérisée par des résidus β -D-galactopyranosyles sulfatés en C₆ (**Figure 7**). Elle ne comporte que ω -carraghénane dont l'unité A est 3,6-anhydro- α -D-galactose. L' ω -carraghénane a été déjà identifié dans la famille kappa chez *F.lumbricalis* et *phyllophora nervosa* [15].

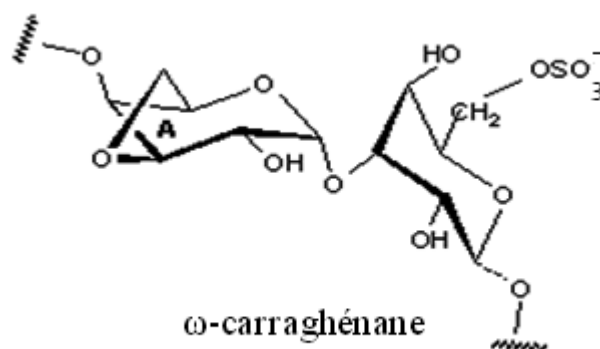


Figure 7 : La famille ω des carraghénanes.

I.3 Etat naturel

Les différents types de carraghénanes n'existent pas à l'état pur, mais sous forme d'hybrides. Ainsi, à l'état naturel les κ et ι -carraghénanes se présentent sous une forme hybride kappa-iota mais l'une des deux structures peut prédominer sur l'autre. L'état hybride κ - ι d'une structure peut être élucidé en utilisant des enzymes spécifiques, qui permettent d'enrichir ou de diminuer la teneur en l'une des deux formes.

Les carraghénanes peuvent coexister avec leurs précurseurs, outre, les carraghénanes de différentes familles d'appartenance peuvent coexister dans une structure hybride, par exemple: carraghénane *Euchema gelatinae* est un hybride de β -carraghénane (composant majeur) et de κ , γ -carraghénane [14].

I.3.1 Propriétés

La solubilité des carraghénanes est en fonction de la teneur en groupements sulfate (hydrophiles) et en groupes 3, 6 anhydrogalactose (hydrophobes). Ainsi la fraction λ riche en groupements sulfate est soluble dans l'eau froide. Les fractions κ et ι ne sont totalement solubles qu'après chauffage aux alentours de 75°C [16].

Une solution à 1% de carraghénanes présente un pH compris entre 7 et 9 [17]. La stabilité maximale des préparations est obtenue pour un pH de 9. A pH fortement acide (inférieur à 3,5), les polymères sont dégradés par hydrolyse acide [18].

Les carraghénanes présentent de nombreuses incompatibilités notamment avec les oxydants forts, les amines grasses, les ammoniums quaternaires et les solutions alcooliques ou acétoniques concentrées à 50% [19].

I.3.2 Comportement rhéologique

Les carraghénanes κ et ι (**Figure 8**) possèdent un pouvoir gélifiant ; elles sont capables de former des gels très visqueux après chauffage puis refroidissement des solutions polymériques.

En revanche, la fraction λ présente une action épaississante qui conduit à des solutions peu visqueuses (alors le λ -carrabiose est incapable de produire un gel) ; pourquoi ? L'explication a été donnée par C. Alais et ses collaborateurs [8] après avoir étudié le mode de formation.

L'anhydrogalactose 3-6 résulte de la désulfatation d'un cycle disulfaté par une enzyme dans le végétal ou par un traitement à la soude à chaud ; c'est probablement cette forme qui explique la propriété considérée par la stéréochimie (**Figure 9**), il faut admettre l'existence de deux conformères de cycle, à droite du κ -carrabiose et pour cela écrire le cycle sous la forme "chaise" ; le conformère C_1 (4C_1) est la forme stable,

car les substituants des carbones se trouvent en position équatoriale, ce qui les écarte les un des autres.

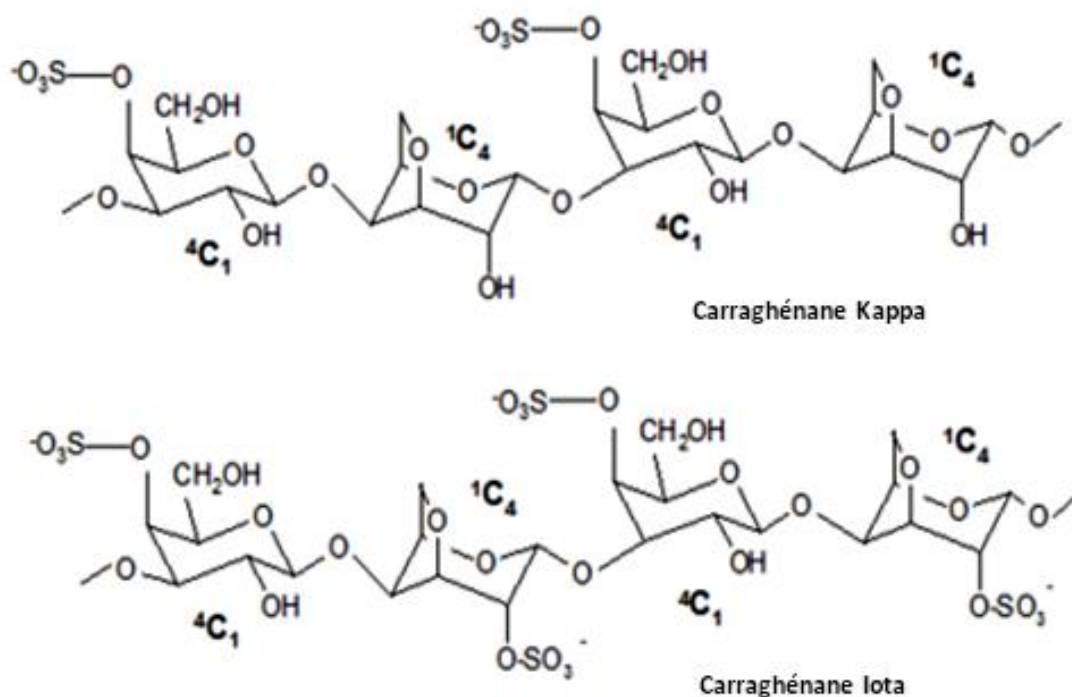


Figure 8 : Structure de base des carragénanes produisant des gels.

Donc la fermeture du pont 3-6 oblige le plan dossier 3-4-5 à se rabattre, ce qui entraîne le relèvement du plan 1-2-O ; on passe à la forme 1C (1C_4) où les substituants sont axiaux (perpendiculaires au plan principal) ; pour que la liaison 1→3 avec le cycle suivant puisse se produire, il faut qu'il pivote autour de son axe. Il s'amorce ainsi une hélice gauche laissant tous les groupes sulfates d'un même côté, à l'extérieur ; ce qui permet la coalescence des chaînes parallèles.

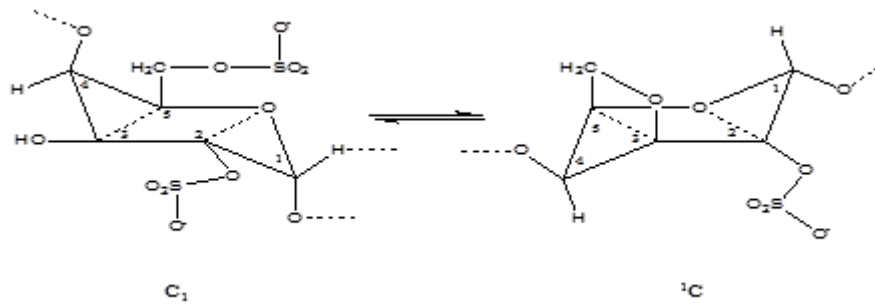


Figure 9 : Configurations du galactose sulfaté.

Dans le cas du λ -carrabiose, il n'y a pas de basculement ; la rotation du second cycle est inutile et une liaison hydrogène peut s'établir entre les résidus contigus; les groupements sulfates, volumineux et chargés sont répartis autour du squelette polyosidique, ce qui empêche la formation du gel [8].

▪ Pour les fractions kappa

Le gel est obtenu après chauffage de la solution de carraghénane à 80-90°C, puis un refroidissement. Les chaînes s'enroulent en doubles spires (hélices) et interagissent ensemble pour former des gels rigides et relativement cassants (**Figure 10**) [20].

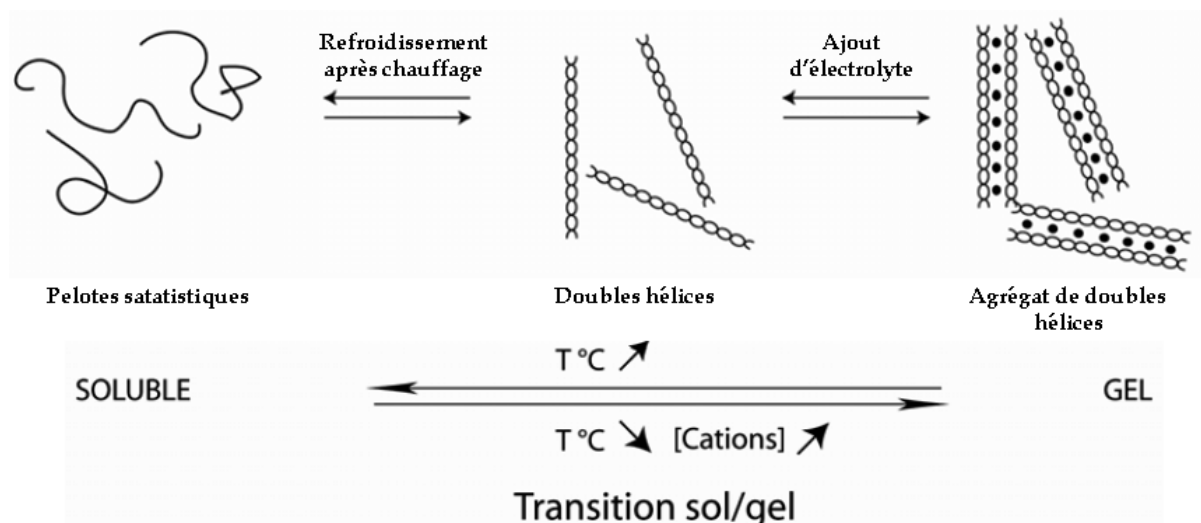


Figure 10 : Mécanisme de gélification des carraghénanes κ et ι sous l'effet de la température.

La force du gel peut être accrue par ajout d'une solution électrolyte de potassium. Le potassium est un cation de faible taille à l'état hydraté ; ce qui lui permet de s'imbriquer facilement dans les hélices de carraghénanes pour neutraliser les charges négatives des groupements sulfates. Cette neutralisation de charge favorise le rapprochement et l'association des chaînes et conduit à la formation d'un gel plus rigide [5].

- **Pour les fractions iota**

Les gels sont obtenus après refroidissement des solutions de polymères portées préalablement à 60°C environ. La densité de charges répartie à la surface des chaînes de polymères étant plus importante que celle obtenue avec le κ -carraghénane, l'association des macromolécules est moins forte, le réseau formé est plus lâche et le gel engendré est élastique et cohésif [5].

- **Pour les fractions lambda**

La grande densité de charges négatives réparties sur les chaînes de λ -carraghénane empêche le rapprochement des macromolécules, leur association en réseau tridimensionnel et ainsi tout phénomène de gélification [5].

Des gels mixtes peuvent être obtenus en mélangeant les carraghénanes avec des polymères à propriétés épaississantes ou avec des protéines pour des valeurs de pH parfaitement définies. Ainsi, il est possible d'avoir une synergie du κ -carraghénane avec la gomme de caroube et des carraghénanes avec la caséine du lait à pH proche de la neutralité [5]. Les "solutions" de carraghénanes sont rhéofluidifiantes [16].

I.3.3 Mise en œuvre

Les gels de κ - et ι -carraghénanes sont obtenus par dispersion à chaud (60-75°C) des polymères dans la phase aqueuse maintenue sous fortes agitation et par refroidissements des solutions visqueuses obtenues. Les gels sont opaques de coloration légèrement beige rosée [5].

I.3.3 Extraction et conservation

▪ Extraction

Les carraghénanes purs ont été extraits pour la première fois, en 1871. Le processus d'extraction se déroule en plusieurs étapes.

La récolte s'effectue à la main sur les côtes durant les jours de grandes marées ou par bateaux à l'aide de râpeaux. Les algues sont ensuite séchées afin d'obtenir un taux d'humidité inférieur à 20% ; ceci afin de préserver la qualité de l'algue et faciliter son transport jusqu'à l'usine. Puis, les algues sont mélangées avec de l'eau plus ou moins alcaline et sont chauffées à de hautes températures. Après filtration, on obtient un liquide contenant des carraghénanes non raffinés. Ce liquide est ensuite centrifugé et le culot obtenu est séché donnant une poudre blanche.

Les carraghénanes sont des composés très solubles dans l'eau [16]. Cette propriété est mise à profit pour leur extraction.

Extraction à chaud ou "Hot Extract": chauffer la poudre dans l'eau à 90°C à un pH légèrement alcalin (8-9) [16] (Ex: solution 0,5M de NaHCO_3). C'est le pH où les carraghénanes sont supposés stables. A un tel pH, il est possible d'augmenter le rendement en carraghénanes en désagrégeant les liaisons entre les dits carraghénanes et les protéines.

Un pH trop acide ou trop basique peut détruire les molécules de carraghénanes par hydrolyse du polymère ou par élimination du groupement sulfate en C₆ et formation d'un pont anhydro [14,16,17]. Les produits purifiés étant traités par l'alcool.

▪ Conservation

Les conservateurs habituels utilisés dans l'industrie cosmétique peuvent être utilisés avec les carraghénanes, à l'exception de composés cationiques.

I.3.5 Utilisations

Les carraghénanes ont été utilisés depuis longtemps comme agents de consistance en agroalimentaire, ils sont de plus en plus employés en cosmétique notamment pour épaissir ou gélifier des phases aqueuses ou des systèmes dispersés comme les suspensions et les émulsions.

▪ Utilisation alimentaire

- l'industrie laitière :

Les carraghénanes sont traditionnellement utilisés dans l'industrie laitière car ils interagissent avec la k-caséine du lait pour former un gel. La k-caséine a un pH isoélectrique de 4,4. En dessous de ce pH, la protéine est chargée positivement et interagit avec les carraghénanes chargés négativement.

- autres aliments :

Les ι-carraghénanes sont utilisés pour stabiliser les soupes (la viscosité des soupes à froid disparaît après chauffage). Ils sont en pleine expansion dans le marché de la viande aux Etats-Unis. Le caractère chargé des carraghénanes stabilise les émulsions eau-graisse pendant la préparation, la cuisson et le stockage. Il en résulte une viande de meilleure qualité. On trouve également les carraghénanes dans : le pain, les glaces, les sauces, les flans, etc.

▪ utilisation non alimentaire

Les carraghénanes sont utilisés en cosmétique, textile et pharmacologie. La principale application en cosmétique est le dentifrice. Les carraghénanes stabilisent l'émulsion de la pâte de dentifrice en bloquant l'abrasif à l'intérieur de la matrice du gel. Les carraghénanes interagissent aussi avec les caroténoïdes afin de donner une peau douce et des cheveux soyeux.

Étant donné que les carraghénanes sont des produits naturels, les produits à base de ceux-ci peuvent être nommés produits naturels. Les gels denses que forment les carraghénanes permettent la diffusion rapide de solutés, ceci permet leur utilisation dans les biotechnologies. Ces extraits d'algues peuvent également être utiles en domaine pharmaceutique où ils servent d'antiacide et de protecteurs des parois stomacales et intestinales.

I.3.4 Conformation du κ -carraghénane

I.3.4.1 Conformation à l'état solide

Les premières études de difractions des rayons X réalisées sur des films obtenus par déshydratation de gels de κ -carraghénane et ι -carraghénane ont mis en évidence la présence de "cristallites" [18]. Sur des bases similaires Anderson *et al.* ont proposé un modèle de double hélice pour le ι -carraghénane avec un arrangement coaxial de double hélice [19]. Deux chaînes identiques triples ayant un pas de 2,6 nm sont parallèles et décalées de 1,3 nm. Dans cette structure, deux liaisons hydrogènes intermoléculaires sont formées par unités disaccharides.

Par la suite, Millane *et al.* [21] ont proposé un modèle pour le κ -carraghénane à partir de données de diffraction des rayons X. Ce modèle relativement proche de celui de ι -carraghénane différencie par une excentration des deux chaînes d'un angle de 28° et une translation de 0,1 nm. Cependant une étude menée sur des fibres préparées par des films de κ -carraghénane confirme une organisation sous forme de

double hélice mais semble en désaccord avec le modèle détaillé proposé par Millane *et al.* [21].

I.3.4.2 Conformation en solution et transition conformationnelle

Les propriétés du κ - et ι -carraghénane ont fait l'objet de plusieurs études [22,23]. Elles dépendent à la fois de la température et de l'environnement ionique (présence de sels, concentration). En solution (à chaud), les carraghenanes se comportent comme des pelotes statistiques dont le degré d'expansion dépend du degré de sulfatation et de l'environnement ionique en raison de son caractère polyélectrolyte.

Au refroidissement, il adopte une conformation hélicoïdale. La température de transition pelote-hélice qui dépend de la nature du cation (K^+ , Ca^{++}) et de la force ionique qui peut être obtenue par des mesures de polarimétrie [6], de conductivité [24,25], de diffusion de la lumière et l'analyse enthalpique différentielle [6,25,26].

L'état ionique du carraghénane ainsi que son environnement ionique déterminent ses propriétés conformationnelles. Rochas [25] a mis en évidence par polarimétrie et par des mesures de conductivité que les différents cations étudiés peuvent être classés en trois catégories en fonction de leur efficacité à promouvoir et à stabiliser la formation d'hélice :

- les cations monovalents non-spécifiques : $Li^+ < Na^+ < N(CH_3)_4^+$
- les cations divalents : $Co^{2+} < Zn^{2+} < Mg^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+} < Ba^{2+}$
- les cations monovalents spécifiques : $NH_4^+ < K^+ < Cs^+ < Rb^+$

Les cations monovalents spécifiques sont très efficaces pour promouvoir la formation d'hélices. Pour les cations monovalents non-spécifiques et les cations divalents, l'efficacité de stabilisation des hélices varie peu. Par exemple il est constaté que les "petits" ions comme Li^+ et Na^+ ou très gros comme $N(CH_3)_4^+$ ne favorisent pas l'établissement d'une conformation ordonnée. Ils sont seulement capables de former

des liaisons ioniques avec les groupements sulfates sans néanmoins former de liaisons électrostatiques avec les atomes d'oxygène présents sur l'anhydrogalactose [25].

I.3.5 Modèle de gélification du κ -carraghénane

Le modèle de gélification du κ -carraghénane a fait l'objet de plusieurs travaux, parmi ces études celles de Rees [6] basées sur des expériences de diffraction des rayons X sur des films de ι -carraghénane, ces dernières avaient abouti à un modèle de gélification des carraghénane en une seule étape.

Morris *et al.* [26] ont proposé ensuite pour le κ -carraghénane un mécanisme impliquant deux étapes distinctes et permettant de prendre en compte les spécificités ioniques (**Figure 10**).

La première étape est la transition conformationnelle de pelotes en doubles hélices et la seconde étape se traduit par l'agrégation des doubles hélices. La gélification proviendrait de l'agrégation des doubles hélices par des jonctions ioniques K^+ en présence de KCl.

La formation du réseau tridimensionnelle requiert selon ce modèle ; la présence de "coudes" au niveau de la structure primaire ; interrompant la régularité de la structure et donnant ainsi à chaque chaîne la possibilité de participer à plusieurs doubles hélices avec d'autres chaînes.

Conclusion

D'une manière générale, la diversité de structure des polysaccharides, leurs tailles ainsi que leur nature flexible posent des problèmes majeurs dans les études expérimentales de ces derniers. Ainsi toutes les études qui ont été réalisées se limitent à celles faites par la RMN, la cristallographie RX ou Infra-rouge. En

conséquence, les méthodes de calculs théoriques ont un rôle important à jouer afin de prévoir la structure complète de ces biomolécules.

Les méthodes de calcul théoriques sont considérées comme un outil complémentaire à l'expérimentation. De plus, elles permettent d'obtenir des grandeurs qui sont au-delà des possibilités expérimentales et ceci dans des conditions parfaitement contrôlées de pureté, de pression, de température, etc.

Comme elles permettent par exemple de mettre en évidence le rôle de la dynamique dans les systèmes biologiques, d'analyser l'espace conformationnel et d'étudier l'effet de solvant notamment l'eau selon ses deux modèles implicite et explicite sur les paramètres de structure et d'énergie de ces macromolécules.

Dans le chapitre prochain, nous allons faire un zoom sur la majorité des méthodes de calcul quanto-chimique, en particulier celles utilisées dans cette étude ; telles que la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et les méthodes de base d'orbitales complète (CBS).

Références du chapitre I

- [1]- A. L. Lehninger, D. L. Nelson, M. M. Cox, "Principes de biochimie", Flammarion, 2^{ème} édition 1993.
- [2]- W. Burchard, "Light Scattering from Polysaccharides, Polysaccharides, Structural Diversity and Functional Versatility", Severian Dumitriu, Second Edition, 2004.
- [3]- M. L. Sinnott, "Carbohydrate Chemistry and Biochemistry Structure and Mechanism", The Royal Society of Chemistry 2007.
- [4]- SBI, "Les hydrocolloïdes", Monographie SBI- System Bio-Industries.
- [5]- M-C. Martin, M. Seiler, "Actifs additifs en cosmétologie", 2^{ème} édition 1999.
- [6]- D. A. Rees, I. W. Steele and F. B. Williamson, J. Polymer Sci, part C. **1969**, 28, 261.
- [7]- S. Knuten, D. Myslaboski, B. Lasen and A. Usov, J. Botanica Marina. **1994**, 37, 163.
- [8]- C. Alais, G. Linden, L. Miclo, "Biochimie Alimentaire", Dunod, Paris, 5^{ème} édition 2003.
- [9]- R. I. Davidson, "Handbook water soluble gums and resins", Ed. Mac Graw Hill. 1980.
- [10]- M. Ciancea, M. Nosedá, M. C. D. Matulewicz and A. S. Cerezo, J. Carbohydrate polymers. **1993**, 20, 95.
- [11]- I. Miller, J. Botanica marina. **2003**, 46, 572.
- [12]- M. C. Matulewicz, M. Ciancea, M. D. Nosedá and A. S. Cerezo J. Photochemistry. **1990**, 29, 3407.
- [13]- R. Flashw and R. H. Furneaux, J. Carbohydrate Research. **1998**, 307, 325.
- [14]- C. W. Greer and W. Yaphe, J. Botanica Marina. **1984**, 27, 473.
- [15]- A.I. Usov, and V.S. Arkhipova, J. Bioorg. Chem. **1981**, 7, 222. (English translation from Bioorg. Khim. **1981**, 7, 385.
- [16]- J. Mollion, 1988, "Etude des carraghénanes de *Rissoella Venuculosa* sur les filiations entre les différents systèmes de carraghénanes". Thèse de 3^{ème} cycle, Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois.
- [17]- G. A. Santos, Quality of carrageenan and agar. (I. A. Abbot, M. S. Foster and L. F. Eklund, eds) Pacific seaweed aquaculture. "Proceedings of a symposium on useful

algae". California Sea Grant College Program. Univ. of California, La Jolla, U.S.A. 1980, pp. 123-135.

[18]- S. T. Bayley, J. Biochimica Biophysica Acta. **1955**, 17, 194.

[19]- N. S. Anderson, J. W. Campbell, M. M. Harding, D. A. Rees, and J.W. Samuel, Journal of Molecular Biology. **1969**, 45, 85.

[20]- L. Coiffard et Y. Roeck-Holtzauer, J. Parf. Cosm. Aromes. **1992**, 108, 61.

[21]- R. P. Millane, R. Chandrasekran, S. Arnott, I. C. M. Dea, J. Carbohydr. Res. **1988**, 182, 1.

[22]- H. J. Vreeman, T. H. Snoeren and T. A. J. Payens, J. Biopolymers. **1980**, 19, 1357.

[23]- J.S. Bernardes, J. Norman, L. Piculell, W. J. Loh, J. Phys Chem B. **2006**, 46, 110.

[24]- G. M. Morris, D. S. Goodsell, R. S. Halliday, R. Huey, W. E. Hart, R. K. Belew and A.J. Olson, J. Comput. Chem.. **1998**, 19, 1639.

[25]- C. Rochas and M. Rinaudo, J. Biopolymers. **1982**, 24, 750.

[26]- E. Morris, D. Rees, and G. Robinson, J. Molecular Biology. **1980**, 138, 349.

Chapitre II

Méthodes de Calculs Quanto-Chimiques

Introduction

Les méthodes de calculs théoriques sont un moyen complémentaire et non compétitif à l'expérimentation. D'ailleurs, elles nous ont permis d'acquérir des grandeurs qui sont au-delà des capacités expérimentales. A l'heure actuelle, avec la révolution de l'informatique ; des nouveaux logiciels plus conviviaux sont propagés, ce qui a rendu le calcul théorique plus performant. Parmi les différentes méthodes de calculs théoriques ; on a les méthodes de chimie quantique, les méthodes de mécanique classiques (dynamique et mécanique moléculaire) et depuis quelques années les méthodes hybrides QM/MM qui apparaissent très porteuses.

Dans ce chapitre, nous allons prendre en considération juste les méthodes quanta-chimiques indépendantes du temps, notamment celles de la théorie de la fonctionnelle de la densité que nous avons utilisées au cours de ce travail.

La chimie quantique, par rapport aux autres techniques de calculs théoriques ; ne fait appel qu'à un nombre limité d'approximations et considère de manière explicite les électrons de la molécule étudiée. Ceci permet le calcul des propriétés importantes telles que les charges atomiques, le potentiel moléculaire électrostatique ou la topologie et l'énergie des orbitales frontières (HOMO et LUMO). En revanche, elle est coûteuse, du point de vue temps de calcul. Malgré cela, les résultats obtenus pour un système traité par chimie quantique en utilisant des méthodes de haut niveau de théorie sont considérés comme une référence pour un calcul des propriétés moléculaires [1].

II.1 Equation de Schrödinger

On sait qu'en mécanique quantique l'état et toutes les propriétés observables d'un système chimique à N noyaux et n électrons (atome, molécule, ensemble des molécules, macromolécules ou solide) sont essentiellement déterminées par leur fonction d'onde Ψ , qui doit satisfaire à l'équation de Schrödinger [2] :

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (1)$$

Où $\hat{H}$ est l'opérateur correspondant agissant sur la fonction d'onde Ψ (elle est fonction propre de l'Hamiltonien du système), E est l'énergie totale du système (valeur propre).

On effet, cette équation est facile à établir pour les systèmes moléculaires, mais sa résolution explicite n'est pas possible. Différentes méthodes d'approximations permettent cependant d'approcher les solutions exactes, avec une excellente précision dans des cas plus simples [3].

L'Hamiltonien moléculaire d'un système comprenant N noyaux et n électrons s'écrit sous la forme d'une somme d'opérateurs associés aux divers termes d'énergie cinétique et potentielle.

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} \quad (2)$$

- L'énergie cinétique du noyau :

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{M_K} \sum_K \Delta_K$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \Delta_i$$

- Les énergies électrostatiques font intervenir les distances entre particules ; exprimées en fonction de R_{KL} , r_{iK} et r_{ij} .

- Interaction noyau-noyau :

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{K=1}^N \sum_{L>K}^N \frac{Z_K Z_L e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{KL}}$$

- Interaction noyau-électron :

$$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \frac{Z_K e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iK}}$$

- Interaction électron-électron :

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

L'Hamiltonien en unité atomique s'écrit sous la forme suivante :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \frac{1}{2} \sum_{K=1}^N \Delta_K + \sum_{K=1}^N \sum_{L>K}^N \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K}{r_{iK}} \quad (3)$$

II.2 L'approximation Born-Oppenheimer

Le rapport très élevé entre la masse des noyaux et la masse de l'électron ; permet de se placer dans l'approximation de Born-Oppenheimer [4] qui consiste à négliger l'énergie cinétique des noyaux en estimant que leurs amplitudes du mouvement sont très faibles et par conséquent découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, l'équation de Schrödinger peut ainsi être séparée en deux terme ; nucléaire et électronique.

La fonction d'onde électronique peut donc être déterminée en considérant que les noyaux sont figés. Il en résulte que :

$$\hat{T}_N = 0 \text{ et } \hat{V}_{NN} = \text{constante}$$

Alors $\{R_{KL}\}$ constitue un ensemble de paramètres non variables. Donc l'Hamiltonien devient :

$$\hat{H}' = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}$$

$$\hat{H}' = \hat{H}_{el} + \hat{V}_{NN}$$

Où $\hat{H}_{el}$ est l'Hamiltonien électronique :

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (4)$$

Il suffit donc d'utiliser cet Opérateur Hamiltonien pour résoudre l'équation de Schrödinger électronique :

$$\hat{H}_{el} . \Psi_{el} = E_{el} . \Psi_{el} \quad (5)$$

Ψ_{el} est la fonction d'onde électronique, elle dépend *explicitement* des coordonnées électronique et *paramétriquement* des coordonnées nucléaires. Elle doit satisfaire au *principe d'exclusion de Pauli* [5] ; et de ce fait elle doit inclure le spin d'électron sous forme de *spin-orbitale*. Sa détermination exigera en outre, des approximations qui lui imposent une forme a priori : *l'approximation orbitale* et le développement en une combinaison linéaire d'un nombre limité d'orbitales atomiques (l'approximation CLOA).

L'énergie totale du système est obtenue en ajoutant le terme V_{NN} de répulsion nucléaire à E_{el} .

Dans la suite du manuscrit les symboles H, Ψ et E désigneront respectivement l'opérateur Hamiltonien électronique, la fonction d'onde électronique et l'énergie totale électronique calculés pour des noyaux figés.

II.3 L'approximation orbitale

Il s'agit de l'expression *a priori* sous laquelle on exprimera les fonctions d'onde. On montrera son origine en l'appliquant sur un système à deux électrons : l'atome d'hélium, possédant un noyau avec $Z=2$ et deux électrons 1 et 2.

L'Hamiltonien s'écrit sous la forme suivante, en utilisant le système d'unités atomiques (u.a.) :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} [\Delta(1) + \Delta(2)] - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (6)$$

Même dans ce cas simple; la présence du terme perturbateur $\frac{1}{r_{12}}$ rend impossible la résolution analytique de l'équation de Schrödinger et l'obtention des solutions. On peut faire comme première approximation; la négligence du terme $\frac{1}{r_{12}}$, ce qui permet de mettre les solutions sous une forme particulièrement simple. En effet $\hat{H}$ s'écrit sous la forme suivante :

$$\hat{H}'' = \hat{H}(1) + \hat{H}(2) \quad (7)$$

Avec : $\hat{H}(i) = -\frac{1}{2} \Delta(i) - \frac{Z}{r_i}$ et $\hat{H}(1)$ et $\hat{H}(2)$ représentent les opérateurs Hamiltonien monoélectroniques. On peut alors écrire l'équation de Schrödinger sous la forme :

$$\hat{H}(1)\Psi + \hat{H}(2)\Psi = E \Psi \quad (8)$$

Comme chacun des opérateurs ne porte que sur les coordonnées d'un seul électron, l'équation (8) est séparable.

Si ϕ_1 et ϕ_2 sont des solutions respectives de $\hat{H}(1)$ et $\hat{H}(2)$ correspondant aux valeurs E_1 et E_2 , le produit $\phi_1(1).\phi_2(2)$ dans le quel on "place" chaque électron 1 et 2 dans chaque fonction, est une solution de $\hat{H}''$.

$$\begin{aligned} \langle \phi_1(1) \phi_2(2) | \hat{H}'' | \phi_1(1) \phi_2(2) \rangle &= \langle \phi_1(1) \phi_2(2) | \hat{H}(1) | \phi_1(1) \phi_2(2) \rangle + \\ &\quad \langle \phi_1(1) \phi_2(2) | \hat{H}(2) | \phi_1(1) \phi_2(2) \rangle \\ &= \phi_2(2) \hat{H}(1) \phi_1(1) + \phi_1(1) \hat{H}(2) \phi_2(2) \\ &= E_1 \phi_1(1) \phi_2(2) + E_2 \phi_1(1) \phi_2(2) = (E_1 + E_2) \phi_1(1) \phi_2(2) \end{aligned}$$

L'approximation consiste ainsi à écrire la fonction d'ondes d'un système électronique sous la forme d'un produit de fonctions monoélectroniques. L'utilisation de cette dernière ne signifie pas qu'on va négliger l'énergie de répulsion électron-électron.

D'une façon générale, pour un système à n électrons ; l'approximation orbitale consiste ainsi à prendre les solutions sous formes d'un produit :

$$\Psi = \phi_1 \phi_2 \dots \phi_i \dots \phi_n \quad (9)$$

Où chaque ϕ_i ne dépend explicitement que des coordonnées d'un seul électron. Les solutions $\{\phi_i\}$ forment une base orthonormée. Selon l'approximation orbitale ; pour tenir compte du spin ; on écrit la fonction multiélectronique d'un système à n électrons sous la forme d'un produit de spin-orbitales :

$$\Psi(1,2, \dots, n) = u_1(1) u_2(2) \dots u_n(n) \quad (10)$$

Une spin-orbitale u_i est le produit d'une orbitale spatiale ϕ_i avec une fonction propre de spin α ou β , α et β obéissent aux conditions d'orthonormalité dans l'équation 11 :

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \text{ et } \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0 \quad (11)$$

La forme la plus simple que la fonction d'onde Ψ peut alors prendre ; est le produit suivant, dit produit de Hartree :

$$\Psi = \prod_i u_i \quad (12)$$

Toutefois, cette expression ne satisfait pas au principe de Pauli ; en effet la fonction d'onde résultante n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. Une solution, proposée par J.C.Slater ; est d'exprimer la fonction d'onde électronique sous la forme d'un déterminant [6,7] ; dit déterminant de Slater :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} u_1(1) & \dots & \dots & u_i(1) & u_n(1) \\ u_1(2) & \dots & \dots & u_i(2) & u_n(2) \\ \vdots & & & \vdots & \vdots \\ u_1(n) & \dots & \dots & u_i(n) & u_n(n) \end{vmatrix} \quad (13)$$

Les chiffres entre parenthèses dans l'équation 13 correspondent aux coordonnées des électrons. En permutant les deux premières lignes du déterminant ; on va permuer les coordonnées de 1 et 2 ; et donc on change de signe (satisfaction au principe d'antisymétrie). Par ailleurs, si deux électrons sont dans le même état quantique ($u_1 = u_2$), le déterminant s'annule et le principe d'exclusion de Pauli est vérifié.

II.4 La méthode CLOA

L'orbitale spatiale ϕ peut être prise sous forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques χ d'ont l'ensemble constitue une base normée mais pas orthogonale.

$$\phi_i = \sum_{\alpha} C_{\alpha i} \chi_{\alpha} \quad (14)$$

La méthode est connue sous l'acronyme CLOA, en anglais LCAO " *Linear Combination of Atomic Orbitals* " [8,9]. Dans le cadre de celle-ci, il s'agit de déterminer les coefficients $C_{\alpha i}$ de façon qu'ils puissent minimiser l'énergie électronique du système. Les fonctions de base (*basis function*) appelées par convention orbitales atomique sont utilisées pour l'expansion des orbitales moléculaires ; elles constituent les bases d'orbitales (*Basis Set*) choisies pour la description du système.

II.5 Méthode de Hartree-Fock (HF)

La théorie de Hartree-Fock (HF) est dite aussi la théorie du champ moyen des électrons. Dans le cadre de cette théorie [10-12] ; un système est décrit d'une façon

rapprochée par une fonction d'onde Ψ selon l'équation (13) (comme un déterminant de Slater). Le modèle HF est un point de départ pour d'autres approximations conduisant aux méthodes semi-empiriques ; où il peut être amélioré en ajoutant d'autres déterminants et donc la génération des modèles qui convergent vers la solution exacte de l'équation électronique de Schrödinger, voir la **figure 1** [13-18].

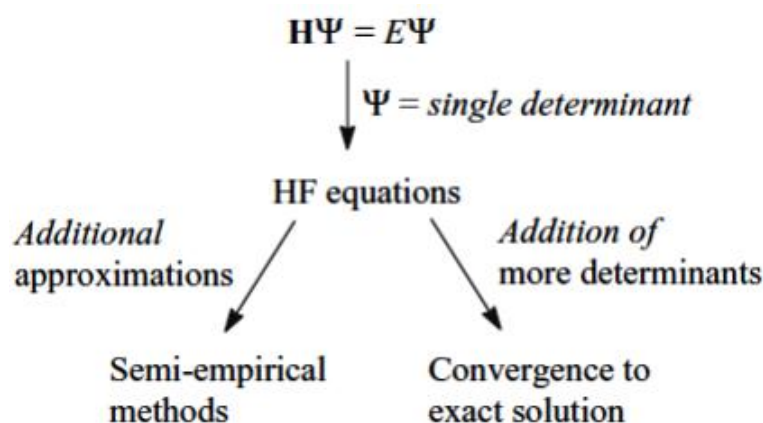


Figure 1: Le modèle HF est un point de départ pour plus d'approximations ou des traitements plus exacts [19].

Lors de cette approximation, l'interaction d'un électron avec ses voisins est remplacée par l'interaction de cet électron de référence avec un champ moyen créé par l'ensemble des autres électrons. Cette approximation néglige la corrélation électronique dynamique (appelée aussi corrélation de Coulomb concernant les électrons de spin opposés) qui se produit par l'effet d'interaction du mouvement des électrons environnants sur l'électron de référence. On définit alors des Hamiltoniens monoélectroniques dont la formule est la suivante :

$$\hat{F}_i = \sum_{i=1}^n \hat{H}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n [J_{ij} - K_{ij}] \quad (15)$$

F_i est l'opérateur de Fock.

Et on aura les équations de Hartree-Fock :

$$\hat{F}_i \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (16)$$

L'énergie moyenne de l'état fondamental (dans l'approximation HF) d'un système à n électrons est donnée par la formule de Slater-Condon [6,20]:

$$E^{HF} = \sum_{i=1}^n \hat{H}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n [J_{ij} - K_{ij}] \quad (17)$$

J_{ij} est appelée intégrale coulombienne.

K_{ij} est appelée intégrale d'échange.

Dans le cas d'un système à couches complètes ; le nombre d'électrons n est paire et par conséquent, $n/2$ orbitales spatiales ϕ sont occupées chacune par deux électrons de spins α et β , respectivement. L'énergie moyenne peut alors se mettre sous la forme suivante :

$$E^{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \hat{H}_i + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} [2J_{ij} - K_{ij}] \quad (18)$$

II.5.1 Equations de Hartree-Fock-Roothaan-Hall

Effectivement, la détermination numérique de l'énergie de Hartree-Fock a été faite en résolvant les équations de Roothaan [21].

Roothaan a réécrit la partie spatiale ϕ_i des orbitales moléculaires sous forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques χ_α en utilisant la technique CLOA (équation (14)). Alors les équations de Hartree-Fock montrées dans l'équation (16) peuvent être écrites sous la forme suivante :

$$\hat{F}_i \sum_{\alpha}^q C_{\alpha i} \chi_{\alpha} = E_i \sum_{\alpha}^q C_{\alpha i} \chi_{\alpha} \quad (19)$$

q est le nombre d'orbitales atomiques utilisées pour représenter une orbitale moléculaire (OM).

La multiplication par une fonction de base spécifique du coté gauche et l'intégration donnent les équations de Hartree-Fock-Roothaan-Hall pour les systèmes à couche électronique complète (closed shell system) [21,22], et toutes les équations q peuvent être collectées sous forme matricielle [19].

$$\begin{aligned} \hat{F}C &= \hat{S}C\varepsilon \\ F_{\alpha\beta} &= \langle \chi_{\alpha} | F | \chi_{\beta} \rangle \\ S_{\alpha\beta} &= \langle \chi_{\alpha} | \chi_{\beta} \rangle \end{aligned} \quad (20)$$

ε est la matrice des énergies orbitales, $S_{\alpha\beta}$ est l'intégrale de recouvrement entre deux orbitales atomiques. Chaque opérateur $F_{\alpha\beta}$ contient deux parties biélectroniques qui sont l'intégrale coulombienne et d'échange, respectivement. Ce dernier peut être écrit sous forme d'un produit de densité et des intégrales (coulombienne et d'échange) comme il est montré dans l'équation suivante :

$$F_{\alpha\beta} = h_{\alpha\beta}^{core} + \sum_{\mu=1}^n \sum_{\nu=1}^n D_{\mu\nu} \{2\langle \alpha\beta | \mu\nu \rangle - \langle \alpha\nu | \beta\mu \rangle\} \quad (21)$$

$h_{\alpha\beta}^{core}$ est composé des intégrales monoélectroniques.

$D_{\mu\nu}$ est la matrice de densité du système dans laquelle un élément est défini par :

$$D_{\mu\nu} = 2 \sum_j^n C_{\mu j} C_{\nu j} \quad (22)$$

II.5.2 La technique SCF

Les équations de Roothaan-Hall ou Pople-Nesbet dans le cas de méthode UHF (HF sans contrainte de spin) doivent être résolues en utilisant une méthode itérative ou auto-cohérente (self consistent) puisque la matrice de Fock dépend de ses propres solutions, autrement dit ; l'opérateur dont on cherche les fonctions propres Ψ_i est définie à partir de l'ensemble de fonctions $\{\Psi\}$ elles mêmes.

Il existe plusieurs types de la méthode Hartree-Fock du champ auto-cohérent (HF-SCF) : les méthodes avec contrainte de spin (RHF et ROHF) et sans contrainte de spin (UHF).

- **Méthode de Hartree-Fock sans contrainte (UHF)**

S'il n'y a pas des conditions imposées à la partie spatiale des spin-orbitales ; la fonction d'onde est dite Unrestricted Hartree-Fock [23]. Parfois, Le terme "*different orbitals for different spins*" (DODS) est utilisé, à savoir que la fonction d'onde n'est pas une fonction propre de l'opérateur de spin au carré $\hat{S}^2$. C'est le cas des systèmes à couches électroniques incomplètes (open shell) où les électrons avec des spins α et β ne subissent pas la même répulsion.

- **Méthode de Hartree-Fock avec contrainte (RHF)**

Pour les systèmes à couche complètes (closed shell) tous les spins des électrons sont appariés, autrement dit le même nombre d'électrons et un seul type de fonction d'onde, la restriction que chaque orbitale spatiale doit avoir deux électrons ; un avec spin α et l'autre avec spin β , est normalement faite [19]. De telles fonctions sont connues comme Restricted-Hartree-Fock [24,25]. Dans telle circonstance, la fonction d'onde est une fonction propre de $\hat{S}^2$.

Les systèmes à couches ouvertes peuvent être aussi décrits par les fonctions d'onde avec contraintes, où la partie spatiale des orbitales doublement occupées est forcée à être la même [19]. Cette méthode est appelée Restricted Open-shell Hartree-Fock (ROHF) [26].

La théorie Hartree-Fock, comme il a été montré auparavant, est une méthode de champ moyen qui ne prend pas en compte une grande partie de la corrélation électronique, notamment la corrélation dynamique. Ainsi, pour une meilleure description du système considéré, en particulier une description plus précise de la liaison chimique, il faut procéder avec des méthodes corrélées qui sont au-delà, des méthodes Hartree-Fock telles que les méthodes post- Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.6 Bases d'orbitales atomiques

Comme il a été montré précédemment, les méthodes de Hartree-Fock-Roothaan-Hall (équation 20) font appel à l'approximation CLOA exprimant les orbitales moléculaires (OM) sous forme d'une combinaison linéaire de fonctions de base qui sont également appelées orbitales atomiques (OA).

Il y a deux types de fonctions de base les plus communément utilisées dans les calculs des structures électroniques : les Orbitales de Type Slater (STO: Slater Type Orbitals) [27] et celles de Type Gaussienne (GTO : Gaussian Type Orbitals) [28].

II.6.1 Orbitales de type Slater (STO)

Les orbitales proposées par Slater sont caractérisées par une forme montrée dans l'équation (23) :

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (23)$$

- N désigne la constante de normalisation et $Y_{l,m}$ désignent les harmoniques sphériques. ζ (Zêta) est une constante qui est en relation avec la charge nucléaire

effective " Z^* " ou encore la charge apparente ; tel que $\zeta = Z^*/n$. La charge nucléaire effective perçue par un électron i se calcule selon la relation suivante :

$$Z_i^* = Z - \sum_{j \neq i} \sigma_{ij} \quad (24)$$

- σ_{ij} est appelé "coefficient d'écran", il dépend des électrons i et j et décrit l'effet d'écran exercé par l'électron j sur l'électron i .

- n, l et m sont respectivement, le nombre quantique principal, secondaire (azimutal) et magnétique.

La dépendance exponentielle en r (la distance séparant l'électron du noyau) est celle des orbitales de l'atome d'hydrogène. Cependant, les STOs n'ont aucun nœud dans leur partie radiale. Les nœuds dans la partie radiale sont introduits en faisant une combinaison linéaire des STOs. La dépendance exponentielle assure une convergence assez rapide en augmentant le nombre de fonctions, toutefois, le calcul des intégrales pour des systèmes contenant plus de deux atomes pose des difficultés et il ne peut pas être effectué analytiquement. Ainsi les STOs sont recommandées pour étudier des systèmes atomiques et diatomiques où toutes les intégrales multicentriques (à trois et quatre centres) sont négligées [19]. Elles s'avèrent satisfaisantes lorsque on décrit la densité électronique et le comportement électronique à l'origine des orbitales (les zones à proximité du noyau).

II.6.2 Orbitales de type Gaussiennes (GTO)

Les orbitales de type Gaussiennes proposées par S. Boys sont les plus couramment utilisées en chimie quantique. Ces fonctions peuvent être écrites en termes de coordonnées polaires ou cartésiennes sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} \chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) &= N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{2n-2-1} e^{-\zeta r^2} \\ \chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) &= N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\zeta r^2} \end{aligned} \quad (24)$$

La somme de l_x, l_y et l_z détermine le type d'orbitale atomique ; comme exemple si $l_x + l_y + l_z = 1$ l'orbitale est de type p .

Ces fonctions montrent une dépendance exponentielle en r^2 qui leur confère une certaine simplicité de maniement, à l'égard de STOs. Cela est dû au fait que le produit de deux gaussiennes est une nouvelle gaussienne, ainsi, l'évaluation des intégrales biélectroniques est faisable analytiquement. En revanche, sur le noyau, une GTO a une pente (dérivée) nulle, ce qui entraîne une moins bonne description du comportement propre (fonction d'onde exacte) au voisinage du noyau ($r \rightarrow 0$), contrairement à une STO qui est caractérisée par une dérivée discontinue à l'origine. En outre, la GTO décroît rapidement loin du noyau comparé à la STO et ainsi la partie extérieure de la fonction d'onde est médiocrement représentée. Malgré ces défauts, les GTOS sont nécessaires pour assurer une certaine exactitude plus que les STOs. La **figure 2** montre comment approximer une $1s$ -STO par une combinaison linéaire de 3 GTOs afin d'augmenter l'exactitude d'un niveau donné.

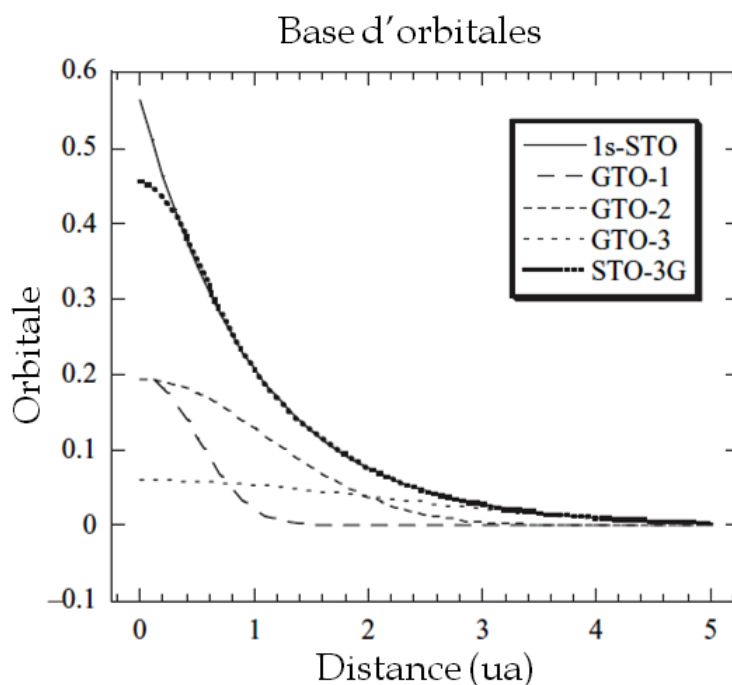


Figure 2: Une $1s$ -STO approximée par une combinaison linéaire de trois GTOs (STO3G) [19].

D'un point de vue efficacité de calcul, les GTOs sont préférables et presque utilisées universellement comme des fonctions de base dans les calculs des structures électroniques. En outre, toutes les applications considèrent les GTOs pour être centrées sur le noyau. Pour certains types de calculs le centre des fonctions de base peut être pris pour ne pas coïncider avec le noyau, il peut être placé comme exemple au centre d'une liaison ou entre des atomes non-liés pour améliorer le calcul des interactions de types Van der Waals [19].

II.6.3 Classification des bases

II.6.3.1 Base minimale

Le facteur le plus important dans le choix de la base est le nombre de fonctions de base (OAs) qui va être utilisé. Le nombre le plus petit possible de fonctions représente une *base d'orbitales minimale* dont les fonctions de base nécessaires utilisées sont seulement celles décrivant tous électrons des atomes neutres, autrement dit chaque atome du système étudié (atomes ou molécule) apporte à la base les OAs qui sont occupées à son état isolé (non ionisé).

Pour les éléments de la première période du tableau périodique ; H et He chacun va apporter une seule de fonction $1s$. En ce qui concerne les éléments de la deuxième période, pour chaque atome cinq fonctions vont être utilisées: deux fonctions de l'ensemble s ($1s$ et $2s$) et trois fonctions de l'ensemble p ($2px$, $2py$ et $2pz$). Formellement, le lithium et le béryllium n'ont besoin que de deux fonctions s ($1s$ et $2s$), mais un ensemble de fonction p est toujours rajouté.

Pour les éléments de la troisième période trois fonctions s ($1s$, $2s$ et $3s$) et deux ensembles de fonctions p ($2px$, $2py$, $2pz$ et $3px$, $3py$, $3pz$) sont utilisées [19].

Les bases minimales les plus couramment utilisées sont celles de type STO-nG développées par John Pople et ses collaborateurs [29], ce type de base a été déterminé pour plusieurs éléments du tableau périodique. Ce sont des orbitales de type Slater

dont n GTOs primitives (n PGTOs, avec $n=2-6$) sont ajustées à une STO. La désignation du carbone par la base STO-3G est $6s3p \rightarrow 3[2s1p]$ (chaque STO est approximée par 3PGTOs [19]).

II.6.3.2 Base double, triple, quadruple et quintuple Zêta

Pour une meilleure description et plus de précision des bases, les fonctions base sont toutes doublées ; en produisant le type Double Zêta (DZ). L'appellation zêta provient du fait que l'exposant dans la partie radiale de fonctions de base (STO et GTO) est souvent dénoté par la lettre Grecque ζ .

La base DZ utilisera pour l'hydrogène deux fonction s ($1s$ et $1s'$), pour les éléments de la deuxième période ; 4 fonctions s ($1s, 1s'$ et $2s, 2s'$) et deux ensembles de fonction p ; ($2p$ et $2p'$) il y aura dès lors six fonctions p ($2px, 2py, 2pz$ et $2p'x, 2p'y, 2p'z$), pour les éléments de la troisième période elle utilisera six fonction s ($1s, 1s', 2s, 2s'$ et $3s, 3s'$) et trois jeux d'orbitale p .

Les améliorations qui se suivent en augmentant la taille de la base sont : Triple Zêta (TZ), Quadruple Zêta (QZ) et Quintuple (en anglais Pentuple) Zêta (5Z ou PZ mais pas QZ).

On se compare à une base minimale ; l'ensemble des orbitales atomiques générées par ce type de base permettra la contraction/décontraction du nuage électronique d'un atome [19].

II.6.4 Bases contractées

L'un des inconvénients de toutes les bases d'orbitales est leur dépendance particulièrement de la fonction d'onde de la région des électrons de la couche interne, à savoir un électron s est pris en compte pour une grande partie de l'énergie

totale et la minimisation de cette dernière a tendance à rendre une base optimale pour les électrons de cœur et encore moins pour les électrons de valence. Néanmoins, la chimie dépend majoritairement de la couche de valence. En outre, plusieurs propriétés, telle la polarisabilité dépend de la partie extérieure de la fonction d'onde qui n'est pas importante énergétiquement. Du point de vue énergie, le fait d'utiliser des bases d'orbitales plus large pour décrire les électrons $1s$ avec une précision comparables à celle des électrons de valence n'est pas le moyen le plus opérant lorsqu'on constitue des bases décrivant la partie extérieure de la fonction d'onde.

Considérons comme exemple ; pour l'atome de carbone une base formée de dix fonctions s et plusieurs jeux de fonctions p . Probablement en optimisant les dix exposants par un calcul variationnel ; six fonctions sont utilisées principalement pour décrire l'orbitale $1s$ et deux fonctions des quatre restantes pour décrire l'orbitale $2s$ de la partie intérieure (électrons de cœur). En fait, la partie extérieure (électrons de valence) est décrite seulement par deux fonctions.

Maintenant, l'orbitale s est exprimée par une combinaison linéaire inchangée de six fonctions de base, de ce fait les six fonctions vont être réduites à une seule fonction. De même, pour les quatre fonctions restantes ; trois fonctions sont contractées en une seule fonction. Finalement, le nombre de fonctions de base est réduit de dix à trois.

Le fait de combiner un ensemble de n orbitale primitives de type Gaussiennes PGTOs en un ensemble plus petit de fonctions de base en utilisant une combinaison linéaire fixe selon l'équation (25) est connu par la *contraction* des bases d'orbitales atomiques et les fonctions résultantes sont appelées les GTOs *contractées* en anglais *contracted GTOs* (CGTOs).

$$\chi(\text{CGTO}) = \sum_i^n a_i \chi_i(\text{PGTO}) \quad (25)$$

La contraction peut se faire selon deux méthodes ; *segmentée* la plus ancienne et *générale* [19].

II.6.4.1 Bases d'orbitales de Pople

Pople et ces collaborateurs ont conçu des bases d'orbitales dites de *Valence Divisée* (*Split Valence basis sets*). Ces dernières sont de la forme $k-nlmG$, avec :

- k avant le tiret indique le nombre de PGTOs utilisées pour représenter les électrons de cœur.
- nlm après le tiret représente à la fois en combien de fonctions les orbitales de valences sont divisées et combien de PGTOs sont utilisées pour les représenter.

Lorsque on a les deux valeurs (nl) ; il s'agit d'une seule valence divisée (a split valence), si on a les trois valeurs il s'agit alors d'une triple valence divisée (triple split valence).

-Les valeurs avant le G (pour le Gaussian) correspondent aux fonctions de s et p (diffuses) et les valeurs après le G correspondent aux fonctions de polarisation.

Ces types de bases ont une restriction de plus ; c'est que le même exposant est utilisé pour les deux fonctions s et p . ce qui va améliorer l'efficacité de calcul mais rendre les bases moins flexibles.

6-31G est une base d'une seule valence divisée (split valence) où les orbitales de cœur est une contraction de six PGTOs, la partie intérieure des orbitales de valence est une contraction de trois PGTOs et la partie extérieure des orbitales de valence est représentée par une seule PGTO [30].

6-311G est une base triple split valence où les orbitales de cœur sont une contraction de six PGTOs et la valence est divisée en trois fonctions représentées par 3, 1 et 1 PGTOs, respectivement [31].

II.6.5 Fonctions diffuses et de polarisation

Il est possible de rajouter à chaque base d'orbitales de Pople des fonctions *diffuses* ou/et des fonctions *de polarisation* dont la base standard la plus étendue est 6-311++G(3df,3pd) .

Les fonctions diffuses [32] sont généralement les orbitales *s* et *p* et elles sont répertoriées par + ou ++ avant le G. Le premier + signifie qu'un ensemble de fonctions diffuses *s* et *p* sont rajoutées à tous les atomes à l'exception l'hydrogène (les atomes lourds) et le deuxième + signifie qu'une fonction diffuse *s* est rajoutée à l'atome d'hydrogène. D'une façon plus précise, il s'agit de rajouter le même type fonction avec un nombre quantique principal "n" plus grand. Ces dernières sont nécessaires pour traiter les espèces portant des charges formelles négatives (anions) ou pour décrire les propriétés moléculaires; telles que les interactions intermoléculaires faibles ; comme les liaisons hydrogène et interactions de Van der Waals dépendant de la couche de valence c.-à-d. une région très éloignée du noyau.

Pour tenir compte de *l'effet de polarisation* (les orbitales atomiques se déforment ; se polarisent dans une certaines direction) dû au rapprochement des atomes les uns des autres pour former une liaison ; des fonctions dites de *polarisation* [33] sont ajoutées aux bases de type split valence. Ces fonctions sont désignées après le G par les orbitales *p* pour l'atome d'hydrogène, orbitales *d* pour les éléments de la deuxième période et orbitales *f* pour les métaux de transition. Une notation alternative est largement utilisée qui est (*), comme exemple 6-31+G(d,p) est identique à 6-31+G** et 311-G(d,p) est identique à 311-G**.

II.6.6 Bases de corrélation cohérente (correlation consistent basis sets)

L'appellation des bases de corrélation cohérente se réfère au fait que les bases d'orbitales sont conçues de sorte que toutes les fonctions contribuant à l'énergie de corrélation par les mêmes quantités soient incluses dans la même étape quelque soit

leur type. Par exemple ; la première orbitale d produit une grande diminution de l'énergie mais la deuxième orbitale d et la première orbitale f ont la même contribution à l'énergie. Outre, la contribution de la troisième fonction d est semblable à celle de la deuxième fonction f et la première orbitale g .

Par convention les bases de corrélation cohérente sont dénotées par des lettres minuscules (cc) pour les différencier de la méthode du cluster couplé en anglais dite *coupled cluster*(CC).

Ce type de base est orienté vers la récupération de l'énergie de corrélation des électrons de valences. L'addition des fonctions de polarisation résultent des bases dites *bases polarisées de corrélation cohérente* en anglais *correlation consistent polarized basis sets*, elles sont représentées par le sigle : $cc-pVXZ$; avec XZ =double, triple, quadruple, quintuple et sextuple Zêta ($cc-pVDZ$, $cc-pVTZ$, $cc-pVQZ$, $cc-pV5Z$ et $cc-pV6Z$). Comme elles peuvent être augmentées en ajoutant des fonctions diffuses et elles sont notées par *aug-cc-pVXZ*.

II.6.7 Erreur de superposition des bases d'orbitales (BSSE)

Dans la chimie des supramolécules ou encore supermolécules, les interactions non-liées jouent un rôle crucial. En chimie quantique l'évaluation de ces dernières n'est pas une tâche triviale, notamment lorsque les interactions sont faibles ou les systèmes interagissant deviennent plus larges. Pour un dimère **AB** composé de deux atomes ou deux fragments moléculaires, l'énergie d'interaction est fréquemment évaluée par la soustraction des énergies des monomères de celle du dimère [34]. Cependant, dans cette prescription l'erreur dite *Erreur de Superposition de Base d'orbitales* en anglais *Basis Set Superposition Error* (BSSE) apparaît lorsque deux (ou plus) fragments se rapprochent pour former une supermolécule.

La description du fragment **A** à l'intérieur du complexe (**AB**) est améliorée par les bases de d'orbitales du fragment **B** et vice versa, alors qu'une telle extension de

bases est absente dans les calculs des fragments isolés. Ainsi, les énergies des fragments dans le complexe deviennent plus faibles que celles des fragments isolés. Donc la BSSE résulte dans une surestimation de l'énergie d'interaction [35].

La BSSE fut rapportée pour la première fois en 1969 par Kestner [36] pour le dimère de l'hélium et par Jansen et Ros [37] pour la protonation du monoxyde de carbone. Par la suite, la *Correction Counterpoise* (CP) fut recommandée par Boys et Bernardi [38] et largement exploitée et appliquée par Liu and McLean [39,40], dans laquelle les énergies des fragments sont calculées dans la base complète du complexe et ces énergies corrigées sont utilisées pour calculer les énergies d'interaction.

La précision de la simple correction-CP comme une mesure de la BSSE faisait l'objet d'un nombre considérable de débats [41-53]. A l'heure actuelle, la BSSE et la nécessité d'utiliser la méthode de correction-CP est universellement acceptée. En particulier, lorsque les interactions sont faibles comparées aux énergies des fragments ; comme dans les complexes faiblement liés, notamment les systèmes liés par dispersion.

Selon la taille du complexe, différentes procédures de correction ont été proposées [38,54-60].

II-7 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité* en anglais dite *Density Functional Theory* est une alternative des méthodes post-Hartree-Fock traitant la corrélation électronique, elle est basée sur les deux théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn [61].

Le premier théorème que les mathématiciens appellent théorème d'existence, stipule que l'énergie électronique de l'état fondamental est déterminée par la densité électronique $\rho(r)$, c'est-à-dire, il existe une correspondance biunivoque entre la densité électronique d'un système et son énergie.

L'énergie de l'état fondamental E d'un système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité (fonction de la fonction de la densité):

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (26)$$

$T[\rho]$ représente la fonctionnelle d'énergie cinétique, $V_{ee}[\rho]$ le potentiel d'interaction comprenant à la fois le potentiel de Coulomb et la fonctionnelle d'échange-corrélation et $V_{ext}[\rho]$ le potentiel extérieur des noyaux. Les deux premiers termes sont rassemblés en une seule fonctionnelle universelle F_{HK} , indépendante du potentiel extérieur :

$$E[\rho] = \int \rho(r)V_{ext}(r)dr + F_{HK}[\rho] \quad (27)$$

L'explication du théorème peut mieux se faire en revenant à l'approche de la fonction d'onde. Un système contenant n électrons dont chacun est décrit par une fonction d'onde à $4n$ variables (trois coordonnées d'espace et une coordonnée de spin); cela entraîne une dépendance au $4n$ variables, alors que la densité électronique est le carré de la fonction d'onde intégré sur $n-1$ coordonnées électroniques, ainsi la densité électronique dépend seulement des trois coordonnées d'espace et une coordonnée de spin indépendamment du nombre d'électrons [19].

Le second théorème donne le principe variationnel de la densité électronique, autrement dit pour un système donné on s'approche de la densité exacte en minimisant l'énergie de l'état fondamental.

II.7.1 Théorie de Kohn-Sham

Les méthodes de la DFT ont pour objectif de lier la densité électronique à l'énergie [62-67] mais leurs premières tentatives pour concevoir des modèles exprimant tous les composants d'énergie comme une fonctionnelle de densité électronique n'ont pas eu de succès, la difficulté est que les théorèmes de Hohenberg-Kohn ne donnent

aucune indication sur la nature de la fonctionnelle de densité ni comment faire pour la trouver [68].

En 1965 Kohn et Sham rendirent possible l'application de ces méthodes en proposant que l'énergie peut être calculée à partir d'une fonction d'onde constituée de déterminant de Slater [69]. L'idée dans leur formalisme est de diviser la fonctionnelle de l'énergie cinétique en deux parties, dont l'une peut être calculée exactement et l'autre sera un terme de correction.

Le modèle Kohn-Sham est très proche des méthodes Hartree-Fock, en partageant des termes identiques de l'énergie cinétique électronique, l'énergie d'attraction électron-noyau et l'énergie de Coulomb électron-électron.

Supposons pour le moment un opérateur Hamiltonien montré dans l'équation (28) ; la division de l'énergie cinétique des électrons peut être justifiée ainsi :

$$\hat{H}_\lambda = T + V_{ext}(\lambda) + \lambda V_{ee} \quad (28)$$

Avec : $0 \leq \lambda \leq 1$.

L'opérateur du potentiel extérieur V_{ext} est égal à V_{Ne} (interaction noyaux-électrons) pour $\lambda = 1$ (système correspondant au système réel où les électrons interagissent entre eux).

Pour $\lambda = 0$ (système hypothétique où les électrons n'interagissent pas entre eux) la fonctionnelle d'énergie cinétique sans l'interaction des électrons est donnée par l'équation (29) :

$$T_S[\rho] = \sum_{i=1}^{n_{\text{électrons}}} \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta \right| \phi_i \right\rangle \quad (29)$$

L'indice "S" indique que l'énergie cinétique est calculée à partir d'un déterminant de Slater. L'équation (29) est donc juste une approximation de l'énergie cinétique réelle correspondant à $\lambda = 1$. Puisque la matrice de densité exacte n'est pas connue ; une

densité approximative peut être calculée en termes de l'ensemble auxiliaire d'orbitales atomiques :

$$\rho_{approx} = \sum_{i=1}^{n_{electrons}} |\phi_i|^2 \quad (30)$$

L'importance de la théorie Kohn-Sham est dans le calcul de l'énergie cinétique en supposant que les électrons n'interagissent pas entre eux. En réalité, les électrons interagissent entre eux et par conséquent l'équation (29) ne fournit pas l'énergie cinétique totale. Cependant, la théorie Hartree-Fock fournit ~99% de la bonne réponse, ainsi la différence entre l'énergie cinétique exacte et celle calculée sans interaction est petite. Le reste de l'énergie cinétique est englobé dans le terme d'échange-corrélation et l'expression générale de l'énergie selon la théorie DFT est donnée par l'équation suivante :

$$E_{DFT}[\rho] = T_s[\rho] + V_{Ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (31)$$

En assimilant E_{DFT} à l'énergie exacte donnée par l'équation (26) ; l'expression définissant la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ est la partie restante après la soustraction de l'énergie cinétique du système sans réaction, cette dernière contient tous les termes n'étant pas connus par précision.

$$E_{xc}[\rho] = \overbrace{(T[\rho] - T_s[\rho])}^{\Delta T} + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (32)$$

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]), \quad (33)$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_i)\rho(r_j)}{r_{ij}} dr_i dr_j \quad (34)$$

Le terme (ΔT) peut être considéré comme une énergie cinétique de corrélation, alors que ($V_{ee}[\rho] - J[\rho]$) contient le potentiel de corrélation et l'énergie d'échange.

Dans la théorie Kohn-Sham, le problème est alors de définir d'une façon correcte seulement l'énergie d'échange-corrélation " E_{xc} " ce qui va amener à une densité plus précise et donc une énergie plus proche de l'énergie exacte. Cela implique de dériver des approximations exprimant les fonctionnelles de densité de l'énergie d'échange-corrélation qui se rapproche le plus de l'énergie exacte. Ces approximations doivent satisfaire à certaines conditions dont les plus importantes sont données par Perdew [70], néanmoins un ajustement consistant à utiliser des valeurs expérimentales des propriétés moléculaires est utilisé.

On ne peut pas opter que telle ou telle fonctionnelle soit la plus convenable pour calculer un système (atomes ou molécules), mais c'est plus tôt le tâtonnement qui nous conduit au bon choix. Cependant, une caractérisation heuristique des fonctionnelles échange-corrélation peut se faire en tenant compte l'augmentation du niveau de théorie en utilisant l'approche de "l'échelle de Jacob" des approximations de la DFT [71,72] (voir **Tableau 1**).

L'échelle a été actualisée par John P. Perdew *et al.* en 2009 [73]. Dans cette approche, les approximations sont présentées en cinq niveaux de théorie différents (barreaux) dont le plus bas correspond à l'approximation de la densité locale, le second correspond à l'approximation du gradient généralisé et ainsi de suite.

Tableau 1: Classification de fonctionnelles d'échange-corrélation de Perdew [19].

Level	Name	Variables	Examples
1	Local density	ρ	LDA, LSDA, X_α
2	GGA	$\rho, \nabla\rho$	BLYP, OPTX, OLYP, PW86, PW91, PBE, HCTH
3	Meta-GGA	$\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho$ or τ	BR, B95, VSXC, PKZB, TPSS, τ -HCTH
4	Hyper-GGA	$\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho$ or τ <i>HF exchange</i>	H+H, ACM, B3LYP, B3PW91, O3LYP, PBE0, TPSSh, τ -HCTH-hybrid
5	Generalized RPA	$\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho$ or τ <i>HF exchange</i> <i>Virtual orbitals</i>	OEP2

II.7.1.1 Approximation de la Densité Locale

L'approche "LDA" en anglais dite "Local Density Approximation"; consiste à considérer la densité d'un système comme celle d'un gaz d'électrons uniforme dont l'énergie d'échange est donnée par Dirac [74] (équation 34). Ce qui revient à considérer que la densité est une fonction variant lentement.

$$E_x^{LDA} [\rho] = -C_x \int \rho^{4/3} (r) dr \quad (34)$$

avec $C_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3}$.

D'autres expressions analytiques de la partie d'échange sont données par la méthode X_α proposée par Slater en 1951 [75] (équation 35).

$$E_{X_\alpha} [\rho] = -\frac{3}{2} \alpha C_x \rho^{1/3} \quad (35)$$

La méthode X_α peut être considérée comme une méthode LDA où le terme de corrélation est négligé.

Dans le cas le plus général qui est celui des systèmes à couches partiellement occupées, les densités de spin α et β ne sont pas égales ; la LDA (système à couches fermées les densités ρ^α et ρ^β sont identiques) est remplacée par la LSDA (Local Spin Density Approximation) dans laquelle le terme d'échange est exprimé par :

$$E_x^{LSDA} [\rho] = -2^{1/3} C_x \int \left(\rho_\alpha^{4/3} + \rho_\beta^{4/3} \right) dr \quad (36)$$

La forme analytique de l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons uniforme est donnée par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [76] ainsi que Perdew et Wang (PW) [77]. Ces formules ont été déterminées à une haute précision en utilisant les méthodes quantiques de Monte Carlo.

II.7.1.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Pour tenir compte de l'inhomogénéité de la densité d'un gaz d'électrons, plusieurs généralisations de la LSDA ont été proposées, telle de la GGA (General Gradient Approximation). Dans le cadre de cette dernière, le gradient (première dérivée) de la densité électronique est introduit comme une variable dans l'expression des fonctionnelles d'échange-corrélation.

Parfois les méthodes GGA sont appelées aussi "les méthodes non-locales", néanmoins ceci est aberrant ; du fait que les fonctionnelles dépendent seulement de la densité et son gradient et pas d'un volume d'espace comme l'énergie d'échange Hartree-Fock.

Une des premières et la plus populaire fonctionnelle d'échange GGA est celle proposée en 1988 par Becke (B ou B88) comme une correction de l'énergie d'échange LSDA [78] (équation 37). Comme il y a aussi celle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [79] ainsi que la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Parr (LYP) [80].

$$E_x^{B88} = E_x^{LDA} + \Delta E_x^{B88} \quad (37)$$

$$\text{avec: } \Delta E_x^{B88} = -\beta \rho^{1/3} \frac{\chi^2}{1 + 6\beta\chi \sinh^{-1}\chi}, \quad \text{et} \quad \chi = \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}}$$

Une fonctionnelle d'échange est très souvent combinée à une fonctionnelle de corrélation d'où la nomenclature est faite en accolant les deux noms des deux fonctionnelles, comme exemple ; la fonctionnelle d'échange de Becke avec la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Parr s'appelle BLYP.

II.7.1.3 Méthodes meta-GGA (gradient d'ordre supérieur)

Une extension des méthodes GGA permet aux fonctionnelles d'échange- corrélation d'être dépendantes en plus de la densité électronique et son gradient, de sa dérivée seconde qui est le Laplacien ($\Delta\rho$ ou $\nabla^2\rho$). Autrement dit, les fonctionnelles peuvent être aussi dépendantes de la densité d'énergie cinétique d'orbitales (τ). Cette dernière dépend explicitement des orbitales occupées obtenues par un calcul Kohn-Sham. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime ainsi :

$$E_{xc}^{meta-GGA}[\rho] = \int f(\rho, \nabla\rho, \tau, \Delta\rho) dr \quad (38)$$

$$\text{avec: } \tau(r) = \frac{1}{2} \sum_i^{occ} |\nabla\phi_i(r)|^2$$

L'inclusion du Laplacien de la densité ou de la densité d'énergie cinétique d'orbitale comme des variables conduit à des fonctionnelles dites meta-GGA. Citons par exemple la fonctionnelle d'échange-corrélation de Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria (TPSS) qui est d'une part une version non-empirique représentant une autre amélioration de la fonctionnelle PKZB (Perdew-Kurth-Zupan-Blaha) [81] comme elle peut être aussi considérée comme une amélioration ultérieure par rapport à la fonctionnelle PBE [82].

II.7.1.4 Méthodes hyper-GGA (hybrides)

Dans le but de se rapprocher le plus possible de l'énergie exacte d'un système ; une connexion dite adiabatique en anglais Adiabatic Connection Formula (ACF) [83] peut se faire à partir des équations (28) et (31) définissant l'Hamiltonian et l'énergie d'échange-corrélation, respectivement. Cette dernière consiste à ajouter une proportion de l'échange exacte de Hartree-Fock à la fonctionnelle d'échange-corrélation. Les fonctionnelles qui en découlent sont dites hybrides, tel que le Modèle de Connexion Adiabatique (ACM), la fonctionnelle de Becke de 3 paramètres semi-empiriques (B3) ainsi que la fonctionnelle B3LYP définie par l'équation (39) [84,85].

Une autre version utilisant la fonctionnelle de corrélation PW91 connue par le sigle B3PW91.

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_x^{exact} + b\Delta E_x^{B88} + (1 - c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP} \quad (39)$$

Les paramètres a, b et c sont déterminés par un ajustement par rapport aux données expérimentales et dépendant du choix de E_x^{GGA} et de E_c^{GGA} . Les valeurs typiques généralement utilisées sont : $a \sim 0,2$, $b \sim 0,7$ et $c \sim 0,8$.

D'une façon générale, le quatrième barreau comprend les hybrides globales : les fonctionnelles hybrides GGA et hybrides meta-GGA.

II.7.1.5 Méthodes de phase aléatoire généralisées (RPA)

Au cinquième barreau de la classification de l'échelle de Jacob non seulement les orbitales occupées de Kohn-Sham sont incluses mais aussi les inoccupées (virtuelles).

Le formalisme utilisé à ce niveau devient comparable à celui utilisé dans l'Approximation de Phase Aléatoire en anglais dite *Random Phase Approximation* (RPA). L'inclusion des orbitales virtuelles est exigée pour améliorer les interactions à longue portée de van der Waals telle que la dispersion ; qui pose un problème pour la plus part des fonctionnelles.

Outre, les méthodes du *Potentiel Effectif Optimisé* en anglais *Optimized Effective Potential* (OEP) est une approche qui peut être classée dans la catégorie RPA [86-88]. Les doubles hybrides B2PLYP [89] et mPW2PLYP [90] représentent deux exemples des fonctionnelles qui en découlent, d'où la correction de l'énergie DFT est faite en incluant une fraction d'énergie d'échange exacte de Hartree-Fock et une énergie de corrélation calculée par la méthode de perturbation MP2.

II.8 Méthodes de base d'orbitales complète (CBS)

En anglais dites *Complete Basis Set methods*, elles désignent une catégorie de méthodes de calculs développée par George Petron et ses collaborateurs et elles sont connues pour être plus précises pour le calcul des énergies [91-98]. La principale caractéristique de cette famille est l'utilisation de l'extrapolation non linéaire d'une paire d'orbitales naturelles vers la limite de base d'orbitales complète.

Il existe de nombreuses méthodes CBS, chacune a ses prescriptions, son coût de calcul et sa précision. Parmi ces méthodes, il y a la CBS-QB3 [97] et la CBS-4M [98], la grande différence entre les deux est le niveau de théorie utilisé pour le calcul de géométrie et de fréquence. La CBS-QB3 utilise le niveau B3LYP/CBSB (B3LYP/6-311G (2d,d,p) alors que la CBS-4M utilise le niveau HF/3-21G*.

D'une façon générale, les modèles CBS se composent d'un calcul Hartree-Fock combiné avec une base d'orbitales étendue, suivi d'un calcul MP2 en utilisant une base de taille moyenne. Au fait, c'est à ce niveau là où l'extrapolation est faite et en fin un ou plusieurs calculs à un haut niveau de théorie en utilisant une base d'orbitales modeste (**Tableau 2**).

Tableau 2: Les niveaux de théorie utilisés dans les méthodes CBS [19].

Method	Geometry	HF	MP2	Higher order correlation
CBS-4	HF/3-21G(*)	6-311++G(2df,p)	6-31+G(d [†])	MP4(SDQ)/6-31G
CBS-q	HF/3-21G(*)	6-311++G(2df,p)	6-31+G(d [†])	MP4(SDQ)/6-31G(d [†]) QCISD(T)/6-31G
CBS-Q	MP2/6-31G(d [†])	6-311++G(2df,2p)	6-311++G(2df,2p)	MP4(SDQ)/6-31+G(d,p) QCISD(T)/6-31+G(d [†])
CBS-APNO	QCISD/6-311G(d,p)	6s6p3d2f/4s2p1d	6s6p3d2f/4s2p1d	QCISD(T)/6-311+G(2df,p)

Geometry = level at which the structure is optimized

Higher order correlation = method(s) for estimating higher order correlation effects

Conclusion

Les différentes méthodes de la chimie quantique citées dans cette partie permettent de décrire les édifices moléculaires d'une manière plus ou moins précise. Elles prennent en considération la structure électronique, ce qui nous permet d'étudier la réactivité chimique et donc plusieurs propriétés, en particulier spectroscopiques, sont accessibles. En revanche, le choix d'une de ces méthodes pour décrire un système particulier va être couteux, du point de vue temps de calcul. Une approche de dynamique moléculaire devient très rapidement "gourmande" en temps de calcul.

D'autre part, la mécanique moléculaire est une méthode rapide qui permet le traitement des grands systèmes biologiques qu'on ne peut pas aborder avec les méthodes quantiques. Néanmoins, ces méthodes de champ de force sont incapables de décrire la structure électronique des molécules sujettes. Alors que, des méthodes hybrides de type QM/MM peuvent s'avérer pertinentes pour l'étude des systèmes de grande taille.

Références du chapitre II

- [1]- R. McWeeny, "Methods of Molecular Quantum Mechanics", Academic Press, 1992.
- [2]- E. Schrodinger, J. Ann. Phys. **1926**, 79, 361.
- [3]- M. Chabanel, P. Gressier, "Liaison chimique et spectroscopie", Ellipses, Paris, édition 1991.
- [4]- M. Born-Oppenheimer, J.R.Zur, J. Ann. Physik. (1927), 84, 475-484.
- [5]- Jr. Pauli, J. W. Z Physik. **1925**, 31, 765.
- [6]- J. C. Slater, J. Phys. Rev. **1929**, 34, 10, 1293.
- [7]- J. C. Slater, J. Phys. Rev. **1931**, 38, 1109.
- [8]- E. Hückel, J. Z. Physik. **1930**, 60, 423.
- [9]- E. Hückel, J. Z. Physik. **1931**, 70, 204.
- [10]- D. R. Hartree, Proceedings Cambridge Philosophical Society. **1928**, 24, 111.
- [11]- D. R. Hartree, Proceedings Cambridge Philosophical Society. **1928**, 24, 426.
- [12]- V. Fock, Zeitschrift für Physik. **1930**, 61, 795.
- [13]- A. Szabo, N. S. Ostlund, "Modern Quantum Chemistry", McGraw-Hill, 1982.
- [14]- R. McWeeny, "Methods of Molecular Quantum Mechanics", Academic Press, 1992.
- [15]- W. J. Hehre, L. Radom, J. A. Pople, P. v. R. Schleyer, "Ab Initio Molecular Orbital Theory", Wiley, 1986.
- [16]- J. Simons, J. Phys. Chem. **1991**, 95, 1017.
- [17]- J. Simons, J. Nichols, "Quantum Mechanics in Chemistry", Oxford University Press, 1997.
- [18]- T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen, "Molecular Electronic Structure Theory, Wiley", 2000.
- [19]- F. Jensen. "Introduction to Computational Chemistry", Second Edition., John Wiley & Sons Ltd., 2007.
- [20]- E.U. Condon, J, Phys. Rev. **1930**, 36, 1133.
- [21]- C. C. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **1951**, 23, 69.
- [22]- G. G. Hall, Proc. R. Soc. (London). **1951**, 541, A205.
- [23]- J. A. Pople, R. K. Nesbet, J. Chem. Phys. **1954**, 22, 571.

- [24]- C. C. J. Roothaan, J. Rev. Mod. Phys. **1960**, 32, 179.
- [25]- A. Wolf and H.-H. Schmidtke, Int. J. Quan. Chem. **1980**, 18, 1187.
- [26]- J. D. Goddard, N. C. Handy, and H. F. S. III, J. Chem. Phys. **1979**, 71, 1525.
- [27]- J. C. Slater, J. Chem. Phys. **1930**, 36, 57.
- [28]- S. F. Boys, Proc. Roy. Soc. **1950**, 542, A200.
- [29]- W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, J. Chem. Phys. **1969**, 51, 2657.
- [30]- W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, J. Chem. Phys. **1972**, 56, 2257.
- [31]- R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, J. Chem. Phys. **1980**, 72, 650.
- [32]- M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, J. Chem. Phys. **1984**, 809, 3265.
- [33]- M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, J. Chem. Phys. **1982**, 77, 3654.
- [34]- Walczak, J. Friedrich, M. Dolg, J. Chem. Phys. **2009**, 365, 38.
- [35]- X. W. Sheng, L. Mentel, O. V. Gritsenko, E. J. Baerends, J. Comput. Chem. **2011**, 32, 2896.
- [36]- N. R. Kestner, J. Chem. Phys. **1968**, 48, 252.
- [37]- H. B. Jansen, P. Ros, J. Chem. Phys. Lett. **1969**, 3, 140.
- [38]- S. F. Boys, F. Bernardi, J. Mol. Phys. **1970**, 19, 553.
- [39]- B. Liu, A. D. McLean, J. Chem. Phys. **1980**, 72, 3418.
- [40]- B. Liu, A. D. McLean, J. Chem. Phys. **1989**, 91, 2348.
- [41]- D. W. Schwenke, D. G. Truhlar, J. Chem. Phys. **1985**, 82, 2418.
- [42]- M. J. Frisch, J. E. Del Bene, J. S. Binkley, H. F. Schaefer, J. Chem. Phys. **1986**, 84, 2279.
- [43]- K. R. Liedl, J. Chem. Phys. **1998**, 108, 3199.
- [44]- S. W. Hunt, K. R. Leopold, J. Phys. Chem. A. **2001**, 105, 5498.
- [45]- N. Kobko, J. J. Dannenberg, J. Phys. Chem. A. **2001**, 105, 1944.
- [46]- P. Salvador, M. Duran, J. J. Dannenberg, J. Phys. Chem. A. **2002**, 108, 6883.
- [47]- H. Valdes, J. A. Sordo, J. Comput. Chem. **2002**, 23, 444.
- [48]- H. Valdes, J. A. Sordo, J. Phys. Chem. A. **2002**, 106, 3690.
- [49]- A. Ponti, M. Mella, J. Phys. Chem. A. **2003**, 107, 7589.
- [50]- R. Wieczorek, L. Haskamp, J. J. Dannenberg, J. Phys. Chem. A. **2004**, 108, 6713.
- [51]- J. Alvarez-Idaboy, A. Galano, J. Theor. Chem. Acc. **2010**, 126, 75.

- [52]- A. Varandas, J. Phys. Chem. A. **2010**, 114, 8505.
- [53]- Ł. M. Mentel, E. J. Baerends, J. Chem. Theory. Comput. **2014**, 10, 252.
- [54]- B.H. Wells, S. Wilson, J. Chem. Phys. Lett. **1983**, 101, 429.
- [55]- P. Valiron, I. Mayer, J. Chem. Phys. Lett. **1997**, 275, 46.
- [56]- J.C. White, E.R. Davidson, J. Chem. Phys. **1990**, 93, 8029.
- [57]- K. Mierzwicki, Z. Latajka, J. Chem. Phys. Lett. **2003**, 380, 654.
- [58]- J. C. Faver, Z. Zheng, K. M. Merz, Jr., J. Chem. Phys. **2011**, 135, 144110.
- [59]- K. Walczak, J. Friedrich, M. Dolg, J. Chem. Phys. **2011**, 135, 134118.
- [60]- H. Kruse, S. Grimme, J. Chem. Phys. **2012**, 136, 154101.
- [61]- P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. **1964**, 136, B864.
- [62]- R. G. Parr, W. Yang, "Density Functional Theory", Oxford University Press, 1989.
- [63]- L. J. Bartolotti, K. Flurchick, Rev. Comp. Chem. **1996**, 7, 187.
- [64]- A. St-Amant, Rev. Comp. Chem. **1996**, 7, 217.
- [65]- T. Ziegler, Chem. Rev. **1991**, 91, 651.
- [66]- E. J. Baerends, O.V. Gritsenko, J. Phys.Chem. **1997**, 101, 5383.
- [67]- W. Koch, M. C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Wiley-VCH, 2000.
- [68]- A. Hinchliffe, "Molecular Modelling for Beginners", Second Edition., A John Wiley and Sons, Ltd, Publication., 2008.
- [69]- W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev., **1965**, 140, A1133.
- [70]- J. P. Perdew, J. Tao, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. **2004**, 120, 6898.
- [71]- S. Kurth, J. P. Perdew, P. Blaha, Int. J. Quant. Chem. **1999**, 75, 889.
- [72]- J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, J. Tao, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, G. I. Csonka, J. Chem. Phys. **2005**, 123, 62201.
- [73]- J. P. Perdew, A. Ruzsinsky, L. A. Constantin, J. Sun, G. I. Csonka, J. Chem. Theory Comput. **2009**, 5, 902.
- [74]- P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. **1930**, 26, 376.
- [75]- J. C. Slater, Phys. Rev. **1951**, 81, 385.
- [76]- S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. **1980**, 58, 1200.

- [77]- J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B. **1992**, 45, 13244.
- [78]- A. D. Becke, Phys. Rev. A. **1988**, 38, 3098.
- [79]- Perdew J. P. J., Burke K., et Ernzerhof M. Physical Review Letters. **1996**, 77, 386.
- [80]- Lee C., Yang W., et Parr R. G. Physical Review B, **1988**, 37, 785.
- [81]- J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. **1999**, 82, 2544.
- [82]- J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, Phys. Rev. Lett. **2003**, 91, 146401.
- [83]- J. Harris, Phys. Rev. A. **1984**, 29, 1648.
- [84]- A. D. Becke, J. Chem. Phys. **1993**, 98, 5648.
- [85]- P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, J. Phys. Chem. **1994**, 98, 11623.
- [86]- J. D. Talman, W. F. Shadwick, Phys. Rev. A. **1976**, 14, 36.
- [87]- A. F. Bonetti, E. Engel, R. N. Schmid, R. M. Dreizler, Phys. Rev. Lett. **2001**, 86, 2241.
- [88]- R. J. Bartlett, V. F. Lotrich, I. Schweihert, J. Chem. Phys. **2005**, 123, 062205.
- [89]- Grimme S. J. Chem. Phys. **2006**, 124, 34108.
- [90]- T. Schwabe, S. Grimme, Physical chemistry chemical physics: PCCP. **2006**, 8, 4398.
- [91]- M. R. Nyden, G. A. Petersson, J. Chem. Phys. **1981**, 75, 1843.
- [92]- G. A. Petersson, A. K. Yee, A. Bennett, J. Chem. Phys. **1983**, 83, 5105.
- [93]- G. A. Petersson, A. Bennett, T. G. Tensfeld, M. A. Al-Laham, W. Shirley, J. Matzaris, J. Chem. Phys. **1988**, 89, 2193.
- [94]- G. A. Petersson, M. A. Al-Laham, J. Chem. Phys. 94, 6081 (1991).
- [95]- J. A. Jr. Montgomery, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, J. Chem. Phys. **1994**, 101, 5900.
- [96]- J. W. Ochterski, G. A. Petersson, J. A. Jr. Montgomery, J. Chem. Phys. **1996**, 104, 2598.
- [97]- J. A. Jr. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, J. Chem. Phys. **1999**, 110, 2822.
- [98]- J. A. Jr. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, J. Chem. Phys. **2000**, 112, 6532.

Chapitre III

Test de la correction BSSE-CP sur des Complexes de Liaison-H du κ -carrabiose en utilisant la DFT

III.1 Introduction

La BSSE n'est pas associée à une méthode particulière, telles HF ou DFT, mais elle concerne plutôt les bases d'orbitales [1]. En comparant différentes géométries lors d'un calcul d'un complexe, la qualité de la base d'orbitales n'est pas la même dans toutes les géométries, cela est dû au fait que la densité électronique autour d'un site atomique (noyau) peut être décrite par une fonction centrée sur un autre site, ce qui peut particulièrement poser des problèmes lorsque un calcul des énergies d'interactions faibles est souhaité ; telles que celles de van der Waals et celles des liaisons hydrogène [2].

Considérons l'exemple d'un complexe de liaison hydrogène formé entre deux molécules d'eau A et B. Comme nous l'avons évoqué précédemment (chapitre II), l'approche la plus simple qui est du type "supermolécule" correspond à une écriture simple de l'énergie d'interaction comme la différence entre l'énergie du complexe (dimère) E_{AB} et l'énergie des deux monomères pris séparément E_A et E_B :

$$E = E_{AB} - E_A - E_B \quad (1)$$

La distribution électronique à l'intérieur de chaque molécule d'eau du dimère est très proche de celle du monomère. Cependant, les bases de fonctions d'une molécule du dimère peut compenser l'incomplétude de la base d'orbitales dans l'autre molécule, le dimère sera donc artificiellement moins énergétiques, et la force de liaison hydrogène sera surestimée.

La BSSE est dépendante de la taille de la base d'orbitales, autrement dit plus la base est petite plus cette erreur est importante. Dans la limite d'une base complète elle s'annule, ainsi, l'addition des fonctions de base ne donne aucune amélioration [2].

La technique la plus commune pour corriger les énergies d'interaction est celle de "counterpoise" proposée par Boys et Bernardi [3], en imposant le calcul des fragments dans la base de la supermolécule. L'énergie d'interaction corrigée est exprimée par l'équation (2) :

$$\Delta_{Super}E = E_{Super}^{bD} - E_A^{bD} - E_B^{bD} \quad (2)$$

L'énergie de la supermolécule E_{Super}^{bD} et les énergies des deux monomères E_A^{bD} et E_B^{bD} sont obtenues par la résolution des équations de Schrödinger appropriées [3].

E_A^{bD} et E_B^{bD} signifient le calcul des énergie du monomère A et B, respectivement dans la base d'orbitales du dimère ceci est appelé le spectre d'orbitales (en anglais dit "ghost orbitals").

Alors d'une manière générale la BSSE peut être écrite selon l'équation (3) :

$$BSSE = \sum_{i=1}^n (E_{mf}^i - E_{mf}^{i*}) \quad (3)$$

Où E_m représente les énergies des monomères isolés, l'indice "f" désigne le monomère rigide (frozen) dans la géométrie du complexe et (*) représente les monomères calculés par les orbitales fantômes (ghost). Alors l'énergie corrigée du complexe ainsi que l'énergie d'interaction corrigée peuvent être écrites selon les équations (4) et (5).

$$E_{complexe}^{CP} = E_{complexe} + \underbrace{\sum_{i=1}^n (E_{mf}^i - E_{mf}^{i*})}_{BSSE} \quad (4)$$

$$E_{interaction}^{CP} = \underbrace{E_{complexe} - \sum_{i=1}^n E_m^i}_{E_{interaction}} + \sum_{i=1}^n (E_{mf}^i - E_{mf}^{i*}) \quad (5)$$

$E_{\text{complexe}}^{\text{CP}}$ est l'énergie corrigée du complexe, E_{complexe} est l'énergie non corrigée du complexe, E_{m}^{i} est l'énergie non corrigée des monomères dans la géométrie du complexe et $E_{\text{interaction}}$ est l'énergie d'interaction non corrigée. En combinant l'équation (3) et (5) on obtient :

$$E_{\text{interaction}}^{\text{CP}} = E_{\text{interaction}} + \text{BSSE} \quad (6)$$

La procédure qui permet le calcul automatique de la correction "counterpoise" (CP-correction) était ébauchée par S. Simon *et al.* [4,5], ils ont décrit un programme pour l'introduire dans le GAUSSIAN 94 avec des calculs de chimie quantique de l'énergie ainsi que sa première et deuxième dérivée analytique. La technique consiste en un calcul de CP-correction dans la géométrie de la supermolécule en utilisant la méthode Boys-Bernardi, alors que les changements des énergies intramoléculaires sont calculés dans les bases des monomères libres. Cela demande cinq calculs d'énergie et gradient sur chaque point, ce qui explique pourquoi cette procédure est plus chère.

L'objectif de ce travail est d'exécuter des corrections de la BSSE en utilisant la technique "counterpoise" [2,4] lorsqu'on considère quelques complexes de liaisons hydrogène (liaison-H) et qu'on vérifie si l'introduction de la correction-CP durant l'optimisation va influencer les paramètres énergiques et géométriques.

Dans la littérature plusieurs travaux qui ont étudié les interactions non-covalentes en utilisant la correction-CP sont rapportés, citons à titre d'exemple les références [3-16]. Dans la présente étude, il paraît intéressant de tester cette approche sur des systèmes constitués de deux, trois ou quatre fragments en utilisant des molécules flexibles tels que les saccharides interagissant avec des molécules d'eau.

Ainsi, une question qui s'impose : l'utilisation de la correction-CP peut-elle vraiment améliorer les énergies d'interactions ?

L'idée était de considérer des modèles différents dans lesquels la molécule est entourée par un nombre limité de molécules d'eau. Ces modèles montrent un double avantage puisque ils peuvent aussi simuler les micro-solvatations.

Dans la nature, deux tiers de la Terre sont recouverts par l'eau, ainsi la plupart des réactions chimiques ont tendances de se dérouler dans des solutions aqueuses. Pour les saccharides, la considération des molécules d'eau comme un solvant est très importante ; parce qu'elles peuvent mener à des changements conformationnels significatifs [17-19].

On effectue dans cette partie, une étude théorique de trois complexes de κ -carrabiose... $n\text{OH}_2$ montrés dans la **figure 1** ; complexe...1W, complexe...2W et complexe...3W (complexes de liaison-H). Ils sont constitués d'un oligosaccharide; le κ -carrabiose: 4-O-sulfate- β -D-galactopyranosyl (1 $\rightarrow$ 4) 3,6 anhydro- α -D-galactopyranose sous sa forme neutre (**fig.2**) qui est en interaction (interaction de liaison-H) avec une, deux ou trois molécules d'eau.

Ce disaccharide représente l'une des deux unités de répétition constituant le carraghénane qui est un polysaccharide linéaire abondamment utilisé comme agent gélifiant et épaississant dans plusieurs applications dans la chimie, l'industrie alimentaire et pharmaceutique à cause de sa propriété physique pour former des gels thermoréversibles [20].

Les complexes de κ -carrabiose... $n\text{OH}_2$ sont obtenus par la solvation de trois différents conformères de κ -carrabiose résultant d'une étude précédente dans notre groupe [21] en utilisant le programme HyperChem [22]. Les trois conformères ont été traités par la mécanique moléculaire en utilisant des boîtes de solvation avec des Conditions aux Limites Périodiques, le champ de force utilisé pour le κ -carrabiose était l'OPLS "Optimized Potentials for Liquid Simulations" [23]. Comme l'indique

son nom ; il s'agit d'un programme qui a été conçu pour optimiser le potentiel qui permet la description des propriétés de solvation.

Pour les molécules d'eau, le logiciel HyperChem utilise le modèle TIP3P [24], équilibré à 300 K (27°C) et à une atmosphère, c'est un champ de force spécialement adapté à l'étude de l'eau liquide. Il représente le modèle trois points de la fonction du potentiel intermoléculaire transférable en anglais dite "Three-Point Transferable Intermolecular Potential function". La dénomination 3 points se réfère à l'oxygène et les deux hydrogènes de la molécule d'eau qui sont considérés comme des points interactifs.

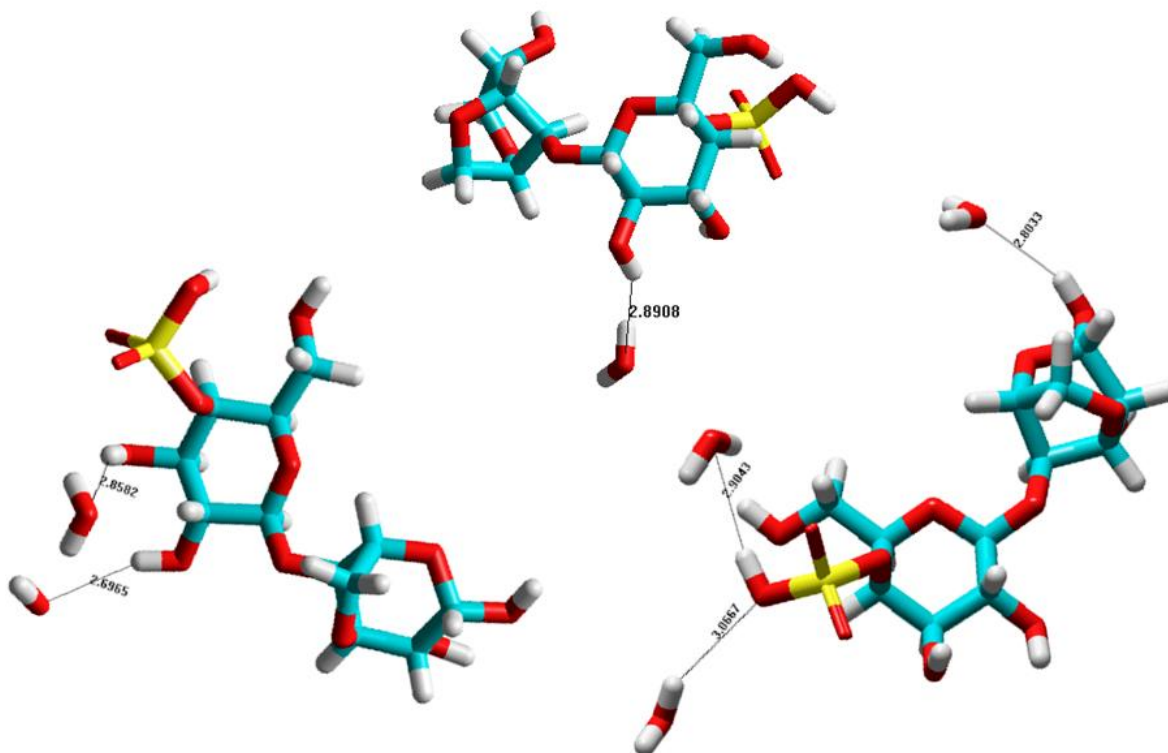


Figure 1 : Les structures des complexes de κ -carrabiose... n H₂O étudiés dans ce travail.

Après avoir optimisé les énergies des trois conformères en utilisant trois différentes dimensions de boîtes de simulation, nous avons supprimé toutes les molécules d'eau sauf celles qui sont impliquées dans des liaisons-H avec le κ -

carrabiose. Au total, nous avons obtenu neuf complexes avec un nombre de molécules d'eau variant de 1-5.

Pour des raisons de temps CPU, seulement les complexes avec un nombre de molécules d'eau n'excédant pas trois (une pour le complexe...1W, deux pour le complexe...2W et trois pour le complexe...3W) ont été considérés ultérieurement.

Pour vérifier si l'utilisation de la correction BSSE-CP peut affecter les paramètres géométriques et énergétiques ; les complexes de κ -carrabiose... $n\text{OH}_2$ ont été complètement optimisés en introduisant la correction BSSE-CP durant l'optimisation et après (en effectuant des calculs SPE).

Dans chacun de ces deux cas, un nombre de fonctionnelles de la DFT avec différents taux d'échanges "% XC" a été testé. Cela dans le but de déterminer laquelle des fonctionnelles est la moins sensible à la BSSE.

Dans le but de réduire la BSSE, nous avons aussi effectué des calculs en ajoutant des fonctions diffuses et de polarisation aux base d'orbitales 6-31+G* et 6-311G et en utilisant aussi les bases de corrélation cohérente cc-pVXZ (avec X=D, T et Q).

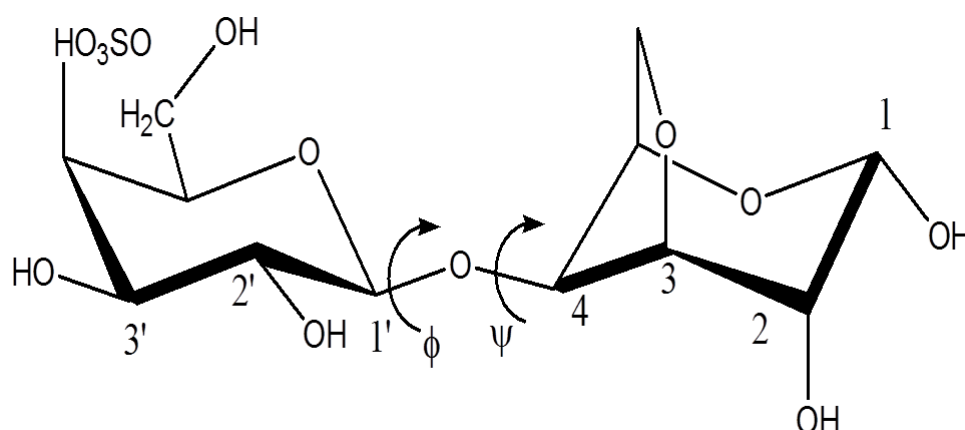


Figure 2 : Structure du κ -carrabiose sous sa forme neutre.

III.2 Méthodes théoriques

En premier lieu, les complexes du κ -carrabiose... $n\text{OH}_2$ ($n=1, 2$ et 3) ont été complètement optimisés en utilisant chacune des hybrides globales (les fonctionnelles hybrides GGA : B3LYP [25-27], B3PW91 [26,28], PBE0 [29,30] et les fonctionnelles hybrides meta-GGA : TPSSH [31], M06-2X [32], M06-HF [33]) avec la base d'orbitales 6-31+G*.

Selon Csonka *et al.* [34], la base d'orbitale 6-31+G* est suffisante pour le calcul de géométrie des glucides et leurs géométries optimisées sont utiles pour des calculs SPE en utilisant des bases d'orbitales plus large [35].

D'un autre coté, tous les complexes ont été géométriquement optimisés par la méthode CBS-4M [36,37]. Cette dernière donne des énergies très précises en utilisant l'extrapolation non linéaire d'une paire d'orbitales naturelles vers la limite de base d'orbitales complète. En outre, la fonctionnelle B3LYP combinée avec les bases d'orbitales suivantes : 6-31++G*, 6-31+G**, 6-31++G**, 6-311G, 6-311+G, 6-311G*, 6-311++G, 6-311G**, 6-311+G*, 6-311++G*, 6-311+G**, 6-311++G**, cc-pVDZ, cc-pVTZ et cc-pVQZ a été utilisée pour optimiser complètement les complexes de liaison-H.

Les énergies de liaisons ont été calculées à chaque niveau de théorie selon deux stratégies, dans la première la correction BSSE-CP était incluse durant l'optimisation (l'énergie dénotée E_{CP-OPT}) alors que dans la deuxième, la correction a été introduite après l'optimisation (énergie dénotée E_{CP}). Tous les calculs étaient exécutés en utilisant le programme Gaussian 09 [38].

III.3 Résultats et discussion

III.3.1 Effet de BSSE sur les paramètres énergétiques et géométriques

Les énergies d'interaction avec la correction-CP durant et après l'optimisation (E_{CP-OPT} et E_{CP}) ainsi que les distances d'équilibre (R_{CP-OPT} et R) représentant les longueurs

de liaisons-H "O...H" des complexe...1W, complexe...2W et complexe...3W sont listés dans les **Tableaux 1-3**. Les déviations d' E_{CP-OPT} et E_{CP} ainsi que R_{CP-OPT} et R des valeurs obtenues par la méthode CBS-4M sont aussi listées.

III.3.1.1 Complexe...1W

D'après le **Tableau 1**, plusieurs points peuvent d'être relevés. Premièrement, les énergies d'interaction (E_{CP-OPT}) du complexe...1W calculées à tous les niveaux de théorie en introduisant la correction BSSE-CP durant l'optimisation sont relativement plus négatives que celles calculées en incluant la correction après l'optimisation (E_{CP}). En comparant les déviations de la valeur obtenue par la méthode CBS-4M les valeurs des énergies E_{CP} sont systématiquement meilleures que les E_{CP-OPT} .

En plus, pour les fonctionnelles hybrides GGA (B3LYP, B3PW91 et PBE0) les énergies les plus négatives calculées par les deux méthodologies ont été trouvées au niveau théorique PBE0/6-31+G*, pour les fonctionnelles hybrides meta-GGA, les énergies les plus négatives sont obtenues au niveau de théorie M06-HF/6-31+G*. Selon l'ordre croissant du pourcentage d'échange des deux ensembles de fonctionnelles on a : $XC_{TPSSH} = 10\% < XC_{B3LYP} = XC_{B3PW91} = 20\% < XC_{PBE0} = 25\% < XC_{M06-2X} = 54\% < XC_{M06-HF} = 100\%$. Ainsi, les énergies de liaison semblent être affectées par le taux d'échange utilisés puisque le classement des énergies pour les hybrides GGA est comme suit: $E_{PBE0} > E_{B3LYP} > E_{B3PW91}$ et pour les hybrides meta-GGA, il est selon le classement : $E_{M06-HF} > E_{M06-2X} > E_{TPSSH}$. En conséquence, les énergies d'interaction semblent varier proportionnellement aux pourcentages d'échange.

Néanmoins, une anomalie était détectée pour B3PW91 et B3LYP. Bien qu'elles comprennent la même valeur de taux d'échange ($XC_{B3LYP} = XC_{B3PW91} = 20\%$) ; on note que les énergies d'interaction (E_{CP-OPT} et E_{CP}) au niveau B3LYP/6-31+G* sont 0,94 et

0,92 kcal/mol, respectivement considérablement plus négatives que celles calculées au niveau B3PW91/6-31+G* (**Tableau 1**. Annexe A).

Finalement, un autre point pertinent qu'on peut constater du **Tableau 1** est que l'inclusion de la correction BSSE-CP durant l'optimisation mène systématiquement à des distances d'équilibre O...H qui diffèrent assez largement de la valeur obtenue par la méthode CBS-4M que celles obtenues par la correction après l'optimisation.

Parmi toutes les fonctionnelles testées, PBE0 a donné des distances des liaisons-H (O...H) les plus proches de celles obtenues par la méthode CBS-4M.

Quant à la BSSE, les résultats présentés dans la **figure 3** (a) montrent que les valeurs les plus petites sont obtenues au niveau de théorie B3LYP/6-31+G* en supposant que les fonctionnelles B3PW91, PBE0, TPPSh, M06-2X et M06-HF sont plus sensibles à la BSSE.

Par ailleurs, comme l'on s'y attendait les valeurs de BSSE obtenues par la première méthodologie (BSSE_{CP-OPT}) sont légèrement inférieures à celles trouvées par la deuxième méthodologie (BSSE_{CP}). En fait, l'optimisation des complexes de liaisons-H avec la correction BSSE-CP incluse dans l'expression de l'énergie va réduire l'attraction apparente entre les molécule (par la correction de l'attraction non-physique causée par la BSSE) et le minimum global de la surface de l'énergie potentielle corrigée va se produire à des distances intermoléculaires plus longues ; dans les quelles la BSSE devient plus petite, alors que sur la surface de l'énergie non corrigée le minimum global se produit à des distances plus courtes où l'effet de BSSE sera plus important, ainsi plus la BSSE est grande plus les distances intermoléculaires sont courtes et vice versa.

Tableau 1 :

Energies d'interaction calculées en introduisant la correction BSSE-CP durant l'optimisation ($E_{\text{CP-OPT}}$) et après (E_{CP}) et leurs déviations de la valeur calculée par la méthode CBS-4M en [kcal/mol].

Complex...1W

XC		$E_{\text{CP-OPT}}$	E_{CP}	$E^{[a]} - E_{\text{CP-OPT}}$	$E^{[a]} - E_{\text{CP}}$	$R_{\text{CP-OPT}}$	R	$R_{\text{CP-OPT}} - R^{[a]}$	$R - R^{[a]}$
10	TPSSH/6-31+G*	-7,30	-7,20	6,62	6,52	1,842	1,804	0,174	0,136
20	B3LYP/6-31+G*	-7,31	-7,18	6,63	6,50	1,876	1,836	0,208	0,168
20	B3PW91/6-31+G*	-6,37	-6,26	5,69	5,58	1,857	1,817	0,189	0,149
25	PBE0/6-31+G*	-8,30	-8,23	7,62	7,55	1,829	1,791	0,161	0,123
54	M062X/6-31+G*	-10,49	-10,36	9,81	9,68	1,913	1,873	0,245	0,205
100	M06HF/6-31+G*	-10,71	-10,45	10,03	9,77	1,853	1,813	0,185	0,145

[a] Ces résultats sont obtenus par le calcul CBS-4M.

XC dénote le pourcentage d'échange de Hartree-Fock.

Les distances des liaisons-H $\text{O} \cdots \text{H}$ ($R_{\text{CP-OPT}}$, R et $R^{[a]}$) sont en [Å].

Un point important de plus doit être signalé, il concerne le temps CPU de calcul qui est considérablement diminué lorsque la deuxième méthodologie (correction de la BSSE après l'optimisation) est utilisée comparé à celui demandé par la première méthodologie (correction de la BSSE durant l'optimisation).

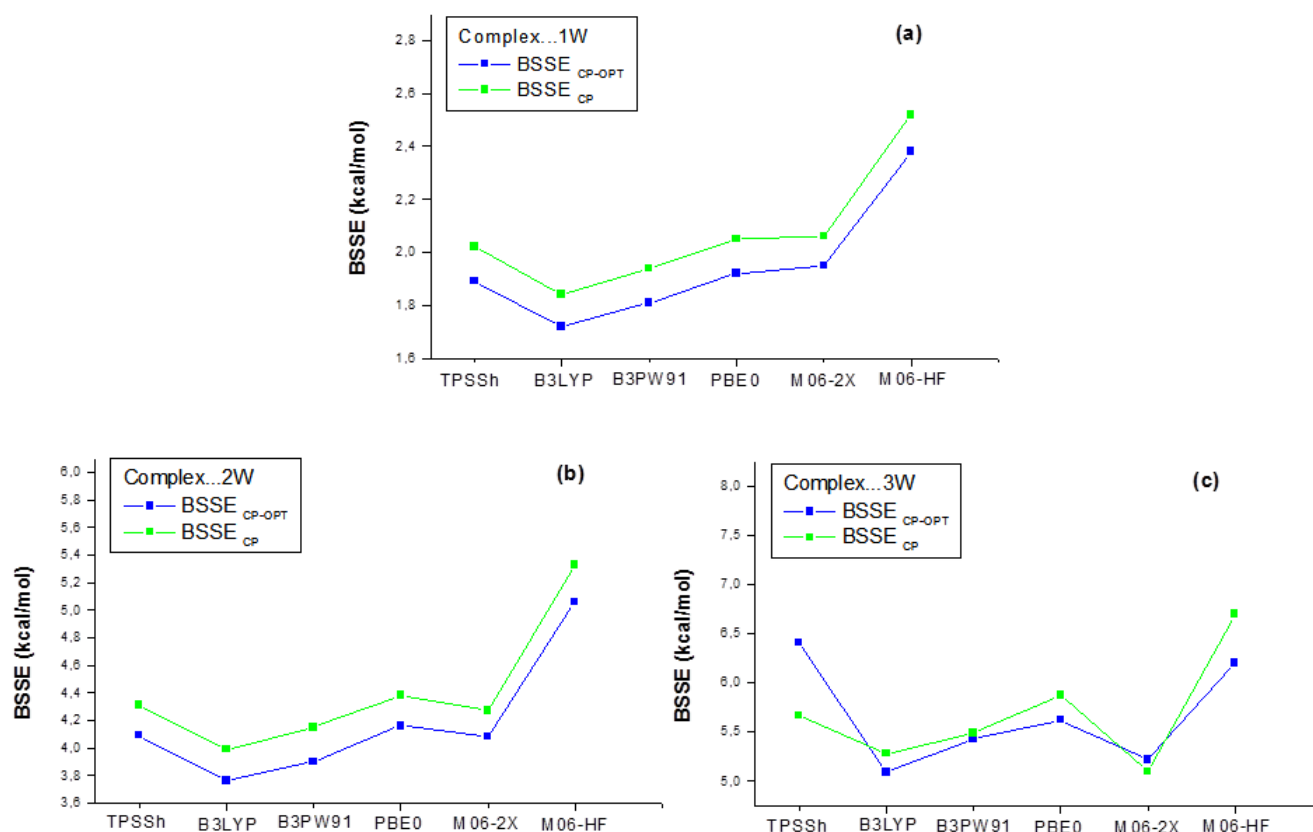


Figure 3. Variation des BSSE_{CP-OPT} et BSSE_{CP} en fonction des différentes fonctionnelles, BSSE_{CP-OPT} et BSSE_{CP} sont, respectivement les valeurs de BSSE calculées avec et sans l'inclusion de la correction BSSE-CP durant l'optimisation.

III.3.1.2 Complexe...2W

Pour ce cas, les valeurs des énergies relatives ΔE ($E_{CP} - E_{CP-OPT}$) deviennent plus importantes que pour le complexe...1W (cf. Annexe A) à tous les niveaux de théorie et la correction de la BSSE après l'optimisation mène encore à des énergies d'interaction (E_{CPs}) qui convergent plus que $E_{CP-OPTs}$ vers la valeur obtenue par la méthode CBS-4M, voir **Tableau 2**.

Pour les fonctionnelles hybrides GGA, les énergies les plus négatives sont obtenues au niveau de théorie PBE0/6-31+G*, alors que les énergies les plus négatives pour les fonctionnelles hybrides meta-GGA sont obtenues au niveau M06-HF/6-31+G* (**Tableau 2**), une fois de plus cela est exprimé en terme de pourcentage d'échange "XC". En outre, un comportement semblable à celui du complexe...1W est observé pour le complexe...2W lorsque on utilise les fonctionnelles B3PW91 et B3LYP.

Il importe aussi de noter que la B3LYP est encore la moins sensible à la BSSE (**fig. 3 (b)**), et ce comportement est similaire à celui observé pour le complexe...1W.

Il a été trouvé que les géométries non-corrigées du complexe engendrent des distances d'équilibre R_s qui sont plus courtes que $R_{CP-OPTs}$ (ΔR varie de 0.025 à 0.059 Å, voir **Tableau 2**, Annexe A) et elles sont plus proches de celles obtenues par la méthode CBS-4M à tous les niveaux testés. Ceci est conforme à ce que l'on avait prévu puisque dans les géométries non-corrigées ; l'attraction apparente due à la BSSE diminue la séparation intermoléculaire du complexe. De plus, les distances O...H corrigées calculées au niveau de théorie PBE0/6-31+G* sont les plus courtes en utilisant les deux méthodologies.

Tableau 2 :

Les énergies d'interaction calculées en introduisant la correction BSSE-CP durant l'optimisation ($E_{\text{CP-OPT}}$) et après (E_{CP}) et leurs déviations de la valeur calculée par la méthode CBS-4M en [kcal/mol].

Complex...2W

XC	$E_{\text{CP-OPT}}$	E_{CP}	$E^{[a]} - E_{\text{CP-OPT}}$	$E^{[a]} - E_{\text{CP}}$	$R_{\text{CP-OPT}}$	R	$R_{\text{CP-OPT}} - R^{[a]}$	$R - R^{[a]}$
10 TPSSH/6-31+G*	-15,71	-15,56	4,08	3,93	$R_1=1,895$; $R_2=1,791$	$R_1=1,848$; $R_2=1,753$	0,171; 0,210	0,124, 0,172
20 B3LYP/6-31+G*	-15,65	-15,47	4,02	3,84	$R_1=1,938$; $R_2=1,824$	$R_1=1,884$; $R_2=1,784$	0,214; 0,243	0,124, 0,203
20 B3PW91/6-31+G*	-13,66	-13,49	2,03	1,86	$R_1=1,914$; $R_2=1,809$	$R_1=1,862$; $R_2=1,765$	0,190; 0,228	0,138; 0,184
25 PBE0/6-31+G*	-17,71	-17,60	6,08	5,97	$R_1=1,877$; $R_2=1,786$	$R_1=1,830$; $R_2=1,746$	0,153; 0,205	0,106; 0,165
54 M06-2X/6-31+G*	-22,10	-21,87	10,47	10,24	$R_1=2,031$; $R_2=1,750$	$R_1=1,976$; $R_2=1,725$	0,307; 0,169	0,252; 0,144
100 M06-HF/6-31+G*	-22,72	-22,47	11,09	10,84	$R_1=2,005$; $R_2=1,683$	$R_1=1,947$; $R_2=1,649$	0,281; 0,102	0,223; 0,068

[a] Ces résultats sont obtenus par le calcul CBS-4M.

XC dénote le pourcentage d'échange de Hartree-Fock.

Les distances des liaisons-H $\text{O} \cdots \text{H}$ ($R_{\text{CP-OPT}}$, R et $R^{[a]}$) sont en [Å].

III.3.1.3 Complexe...3W

En effet, les calculs effectués pour le complexe...3W montrent que les énergies d'interaction corrigées après l'optimisation E_{CPs} rapportées dans le **Tableau 3** sont encore plus négatives que $E_{CP-OPTs}$ à tous les niveaux de théorie à l'exception de PBE0/6-31+G* où $E_{CP} > E_{CP-OPT}$, tandis que du point de vue structure, les géométries corrigées et non-corrigées du complexe...3W obtenues par la fonctionnelle PBE0 représentent quelques dissemblances (**fig. 1. Annexe A**) ; en fait, après avoir optimisé avec la correction BSSE-CP, une autre liaison-H entre deux molécules d'eau se produit en entraînant un affaiblissement de la troisième liaison-H R_3 (entre la troisième molécule d'eau et le disaccharide) où R_{CP-OPT} est 1,670 Å plus longue que R (**Tableau 6. Annexe A**) et par conséquent le complexe devient moins stable.

Il importe aussi de relever que les distances d'équilibre dérivées des calculs de B3LYP/6-31+G* et B3PW91/6-31+G* en utilisant les deux méthodologies et de calcul de TPSSH/6-31+G* en incluant la correction BSSE-CP après l'optimisation sont les plus proches des distances obtenues par la méthode CBS-4M dans lesquelles les distances " R_{3s} " (R_{CP-OPT} et R) dépassent 4 Å (**Tableau 6. Annexe A**).

Contrairement aux complexe...1W et complexe...2W, des énergies relatives significatives ont été trouvées pour le complexe...3W ; $\Delta E = -1,39$ kcal/mol et 2,96 kcal/mol aux niveaux PBE0/6-31+G* et M06-2X, respectivement (cf. Annexe A). Cela est probablement dû aux différences significatives observées dans les distances d'équilibre O...H (R_3 et R_2) calculées en introduisant la correction durant et après l'optimisation où R_{CP-OPT} est 1,670 Å plus longue que R et R est 1,538 Å plus longue que R_{CP-OPT} en utilisant les fonctionnelles PBE0 et M06-2X, respectivement (voir **Tableau 3. Annexe A**).

Un comportement similaire à celui du complexe...1W et complexe...2W est observé pour le complexe...3W à l'égard des pourcentages d'échange "XC", où parmi

les fonctionnelles hybrides GGA c'est la PBE0 qui mène aux énergies les plus négatives, alors que pour les fonctionnelles hybrides meta-GGA les énergies les plus négatives sont obtenues par M06-HF.

En outre, concernant les liaisons-H corrigées et non-corrigées, similairement aux complexe...1W et complexe...2W, les meilleures distances d'équilibre sont obtenues au niveau théorique PBE0/6-31+G* lorsque on compare les déviations des valeurs obtenues par la méthode CBS-4M, alors que les calculs M06-2X/6-31+G* montrent les déviations les plus importantes (cf. Annexe A).

Finalement, pour la BSSE ; le complexe...3W révèle un comportement identique à celui du complexe...1W et complexe...2W dans lesquels les valeurs les plus petites de la BSSE sont trouvées au niveau de théorie B3LYP/6-31+G* mais cette fois-ci seulement lorsque la correction BSSE-CP est introduite durant l'optimisation. Pour la deuxième méthodologie les valeurs les plus petites sont obtenues en utilisant la fonctionnelle M06-2X.

Comme on l'avait envisagé, les valeurs de BSSE calculées en optimisant avec la correction BSSE-CP sont globalement les plus petites à l'exception de celles trouvées aux niveaux de théorie TPSSh/6-31+G* et M06-HF/6-31+G* voir **figure 3 (c)**. De plus, d'après cette figure il est évident que plus le nombre d'interactions est grand, plus les valeurs de BSSE deviennent importantes.

En récapitulant les résultats rapportés dans cette section, nous arrivons à la conclusion que l'utilisation de la deuxième méthodologie (l'inclusion de la correction BSSE-CP après l'optimisation) aboutit à des paramètres énergétiques très proches de ceux établis par la première méthodologie (**fig. 2**. Annexe A). Cet effet a été constaté pour tous les complexes de liaisons-H à tous les niveaux de théorie.

Tableau 3 :

Les énergies d'interaction calculées en introduisant la correction BSSE-CP durant l'optimisation (E_{CP-OPT}) et après (E_{CP}) et leurs déviations de la valeur calculée par la méthode CBS-4M en [kcal/mol].

Complex...3W

XC		E_{CP-OPT}	E_{CP}	$E^{[a]} - E_{CP-OPT}$	$E^{[a]} - E_{CP}$	R_{CP-OPT}	R	$R_{CP-OPT} - R^{[a]}$	$R - R^{[a]}$
10	TPSSH/6-31+G*	-30,71	-30,60	7,92	7,81	$R_1=1,900; R_2=1,549; R_3=2,095$	$R_1=1,862; R_2=1,489; _$	0,175; 0,527; –	0,137; 0,467; –
20	B3PLYP/6-31+G*	-29,25	-29,25	6,46	6,46	$R_1=1,950; R_2=1,547; _$	$R_1=1,903; R_2=1,522; _$	0,225; 0,525; –	0,178; 0,500; –
20	B3PW91/6-31+G*	-27,97	-27,76	5,18	4,97	$R_1=1,925; R_2=1,566; _$	$R_1=1,877; R_2=1,485; _$	0,200; 0,544; –	0,152; 0,463; –
25	PBE0/6-31+G*	-34,23	-35,62	11,44	12,83	$R_1=1,895; R_2=1,478; R_3=3,998$	$R_1=1,852; R_2=1,423; R_3=2,328$	0,170; 0,456; –	0,127; 0,401; –
54	M06-2X/6-31+G*	-29,43	-26,47	6,64	3,68	$R_1=1,946; R_2=2,110; R_3=2,136$	$R_1=1,912; R_2=3,648; R_3=2,689$	0,221; 1,088; –	0,187; 2,626; –
100	M06-HF/6-31+G*	-31,46	-31,14	8,67	8,35	$R_1=1,919; R_2=2,534; R_3=2,128$	$R_1=1,878; R_2=2,410; R_3=2,062$	0,194; 1,512; –	0,153; 1,388; –

[a] Ces résultats sont obtenus par le calcul CBS-4M.

XC dénote le pourcentage d'échange de Hartree-Fock.

Les distances des liaisons-H $O \cdots H$ (R_{CP-OPT} , R et $R^{[a]}$) sont en [Å].

Cependant, les valeurs de ΔE augmentent et deviennent plus importantes pour les complexe...2W et complexe...3W que le complexe...1W. Ainsi, lorsque le nombre de molécules d'eau augmente, autrement dit le nombre d'interaction augmente ; la différence entre E_{CP-OPT} et E_{CP} augmente. En comparant les déviations des valeurs obtenues par la méthode CBS-4M ; on trouve que les valeurs de E_{CP-OPT} sont systématiquement moins meilleures que E_{CP} .

En plus, les distances intermoléculaires O...H deviennent plus courtes et très proche à celles obtenues par la CBS-4M lorsqu'on utilise la deuxième méthodologie pour tous les complexes et à tous les niveaux de théorie.

Egalement, l'effet remarquable du taux d'échange "XC" sur les énergies d'interaction a été observé pour tous les complexes du κ -carrabiose...eau pour lequel la tendance générale des énergies d'interaction est d'augmenter avec le pourcentage d'échange. Ainsi, on peut supposer qu'il est préférable d'utiliser des hybrides globales avec un pourcentage d'échange HF modéré dans le but de reproduire des énergies d'interaction plus correctes. Lorsqu'on s'intéresse aux paramètres structuraux et qu'on les compare à ceux obtenus par la méthode CBS-4M ; la meilleure description des complexes est obtenue par la fonctionnelle hybride GGA PBE0.

Il faut aussi mettre en relief les déviations significatives des énergies d'interaction des valeurs obtenues par la méthode CBS-4M pour tous les complexes étudiés ici (**Tableaux 1-3**). Cela est vraisemblablement dû à l'annulation de l'effet de BSSE à la limite de base d'orbitales complète en utilisant la CBS-4M et par conséquent la disparition de l'attraction non-physique causée par la BSSE et le complexe devient moins stable et les énergies d'interactions vont être plus petites (**Tableaux 1-3**. Annexe A).

Finalement, bien que la méthode DFT est généralement connue pour être moins sensible à la BSSE il importe de souligner que les valeurs de BSSE fournies dans cette étude sont significatives comparées aux énergies d'interaction, cela est certainement dû à la nature flexible des molécules de κ -carrabiose, pour lesquelles l'attraction non-physique est plus importante et l'interaction va devenir plus attractive et donc l'erreur l'énergie sera plus grande.

III.3.2 Effet de l'addition de fonctions diffuses et de polarisation sur la BSSE

Compte tenu de sa sensibilité moindre à la BSSE, tous les calculs dans cette section sont exécutés en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP.

Le **Tableau 4** rapporte les valeurs de BSSE des complexe...1W, complexe...2W et complexe...3W calculées en utilisant la deuxième méthodologie, à savoir en introduisant la correction BSSE-CP après l'optimisation. Cette dernière était sélectionnée dans le but de réduire le temps CPU de calcul et du fait qu'elle a mieux reproduit les énergies d'interaction par rapport à la première méthodologie. Les valeurs de BSSE obtenues au niveau de théorie B3LYP/6-31+G* sont considérées comme des valeurs de références. Nous avons, pour le complexe...1W, complexe...2W et complexe...3W, BSSE= 1,84, 3,76 et 5,00 kcal/mol, respectivement. Le comportement similaire des trois complexes peut être clairement visualisé dans la **figure 4**, où on a représenté la variation des valeurs calculées de BSSE de chaque complexe avec les bases d'orbitales utilisées.

En premier lieu, le **Tableau 4** montre que l'effet de BSSE est plus marqué pour les calculs B3LYP/6-31++G*, dans lesquels la BSSE est égale à 1,89 et 4,10 kcal/mol pour les complexe...1W et complexe...2W, respectivement. Cela veut dire que l'ajout d'une fonction diffuse s aux atomes d'hydrogène a augmenté la BSSE par 0,05 et 0,34 kcal/mol, respectivement. Alors qu'au niveau de théorie B3LYP/6-31+G**, l'addition d'une fonction de polarisation aux hydrogènes diminue la BSSE par 0,55 et 0,84

kcal/mol respectivement. Pour le quatrième niveau : B3LYP/6-31++G** (l'ajout des deux fonctions diffuse s et de polarisation p aux hydrogènes), la BSSE est égale à 1,31 et 3,06 kcal/mol, respectivement. Dans ce dernier cas, les valeurs de BSSE sont comprises entre les autres valeurs ($1,89 > 1,31 > 1,29$ kcal/mol pour le complexe...1W et $4,10 > 3,06 > 2,92$ kcal/mol pour le complexe...2W correspondant, respectivement aux niveaux B3LYP/6-31++G*, B3LYP/6-31++G** et B3LYP/6-31+G**).

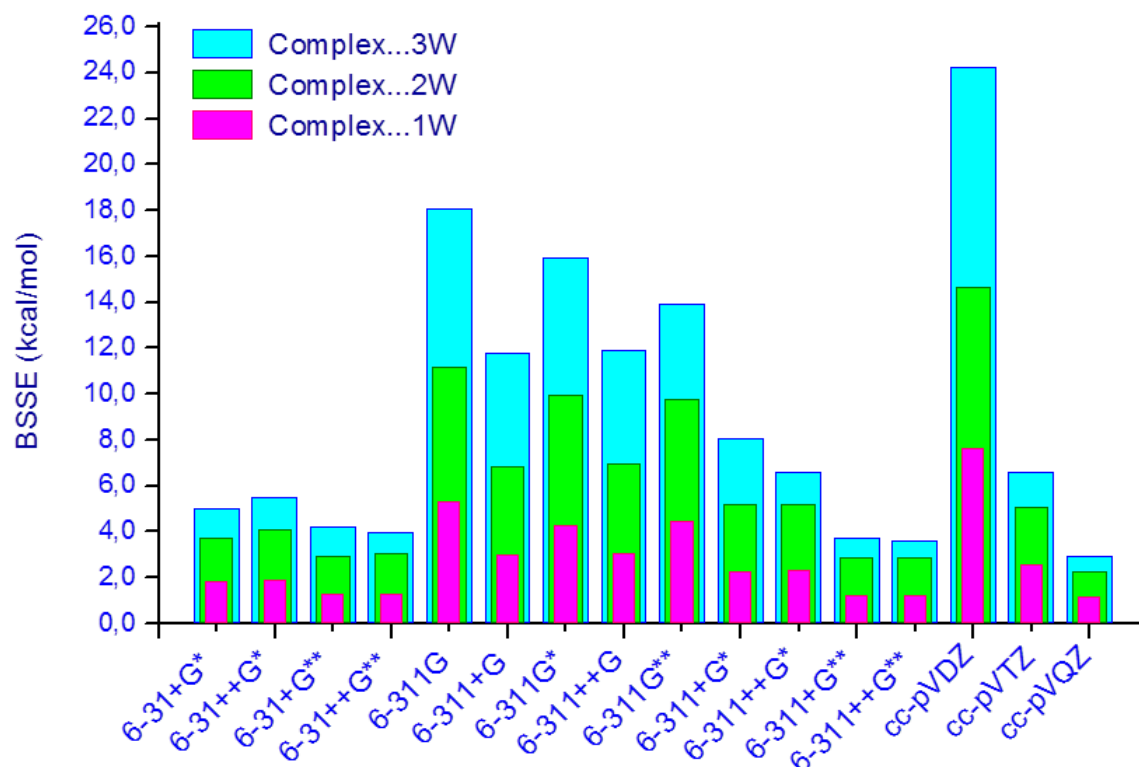


Figure 4: Valeurs de BSSE obtenues par différentes bases d'orbitales et la fonctionnelle hybride GGA B3LYP des trois complexes de κ -carrabiose-OH₂.

Tableau 4:

Les valeurs de BSSE calculées en utilisant l'hybride globale B3LYP combinée avec différentes bases d'orbitales. BSSE et Δ BSSE sont en [kcal/mol].

Basis set	Complex...1W				Complex...2W				Complex...3W			
	BSSE	Δ BSSE	Δ BSSE ^a	Δ BSSE ^b	BSSE	Δ BSSE	Δ BSSE ^a	Δ BSSE ^b	BSSE	Δ BSSE	Δ BSSE ^a	Δ BSSE ^b
6-31+G*	1,84	0,00	—	—	3,76	0,00	—	—	5,00	0,00	—	—
6-31++G*	1,89	0,05	—	—	4,10	0,34	—	—	5,49	0,49	—	—
6-31+G**	1,29	-0,55	—	—	2,92	-0,84	—	—	4,24	-0,76	—	—
6-31++G**	1,31	-0,53	—	—	3,06	-0,70	—	—	4,01	-0,99	—	—
6-311G	5,32	3,48	0,00	—	11,16	7,40	0,00	—	18,11	13,11	0,00	—
6-311+G	2,99	1,15	-2,33	—	6,87	3,11	-4,29	—	11,81	6,81	-6,30	—
6-311G*	4,30	2,46	-1,02	—	9,98	6,22	-1,18	—	15,95	10,95	-2,16	—
6-311++G	3,04	1,20	-2,28	—	6,97	3,21	-4,19	—	11,89	6,89	-6,22	—
6-311G**	4,48	2,46	-0,84	—	9,81	6,05	-1,35	—	13,93	8,93	-4,18	—
6-311+G*	2,30	0,46	-3,02	—	5,18	1,42	-5,98	—	8,04	3,04	-10,07	—
6-311++G*	2,32	0,48	-3,00	—	5,21	1,45	-5,95	—	6,63	1,63	-11,48	—
6-311+G**	1,25	-0,59	-4,07	—	2,88	-0,88	-8,28	—	3,75	-1,25	-14,36	—
6-311++G**	1,26	-0,58	-4,06	—	2,90	-0,86	-8,26	—	3,63	-1,37	-14,48	—
cc-pVDZ	7,63	5,79	—	0,00	14,67	10,91	—	0,00	24,21	19,21	—	0,00
cc-pVTZ	2,60	0,76	—	-5,03	5,11	1,35	—	-9,56	6,59	1,59	—	-17,62
cc-pVQZ	1,15	-0,69	—	-6,48	2,25	-1,51	—	-12,42	2,94	-2,08	—	-21,27

Δ BSSE est la différence entre les valeurs de BSSE et la valeur de référence (BSSE = 1,84, 3,76 et 5,00 kcal/mol, respectivement pour les complexe...1W, complexe...2W et complexe...3W). Δ BSSE^a est la différence entre les valeurs de BSSE et celles calculées au niveau de théorie B3LYP/311G (BSSE= 5,32, 11,16 et 18,11 kcal/mol, respectivement pour les complexe...1W, complexe...2W et complexe...3W). Δ BSSE^b est la différence entre les valeurs de BSSE et celles calculées au niveau de théorie B3LYP/cc-pVDZ (BSSE= 7,63, 14,63 et 24,21 kcal/mol, respectivement pour les complexe...1W, complexe...2W et complexe...3W).

Une explication probable de ces résultats est la compensation des deux effets opposés ; la fonction diffuse s augmente la BSSE tandis que la fonction de polarisation p la diminue. Selon ce qu'on a évoqué auparavant, il est évident que c'est le deuxième effet (l'addition d'une fonction de polarisation p) qui l'emporte.

Autrement dit, l'ajout de la fonction de polarisation p aux atomes d'hydrogène va induire une distorsion (déformation) dans les distributions sphériques des charges atomiques lors de la formation de la liaison-H et donc elles sont mieux décrites et par conséquent les énergies d'interaction sont mieux évaluées, cet effet va diminuer la BSSE.

Un comportement identique à celui des complexe...1W et complexe...2W est observé pour le complexe...3W aux niveaux de théorie B3LYP/6-31++G* et B3LYP/6-31+G**, c'est-à-dire l'ajout de la fonction diffuse s aux hydrogènes augmente la valeur de BSSE par 0,49 kcal/mol pendant que la fonction de polarisation p la diminue par 0,76 kcal/mol (**Tableau 4**). Lorsqu'on utilise le niveau théorie B3LYP/6-31++G**, la BSSE est égale à 4,01 kcal/mol, on se compare à la valeur de référence (BSSE = 5,00 kcal/mol) celle-là est réduite par 0,99 kcal/mol.

On peut ainsi déduire qu'au moment où les deux fonctions (diffuse et de polarisation) sont ajoutées simultanément ; une baisse significative dans la BSSE est obtenue. Cependant, cet effet n'est pas vérifié pour le complexe...1W et le complexe...2W, cela signifie que l'utilisation de la fonction diffuse s peut affecter la BSSE lorsque on décrit la région des couches de valence pour des systèmes plus larges.

Tel que prévu, au cinquième niveau de théorie (B3LYP/6-311G) des valeurs substantielles de Δ BSSE sont obtenues pour tous les complexes, cela est dû à l'absence des fonctions diffuses qui sont requises lorsqu'on calcule des interactions intermoléculaires. Comme on s'y attendait aussi pour les calculs B3LYP/6-311+G,

l'ajout des fonctions diffuse *s* et *p* aux atomes de carbone, oxygène et soufre ont diminué les valeurs de BSSE ($\Delta BSSE^a = -2,33, -4,29$ et $-6,3$ kcal/mol, respectivement pour les complexe...1W, complexe...2W et complexe...3W). Ainsi, par comparaison avec les valeurs de références on observe une augmentation dans les valeurs de BSSE ($\Delta BSSE = 1,15, 3,11$ et $6,81$ kcal/mol, respectivement pour le complexe...1W, complexe...2W et complexe...3W). Alors que, lorsqu'on utilise le niveau B3LYP/6-311G*; l'addition de fonction de polarisation *d* au carbone, l'oxygène et le soufre diminue les valeurs de BSSE ($\Delta BSSE^a = -1,02, -6,08$ et $-2,16$ kcal/mol, respectivement).

En se comparant aux valeurs de référence, on constate ainsi que les valeurs de BSSE diminuent par $2,46, 6,22$ et $10,95$ kcal/mol, respectivement pour le complexe...1W, complexe...2W et complexe...3W. D'autre part, au niveau de théorie B3LYP/6-311++G ; l'ajout de deux fonctions diffuses au même temps, accroît la BSSE ($\Delta BSSE = 1,20, 3,21$ et $6,89$ kcal/mol, respectivement). Ce pendant, lorsque on se compare aux résultats obtenus au niveau B3LYP/6-311G ; ces différences deviennent plus petites : $\Delta BSSE^a = -2,28, -6,08$ et $-6,22$ kcal/mol, respectivement. Un comportement analogue est observé au niveau de théorie B3LYP/6-311G**.

Encore une fois, la BSSE dans le complexe...3W se comporte de la même façon que dans le complexe...1W et le complexe...2W aux niveaux de théorie B3LYP/6-311+G*, B3LYP/6-311++G* et B3LYP/6-311+G** mais différemment au niveau de théorie B3LYP/6-311++G**. Ce fait est souligné aussi lorsque les résultats des quatre niveaux de théorie (B3LYP/6-31+G*, B3LYP/6-31++G*, B3LYP/6-31+G** et B3LYP/6-31++G**) sont rapportés. Cela nous permet de suggérer que l'addition des fonctions diffuse *s* aux atomes d'hydrogène pour les deux bases d'orbitales 6-31++G** et 6-311++G** peut être utile pour réduire la BSSE juste pour des systèmes plus grands tel que le complexe...3W.

Les valeurs de BSSE les plus élevées pour tous les complexes sont obtenues au niveau de théorie B3LYP/cc-pVDZ (**fig. 4**). Au niveau B3LYP/cc-pVTZ les valeurs

de BSSE sont réduites à 2,60, 5,11 et à 6,59 kcal/mol, respectivement pour le complexe...1W, le complexe...2W et le complexe...3W. En comparaison avec les niveaux B3LYP/cc-pVDZ, B3LYP/cc-pVTZ et B3LYP/cc-pVQZ, L'utilisation des bases d'orbitales triple- ζ et quadruple- ζ , cause une diminution significative dans les valeurs de BSSE ($\Delta\text{BSSE}^b = -5,03, -9,56$ et $-17,62$ kcal/mol au niveau B3LYP/cc-pVTZ et $-6,48, -12,42$ et $-21,27$ kcal/mol au niveau B3LYP/cc-pVQZ, respectivement pour les complexe...1W, complexe...2W et complexe...3W).

En fait, les plus petites valeurs de BSSE sont obtenues en utilisant la base d'orbitales cc-pVQZ pour tous les complexes ($\Delta\text{BSSE} = -0,69, -1,5$ et $-2,08$ kcal/mol, respectivement pour les complexe...1W, complexe...2W et complexe...3W), en conséquence, l'ajout de plus de fonctions de polarisation aux électrons de valence dans les bases de corrélation cohérente polarisées diminue les valeurs de BSSE.

Finalement, lorsqu'on compare les valeurs de ΔBSSE obtenues pour toutes les bases d'orbitales qui ont donné les plus petites valeurs de BSSE, pour le complexe...1W le complexe...2W on obtient : $\Delta\text{BSSE} = -0,55$ et $-0,84$ kcal/mol, respectivement au niveau B3LYP/6-31+G**, $\Delta\text{BSSE} = -0,59$ et $-0,88$ kcal/mol, respectivement au niveau B3LYP /6-311+G** et $\Delta\text{BSSE} = -0,69$ et $-1,51$ kcal/mol, respectivement au niveau B3LYP/cc-pVQZ. Pour le complexe...3W; $\Delta\text{BSSE} = -0,99, -1,37$ et $-2,08$ kcal/mol, respectivement aux niveaux de théorie B3LYP/6-31++G**, B3LYP/6-311++G** et B3LYP/cc-pVQZ.

En guise de conclusion, on peut dire qu'il n'y a pas des différences significatives entre les valeurs de BSSE calculées pour chaque complexe kappa-carrabiose...OH₂. Cela confirme que l'utilisation des bases d'orbitales notamment celles avec des fonctions diffuses *s* et de polarisation *d* pour les atomes d'hydrogène est le moyen le plus utile et le plus fiable pour réduire la BSSE. Cependant, cela reste faisable seulement lorsque le nombre de fragments dans le complexe est limité.

dessinées en fonction des différentes bases d'orbitales, la **figure 5**.

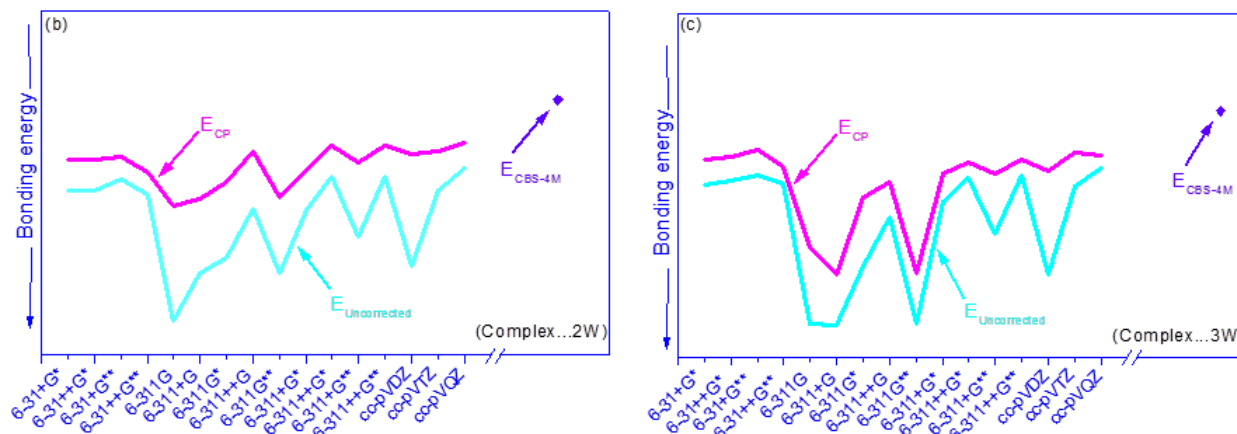


Figure 5: Energies de liaison corrigées et non corrigées calculées en utilisant différentes bases d'orbitales et comparées à celles obtenues par la méthode CBS-4M. E_{CP} , $E_{Uncorrected}$ et E_{CBS-4M} en [kcal/mol].

D'après cette figure, on peut clairement voir que la tendance générale des énergies de liaison corrigées (E_{CP}) et non corrigées ($E_{uncorrected}$) est de zigzaguer avec la taille de la base d'orbitales. Aussi, on se compare aux valeurs des énergies obtenues par la méthode CBS-4M pour tous les complexes ; les énergies corrigées (CP) sont systématiquement meilleures que celles non corrigées. Par conséquent, cela reflète l'importance de la correction BSSE-CP lors de calcul des énergies d'interaction des complexes de liaison-H étudiés ici et donc une réponse positive à la question est donnée. Cela reste limité seulement à ces complexes lorsqu'on utilise les méthodes de la DFT.

III.4 Conclusion

La partie la plus importante de cette étude a été consacrée à la correction de la BSSE pour trois complexes de liaison-H en utilisant deux méthodologies, dans la première la correction BSSE-CP était incluse durant l'optimisation des trois complexes de κ -carrabiose...OH₂, alors que dans la deuxième la correction BSSE-CP est exécutée après l'optimisation. Cette dernière est apparue suffisante puisque elle a donné une bonne description des interactions intermoléculaires puisque elle converge plus vers les résultats obtenus par la méthode CBS-4M, particulièrement dans ce type de complexes de liaison-H et du point de vue temps de calculs, elle est moins couteuse. Ainsi, cette dernière peut devenir un bon compromis pour analyser des systèmes plus grands. En outre, la fonctionnelle hybride GGA PBE0 se montre pour être le meilleur choix pour décrire les interactions de liaison-H dans le complexe...1W, complexe...2W et le complexe...3W.

Par ailleurs, le benchmark de la correction "counterpoise" par la fonctionnelle hybride GGA B3LYP mène à conclure que l'utilisation des base d'orbitales étendues telles que les bases de corrélation cohérente : cc-pVDZ et cc-pVTZ ne donne pas souvent des meilleurs résultats et la BSSE peut être réduite en utilisant des base

d'orbitales avec des tailles modérées comme 6-31+G** et 6-31++G** et des bases plus large comme 6-311+G** et 6-311++G**.

Finalemt, d'après les résultats dérivant de ce travail, nous avons pu prouver l'importance de la correction BSSE-CP lors de calcul des énergies d'interaction. Cela est en accord avec quelques études antérieures mais il reste valide seulement pour ce type de complexes et en utilisant des calculs de DFT puisqu'il nous est difficile pour l'instant de généraliser ce fait lorsqu' on considère d'autres systèmes entièrement différents avec d'autres méthodes de calcul.

Références du chapitre III

- [1]- E. Lewars, "Computational Chemistry Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics", Kluwer Academic Publishers New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 2004.
- [2]- F. Jensen. "Introduction to Computational Chemistry", Second Edition., John Wiley & Sons Ltd., 2007.
- [3]- S. F. Boys and F. Bernardi, Mol. Phys. **1970**, 19, 553.
- [4]- S. Simon, M. Duran, J. J. Dannenberg, J. Chem. Phys. **1996**, 105, 11024.
- [5]- P. Salvador, S. Simon, M. Duran, J. J. Dannenberg, J. Chem. Phys. **2000**, 113, 5666.
- [6]- X. W. Sheng, L. Mentel, O. V. Gritsenko, E. J. Baerends, J. Comput. Chem. **2011**, 32, 2896.
- [7]- A. Halkier, H. Koch, P. Jürgensen, O. Christiansen, I. M. Beck Nielsen, T. Helgaker, Theor. Chem. Acc. **1997**, 97, 150.
- [8]- B. Paizs, P. Salvador, A. G. Császár, M. Duran, S. Suhai, J. Comput. Chem. **2001**, 22, 196.
- [9]- C. H. Lai, P. T. Chou, J. Comput. Chem. **2007**, 28, 1357.
- [10]- Y. Wang, B. Paulus, Chem. Phys. Lett. **2007**, 441, 187.
- [11]- D. Escudero, A. Frontera, D. Quiñonero, P. M. Deya, Chem. Phys. Lett. **2008**, 455, 325.
- [12]- K. Walczak, J. Friedrich, M. Dolg, Chem. Phys. **2009**, 365, 38.
- [13]- J. A. Plumley, J. J. Dannenberg, J. Comput. Chem. **2011**, 32, 1519.
- [14]- X. Lu, H. Shi, J. Chen, D. Ji, J. Comput. Theor. Chem. **2012**, 982, 34.
- [15]- D. Roy, M. Marianski, N. T. Maitra, J. J. Dannenberg, J. Chem. Phys. **2012**, 137, 134109.
- [16]- Ł. M. Mentel, E. J. Baerends, J. Chem. Theory. Comput. **2014**, 10, 252.
- [17]- C. Clarke, R. J. Woods, J. Gluska, A. Cooper, M. A. Nutley, G. J. Boons, J. Am. Chem. Soc. **2001**, 123, 12238.
- [18]- J. L. Dashnau, K. A. Sharp, J. M. Vanderkooi, J. Phys. Chem. B. **2005**, 109, 24152.
- [19]- A. Almond, B. O. Petersen, J. Ø. Duus, J. Biochemistry. **2004**, 43, 5853.

- [20]- A. Moir, D. A. Smith, J. Annu . Rev. Microbiol. **1990**, 44, 53.
- [21]- N . Yousfi, M . Sekkal-Rahal, A . Sayede, M . Springborg, J. Comput. Chem. **2010**, 31, 1312.
- [22]- HyperChem® Release 7for Windows, Hardware lock HyperChem inc Florida 32601 USA.
- [23]- W. L. Jorgensen, J. T. Rives, J. Am. Chem. Soc. **1988**, 110, 1657.
- [24]- W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhas, J. D. Madura, R. W. Impey, M. L. Klein, J. Chem. Phys. **1983**, 79, 926-935.
- [25]- C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. ReV. B. **1988**, 37, 785.
- [26]- A. D. Becke, J. Chem. Phys. **1993**, 98, 5648.
- [27]- P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, J. Phys. Chem. **1994**, 98, 11623.
- [28]- J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Kackson,; M. A. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, Phys. ReV. B. **1992**, 46, 6671.
- [29]- C. Adamo, V. Barone, J. Chem. Phys. **1999**, 110, 6158.
- [30]- M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. **1999**, 110, 5029.
- [31]- V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, J. P. Perdew, J. Chem. Phys. **2003**, 119, 12129.
- [32]- Y. Zhao, D. G. Truhlar, Theor. Chem. Acc. **2008**, 120, 215.
- [33]- Y. Zhao, D. G. Truhlar, J. Phys. Chem. A. **2006**, 110, 13126.
- [34]- G. I. Csonka, J. Mol. Struct. (THEOCHEM). **2002**, 584, 1.
- [35]- G. I. Csonka, A.D. French, G.P. Johnson, C.A. Stortz , J. Chem. Theory Comput. **2009**, 5,679.
- [36]- J. W. Ochterski, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, J. Chem. Phys. **1996**, 104, 2598.
- [37]- J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, J. Chem. Phys. **2000**, 112, 6532.
- [38]- 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, 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, D.J. Fox, Gaussian 09, revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2009**.

Testing the CP-correction procedure with different DFT methods on H-bonding complexes of κ -carrabiose with water molecules

Rachida Fodil¹ · Majda Sekkal-Rahal¹ · Adlane Sayede²

Received: 25 August 2016 / Accepted: 16 December 2016
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2017

Abstract Interaction of water molecules with κ -carrabiose disaccharide, within three H-bonding complexes, was investigated. Particular interest was focused on the way with which the BSSE correction has to be performed. Two strategies were used, either performing BSSE correction during or after optimization. For this aim, several DFT-functionals (hybrid GGA and hybrid meta-GGA) and 6–31 + G** basis set were considered. The results demonstrated the uselessness of including of BSSE-CP correction during optimization for all complexes. From a structural point of view, a proper H-bonding description was obtained using the PBE0 functional for all complexes. The basis set effect on the BSSE using B3LYP functional was also investigated. The reliability of B3LYP/6–31 + G** and B3LYP/6–31++G** models for the complexes involving one or two water molecules was reported while the use of B3LYP/6–311 + G** or B3LYP/6–311++G** levels was shown to be more appropriate for larger complexes equivalent to that involving three water molecules. CP-corrected interaction energies were demonstrated to be closer to CBS-4 M interaction energies than the uncorrected ones.

Keywords κ -carrabiose · H-bonding complexes · DFT methods · Basis set superposition error (BSSE) · Counterpoise (CP) correction

Electronic supplementary material The online version of this article (doi:10.1007/s00894-016-3199-2) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Majda Sekkal-Rahal
majsekkal@msn.com

¹ Laboratoire L2MSM, Faculté des Sciences, Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès, B.P. 89, 22000 Sidi Bel Abbès, Algeria

² UCCS-CNRS UMR 8181, Université d'Artois, Faculté des Sciences de Lens, Rue, Jean-Souvraz SP-18, Lens 62300, France

Introduction

Saccharide molecules generally comprise a number of external hydroxyl groups, which are prone to form hydrogen bonds once in solvents. It is therefore wiser to consider a solvent effect on these molecules assuming an explicit solvent model, rather than an implicit one as it often tends to proceed when dealing with quantum mechanics methods. Therefore, the matter will consist of studying the concerned molecule surrounded by a number of solvent molecules. This comes down to consider clusters of molecules, supramolecules or complexes, and many points have to be taken into account.

In the supramolecular chemistry and molecular recognition field, non-covalent interactions play a crucial role. The accurate evaluation of these latter in quantum chemistry becomes a difficult task, precisely when the interactions are weak or when the interacting systems become large. For a dimer composed of two atoms or two molecular fragments, the interaction energy is frequently evaluated by subtracting the energy of the monomer from that of the dimer [1]. However, in this prescription, the so-called basis set superposition error (BSSE) arises when two (or more) fragments aggregate to form a supramolecule or a cluster. Thereby, the description of a fragment A within a complex is affected by the basis set of fragment B and vice versa, while extension of the basis is absent in the calculation of the isolated fragments. Therefore, the energy of all fragments in a complex becomes lower than when energies of the isolated fragments are summed. So, the BSSE error results in an exaggeration of the interaction energy [2]. The BSSE was first described by Kestner in 1969 [3] for the helium dimer then by Jansen and Ros [4] for the protonation of carbon monoxide. Afterwards, the counterpoise (CP) correction procedure was advocated by Boys and Bernardi [5] and extensively discussed and applied in Liu and McLean papers [6, 7]. In these latter, when computing the interaction energy, the energies of fragments were calculated in the full

complex, and then the CP-corrected energies were included to the embodied fragments energies [1].

The accuracy of the simple CP-correction as a measure of BSSE has been the subject of considerable amount of debates [8–20]. At the present time, BSSE and the need to use the CP-correction method is universally accepted particularly when the energy interaction is small compared to the all-fragments total energy, this is the case of weakly bounded complexes. Especially in dispersion bounded systems, the basis set effects are important [20].

Depending on the size of the complex, different correction procedures have been proposed, among them the pair-wise additive function counterpoise (PAFC) and the site–site function counterpoise (SSFC) approaches, which were proposed by Wells and Wilson [21], the hierarchical counterpoise scheme of Valiron and Mayer (VMCP) [22] based on earlier work of White and Davidson [23], and the tow body (TB) scheme proposed by Mierzwicki and Latajka [24]. Each of these approaches is an extension of the standard Boys–Bernardi procedure [5]. Besides, there is also the model proposed by Faver and coworkers [25] for biomolecular systems, the approximate basis set superposition error (BSSE) correction scheme SSFC(R) and VMFC(2)(R) proposed recently by Walczak and coworkers [26] and more recently the geometrical counterpoise (gCP) scheme of Kruse and Grimme [27].

The purpose of this work is to carry out BSSE corrections using the counterpoise method [5, 28] when computing some H-bonding complexes and verify if the inclusion of the counterpoise correction (CP-correction) during the optimization will influence the energetic and geometric parameters. The procedure that allows automatic calculations of CP-correction was outlined by S. Simon and coworkers, who described a program to introduce it in GAUSSIAN 94 within quantum chemical calculations of energy and their first and second analytical derivatives [28, 29]. The procedure consists of computing CP-correction at the geometry of the supramolecule by using the Boys–Bernardi scheme, while the intramolecular energy changes are calculated in the free monomer basis set. This requires five energy and gradient calculations at every point, which explains why this procedure is more expensive.

Many works studying the non-covalent interactions using the CP-correction for BSSE are reported in the literature; we quote for example the references [1, 2, 5, 20, 28–37]. In the present study, it appears worthwhile to test this approach on systems constituted by two, three, or four fragments using flexible molecules as carbohydrates interacting with water molecules. So the question is: can the use of the CP-correction really improve the interaction energies? The idea was to consider different models in which a carbohydrate molecule is surrounded by a limited number of water molecules. These models show a double advantage since they, in the same time, can simulate a (micro)-solvated medium.

Actually, in nature, two-thirds of Earth is covered by water, and thus most of the chemical reactions tend to take place in aqueous

solution. For carbohydrates, the consideration of water molecules as a solvent is essential; because they can induce to significant conformational changes [38–40]. Else, the interactions between water and carbohydrate molecules are directly related to their antifreezing and plasticizing properties, which are important in order to understand for example their utility in food applications, their protective effect for cryobiological applications, and their ability to produce useful protective films [41].

Herein, we report a theoretical study of three κ -carrabiose-water complexes shown in Fig. 1: complex...1 W, complex...2 W, and complex...3 W (H-bonding complexes). They are constituted of an oligo-saccharide; the κ -carrabiose: 4-*O*-sulfated- β -D-galactopyranosyl (1 $\rightarrow$ 4) 3,6 anhydro- α -D galactopyranose in its neutral form (Fig. 2), interacting (H-bonding interaction) with one, two, and three water molecules. This disaccharide is one of the two repeating units constituting κ -carrageenan, which is a linear polysaccharide abundantly used as a texturing agent for various applications in food, chemical, and pharmaceutical industries. This is due to its physical property to form thermo-reversible gels [42].

The κ -carrabiose-water complexes are obtained by solvating three different conformers of κ -carrabiose obtained from a previous work in our group [43] using HyperChem software [44] with which each conformer was reoptimized in the presence of explicit water molecules using three different sizes of simulation boxes with periodic boundary conditions. Then all water molecules were removed except the ones involved in H-bonds with the disaccharide. In all, we have obtained nine complexes owning a number of water molecules range from 1 to 5, for computing time reasons only those which did not exceed three water molecules (one for complex...1 W, two for complex...2 W, and three for complex...3 W) have been further considered as model systems.

To test if the use of the BSSE-CP correction can influence the energetic and the geometric features, the κ -carrabiose-water complexes were first fully geometry optimized including the BSSE-CP correction either during the optimization or after (with performing SPE calculation). In each of these two cases, a number of DFT functionals with different Hartree–Fock exchange

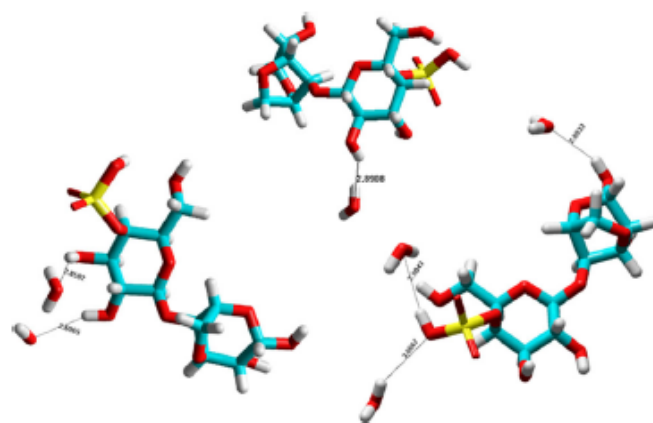


Fig. 1 κ -carrabiose-water complexes studied in this work

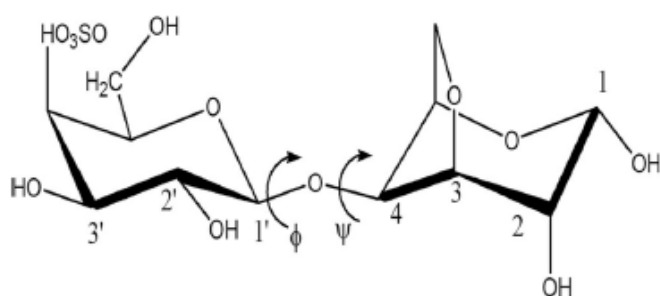


Fig. 2 Structure of kappa-carrabiose in its neutral form

percentages “% XC” have been tested, this in order to determine which functional is the least sensitive to the BSSE. With a concern for reducing BSSE, we also performed calculations by adding diffuse and polarization functions to the basis sets 6-31 + G* and 6-311G and also using correlation consistent basis sets cc-pVXZ (with $X = D, T$, and Q).

Theoretical methods

First, κ -carrabiose-water complexes were fully optimized by means of each one of the hybrid GGA functionals B3LYP [45–47], B3PW91 [46, 48] and PBE0 [49, 50], and the hybrid meta-GGA functionals TPSSH [51], M06-2X [52], and M06-HF [53] with the 6-31 + G* basis set.

According to Csonka et al. [54], the 6-31 + G* basis set is sufficient for carbohydrates structures calculations and their geometry optimizations are useful for subsequent single-point calculations with larger basis sets [55]. Besides that all complexes were geometry optimized by CBS-4 M method [56, 57], because it gives very accurate energies using nonlinear pair natural orbital extrapolations to the complete basis set limit. Further, B3LYP functional combined either with 6-31++G*, 6-31 + G**, 6-31++G**, 6-311G, 6-311 + G, 6-311G*, 6-311++G, 6-311G**, 6-311 + G*, 6-311++G*, 6-311 + G**, 6-311++G**, cc-pVDZ, cc-pVTZ or cc-pVQZ basis sets have been used to perform full optimizations of H-bonding complexes. Bonding

energies were calculated at each level of theory according to two strategies; in the first one, the BSSE-CP correction was included during each optimization procedure (energy denoted E_{CP-OPT}) while in the second one the BSSE-CP correction was calculated separately after each optimization (energy denoted E_{CP}). All calculations reported in this paper were performed using the Gaussian 09 program [58].

Results and discussion

BSSE effect on structural parameters and energies

The interaction energies with the CP-correction during optimization and after (E_{CP-OPT} and E_{CP}) as well as the equilibrium distances (R_{CP-OPT} and R), which represent the “O...H” H-bonding lengths of the complex...1 W, complex...2 W and complex...3 W, are listed in Tables 1, 2, and 3. The deviations of E_{CP-OPT} and E_{CP} and R_{CP-OPT} and R from the values obtained by CBS-4 M method are also listed.

Complex...1 W

From Table 1, several points could be outlined. First, as expected the interactions of the complex...1 W computed at all levels of theory using BSSE-CP correction during optimization (E_{CP-OPT}) are relatively more negative than those computed when including the correction after optimization (E_{CP}).

When comparing the deviations from the value obtained by CBS-4 M method, it was found that the E_{CP} values are systematically better than the E_{CP-OPT} ones.

In addition, for the global hybrid functionals (B3LYP, B3PW91, and PBE0) the most negative interaction energies computed by both methodologies (including BSSE-CP correction during and after optimization) are obtained at the theoretical level PBE0/6-31 + G*. For the hybrid meta-GGA functional, the most negative energies are obtained at the

Table 1 Interaction energies calculated with including the BSSE-CP correction during the optimization (E_{CP-OPT}) and after the optimization (E_{CP}) and their deviations from the value computed by CBS-4 M method in [kcal/mol]

Complex...1 W									
XC	Level of theory	E_{CP-OPT}	E_{CP}	$E^{[a]} - E_{CP-OPT}$	$E^{[a]} - E_{CP}$	R_{CP-OPT}	R	$R_{CP-OPT} - R^{[a]}$	$R - R^{[a]}$
10	TPSSH/6-31 + G*	−7.30	−7.20	6.62	6.52	1.842	1.804	0.174	0.136
20	B3LYP/6-31 + G*	−7.31	−7.18	6.63	6.50	1.876	1.836	0.208	0.168
20	B3PW91/6-31 + G*	−6.37	−6.26	5.69	5.58	1.857	1.817	0.189	0.149
25	PBE0/6-31 + G*	−8.30	−8.23	7.62	7.55	1.829	1.791	0.161	0.123
54	M06-2X/6-31 + G*	−10.49	−10.36	9.81	9.68	1.913	1.873	0.245	0.205
100	M06-HF/6-31 + G*	−10.71	−10.45	10.03	9.77	1.853	1.813	0.185	0.145

^[a] These data results from CBS-4 M calculation

XC denotes percentage of Hartree-Fock exchange. The O...H distances (R_{CP-OPT} , R and $R^{[a]}$) are in Å

Table 2 Interaction energies calculated with including the BSSE-CP correction during the optimization (E_{CP-CP}) and after the optimization (E_{CP}) and their deviations from the value computed by CBS-4 M method in kcal/mol

Complex...2 W										
XC	Level of theory	E_{CP-CP}	E_{CP}	$E^{[a]}-E_{CP-CP}$	$E^{[a]}-E_{CP}$	R_{CP-CP}	R	$R_{CP-CP}-R^{[a]}$	$R-R^{[a]}$	
10	TPSSH/6-31+G*	-15.71	-15.56	4.08	3.93	$R_1=1.895, R_2=1.791$	$R_1=1.848, R_2=1.753$	0.171, 0.210	0.124, 0.172	
20	B3LYP/6-31+G*	-15.65	-15.47	4.02	3.84	$R_1=1.938, R_2=1.824$	$R_1=1.884, R_2=1.784$	0.214, 0.243	0.124, 0.203	
20	B3PW91/6-31+G*	-13.66	-13.49	2.03	1.86	$R_1=1.914, R_2=1.809$	$R_1=1.862, R_2=1.765$	0.190, 0.228	0.138, 0.184	
25	PBE0/6-31+G*	-17.71	-17.60	6.08	5.97	$R_1=1.877, R_2=1.786$	$R_1=1.830, R_2=1.746$	0.153, 0.205	0.106, 0.165	
54	M06-2X/6-31+G*	-22.10	-21.87	10.47	10.24	$R_1=2.031, R_2=1.750$	$R_1=1.976, R_2=1.725$	0.307, 0.169	0.252, 0.144	
100	M06-HF/6-31+G*	-22.72	-22.47	11.09	10.84	$R_1=2.005, R_2=1.683$	$R_1=1.947, R_2=1.649$	0.281, 0.102	0.223, 0.068	

^[a] These data results from CBS-4 M calculation

XC denotes percentage of Hartree-Fock exchange. The O...H distances (R_{CP-CP} , R and $R^{[a]}$) are in Å

M06-HF/6-31+G* level of theory. It is to note that the Hartree-Fock exchange percentage incorporated for the two sets of functionals (hybrid-GGA and hybrid meta-GGA) is as follows: $XC_{TPSSH} = 10\% < XC_{B3LYP} = XC_{B3PW91} = 20\% < XC_{PBE0} = 25\% < XC_{M06-2X} = 54\% < XC_{M06-HX} = 100\%$. These exchange amounts seem to affect the bonding energies obtained using both methodologies since with the hybrid-GGA functionals, the ranking is: $E_{PBE0} > E_{B3LYP} > E_{B3PW91}$ and with the hybrid meta-GGA functional, the ranking is: $E_{M06-HF} > E_{M06-2X} > E_{TPSSH}$. Accordingly, the general trend of the interaction energies is to increase with the exchange percentage. Nevertheless, an abnormality is detected; although B3PW91 and B3LYP include the same exchange percentage value ($XC_{B3LYP} = XC_{B3PW91} = 20\%$), we note that the computed interaction energies E_{CP-CP} and E_{CP} at B3LYP/6-31+G* level are 0.94 and 0.92 kcal/mol, respectively, considerably more negative than those computed at B3PW91/6-31+G* level of theory (Table 1 Supplementary material).

Finally, one more noticed piece of relevant information from Table 1 is that the inclusion of the BSSE-CP correction during optimization leads systematically to the OH distances that differ from the ones obtained by CBS-4 M to a larger extent than the ones obtained with BSSE-CP correction after optimization.

Among the tested functionals, the PBE0 has given the best OH H-bonding distances compared to those obtained by CBS-4 M method.

Regarding the BSSE, the results depicted in Fig. 3a show that the smallest values are obtained at the B3LYP/6-31+G* level, suggesting that B3PW91, PBE0, TPSSH, M06-2X, and M06-HF functionals are more sensitive to the BSSE. Moreover, as expected, the calculated BSSE values with the first methodology (BSSE $_{CP-CP}$) are slightly smaller than the ones computed with the second methodology (BSSE $_{CP}$) for all calculations. Indeed, optimizing the H-bonding complexes by including the BSSE-CP correction to the energy will lead to the correction of the nonphysical attraction due to the BSSE. The global minimum of the corrected potential energy surface

will thus occur with larger intermolecular distances and smaller BSSE. Even though, in the cases of the uncorrected energies, the minimum occurs with shorter distances for which the BSSE effect is more important; the shorter the intermolecular distances the bigger the BSSE and vice versa.

An additional and important point to emphasize is about the CPU time which is considerably lower when the second methodology (correcting for BSSE after optimization) is employed compared to that required by the first one (correcting for BSSE during optimizations).

Complex...2 W

In this case, the relative energies ΔE ($E_{CP} - E_{CP-CP}$) values becomes more important than the complex...1 W (cf. Supplementary material) at all levels of theory and correcting BSSE after optimization leads to interactions energies (E_{CP}) which converge better than E_{CP-CP} to the CBS-4 M value (Table 2).

The most negative energies for the global hybrid functionals are obtained at the PBE0/6-31+G* level while, the most negative interaction energies for the hybrid meta-GGA functionals are obtained at M06-HF/6-31+G* level (Table 2). Once again, this is explained in terms of exchange percentage "XC". Moreover, the same behavior as in the complex...1 W was observed here for B3PW91 and B3LYP functionals. Noting that the B3LYP functional is still the least sensitive to the BSSE (Fig. 3b), this behavior is similar to the one observed for the complex...1 W.

It was found that the uncorrected complex geometries result in OH equilibrium distances R_s shorter than R_{CP-CP} (ΔR range from 0.025 to 0.059 Å, Table 2 in Supplementary material) and closer to the ones obtained by the CBS-4 M method for all tested levels. Actually, this fact was expected since the apparent attraction due to the BSSE decreases the intermolecular separations of the complex in the uncorrected geometries. Besides that, the corrected OH distances computed at PBE0/6-31+G* level of theory are the shortest using both methodologies.

Table 3 Interaction energies calculated with including the BSSE-CP correction during the optimization (E_{CP}) and after the optimization (E_{CP-OPT}) and their deviations from the value computed by CBS-4 M method in kcal/mol

Complex...3 W									
XC	Level of theory	E_{CP}	$E^{[a]}_{CP-OPT}$	$E^{[a]}_{CP}$	R_{CP-OPT}	R	$R_{CP-OPT} - R^{[a]}$	$R - R^{[a]}$	
10	TPSSH/6-31 + G*	-30.71	-30.60	7.92	$R_1 = 1.900, R_2 = 1.549, R_3 = 2.095$	$R_1 = 1.862, R_2 = 1.489, R_3 = 2.095$	0.175, 0.527, -	0.137, 0.467, -	
20	B3LYP/6-31 + G*	-29.25	-29.25	6.46	$R_1 = 1.950, R_2 = 1.547, R_3 = 2.095$	$R_1 = 1.903, R_2 = 1.522, R_3 = 2.095$	0.225, 0.525, -	0.178, 0.500, -	
20	B3PW91/6-31 + G*	-27.97	-27.76	5.18	$R_1 = 1.925, R_2 = 1.566, R_3 = 2.095$	$R_1 = 1.877, R_2 = 1.485, R_3 = 2.095$	0.200, 0.544, -	0.152, 0.463, -	
25	PBE0/6-31 + G*	-34.23	-35.62	11.44	$R_1 = 1.895, R_2 = 1.478, R_3 = 3.998$	$R_1 = 1.852, R_2 = 1.423, R_3 = 2.328$	0.170, 0.456, -	0.127, 0.401, -	
54	M06-2X/6-31 + G*	-29.43	-26.47	6.64	$R_1 = 1.946, R_2 = 2.110, R_3 = 2.136$	$R_1 = 1.912, R_2 = 3.648, R_3 = 2.689$	0.221, 1.088, -	0.187, 2.626, -	
100	M06-HF/6-31 + G*	-31.46	-31.14	8.67	$R_1 = 1.919, R_2 = 2.534, R_3 = 2.128$	$R_1 = 1.878, R_2 = 2.410, R_3 = 2.062$	0.194, 1.512, -	0.153, 1.388, -	

^[a] These data results from CBS-4 M calculation

XC denotes percentage of Hartree-Fock exchange. The O...H distances (R_{CP-OPT} , R and $R^{[a]}$) are in Å

Complex...3 W

In fact, the tested calculations on the complex...3 W indicate that the corrected interaction energies after optimization E_{CPs} reported in Table 3 are still less negative than $E_{CP-OPTs}$ for all calculations except for PBE0/6-31 + G* where $E_{CP} > E_{CP-OPT}$. While in a structural point of view, the corrected and uncorrected complex geometries obtained using PBE0 functional present some dissimilarities (Fig. 1 in Supplementary material), actually, after optimization with the BSSE-CP correction, a further H-bonding between two water molecules occurs leading to a weakening of the third H-bonding R_3 (between the third water molecule and the disaccharide molecule) in which R_{CP-OPT} is 1.670 Å longer than R (Table 6 in supplementary material) and consequently the complex becomes less stable.

It should be noticed that the equilibrium distances derived from B3LYP/6-31 + G* and B3PW91/6-31 + G* calculations using both methodologies and from TPSSH/6-31 + G* calculation when including BSSE-CP corrections after optimization are closer to the ones obtained by the CBS-4 M method; in which the " R_{3s} " (R_{CP-OPT} and R) distances exceed 4 Å (Table 6 in Supplementary material).

Unlike, complex...1 W and complex...2 W, significant relative energies are found for the complex...3 W; $\Delta E = -1.39$ and 2.96 kcal/mol at PBE0/6-31 + G* and M06-2X levels, respectively (cf. Supplementary material). This is probably due to significant differences in the OH distances computed using both methodologies for " R_3 and R_2 ". In these latter R_{CP-OPT} is 1.670 Å longer than R and R is 1.538 Å longer than R_{CP-OPT} by using PBE0 and M06-2X functionals, respectively (Table 3 in Supplementary material).

With respect to the tested "XC" functional amounts, a similar behavior to the complex...1 W and the complex...2 W is observed for the complex...3 W for which, among the global hybrid functionals, PBE0/6-31 + G* calculations yielded the most negative interaction energies while for the hybrid meta-GGA functionals the most negative energies are found using the functional M06-HF.

Moving to the CP-corrected and uncorrected OH H-bonding distances, as the complex...1 W and complex...2 W, the best ones are obtained at the PBE0/6-31 + G* level when comparing the distances' deviations from those obtained by CBS-4 M calculation, while the M06-2X/6-31 + G* calculations show the most important deviations (cf. Supplementary material).

Finally, for the BSSE, the complex...3 W reveals an identical behavior as the complex...1 W and complex...2 W in which the smallest values of BSSE are found as well at the B3LYP/6-31 + G* level of theory just when BSSE correction is included during optimization. For the second methodology, the smallest value is obtained using the M06-2X functional. As was expected, the BSSE values calculated using BSSE-CP correction during optimization are globally the smallest,

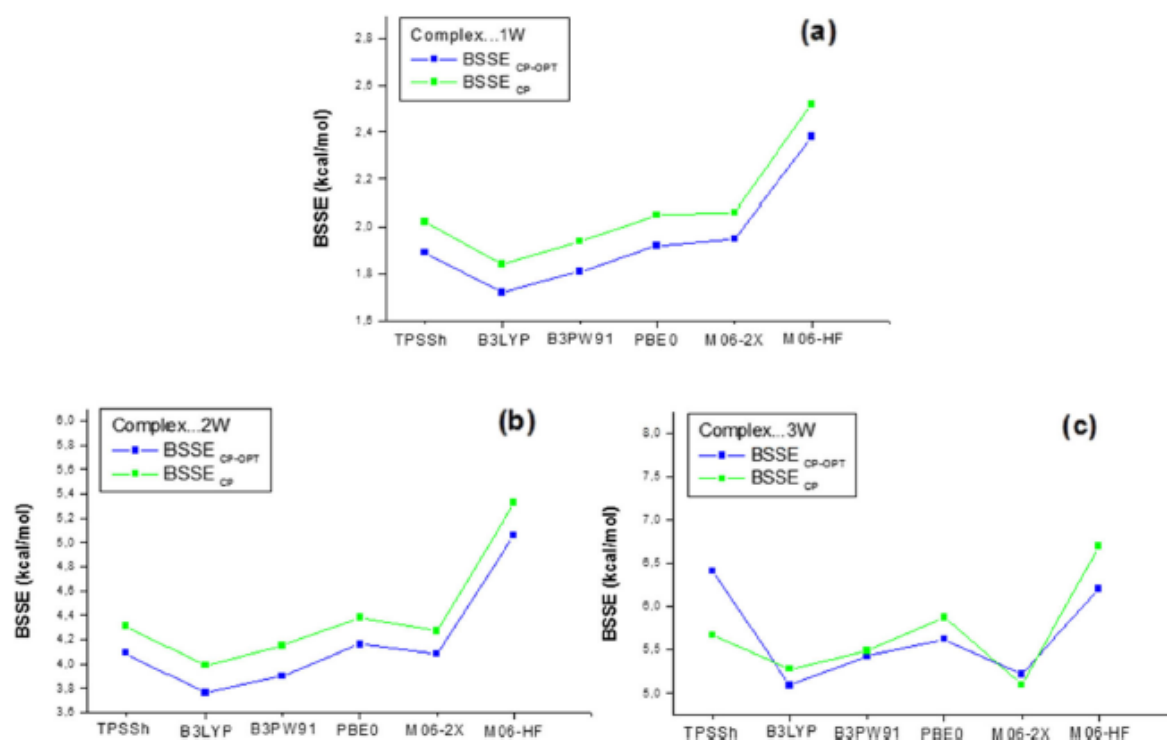


Fig. 3 Plots of the BSSE_{CP-OPT} and BSSE_{CP} versus the different functionals, BSSE_{CP-OPT} and BSSE_{CP} are the BSSE values computed with and without including BSSE-CP correction during optimization, respectively

except for the ones computed at TPSSH/6-31 + G* and M06-HF/6-31 + G* levels (see Fig. 3c). Also, from Fig. 3 it becomes evident that as the number of interactions increase, the BSSE values increase.

Summarizing the reported results of this section, we conclude that the use of the second methodology (BSSE correction after optimization) yielded energetic features very close to those achieved using the first methodology for all complexes (Fig. 2 in Supplementary material). This fact has been noted for all H-bonding complexes at all theoretical levels. However, ΔE values increased and become more important for complex...2 W and complex...3 W than for the complex...1 W. Then, when the number of water molecules (the number of interactions) increases, the difference between E_{CP-OPT} and E_{CP} increases. When comparing the deviations from the value obtained by CBS-4 M method, it was found that the E_{CP-OPT} values are systematically worse than the E_{CP} ones.

Besides, the intermolecular OH distances become shorter and closer to CBS-4 M ones when using the second methodology for all complexes at all tested theoretical levels.

As well, the remarkable effect of exchange percentage “XC” on the interaction energies was noted for all κ -carrabiose-complexes in which the general trend of the interaction energies is to increase with the exchange percentage. We could then suggest that it is preferable to use hybrid functionals with a moderate HF exchange amount in order to reproduce more accurate intermolecular interactions. When considering the structural parameters and compared to those

obtained by CBS-4 M method, the best description of all complexes is obtained by using the PBE0 hybrid GGA.

We also note the important deviations of the interaction energies ($E_{CP-OPTs}$ and E_{CPs}) from the CBS-4 M values for all H-bonding complexes (Tables 1, 2, and 3). This is certainly due to the cancellation of the BSSE effect at complete basis set limit when using the CBS-4 M method and consequently the vanishing of the nonphysical attraction due to the BSSE in which the complexes will be less stable and hence the interaction energies will be smaller (see Tables 1–3 in Supplementary material).

Finally, although the DFT methods are generally known to be less sensitive to the BSSE, it was found that the BSSE values provided in our study are significant compared to the interaction energies. This is likely due to the flexible nature of the κ -carrabiose molecules in which the nonphysical attraction caused by BSSE is more important and the interaction becomes too attractive and consequently the error in energy will be more important.

Effect of the addition of diffuse and polarization functions on BSSE

All calculations in this section were performed using the global hybrid B3LYP owing to its low sensitivity to the BSSE.

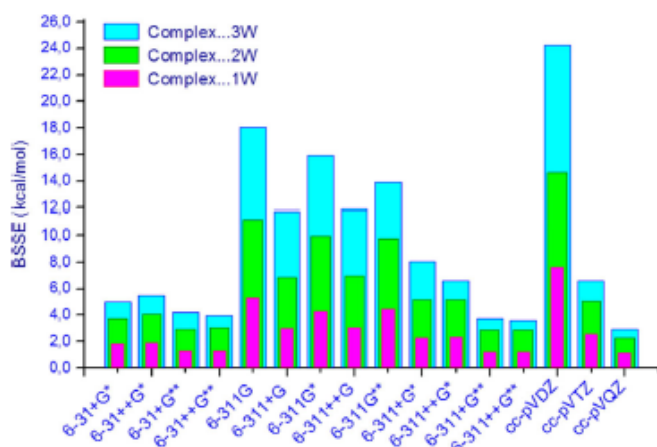
Table 4 reports the BSSE values for the complex...1 W, complex...2 W, and complex...3 W computed with the second methodology in other words, with including BSSE-CP

Table 4 BSSE values computed using B3LYP functional and several basis sets. BSSE and Δ BSSE are in kcal/mol

Basis set	Complex...1 W				Complex...2 W				Complex...3 W			
	BSSE	Δ BSSE	Δ BSSE ^a	Δ BSSE ^b	BSSE	Δ BSSE	Δ BSSE ^a	Δ BSSE ^b	BSSE	Δ BSSE	Δ BSSE ^a	Δ BSSE ^b
6-31 + G*	1.84	0.00	—	—	3.76	0.00	—	—	5.00	0.00	—	—
6-31++G*	1.89	0.05	—	—	4.10	0.34	—	—	5.49	0.49	—	—
6-31 + G**	1.29	-0.55	—	—	2.92	-0.84	—	—	4.24	-0.76	—	—
6-31++G**	1.31	-0.53	—	—	3.06	-0.70	—	—	4.01	-0.99	—	—
6-311G	5.32	3.48	0.00	—	11.16	7.40	0.00	—	18.11	13.11	0.00	—
6-311 + G	2.99	1.15	-2.33	—	6.87	3.11	-4.29	—	11.81	6.81	-6.30	—
6-311G*	4.30	2.46	-1.02	—	9.98	6.22	-1.18	—	15.95	10.95	-2.16	—
6-311++G	3.04	1.20	-2.28	—	6.97	3.21	-4.19	—	11.89	6.89	-6.22	—
6-311G**	4.48	2.46	-0.84	—	9.81	6.05	-1.35	—	13.93	8.93	-4.18	—
6-311 + G*	2.30	0.46	-3.02	—	5.18	1.42	-5.98	—	8.04	3.04	-10.07	—
6-311++G*	2.32	0.48	-3.00	—	5.21	1.45	-5.95	—	6.63	1.63	-11.48	—
6-311 + G**	1.25	-0.59	-4.07	—	2.88	-0.88	-8.28	—	3.75	-1.25	-14.36	—
6-311++G**	1.26	-0.58	-4.06	—	2.90	-0.86	-8.26	—	3.63	-1.37	-14.48	—
cc-pVDZ	7.63	5.79	—	0.00	14.67	10.91	—	0.00	24.21	19.21	—	0.00
cc-pVTZ	2.60	0.76	—	-5.03	5.11	1.35	—	-9.56	6.59	1.59	—	-17.62
cc-pVQZ	1.15	-0.69	—	-6.48	2.25	-1.51	—	-12.42	2.94	-2.08	—	-21.27

Δ BSSE is the difference between the BSSE values and the referential value (BSSE = 1.84, 3.76, and 5.00 kcal/mol for the complex...1 W, complex...2 W, and complex...3 W, respectively). Δ BSSE^a is the difference between the BSSE values and that calculated at the B3LYP/311G level of theory (BSSE = 5.32, 11.16, and 18.11 kcal/mol for complex...1 W, complex...2 W, and complex...3 W, respectively). Δ BSSE^b is the difference between the BSSE values and that calculated at the B3LYP/cc-pVDZ level of theory (BSSE = 7.63, 14.63, and 24.21 kcal/mol for complex...1 W, complex...2 W, and complex...3 W, respectively)

correction after optimization. This latter was selected in a concern of reducing the computing time and because it was found that it correctly reproduces the interaction energies. The BSSE values obtained at the B3LYP/6-31 + G* level of theory are considered as referential values for the complex...1 W, complex...2 W, and complex...3 W (BSSE = 1.84, 3.76, and 5.00 kcal/mol, respectively). The variation of the computed BSSE values for each complex has been reported in Fig. 4 where the behavior similarities of the three complexes are shown.

**Fig. 4** BSSE values obtained by several basis sets and the B3LYP hybrid GGA functional for the three κ -carrabiose-water complexes

At first, Table 4 shows that the effect of BSSE is more marked for B3LYP/6-31++G* calculations, in this case the BSSE is equal to 1.89 and 4.10 kcal/mol for the complex...1 W and complex...2 W, respectively. This means that when an *s*-diffuse function is added to hydrogen, the BSSE increases by 0.05 and 0.34 kcal/mol, respectively. While at the B3LYP/6-31 + G** level, the addition of a *p*-polarization function on hydrogen decreases the BSSE by 0.55 and 0.84 kcal/mol, respectively. For the fourth level: B3LYP/6-31++G** (adding both *s*-diffuse and *p*-polarization functions to hydrogen) the BSSE is equal to 1.31 and 3.06 kcal/mol, respectively. In this latter case, BSSE values are comprised of the two others ones (1.89 > 1.31 > 1.29 kcal/mol for the complex...1 W and 4.10 > 3.06 > 2.92 kcal/mol for the complex...2 W; corresponding to B3LYP/6-31++G*, B3LYP/6-31++G**, and B3LYP/6-31 + G** levels, respectively). A likely explanation for these results is the compensation of two opposite effects; the *s*-diffuse function increases the BSSE value while the *p*-polarization function decreases it. According to the above discussion, it is obvious that the second effect (the addition of a *p*-polarization function) becomes dominant. Otherwise, adding a *p*-polarization function to hydrogen atoms induces a distortion in their spherical atomic charge distributions when forming H-bonding. Therefore, they are better described and consequently the interaction energies are better estimated, this fact will lead to a decrease of the BSSE. For the complex...3 W, a similar behavior as for the complex...

1 W and complex...2 W is observed at B3LYP/6-31++G* and B3LYP/6-31 + G** levels, meaning that adding an *s*-diffuse function on hydrogen atoms increases the BSSE value by 0.49 kcal/mol. While the *p*-polarization function decreases it by 0.76 kcal/mol (Table 4). When using the B3LYP/6-31++G** level of theory, the BSSE is equal to 4.01 kcal/mol; compared to the referential value (BSSE = 5.00 kcal/mol) this one is reduced by 0.99 kcal/mol. Thus, it can be inferred that when both functions; *s*-diffuse and *p*-polarization are added at the same time; a significant decline in BSSE value is obtained. This fact is, however, not observed for complex...1 W and complex...2 W. This could mean that the use of *s*-diffuse function causes a significant decrease of BSSE when describing the region of the valence shells for larger systems. As expected, at the fifth level of theory (B3LYP/6-311G) substantial values of Δ BSSE are obtained for all complexes. This is due to the absence of the diffuse functions, which are required when computing intermolecular interactions. As further expected, for B3LYP/6-311 + G calculations, adding *s* and *p*-diffuse functions on carbon, oxygen, and sulfur atoms decreases the BSSE values (Δ BSSE^a = -2.33, -4.29, and -6.3 kcal/mol for the complex...1 W, complex...2 W, and complex...3 W, respectively). In comparison to the referential values, we observe an increase in BSSE values (Δ BSSE = 1.15, 3.11, and 6.81 kcal/mol for the complex...1 W, complex...2 W, and complex...3 W, respectively). While, when using the B3LYP/6-311G* level, the addition of a *d*-polarization function to carbon, oxygen, and sulfur decreases the BSSE values (Δ BSSE^a = -1.02, -6.08 and -2.16 kcal/mol, respectively). Therefore, when comparing these results to the referential values, one observes that BSSE values decrease by 2.46, 6.22, and 10.95 kcal/mol for complex...1 W, complex...2 W, and complex...3 W, respectively. On the other hand, at the B3LYP/6-311++G level, the addition of two diffuse functions at the same time, enhances the BSSE value; Δ BSSE = 1.20, 3.21, and 6.89 kcal/mol, respectively. However, when compared to B3LYP/6-311G level results, these differences become smaller: Δ BSSE^a = -2.28, -6.08, and -6.22 kcal/mol, respectively. An analog behavior is observed at B3LYP/6-311G** level.

Again, the BSSE in complex...3 W behaves in the same way as in the complex...1 W and complex...2 W at the B3LYP/6-311 + G*, B3LYP/6-311++G*, and B3LYP/6-311 + G** levels of theory but differently at B3LYP/6-311++G** level. This fact was underlined when results from the first four levels of theory (B3LYP/6-31 + G*, B3LYP/6-31++G*, B3LYP/6-31 + G**, and B3LYP/6-31++G**) are reported. This leads to suggest that adding *s*-diffuse function to hydrogen atoms on both basis sets; 6-31++G** and 6-311++G** can be useful to reduce the BSSE just for larger systems such as the complex...3 W.

The highest calculated BSSE values for all complexes are obtained at the B3LYP/cc-pVDZ theoretical level (Fig. 4). At the B3LYP/cc-pVTZ level, the BSSE values are reduced to

2.60, 5.11, and to 6.59 kcal/mol for complex...1 W, complex...2 W, and complex...3 W, respectively. In comparison to B3LYP/cc-pVDZ, B3LYP/cc-pVTZ and B3LYP/cc-pVQZ levels, using the triple- ζ and quadruple- ζ basis sets, exhibit significant decreases in BSSE values (Δ BSSE^b = -5.03, -9.56, and -17.62 kcal/mol at B3LYP/cc-pVTZ level and -6.48, -12.42, and -21.27 kcal/mol at B3LYP/cc-pVQZ level for complex...1 W, complex...2 W, and complex...3 W, respectively). In fact, the smallest values of BSSE are obtained using cc-pVQZ basis set for all complexes (Δ BSSE = -0.69, -1.5 and -2.08 kcal/mol for complex...1 W, complex...2 W, and complex...3 W, respectively). Therefore, adding more polarization functions to valence electrons on correlation consistent polarized basis sets cc-pVXZ decreases the BSSE values. Finally, when comparing the Δ BSSE obtained for all basis sets, which have given the smallest BSSE values, for the complex...1 W and complex...2 W we obtain: Δ BSSE = -0.55 and -0.84, respectively at the B3LYP/6-31 + G** level, Δ BSSE = -0.59 and -0.88 kcal/mol, respectively, at B3LYP/6-311 + G** level and Δ BSSE = -0.69 and -1.51, respectively at B3LYP/cc-pVQZ. For complex...3 W; Δ BSSE = -0.99, -1.37, and -2.08 kcal/mol at B3LYP/6-31++G**, B3LYP/6-311++G**, and B3LYP/cc-pVQZ levels, respectively. From these results, we can conclude that there are no significant changes between BSSE values computed for each κ -carrabiose-water complex. This confirms that the use of small basis sets in particular those with diffuse and *p*-polarization function for hydrogen atoms is the handy and trustworthy way to reduce the BSSE. However, this remains feasible only when the number of fragments in the complex is limited.

To find a definitive answer to the raised question (can the use of CP-correction really improve the interaction energies?) and to prove the usefulness of BSSE-CP correction, the CP-corrected and uncorrected bonding energies were computed for all complexes at all levels of theory and compared to those computed with Complete Basis Sets (CBS) method, which uses nonlinear pair natural orbital extrapolations to the complete basis set limit. Precisely, we used the variant: CBS-4 M [56, 57], which uses HF/3-21G* theoretical level for geometry and frequencies calculation. The obtained CP-corrected and uncorrected energies are plotted versus different basis sets (see Fig. 5). It was clearly observed that the general trend of the CP-corrected (E_{CP}) and uncorrected ($E_{uncorrected}$) bonding energies is to zigzag with the basis set size. Also, compared to the CBS-4 M energies for all complexes, the CP-corrected energies are systematically better than the uncorrected ones. Accordingly, this reflects the importance of the CP-correction when computing interaction energies for the H-bonding complexes and a positive answer to the question is thereby given. This remains restricted to these complexes when using DFT calculations.

13. Salvador P, Duran M, Dannenberg JJ (2002) *J Phys Chem A* 106: 6883
14. Valdes H, Sordo JA (2002) *J Comput Chem* 23:444
15. Valdes H, Sordo JA (2002) *J Phys Chem A* 106:3690
16. Ponti A, Mella M (2003) *J Phys Chem A* 107:7589
17. Wieczorek R, Haskamp L, Dannenberg JJ (2004) *J Phys Chem A* 108:6713
18. Alvarez-Idaboy JR, Galano A (2010) *Theor Chem Accounts* 126: 75
19. Varandas AJC (2010) *J Phys Chem A* 114:8505
20. Mentel LM, Baerends EJ (2014) *J Chem Theory Comput* 10:252
21. Wells BH, Wilson S (1983) *Chem Phys Lett* 101:429
22. Valiron P, Mayer I (1997) *Chem Phys Lett* 275:46
23. White JC, Davidson ER (1990) *J Chem Phys* 93:8029
24. Mierzwicki K, Latajka Z (2003) *Chem Phys Lett* 380:654
25. Faver JC, Zheng Z, Merz KM Jr (2011) *J Chem Phys* 135:144110
26. Walczak K, Friedrich J, Dolg M (2011) *J Chem Phys* 135:134118
27. Kruse H, Grimme S (2012) *J Chem Phys* 136:154101
28. Simon S, Duran M, Dannenberg JJ (1996) *J Chem Phys* 105:11024
29. Salvador P, Simon S, Duran M, Dannenberg JJ (2000) *J Chem Phys* 113:5666
30. Halkier A, Koch H, Jürgensen P, Christiansen O, Beck Nielsen IM, Helgaker T (1997) *Theor Chem Accounts* 97:150
31. Paizs B, Salvador P, Császár AG, Duran M, Suhai S (2001) *J Comput Chem* 22:196
32. Lai CH, Chou PT (2007) *J Comput Chem* 28:1357
33. Wang Y, Paulus B (2007) *Chem Phys Lett* 441:187
34. Escudero D, Frontera A, Quiñero D, Deya PM (2008) *Chem Phys Lett* 455:325
35. Plumley JA, Dannenberg JJ (2011) *J Comput Chem* 32:1519
36. Lu X, Shi H, Chen J, Ji D (2012) *J Comput Theor Chem* 982:34
37. Roy D, Marianski M, Maitra NT, Dannenberg JJ (2012) *J Chem Phys* 137:134109
38. Clarke C, Woods RJ, Gluska J, Cooper A, Nutley MA, Boons GJ (2001) *J Am Chem Soc* 123:12238
39. Dashnau JL, Sharp KA, Vanderkooi JM (2005) *J Phys Chem B* 109:24152
40. Almond A, Petersen BO, Duus JØ (2004) *J Biochem* 43:5853
41. Momany FA, Appell M, Willett JL, Bosma WB (2005) *Carbohydr Res* 340:1638
42. Moir A, Smith DA (1990) *J Annu Rev Microbiol* 44:53
43. Yousfi N, Sekkal-Rahal M, Sayede A, Springborg M (2010) *J Comput Chem* 31:1312
44. HyperChem® Release 7 for Windows, Hardware lock HyperChem inc Florida 32601 USA
45. Lee C, Yang W, Parr RG (1988) *Phys Rev B* 37:785
46. Becke AD (1993) *J Chem Phys* 98:5648
47. Stephens PJ, Devlin FJ, Chabalowski CF, Frisch MJ (1994) *J Phys Chem* 98:11623
48. Perdew JP, Chevary JA, Vosko SH, Kackson KA, Pederson MA, Singh DJ, Fiolhais C (1992) *Phys Rev B* 46:6671
49. Adamo C, Barone V (1999) *J Chem Phys* 110:6158
50. Ernzerhof M, Scuseria GE (1999) *J Chem Phys* 110:5029
51. Staroverov VN, Scuseria GE, Tao J, Perdew JP (2003) *J Chem Phys* 119:12129
52. Zhao Y, Truhlar DG (2008) *Theor Chem Accounts* 120:215
53. Zhao Y, Truhlar DG (2006) *J Phys Chem A* 110:13126
54. Csonka GI (2002) *J Mol Struct (THEOCHEM)* 584:1
55. Csonka GI, French AD, Johnson GP, Stoltz CA (2009) *J Chem Theory Comput* 5:679
56. Ochterski JW, Petersson GA, Montgomery JA (1996) *J Chem Phys* 104:2598
57. Montgomery JA, Frisch MJ, Ochterski JW, Petersson GA (2000) *J Chem Phys* 112:6532
58. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery JA Jr, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas O, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJ (2009) *Gaussian 09*, revision A.02. Gaussian, Inc, Wallingford

Chapitre IV

Étude de la nature des liaisons Hydrogène dans le κ -carrabiose et les Complexes du κ -carrabiose...Y

IV. 1 Introduction

Les liaisons hydrogène jouent un rôle décisif dans les processus chimiques et biologiques, elles sont connues comme étant des interactions relativement faibles impliquant un donneur de proton électronégatif X , un hydrogène (H) et un accepteur de proton électronégatif Y [1-5]. Elles se réfèrent d'une manière générale à l'interaction particulière entre un atome d'hydrogène qui est déficient en électrons et un atome électronégatif qui peut être un hétéroatome(O, N, S ou P ou encore des halogènes) ou bien une région avec une haute densité électronique tel que le nuage électronique des électrons π .

Les liaisons hydrogène peuvent être expliquées selon deux théories ; électrostatique et celle du transfert de charge des paires d'électrons de Y vers le donneur de la liaisons-H par hyper-conjugaison [6-9]. Selon le modèle électrostatique, la densité électronique de Y exerce une force attractive sur le proton et le rapprochement de Y doit allonger et affaiblir la liaison X—H [10], tandis que le modèle de transfert de charge propose qu'il y ait un mouvement d'une paire d'électrons, principalement le doublet libre de l'accepteur du proton Y vers l'orbitale anti-liante de la liaison X—H, ce qui va l'affaiblir et par conséquent l'allonger lors de la formation de la liaison hydrogène [11] ; entraînant une diminution de la fréquence de vibration d'élongation et une augmentation de l'intensité dans le spectre Infra-Rouge.

Un tel déplacement vers le rouge (red shift) avec une intensité plus importante a été considéré pendant longtemps et dans plusieurs études expérimentales comme une signature de la liaison hydrogène [12,13]. L'ampleur de déplacement rouge est dépendant de la force de la liaison hydrogène [14], de la distance entre donneur-accepteur du proton [15,16] et du potentiel d'ionisation de l'accepteur du proton [17].

Cependant, quelques études expérimentales des systèmes de liaison hydrogène [18-31] ont révélé l'existence de ce qu'on appelle les liaisons hydrogène impropres où les modes de vibration d'élongation glissent vers des fréquences plus élevées (déplacement bleu en anglais dit "bleu shift") avec une intensité plus réduite et pour lequel la liaison X—H se contracte. Cependant, W. Zierkiewicz *et al.* ont trouvé quelques cas rares d'augmentation de l'intensité de fréquences de vibration pour des complexes d'enflurane...acétone [32-33].

Le déplacement bleu de modes de vibration d'élongation de la liaison C—H fut prouvé expérimentalement pour la première fois en 1980 par Trudeau *et al.* dans des complexes de liaisons hydrogène de fluoroparaffine [34]. Cette découverte a beaucoup attiré l'attention des chercheurs [21-30,35-39], notamment théoriciens qui ont proposé différentes explications de ce phénomène qui mettent en question l'explication de la liaison hydrogène ainsi que les méthodes expérimentales utilisées pour la détecter telles que les spectroscopies RMN et IR [40-41].

En outre, il a été prouvé dans plusieurs études que le fait que le centre (X) soit souvent un atome de carbone n'est pas une condition requise pour le déplacement bleu, X peut être Si, N, P ou encore F [42-46], comme il peut être aussi un gaz rare [47-53].

Parmi les premières élucidations qui ont été faites pour exprimer le mécanisme de la liaison hydrogène impropre et réconcilier cette découverte avec les théories de la liaison hydrogène propre ou classique ; celle introduite par Hobza *et al.* Ces auteurs ont démontré, en examinant le comportement du donneur du proton dans un champ électrique généré par les charges ponctuelles de l'accepteur, que la cause de l'existence de la liaison hydrogène est la dérivée négative du moment

dipolaire par rapport aux coordonnées d'élongation $\left(\frac{d\mu^0}{dr_{XH}} \right)$ [54-56].

Li *et al.* ont proposé que le déplacement bleu (le raccourcissement de la liaison C—H) se produit par l'interaction stérique répulsive de Pauli entre le donneur et l'accepteur du proton qui va équilibrer les forces d'attraction électrostatique entre ces deux dernier dans la géométrie d'équilibre du complexe [42].

En accord avec la théorie proposant qu'il n'y a pas de distinctions fondamentales entre les liaisons hydrogène propres et impropres [55-63], Alabugin et ses collaborateurs ont prouvé par des analyses NBO (Natural Bond Orbital) que la longueur de la liaison X—H est contrôlée par l'équilibre de deux facteurs compétitifs réagissant dans deux sens opposés. L'élongation de liaison X—H due à l'interaction de l'hyperconjugaison $n(Y) \rightarrow \sigma^* X-H$ est équilibrée par le raccourcissement de la liaison X—H dû à la rehybridation et la polarisation de la liaison X—H [64,65]. La rehybridation augmente le caractère-s des orbitales hybrides de X dans la liaison X—H [66].

Au cas où l'interaction de l'hyperconjugaison domine, la liaison X—H s'allonge et elle est affaiblie en causant un déplacement rouge des modes de vibration d'élongation. Lorsque l'hyperconjugaison est faible, la rehybridation domine, les orbitales hybrides de X peuvent subir des changements significatifs au niveau de l'hybridation et de la polarisation en entraînant un raccourcissement de la liaison X—H est ainsi un déplacement bleu des fréquences d'élongation [64].

Ce pendant, Joseph et Jemmis ont prétexté qu'il n'y a pas une relation flagrante entre le caractère-s sur un atome et la longueur de la liaison, alors que le rapprochement de deux molécules d'eau augmente le caractère-s sur l'Oxygène mais il allonge plus qu'il raccourcit la liaison O—H même avant que l'hyperconjugaison joue son rôle [67]. Dans ce contexte, ils ont donné une explication unifiée concentrée sur les interactions électrostatiques. D'autre part, la présence de Y polarise la liaison X—H et rend X qui est électronégatif chargé plus négativement et H chargé plus positivement et par conséquent l'attraction électrostatique entre les deux, raccourcit la liaison X—H. D'un autre côté, l'attraction entre H et Y qui est riche en électrons

conduit à une élongation de la liaison X—H. Ainsi, la géométrie d'équilibre et toute propriété d'un système de liaison hydrogène découle de la compétition entre ces deux forces opposées. Pour le déplacement bleu des liaisons hydrogène impropres, c'est la première force qui domine, alors que c'est la deuxième dans le cas du déplacement rouge des liaisons hydrogène propres [67].

Selon Grabowski, il est possible de différencier entre une liaison hydrogène propre ou impropre en analysant la position du point critique de la liaison X—H (donneur de la liaison hydrogène) en utilisant la Théorie quantique des Atomes dans Molécules en anglais dite Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM) [68].

Il était parvenu par consensus qu'il n'y a pas une différence fondamentale entre le déplacement rouge et bleu des systèmes de liaisons hydrogène ; sachant que toutes les deux résultent de l'équilibre entre les mêmes forces compétitives dans la géométrie optimale. Cependant, le déplacement bleu peut être lié au transfert d'électron entre le donneur de la liaison X—H et l'accepteur (Y), une question notable qui a fait l'objet de plusieurs études de Hobza et ces collaborateurs [30-31,69] d'où ils ont prouvé en se basant sur des analyses NBO qu'il y a un transfert d'électron considérable de Y vers les orbitales des autres atomes qui sont liés à X plutôt que les orbitales anti-liante σ^* de la liaison X—H. Ce type de transfert distant d'électron vers la partie isolée du donneur de la liaison-H, réarrange la géométrie moléculaire et cause une contraction de la liaison X—H.

Néanmoins, la plupart des explications sont basées sur la répulsion de Pauli (conjointement avec l'hyperconjugaison ou l'hybridation en anglais dit "orbital mixing") [36,40], le champ électrique [13a,54,55,57], la rehybridation [64] et l'interaction électrostatique [67] et ainsi, elle ne sont pas dépendantes du transfert d'électron de l'accepteur de la liaison hydrogène vers le donneur de la liaisons hydrogène.

Dans cette partie de la thèse, nous nous intéressons à l'étude de la nature des liaisons hydrogène (intramoléculaires et/ou intermoléculaires) dans le κ -carrabiose 4-O-sulfate- β -D-galactopyranosyl (1 $\rightarrow$ 4) 3,6 anhydro- α -D-galactopyranose sous sa forme neutre) et des complexes de κ -arrabiose...Y (Y=HF, HCl, HBr, NH₃, H₂O et H₂S).

La nature flexible de ce disaccharide due au nombre important de groupements hydroxyles lui confère une capacité de former des liaisons hydrogène que ce soient inter- ou intramoléculaires. La structure chimique du κ -arrabiose est présentée dans la **figure 1**.

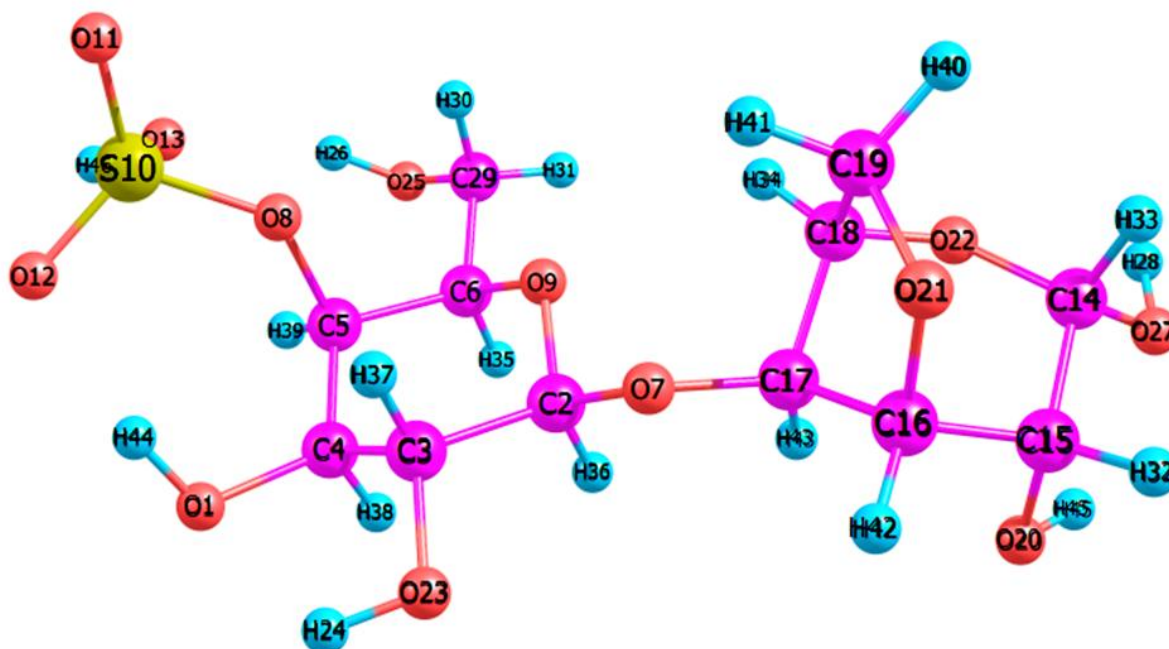


Figure 1 : Structure du κ -carrabiose sous sa forme neutre.

IV. 2 Méthodes et détails de calcul

Premièrement, des optimisations de géométries du κ -carrabiose suivies par des calculs de fréquences harmoniques ainsi que des analyses NBO ont été effectués en utilisant les fonctionnelles hybrides GGA : B3LYP [70-71] et PBE0 [72,73] et la

fonctionnelle hybrides meta-GGA : M06-2X [74] combinées avec la base d'orbitales 6-311G**. Il a été montré par des études antérieures de déplacement bleu des liaisons hydrogène dans d'autres molécules que le modèle B3LYP/6-311G** est capable de calculer correctement ces propriétés [75-78]. Nous avons montré aussi par l'étude précédente (Chap. III) que l'hybride globale PBE0 a mieux décrit les distances d'équilibre [79]. De même que, M06-2X est une fonctionnelle de Truhlar et Zhao qui donne une bonne représentation des interactions non-covalentes [80]. Pour simuler l'effet du solvant sur les liaisons hydrogène, nous avons utilisé le modèle du continuum polarisable (PCM).

Ensuite, le donneur de la liaison hydrogène κ -carrabiose est optimisé en présence de différents accepteurs du proton ($Y=HF$, HCl , HBr , NH_3 , H_2O et H_2S) en utilisant la méthode CBS-4M [81,82]. Comme nous l'avons évoqué précédemment, cette dernière utilise l'extrapolation non linéaire d'une paire d'orbitales naturelles vers la limite de base d'orbitales complète ce qui nous permet d'éviter la BSSE lors des calculs des énergies d'interaction. Le Calcul de fréquences est inclus comme une étape de cette méthode.

Les analyses NBO (Natural Bond Orbitals) sont effectués au niveau de théorie corrélé MP2/6-311G**. Tous les calculs sont effectués par le programme Gaussian 09 [83].

IV. 3 Résultats et discussion

IV.3.1 κ -carrabiose

Comme premier objectif de ce travail est l'identification des liaisons hydrogène (liaisons-H) intramoléculaires (propres ou impropres) dans le κ -carrabiose en se basant sur un critère simple qui est la limite (cut-off) des distances des liaisons-H ($XH\cdots Y$) entre le proton et l'accepteur du proton [84]. Selon *Z. Huang et al.*, toute

distance (XH...Y) inférieure à 2,80 Å est un indicateur d'une liaison hydrogène possible.

IV. 3.1.1 Analyses de structures et de vibrations harmoniques

Le **Tableau 1** dans l'annexe B rapporte toutes les distances CH...O possibles dans le κ -carrabiose calculées en utilisant les trois fonctionnelles hybrides B3LYP, PBE0 et M06-2X ainsi que la base d'orbitale 6-311G**.

Après avoir analysé les résultats, on distingue deux types de liaisons hydrogène ; intra-résidu celles de l'unité saccharidique 4-O-sulfate-galactopyranosyl et de l'unité 3,6-anhydro-galactopyranosyl et une seule liaison inter-résidu, (voir la **figure. 2**). Toutes les distances CH...O sont inférieures au critère de limite 2,80 Å, par conséquent ces distances représentent des liaisons-H qui peuvent avoir lieu dans le κ -carrabiose (**Tableau 1**. Annexe B).

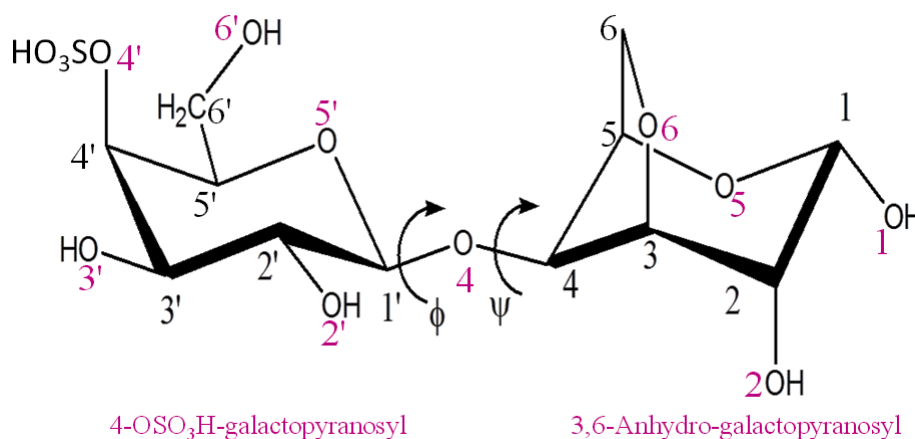


Figure 2: κ -carrabiose; 4-O-sulfate- β -D-galactopyranosyl (1 $\rightarrow$ 4) 3,6 anhydro- α -D-galactopyranose

Afin de déterminer laquelle des fonctionnelles hybrides a mieux reproduit le spectre Infra-Rouge ; nous avons comparé les spectres théoriques du κ -carrabiose à celui obtenu expérimentalement pour le κ -carraghénane.

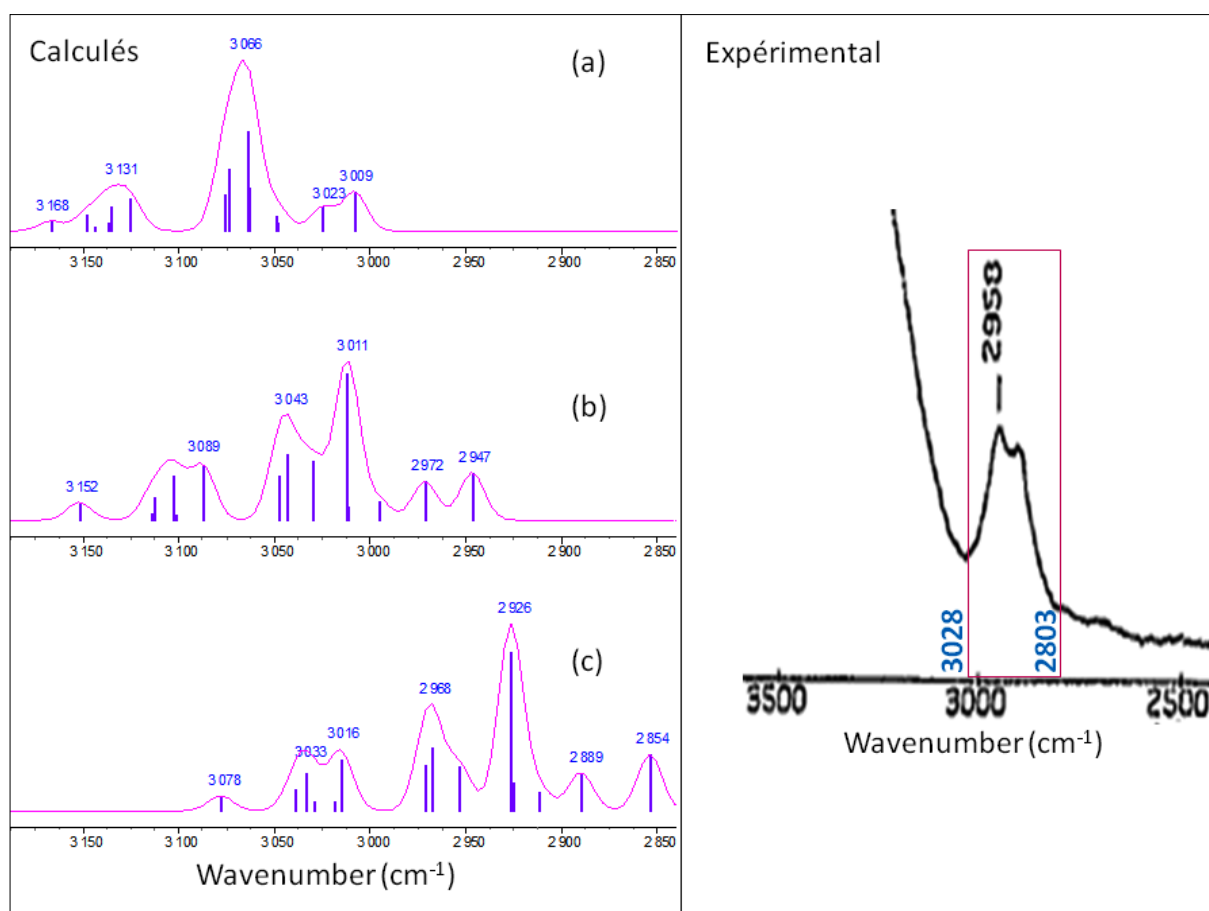


Figure 3 : Les spectres IR (régions des modes normaux d'élongation des liaisons C—H) du κ -carrabiose isolé calculés aux niveaux de théorie : M06-2X/6-311G** (a), B3LYP/6-311G** (b) et PBE0/6-311G** (c) comparés à celui obtenu expérimentalement pour le κ -carraghénane [85].

En fait, le spectre expérimental nous a servi de support juste pour avoir une idée approximative sur la région de vibration des liaisons (C—H) dans le disaccharide car on sait bien que le polysaccharide est une séquence de son motif de répétition qui est le κ -carrabiose, donc plus de vibration des liaisons (C—H). Outre, ce polygalactane est formé de doubles spires (hélices) liées par des liaisons hydrogène bien définies

qui peuvent influencer les fréquences d'élongation des liaisons (C—H). Les spectres IR (théoriques et expérimentaux) sont montrés dans la **figure. 3**.

D'après cette **figure**, en se comparant au spectre expérimental où les bandes caractéristiques des vibrations des liaisons (C—H) sont visibles dans la région 2802-3028 cm^{-1} ; il est bien clair que le spectre obtenu par la fonctionnelle hybride GGA PBE0 est le plus proche de celui du κ -carraghénane où la bande attribuée aux modes d'élongation des liaisons (C—H) se trouve entre 2854 et 3078 cm^{-1} , tandis que pour les deux autres fonctionnelles; les bandes caractéristiques des élongations des liaisons (C—H) se trouvent dans les régions 2947-3152 cm^{-1} et 3009-3168 cm^{-1} , respectivement pour les fonctionnelles B3LYP et M06-2X. C'est pourquoi nous avons opté pour l'hybride globale PBE0 pour le traitement des données faisant l'objet de la suite du travail.

IV. 3.1.2 Analyses NBO

Comme nous l'avions évoqué précédemment, selon Hobza et ses collaborateurs [30-31,69], une liaison hydrogène impropre peut se former lors d'un transfert des électrons, principalement ce sont les doublets libres "n" de l'accepteur du proton (Y) vers la partie isolée au lieu de l'orbitale anti-liante σ^* (X—H) du donneur de proton (cas de liaison propre ou classique).

Le transfert de charge (densité électronique) ou l'interaction entre les orbitales NBO occupées de types Lewis (donneurs) et les orbitales NBO vacantes de types non-Lewis (accepteurs) $n(Y) \rightarrow \sigma^* X-H$ est traduit par l'énergie d'interaction (stabilisation) $E(2)$ calculée par la théorie de seconde perturbation en utilisant la méthode NBO [86] intégrée dans le Gaussian 09. Pour chaque donneur NBO (i) et chaque accepteur NBO (j) $E(2)$ qui est peut être utilisée comme une mesure de la délocalisation est exprimée par l'équation 1 :

$$E(2) = -q_i \frac{F_{ij}^2}{\varepsilon_j^{(L)} - \varepsilon_j^{(NL)}} \quad (1)$$

F_{ij}^2 est l'élément de la matrice de Fock entre les orbitales NBO i et j , $\varepsilon_j^{(L)}$ et $\varepsilon_j^{(NL)}$ sont les énergies des orbitales i et j , respectivement et q_i est la population de l'orbitale donneur i .

Pour le transfert de charge $n(Y) \rightarrow \sigma^* X-H$; $n(Y)$ désigne les doublets libres de l'accepteur de proton et $\sigma^* X-H$ est l'orbitale antiliante du donneur de proton, dans notre cas l'énergie d'interaction de second ordre est mesurée entre l'orbitale p de l'oxygène (doublet libre) et l'orbitale antiliante σ^* de la liaison C-H (donneur de proton) ou l'orbitale antiliante de la partie isolée qui ne participe pas dans la formation de la liaison-H.

Alors, pour pouvoir identifier lesquelles des 39 distances CH...O (**Tableau 1** Annexe B) représentent des liaisons hydrogène, nous avons effectué un calcul NBO au niveau de théorie PBE0/6-311G**. Les résultats sont listés dans le **Tableau 1**.

Selon les valeurs de $E(2)$ exprimant les interactions de l'hyperconjugaison $n(O) \rightarrow \sigma^* C-H$ ou vers σ^* de la partie isolée montrées ci-dessous, seulement 16 distances CH...O des 39 distances montrées dans **Tableau 1** (Annexe B) représentent des liaisons hydrogène.

D'après les valeurs de $E(2)$ montrées dans le **Tableau 1**, il est bien clair qu'il y a un transfert de charge significatif des doublets libres (n) de l'oxygène (O) que ce soit vers l'orbitale antiliante $\sigma^* C-H$ ou vers d'autres orbitales antiliantes des atomes liées au (C).

Tableau 1:

Les énergies d'interaction du seconde ordre E(2) [kcal mol⁻¹] entre les doublets libres (n) des oxygènes (accepteurs du proton) et l'orbitale anti liante σ^* (C—H) ou les orbitale antiliantes de la partie isolée du donneur du proton (C) calculées au niveau de théorie PBE0/6-311G**.

Liaisons-H	E(2)						
C ₍₂₎ —H ₍₃₆₎ ...O ₍₇₎		LP (1) O ₁ → σ^* C ₄ —H ₃₈	2.77	LP (2) O ₂₂ → σ^* C ₁₄ —H ₃₃	6.80	LP (2) O ₇ → σ^* C ₁₇ —C ₁₈	7.05
LP (1) O ₇ → σ^* C ₂ —C ₃	0.89	LP (2) O ₁ → σ^* C ₃ —C ₄	6.60	C ₍₁₄₎ —H ₍₃₃₎ ...O ₍₂₇₎		LP (2) O ₇ → σ^* C ₁₇ —H ₄₃	1.69
LP (1) O ₇ → σ^* C ₂ —H ₃₆	2.22	LP (2) O ₁ → σ^* C ₄ —C ₅	4.20	LP (1) O ₂₇ → σ^* C ₁₄ —O ₂₂	1.47	LP (2) O ₇ → σ^* C ₁₈ —O ₂₂	0.89
LP (2) O ₇ → σ^* C ₂ —O ₉	14.27	LP (2) O ₁ → σ^* C ₄ —H ₃₈	0.72	LP (2) O ₂₇ → σ^* C ₁₄ —C ₁₅	0.75	C ₍₁₈₎ —H ₍₃₄₎ ...O ₍₂₂₎	
LP (2) O ₇ → σ^* C ₂ —H ₃₆	3.60	LP (2) O ₁ → σ^* C ₂ —C ₃	0.91	LP (2) O ₂₇ → σ^* C ₁₄ —O ₂₂	6.27	LP (1) O ₂₂ → σ^* C ₁₇ —C ₁₈	0.86
LP (2) O ₇ → σ^* C ₆ —O ₉	0.53	C ₍₅₎ —H ₍₃₉₎ ...O ₍₈₎		LP (2) O ₂₇ → σ^* C ₁₄ —H ₃₃	7.46	LP (1) O ₂₂ → σ^* C ₁₈ —C ₁₉	1.71
C ₍₂₎ —H ₍₃₆₎ ...O ₍₉₎		LP (1) O ₈ → σ^* C ₅ —H ₃₉	1.22	C ₍₁₅₎ —H ₍₃₂₎ ...O ₍₂₀₎		LP (1) O ₂₂ → σ^* C ₁₈ —H ₃₄	2.07
LP (1) O ₉ → σ^* C ₂ —C ₃	0.56	LP (2) O ₈ → σ^* C ₄ —C ₅	3.94	LP (1) O ₂₀ → σ^* C ₁₄ —C ₁₅	2.63	LP (2) O ₂₂ → σ^* C ₁₇ —C ₁₈	5.41
LP (1) O ₉ → σ^* C ₂ —O ₇	3.10	LP (2) O ₈ → σ^* C ₅ —C ₆	1.44	LP (1) O ₂₀ → σ^* C ₁₅ —C ₁₆	0.60	LP (2) O ₂₂ → σ^* C ₁₈ —C ₁₉	4.63
LP (1) O ₉ → σ^* C ₂ —H ₃₆	0.80	LP (2) O ₈ → σ^* C ₅ —H ₃₉	0.73	LP (2) O ₂₀ → σ^* C ₁₄ —C ₁₅	2.53	LP (2) O ₂₂ → σ^* O ₇ —C ₁₇	1.19
LP (2) O ₉ → σ^* C ₂ —C ₃	4.96	LP (2) O ₈ → σ^* C ₄ —H ₃₈	0.59	LP (2) O ₂₀ → σ^* C ₁₅ —C ₁₆	1.58	C ₍₁₉₎ —H _(40,41) ...O ₍₂₁₎	
LP (2) O ₉ → σ^* C ₂ —H ₃₆	4.65	C ₍₆₎ —H ₍₃₅₎ ...O ₍₉₎		LP (2) O ₂₀ → σ^* C ₁₅ —H ₃₂	8.77	LP (1) O ₂₁ → σ^* C ₁₈ —C ₁₉	2.28
LP (2) O ₉ → σ^* C ₃ —O ₂₃	0.86	LP (1) O ₉ → σ^* C ₅ —C ₆	0.91	C ₍₁₆₎ —H ₍₄₂₎ ...O ₍₂₁₎		LP (1) O ₂₁ → σ^* C ₁₉ —H ₄₀	0.76
C ₍₃₎ —H ₍₃₇₎ ...O ₍₂₃₎		LP (1) O ₉ → σ^* C ₆ —C ₂₉	1.01	LP (1) O ₂₁ → σ^* C ₁₆ —C ₁₇	2.39	LP (2) O ₂₁ → σ^* C ₁₉ —H ₄₀	3.65
LP (1) O ₂₃ → σ^* C ₂ —C ₃	0.65	LP (1) O ₉ → σ^* C ₆ —H ₃₅	1.37	LP (1) O ₂₁ → σ^* C ₁₆ —H ₄₂	1.23	LP (2) O ₂₁ → σ^* C ₁₉ —H ₄₁	5.76
LP (1) O ₂₃ → σ^* C ₃ —C ₄	2.07	LP (2) O ₉ → σ^* C ₅ —C ₆	6.54	LP (2) O ₂₁ → σ^* C ₁₅ —C ₁₆	6.25	C ₍₂₉₎ —H _(30,31) ...O ₍₂₅₎	
LP (2) O ₂₃ → σ^* C ₂ —C ₃	0.70	LP (2) O ₉ → σ^* C ₆ —H ₃₅	5.30	LP (2) O ₂₁ → σ^* C ₁₆ —C ₁₇	1.00	LP (1) O ₂₅ → σ^* C ₂₉ —H ₃₀	2.02
LP (2) O ₂₃ → σ^* C ₃ —C ₄	3.41	LP (2) O ₉ → σ^* C ₅ —H ₃₉	0.54	LP (2) O ₂₁ → σ^* C ₁₆ —H ₄₂	2.16	LP (1) O ₂₅ → σ^* C ₂₉ —H ₃₁	1.74
LP (2) O ₂₃ → σ^* C ₃ —H ₃₇	9.87	C ₍₁₄₎ —H ₍₃₃₎ ...O ₍₂₂₎		LP (2) O ₂₁ → σ^* C ₁₅ —O ₂₀	1.31	LP (2) O ₂₅ → σ^* C ₆ —C ₂₉	7.31
LP (2) O ₂₃ → σ^* C ₄ —C ₅	0.59	LP (1) O ₂₂ → σ^* C ₁₄ —C ₁₅	2.32	C ₍₁₇₎ —H ₍₄₃₎ ...O ₍₇₎		LP (2) O ₂₅ → σ^* C ₂₉ —H ₃₀	2.07
C ₍₄₎ —H ₍₃₈₎ ...O ₍₁₎		LP (1) O ₂₂ → σ^* C ₁₄ —O ₂₇	3.52	LP (1) O ₇ → σ^* C ₁₆ —C ₁₇	0.60	LP (2) O ₂₅ → σ^* C ₂₉ —H ₃₁	1.82
LP (1) O ₁ → σ^* C ₃ —C ₄	0.77	LP (2) O ₂₂ → σ^* C ₁₄ —C ₁₅	3.51	LP (1) O ₇ → σ^* C ₁₇ —H ₄₃	2.30	LP (2) O ₂₅ → σ^* C ₆ —O ₉	1.29
LP (1) O ₁ → σ^* C ₄ —C ₅	2.59	LP (2) O ₂₂ → σ^* C ₁₄ —O ₂₇	0.87	LP (2) O ₇ → σ^* C ₁₆ —C ₁₇	1.23		

Le bleu et le rouge représentent, respectivement le transfert d'électrons vers les orbitales qui sont liées au (C) et vers σ^* C—H.

On constate aussi que les liaisons $C_{(2)}-H_{(36)}$ et $C_{(14)}-H_{(33)}$ ont la possibilité d'être impliquées dans deux liaisons-H ; la première avec l' $O_{(7)}$ ou $O_{(2)}$ et la deuxième avec l' $O_{(9)}$ ou $O_{(27)}$, respectivement pour $C_{(2)}-H_{(36)}$ et $C_{(14)}-H_{(33)}$.

En outre, la valeur la plus importante de l'énergie d'interaction de second ordre est observée pour la liaison $C_{(2)}-H_{(36)}\cdots O_{(9)}$ où $E(2) = 14,29 \text{ kcal mol}^{-1}$. Cette, dernière représente le transfert de charge des doublets $nO_{(7)}$ vers $\sigma^*C_2-O_9$ directement lié à $C_{(2)}-H_{(36)}$ représentant la partie isolée.

Compte tenu de ces constatations, nous pouvons conclure qu'il y a existence d'un réseau de liaisons hydrogène (**fig. 4**) mais sans pouvoir distinguer leurs natures (propres ou impropres).

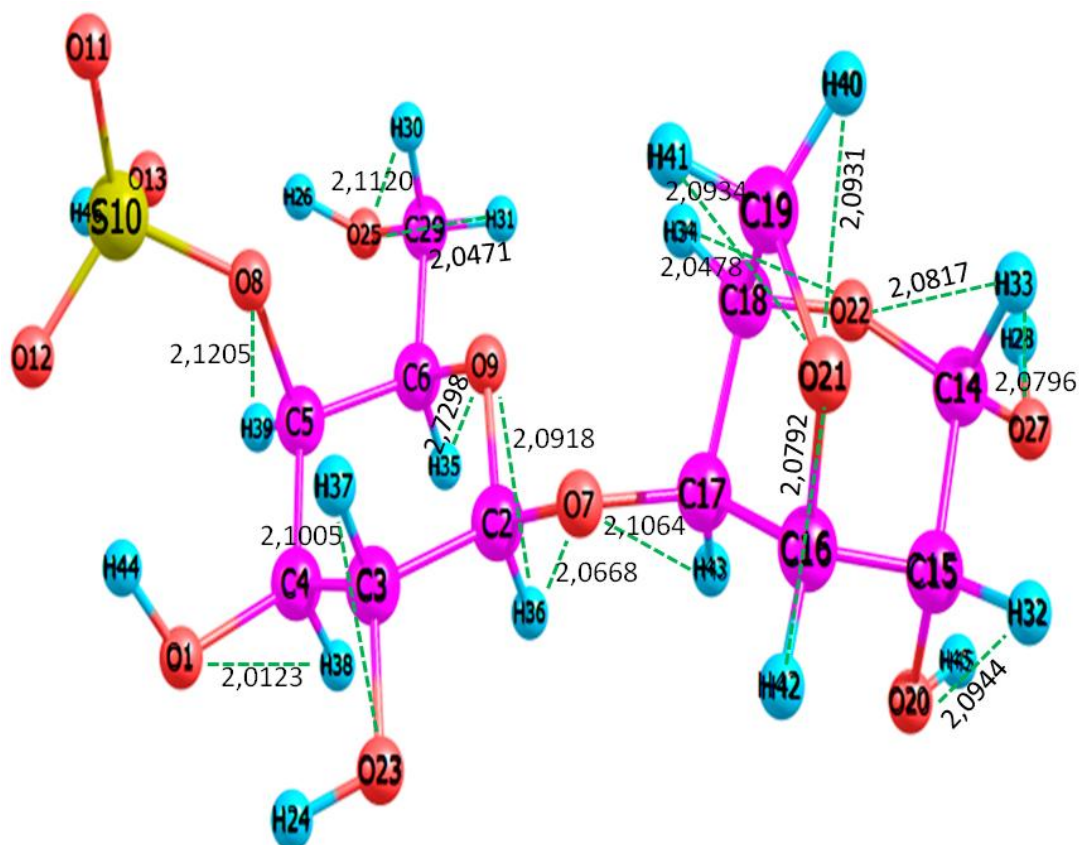


Figure 4: Réseau de liaisons hydrogène du κ -carrabiose isolé calculé au niveau de théorie PBE0/6-311G**

Comme une tentative pour avoir plus de détails sur ces liaisons hydrogène, nous avons solvato implicitement le κ -carrabiose en utilisant le modèle du continuum polarisable (PCM) afin de vérifier, en plus, si ces dernières vont être influencées par le milieu aqueux. Il est attendu que, point de vue structure, le κ -carrabiose est une molécule flexible et par conséquent sa conformation peut être influencée par l'hydratation, notamment explicite. Le **Tableau 2** rapporte les différences de distances, de fréquences de vibration d'élongation et des intensités Infra-Rouge correspondant aux liaisons C—H (seulement celles qui sont affectées par le solvant) calculées au niveau de théorie PBE0/6-311G** entre la κ -carrabiose solvato et isolé.

Tableau 2 : Les distances en [Å], les fréquences de vibration d'élongation en [cm ⁻¹] et les intensités IR en [km mol ⁻¹] caractérisant les liaisons (C—H) obtenues par le calcul PBE0/6-311G**.			
Liaison-H	$\Delta r(\text{C—H})^{[a]}$	$\Delta \nu(\text{C—H})^{[a]}$	$\Delta /^{[a]}$
C ₍₁₄₎ —H ₍₃₃₎ ...O ₍₂₇₎	-0,0014	10	36
C ₍₁₅₎ —H ₍₃₂₎ ...O ₍₂₀₎	-0,0009	9	24
C ₍₁₆₎ —H ₍₄₂₎ ...O ₍₂₁₎	-0,0006	-9	18
C ₍₁₇₎ —H ₍₄₃₎ ...O ₍₇₎	0,0030	-1	10
C ₍₁₈₎ —H ₍₃₄₎ ...O ₍₂₂₎	-0,0016	0	1
C ₍₁₉₎ —H ₍₄₀₎ ...O ₍₂₁₎	-0,0010	6	30
C ₍₁₉₎ —H ₍₄₁₎ ...O ₍₂₁₎	-0,0008	9	16
C ₍₂₎ —H ₍₃₆₎ ...O ₍₇₎	-0,0019	23	40
C ₍₃₎ —H ₍₃₇₎ ...O ₍₂₃₎	-0,0003	1	37
C ₍₄₎ —H ₍₃₈₎ ...O ₍₁₎	-0,0020	22	12
C ₍₅₎ —H ₍₃₉₎ ...O ₍₈₎	-0,0007	8	2
C ₍₆₎ —H ₍₃₅₎ ...O ₍₉₎	-0,0024	25	16
C ₍₂₉₎ —H ₍₃₁₎ ...O ₍₂₅₎	0,0002	-2	21
C ₍₂₉₎ —H ₍₃₀₎ ...O ₍₂₅₎	0.0000	1	19
[a] Ces résultats représentent les différences entre κ -carrabiose solvato et isolé. Parmi 16 liaisons, 14 ont subi des changements lors de la solvation.			

On a aussi effectué des calculs parallèles en utilisant les fonctionnelles B3LYP et M06-2X, les résultats de calcul sont très rapprochés et ils sont rapportés dans l'annexe B.

Après avoir analysé les valeurs de Δr , nous avons constaté que la majorité des liaisons C—H se sont raccourcies (les valeurs les plus significatives sont observées pour les liaisons $C_{(14)}-H_{(33)}$, $C_{(18)}-H_{(34)}$, $C_{(2)}-H_{(36)}$, $C_{(4)}-H_{(38)}$ et $C_{(6)}-H_{(35)}$ où respectivement, $\Delta r(C-H) = -0.0014$, -0.0016 , -0.0019 , -0.0020 et -0.0024 Å) lors de la solvation en causant un déplacement bleu des modes normaux de vibrations des liaisons C—H avec $\Delta \nu = 10$, 23 , 22 et 25 cm^{-1} , respectivement pour les liaisons $C_{(14)}-H_{(33)}$, $C_{(2)}-H_{(36)}$, $C_{(4)}-H_{(38)}$ et $C_{(6)}-H_{(35)}$, une exception pour la liaison $C_{(18)}-H_{(34)}$ où nous n'avons pas remarqué de déplacement ni vers le bleu ni vers le rouge ($\Delta \nu = 0$). Des tels déplacements accompagnés par le raccourcissement des longueurs de liaisons C—H peuvent être considérés comme un indicateur de la liaison hydrogène impropre, sauf que les intensités sont augmentées au lieu de diminuer (un résultat similaire a été obtenu par W. Zierkiewicz *et al.* pour des complexes d'enflurane...acétone [32-33]).

Selon le mécanisme de liaison hydrogène standard décrit par Reed *et al.* [65] un déplacement rouge d'une liaison hydrogène est produit lors de l'élongation de liaison X—H accompagné par une diminution de fréquence de vibration de cette dernière. Dans notre cas, les deux seules élongations des liaisons C—H ont été trouvées pour les liaisons $C_{(17)}-H_{(43)}$ et $C_{(29)}-H_{(31)}$ où respectivement, $\Delta r = 0.0030$ et 0.0002 Å, accompagnées d'une très légère diminution des fréquences de vibrations ($\Delta \nu = -1$ et -2 cm^{-1}) et une augmentation d'intensité ($\Delta I = 10$ et 21 km mol^{-1} , respectivement pour $C_{(17)}-H_{(43)}$ et $C_{(29)}-H_{(31)}$). Ainsi les liaisons-H correspondant à ces deux dernières peuvent être caractérisées comme des liaisons hydrogène conventionnelles (propres).

IV.3.2 Complexes du κ -carrabiose...Y

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'étude de la possibilité de la formation des liaisons-H, notamment impropres dans les complexes du κ -carrabiose...Y (Y=HF, HCl, HBr, NH_3 , H_2O et H_2S). Etant donné que le déplacement bleu des liaisons-H

impropres est un phénomène à longue portée [87] ; les accepteurs de liaison hydrogène Y ont été placés à une distance $C_{(18)}-H_{(34)}\cdots Y=3 \text{ \AA}$ en position linéaire avec la liaison $C_{(18)}-H_{(34)}$ (l'angle de liaison $C_{(18)}-H_{(34)}\cdots F$ (Cl, Br, N, O et S)=180°), ensuite tous les systèmes ont été préoptimisés par la mécanique moléculaire en utilisant le programme HyperChem [88].

Nous avons choisi la liaison $C_{(18)}-H_{(34)}$ car elle possède la fréquence de vibration d'élongation la plus déplacée vers le bleu avec une intensité très faible (**figure 2**. Annexe B), comme elle a montré aussi une contraction significative $\Delta r \text{ } C_{(18)}-H_{(34)}=-0,0016 \text{ \AA}$ (voir **Tableau 2**). Ceci donne la possibilité à cette liaison d'être impliquée dans une liaison-H impropre avec des accepteurs de liaison-H dans son voisinage.

IV.3.2.1 Analyses de structures et des énergies

Les paramètres de structure et d'énergie des complexes complètement optimisés obtenues par la méthode CBS-4M sont résumés dans le **Tableau 3**.

Tableau 3: Les distances d'équilibre $R(Y\cdots H)$ en [$\text{\AA}$], les fréquences de vibration d'élongation en [cm^{-1}], Les énergies d'interaction en [kcal mol^{-1}] et les intensités IR en [km mol^{-1}] caractérisant la liaison ($C_{(18)}-H_{(34)}$) obtenues par la méthode CBS-4M.					
	$\Delta r(C-H)^{[a]}$	$\Delta \nu (C-H)^{[a]}$	$\Delta /^{[a]}$	$R(Y\cdots H)$	ΔE_{int}
κ -carrabiose...FH	-0,0040	56	-5	2,4216	-4,43
κ -carrabiose...ClH	-0,0008	11	-5	3,8118	-0,17
κ -carrabiose...BrH	-0,0015	20	-6	3,2769	-1,28
κ -carrabiose...NH3	-0,0028	40	-4	2,6781	-1,57
κ -carrabiose...OH ₂	-0,0035	49	-4	2,4750	-1,89
κ -carrabiose...SH ₂	-0,0007	11	-6	3,6765	-2,65
[a] Ces résultats représentent les différences entre les complexes et le κ -carrabiose isolé.					

En analysant les distances intermoléculaires du premier ensemble contenant les complexes d'halogénures d'hydrogène en tenant compte de l'ordre de basicité

($\text{HF} > \text{HCl} > \text{HBr}$) des accepteurs de la liaison-H (plus les accepteurs sont basiques, plus ils sont meilleurs accepteurs du proton), on trouve que la distance $R(\text{Y}\cdots\text{H})$ devient plus courte lorsque l'accepteur du proton devient plus basique, la valeur la plus courte est obtenue pour le fluorure d'hydrogène où $R(\text{F}\cdots\text{H})=2,4216 \text{ \AA}$.

Il importe aussi de noter que la variation des distances d'équilibre ne change pas d'une façon monotone. La distance $R(\text{Y}\cdots\text{H})$ diminue en passant du κ -carrabiose...FH ($R=2,4216 \text{ \AA}$) au κ -carrabiose...ClH ($R=3,8118 \text{ \AA}$), mais elle augmente pour le complexe κ -carrabiose...BrH ($R=3,2769 \text{ \AA}$), alors qu'on a prévu le contraire. Le même comportement a été trouvé par une étude antérieure qui a été faite par P. Hobza *et al.* pour des complexes de $\text{CHX}_3\cdots\text{OH}_2$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ et I) [13b].

Il faut mentionner aussi que les énergies d'interaction (ΔE_{int}) sont en concordance avec les distances intermoléculaires, autrement dit plus la distance $R(\text{Y}\cdots\text{H})$ est grande plus l'interaction est faible ($\Delta E_{\text{int}}=-4.43, -0.17$ et $-1.28 \text{ kcal mol}^{-1}$, correspondant à $R(\text{Y}\cdots\text{H})=2,4216, 3,8118$ et $3,2769 \text{ \AA}$, respectivement pour les κ -carrabiose...FH, κ -carrabiose...ClH et κ -carrabiose...BrH (voir **Tableau 3**).

En outre, en considérant les valeurs de $\Delta r(\text{C}_{18}-\text{H}_{34})$; il est bien clair que dans tous les complexes la liaison $\text{C}_{18}-\text{H}_{34}$ se contracte lors de la complexation. De plus, la variation de des distances $\text{C}_{18}-\text{H}_{34}$ n'est pas uniforme en passant du κ -carrabiose...FH au κ -carrabiose...BrH et une anomalie est observée aussi pour le complexe κ -carrabiose...ClH.

Selon Zierkiewicz, Hobza *et al.* [13b] la contraction de liaison $\text{X}-\text{H}$ lors de la formation d'un complexe peut être généralisée et utilisée comme un moyen le plus sûr pour prédire sans ambiguïté le déplacement bleu, même sans besoin de faire un calcul de fréquences qui est couteux, du point de vu temps CPU de calcul.

On constate aussi que les énergies d'interaction sont proportionnelles à la basicité des halogénures d'hydrogène (plus l'accepteur de la liaison-H est fort plus l'énergie est importante), à l'exception de l'anomalie observée pour le HCl. Comme, on peut voir clairement, la corrélation entre les énergies d'interaction et la contraction de la liaison $C_{(18)}-H_{(34)}$, autrement dit plus l'interaction est forte plus la contraction est importante, voir **Tableau 3**.

Pour le deuxième groupe de complexes (κ -carrabiose...NH₃, κ -carrabiose...OH₂, et κ -carrabiose...SH₂), nous pouvons bien constater que les variations des distances intermoléculaires $R(Y\cdots H)$ sont en cohérence avec les variations des longueurs de la liaison C—H, c'est-à-dire plus la distance d'équilibre $R(Y\cdots H)$ est petite plus le raccourcissement de C—H est important. On a : $R(N\cdots H)= 2,6781$, $R(O\cdots H)= 2,4750$ et $R(S\cdots H)= 3,6765$ Å qui correspondent, respectivement à $\Delta r(C-H)= -0,0028$, $-0,0035$ et $-0,0007$ Å. Le même comportement est aussi observé pour les complexes d'halogénure d'hydrogène.

En ce qui concerne les énergies d'interaction, il est bien clair que ces dernières sont inversement proportionnelles à la basicité des accepteurs de la liaison-H ($\underbrace{NH_3 > H_2O > SH_2}_{\text{basicité}}$), autrement dit plus l'accepteur du proton est faible (moins basique) plus l'interaction est forte ; $\Delta E_{\text{int}} = -1,57$, $-1,89$ et $-2,65$ kcal mol⁻¹, respectivement pour les κ -carrabiose...NH₃, κ -carrabiose...OH₂, et κ -carrabiose...SH₂ (voir **Tableau 3**). Cela est dû au fait que H₂S est un meilleur électrodonneur que H₂O qui est lui-même meilleur électrodonneur que NH₃, ce qui va par conséquent fortifier l'interaction.

IV.3.2.2 Analyses des vibrations harmoniques

Tout d'abord, les modes normaux de vibration des six complexes rapportés dans le **Tableau 3**, montrent que les fréquences d'élongation de la liaison $C_{(18)}-H_{(34)}$ de tous

les complexes glissent vers des hautes fréquences (déplacement bleu) avec des intensités plus faibles lors de la formation de la liaison-H.

En outre, en tenant compte l'ordre de basicité des deux groupes des accepteurs de la liaison-H et la variation des fréquences d'élongation ; il semble qu'il y ait une corrélation entre le déplacement bleu et la basicité, autrement dit plus l'accepteur du proton est basique plus le déplacement vers des hautes fréquences est important. Néanmoins, cette variation n'est pas uniforme dans le deuxième groupe en passant du κ -carrabiose...NH₃ à κ -carrabiose...OH₂, $\Delta\nu$ = respectivement 40 et 49 cm⁻¹. Cela est dû probablement à la contraction de la liaison C—H qui est plus importante en présence de H₂O Δr (C—H)=-0,0028 et -0,0035 Å, respectivement pour les complexes κ -carrabiose...NH₃ à κ -carrabiose...OH₂. Ainsi, il apparaît qu'il existe une corrélation entre la contraction de la liaison C₍₁₈₎—H₍₃₄₎ et l'ampleur du déplacement bleu, voir la **figure 4**. De surcroît, la valeur du déplacement bleu la plus importante est trouvée pour le complexe du fluorure d'hydrogène (κ -carrabiose...FH) avec un $\Delta\nu$ =56 cm⁻¹ avec une différence d'intensité ΔI =-5 km mol⁻¹.

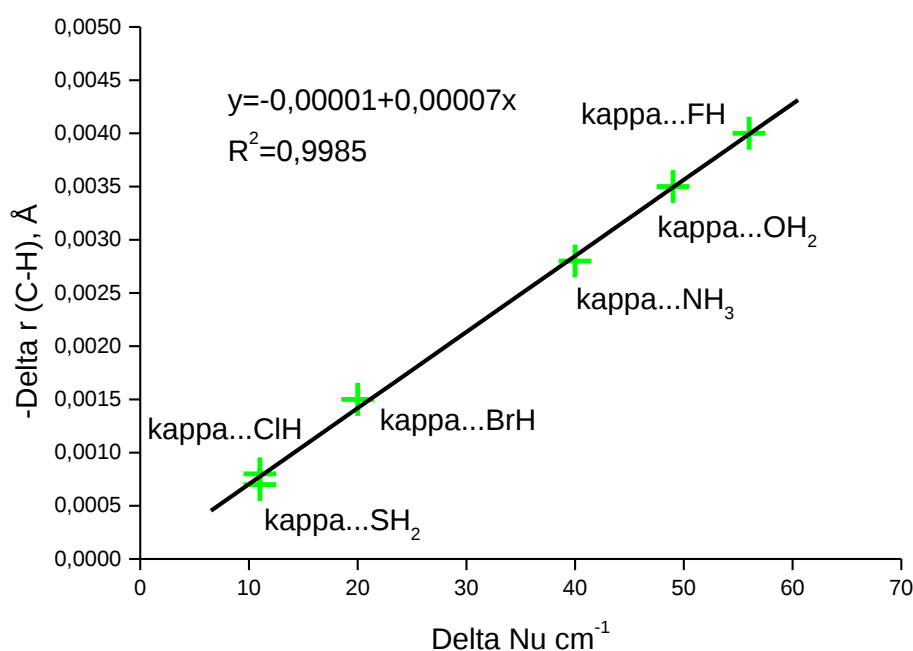


Figure 4 : Corrélation entre la contraction de la liaison C₍₁₈₎—H₍₃₄₎ et la variation des fréquences d'élongation $\Delta\nu$.

Enfin, il est évident qu'il existe une relation entre le déplacement bleu, les longueurs de liaison C—H, les distances d'équilibres intermoléculaires (Y...H) ainsi que les énergies d'interaction, en d'autres termes plus l'interaction est forte plus la distance R(Y...H) est petite et plus la liaison C—H se contracte en causant un déplacement vers le bleu plus important (**fig. 4**). Ceci est en accord avec les résultats trouvés par Špirko et Hobza [89] pour les complexes du benzène...X (X=benzène, anthracène et ovalène).

IV.3.2.3 Analyses NBO

Comme nous l'avions évoqué précédemment, tous les complexes κ -carrabiose...Y montrent un déplacement bleu. Pour distinguer l'origine de ce déplacement, nous avons effectué des analyses NBO pour les structures optimisées des complexes du κ -carrabiose...Y et du κ -carrabiose isolé au niveau de théorie MP2/6-311G**. Les résultats correspondant au transfert de densité électronique (TDE) et la différence de densité électronique NBO (DE) des orbitales antiliantes $\sigma^*C_{(18)}-H_{(34)}$ ainsi que l'index de liaison hydrogène (H-index), le changement du caractère-s dans l'orbitale hybride de l'atome du carbone de liaison $C_{(18)}-H_{(34)}$ et l'énergie d'interaction du seconde ordre E(2) sont présentés dans le **Tableau 4**.

En premier lieu, les valeurs de (TDE) présentées ci-dessous montrent qu'il y a un transfert de charge entre le donneur et l'accepteur du proton et que le transfert de densité électroniques global le plus important est obtenu pour le complexe du κ -carrabiose...FH où TDE=0,03038 e.

D'une part, selon Hobza *et al.* [30-31,69] ; une liaison hydrogène impropre peut se former lors du transfert de densité électronique (DE) de Y vers la partie isolée (au lieu de l'orbitale antiliante σ^*X-H dans le cas de liaison-H propre) du donneur du proton ce qui va, par conséquent, raccourcir la liaison X—H et mener à un déplacement bleu des fréquences d'élongation de X—H.

Dans notre cas en revenant aux valeurs de l'énergie de stabilisation E(2) montrées dans le **Tableau 4** ; nous pouvons bien distinguer qu'il n'y a pas de transfert de charge par hyperconjugaison des doublets libres (n) de Y vers les orbitales antiliantes σ^* de $C_{(18)}-H_{(34)}$ ($n(Y) \rightarrow \sigma^* C_{(18)}-H_{(34)}$) pour les complexes κ -carrabiose...ClH, κ -carrabiose...BrH et κ -carrabiose...SH₂ et même quand il existe il est insignifiant (κ -carrabiose...NH₃, κ -carrabiose...OH₂ et κ -carrabiose...FH). De plus, on constate une réduction de la densité électronique (DE) sur l'orbitale antiliante $\sigma^* C_{(18)}-H_{(34)}$ lors de la formation de la liaison hydrogène dans tous les complexes. Ce résultat est conforme avec les valeurs de l'énergie de stabilisation et les valeurs de TDE. Ainsi, nous pouvons affirmer qu'une grande quantité de la densité électronique est transférée vers la partie isolée du donneur du proton et que les complexes du κ -carrabiose...Y ne possèdent pas des interactions d'hyperconjugaison et lorsque elles existent elles sont relativement faibles voire non dominantes ce qui signifie que juste une très petite portion de la densité électronique est transférée à $\sigma^*(C-H)$.

Tableau 4:

Polarisation de la liaison $C_{(18)}-H_{(34)}$, la différence de densité électronique NBO (DE) de l'orbitale antiliante (σ^*) ainsi que le transfert de densité électronique global (TDE) en [e], H-index, le changement du caractère-s dans l'orbitale hybride du C de la liaison C—H et l'énergie d'interaction du seconde ordre E(2) [kcal mol⁻¹] entre les doublets libres de (n)Y et $\sigma^*(C-H)$ calculés au niveau de théorie MP2/6-311G**.

	Pol $\sigma(C-H)$		Δ DE $\sigma^*(C-H)^{[b]}$	TDE	H-index	$\Delta\%$ s-caract ^[b]	E(2)
	%C	%H					
	59,79 ^[a]	40,21 ^[a]					
κ -carrabiose...FH	38,88	61,12	-0,00139	0,03038	-0,05	0,92	0,07
κ -carrabiose...ClH	59,92	40,08	-0,00020	0,00177	-0,11	0,22	—
κ -carrabiose...BrH	60,13	39,87	-0,00048	0,00472	-0,10	0,32	—
κ -carrabiose...NH ₃	61,10	38,90	-0,00055	0,00059	-0,93	0,97	0,37
κ -carrabiose...OH ₂	61,16	38,84	-0,00061	0,00545	-0,11	0,96	0,08 ^[c] ; 0,32 ^[d]
κ -carrabiose...SH ₂	60,16	39,84	-0,00058	0,00894	-0,06	0,36	—

[a] % de densité électronique sur les atomes C et H de la liaison $C_{(18)}-H_{(34)}$ du κ -carrabiose isolé.

[b] Ces résultats représentent les différences entre les complexes et le κ -carrabiose isolé.

[c] et [d] correspondent, respectivement aux doublets libres n(1) et n(2) de l'oxygène.

En revanche les valeurs du transfert de densité électronique global (TDE) montrent que la partie la plus importante de densité électronique est transférée à la partie isolée du κ -carrabiose (voir **Tbleau 4**. Annexe B).

Il importe aussi de noter que l'interaction d'hyperconjugaison (transfert de charge des électrons n de l'accepteur du proton vers le donneur $n(Y) \rightarrow \sigma^* C_{(18)}-H_{(34)}$) est apparue et augmentée graduellement quand la basicité des accepteur de la liaison-H est augmentée ($\underbrace{NH_3 > H_2O > HF}_{\text{basicité}}$). Nous avons, $E(2)=0,37$, (0,08 ; 0,32), et 0,07, respectivement pour les complexes κ -carrabiose... NH_3 , κ -carrabiose... OH_2 et κ -carrabiose... FH (voir **Tableau 4**).

Par ailleurs, selon le concept proposé par Alabugin *et al.* [64] ; la contraction d'une liaison $X-H$ est due à l'effet de la rehybridation, c'est à dire l'augmentation du caractère-s de l'orbitale hybride de l'atome X ainsi que la polarisation de cette liaison. Alors que l'élongation de la liaison $X-H$ est due à l'interaction de l'hyperconjugaison. Si le premier effet prédomine la liaison $X-H$ devient courte et plus forte et par conséquent le glissement vers des fréquences d'élongation plus hautes (déplacement bleu). Si c'est le deuxième qui l'emporte la liaison $X-H$ s'allonge et elle devient plus faible et ainsi, il en résulte un déplacement vers des fréquences plus basses (déplacement rouge).

Premièrement, en revenant à la différence de du caractère-s ($\Delta\%$ caract-s entre le donneur de la liaison hydrogène et le complexe) de l'atome de carbone de la liaison $C_{(18)}-H_{(34)}$, il est évident qu'il y a une augmentation du caractère-s lors de la formation des complexes. Outre cette augmentation, comme on l'a vu précédemment est accompagnée par une contraction de la liaison $C_{(18)}-H_{(34)}$.

Il apparaît donc qu'il y ait une relation entre le caractère-s et la contraction de la liaison mais cette relation n'est pas uniforme (**figure 5**). On se comparant à l'effet de l'hyperconjugaison, il est bien clair que c'est la rehybridation qui l'emporte.

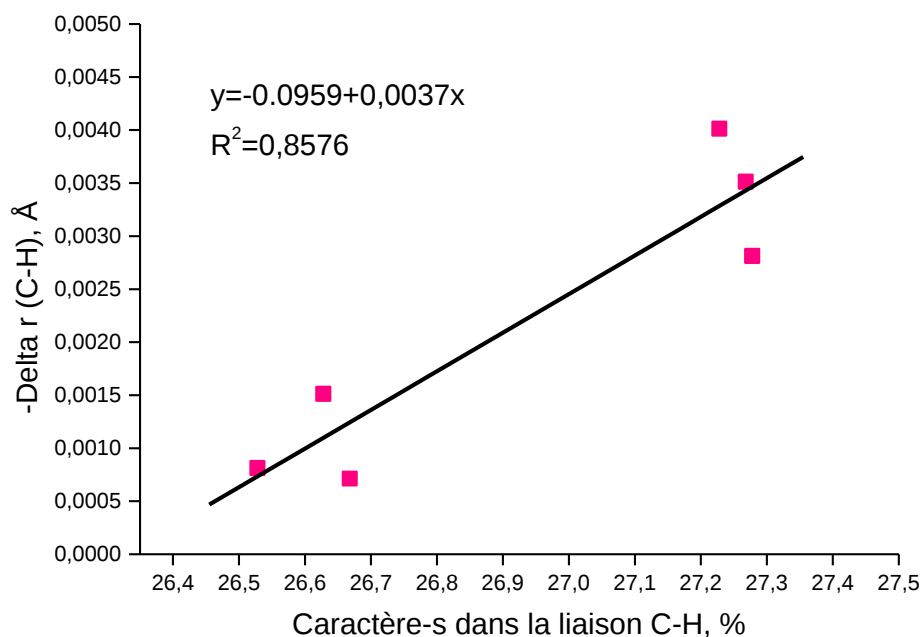


Figure 5 : Corrélation entre la contraction de la liaison $C_{(18)}-H_{(34)}$ et le caractère-s sur l'atome du carbone.

Comme nous l'avions prévu, la rehybridation est proportionnelle à la basicité des accepteurs de la liaison-H. En effet, plus l'accepteur est basique plus la différence $\Delta\%$ s-caract sur l'atome de carbone de la liaison $C_{(18)}-H_{(34)}$ entre le complexe et le donneur de la liaison-H est importante, hormis l'anomalie obtenue pour le chlorure d'hydrogène. Nous avons : $\underbrace{NH_3 > H_2O > HF > H_2S > HCl > HBr}_{\text{basicité}}$ correspondant respectivement à $\Delta\%$ s-caract = 0,97, 0,96, 0,92, 0,36, 0,22, 0,32.

Quant à la polarisation, en analysant la répartition de la densité électronique (% de densité électronique) sur les atomes d'hydrogène et du carbone de la liaison $C_{(18)}-H_{(34)}$, on constate que la densité électronique sur chacun est devenue plus asymétrique lors de la formation de la liaison hydrogène. En d'autres termes la liaison est devenue plus polaire tout en induisant la contraction de la liaison $C_{(18)}-H_{(34)}$.

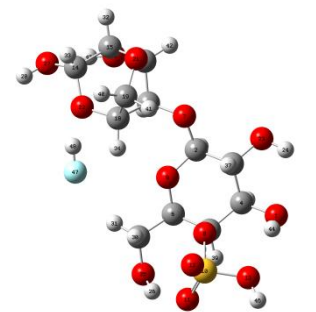
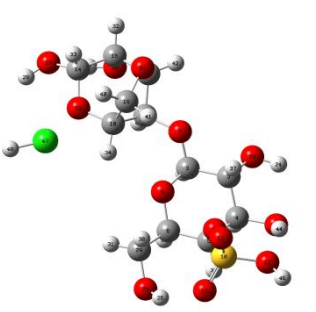
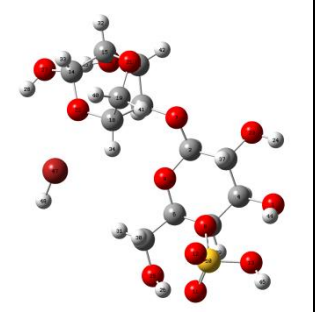
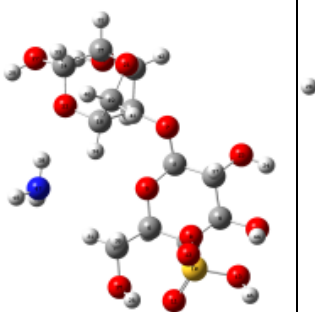
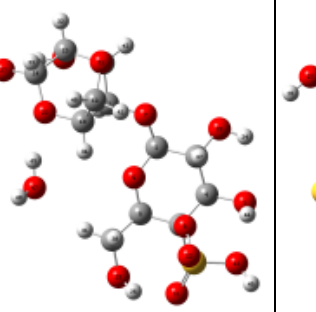
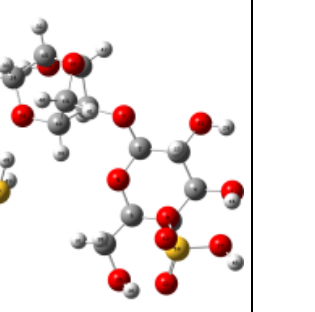
Afin de connaître la direction de la polarisation de la liaison $C_{(18)}-H_{(34)}$, nous avons évalué les différences de charges atomiques naturelles sur les atomes impliqués dans la liaison hydrogène $C_{(18)}-H_{(34)}\cdots Y$ ($Y=F, Cl, Br, N, O$ et S) entre les monomères isolés et les dimères. Les résultats sont rapportés dans le **Tableau 5**.

En fait, la polarisation de la liaison $C_{(18)}-H_{(34)}$ est due à la diminution de la charge positive sur l'atome de carbone ainsi que la concomitante augmentation de la charge positive sur l'atome d'hydrogène et de la charge négative sur l'accepteur de la liaison-H. Ceci a été vérifié pour tous les complexes, à l'exception du κ -carrabiose...ClH et du κ -carrabiose...BrH où une diminution de la charge négative sur l'accepteur du proton est observée en produisant des contractions modérées ($\Delta qY= 0,0103$ et $0,0163$ e correspondant à $-0,0008$ et $-0,0015$ Å, respectivement pour le κ -carrabiose...ClH et le κ -carrabiose...BrH (**Tableau 5**). Cela est dû au fait que HCl et HBr sont des très mauvais accepteurs de la liaison-H mais en même temps des très bons électrodonneurs.

D'après les valeurs de Δq , il est évident que plus le centre (carbone) devient moins positif, l'hydrogène plus positif et Y ($Y=F, Cl, Br, N, O$ et S) plus négatif ; plus le raccourcissement de la liaison $C_{(18)}-H_{(34)}$ est accru.

Tableau 5 :

Changement des charges atomiques naturelles en [e] sur C et H ainsi que la longueur de la liaison $C_{(18)}-H_{(34)}$ en [Å] lors de la formation de la liaison hydrogène impropre en présence de différents accepteurs du proton : (1) HF, (2) HCl, (3) HBr, (4) NH₃, (5) H₂O et (6) SH₂.

						
$\Delta r(C-H)^{[a]}$	-0,0040	-0,0008	-0,0015	-0,0028	-0,0035	-0,0007
$\Delta q^{[a]} C$	-0,0064	-0,0021	-0,0015	-0,0119	-0,0111	-0,0023
$\Delta q^{[a]} H$	0,0313	0,0069	0,0112	0,0302	0,0311	0,0119
$\Delta q^{[b]} Y$	-0,0702	0,0103	0,0163	-0,0676	-0,0640	-0,0482

[a] Ces résultats représentent les différences entre les complexes et le κ -carrabiose isolé.

[b] Ces résultats représentent les différences de charge atomique lors de la complexation sur $Y = F, Cl, Br, N, O$ et S , respectivement pour (1), (2), (3), (4), (5) et (6).

En tenant compte de l'électronégativité de chacun des éléments F, Cl, Br, N, O et S, il est bien clair que plus l'atome est électronégatif plus la contraction est importante. Nous avons $\chi(\text{F})=4$, $\chi(\text{O})=3,5$, $\chi(\text{N})=\chi(\text{Cl})=3$, $\chi(\text{Br})=2,8$, $\chi(\text{S})=2,5$ correspondant, respectivement à $\Delta r(\text{C}-\text{H})= -0,0040$, $-0,0035$, $-0,0028$, $-0,0008$, $-0,0015$ et $-0,0007\text{\AA}$, voir la **figure 5**.

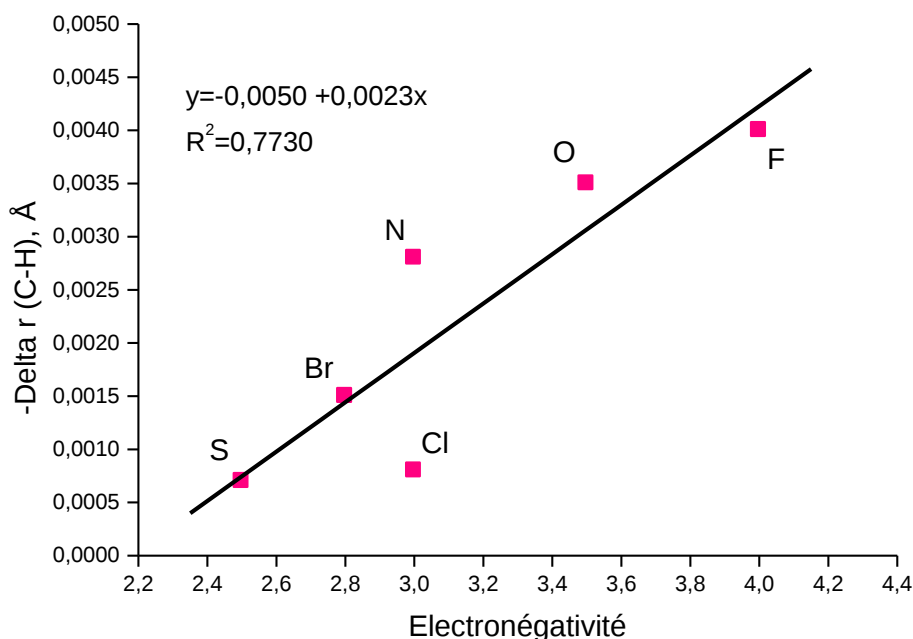


Figure 5: Corrélation entre la contraction de la liaison $\text{C}_{(18)}-\text{H}_{(34)}$ et l'électronégativité de l'accepteur de la liaison hydrogène Y (Y=F, Cl, Br, N, O et S).

Bien que, l'azote et le chlore possèdent la même électronégativité, la contraction en présence de l'ammoniac est plus importante que celle obtenue par le chlorure d'hydrogène. Cela est dû au fait que NH_3 , le plus basique, est un meilleur accepteur du proton H que HCl qui est plus acide.

Il importe aussi de noter que la liaison $\text{C}_{(18)}-\text{H}_{(34)}$ est polarisée (augmentation du caractère ionique) dans le même sens que l'augmentation du caractère-s sur l'atome du carbone de la liaison $\text{C}_{(18)}-\text{H}_{(34)}$: autrement dit plus $\Delta\% \text{ s-caract}$ augmente

plus la liaisons est polarisée (voir **Tableau 4**). Une constatation similaire a été faite par Li *et al.* [42], Alabugain *et al.* [64] et Kryachko *et al.* [90].

Conformément aux résultats obtenus ultérieurement, toutes les liaisons $\text{CH}\cdots\text{Y}$ ($\text{Y}=\text{HF}, \text{HCl}, \text{HBr}, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ et H_2S) sont caractérisées comme des liaisons hydrogène impropres.

Un autre critère qui peut être utilisé pour confirmer les résultats trouvés précédemment, est l'index-H de liaison hydrogène proposé par Hobza [91]. Ce dernier est un moyen fiable pouvant caractériser le type de la liaison hydrogène (propre et impropre).

Selon Hobza il existe deux possibilités pour le définir. Dans la première possibilité, l'index-H peut être calculé comme un rapport de la densité électronique (DE) transférée à une liaison $\text{X}-\text{H}$ et la partie isolée du donneur du proton. Dans la deuxième et la plus facile, l'index est défini comme un rapport de DE transférée à $\text{X}-\text{H}$ et le transfert de densité électronique global (TDE):

$$\text{Index} - \text{H} = \Delta\sigma^*/\text{TDE} \quad (1)$$

- Où $\Delta\sigma^*$ représente la variation de la densité électronique (DE) dans l'orbitale anti-liante et elle est déterminée comme une différence de DE entre le complexe et le système isolé.
- TDE représente le transfert de densité global entre l'accepteur et le donneur du proton. Ces paramètres sont calculables en utilisant les analyses NBO.

Pour les liaisons hydrogène standards (déplacement rouge), la valeur de l'index-H est comprise entre 1,0 et 0,7. La limite supérieure montre que la densité électronique (DE) est entièrement transférée à la liaison $\text{X}-\text{H}$ alors que la limite inférieure indique que TDE est distribué entre la liaison $\text{X}-\text{H}$ et la partie isolée du

donneur du proton sans oublier de marquer que la grande portion est toujours dans $X-H$, précisément $\sigma^* X-H$.

Pour les liaisons hydrogène impropres (déplacement bleu); la valeur de l'index-H varie de 0,3 à 0 comme elle peut être aussi négative. Cela prouve que la partie majoritaire de la densité électronique (DE) est déplacée vers la partie isolée du donneur du proton.

En ce qui concerne les six complexes du κ -carrabiose...Y, les valeurs de l'indexe-H rapportées dans le **Tableau 4** sont toutes négatives, on a l'indexe-H=-0,05, -0,11, -0,10, -0,93, -0,11 et -0,06, respectivement pour κ -carrabiose...FH, κ -carrabiose...ClH, κ -carrabiose...BrH, κ -carrabiose...NH₃, κ -carrabiose...OH₂ et κ -carrabiose...SH₂. Cela signifie que le transfert de densité électronique le plus important est vers la partie isolée du donneur de la liaison hydrogène ce qui favorise la formations de la liaison hydrogène impropre. Ces résultats sont conformes aux résultats obtenus antérieurement ce qui prouve que les liaisons $C_{(18)}-H_{(34)}\cdots Y$ (Y=HF, HCl, HBr, NH₃, H₂O et H₂S) sont toutes des liaisons hydrogène impropres.

IV.3.3 Liaisons-H intramoléculaires du κ -carrabiose...Y

Cette partie est consacrée à la caractérisation des liaisons hydrogène intramoléculaires du κ -carrabiose au sein des complexes formés. On commence par les analyses des liaisons C—H qui sont impliquées dans les hydrogène C—H...O ainsi que leurs fréquences d'élongation et on termine par les analyses NBO obtenues au niveau de théorie MP2/6-311**. Les résultats sont présentés ci-dessous.

IV.3.3.1 Analyses de structures et des vibrations harmoniques

Après avoir évalué les variations des distances des liaisons C—H du κ -carrabiose présentées dans le **Tableau 2**, la majorité entre elles (neuf parmi quatorze) ont

montré des changements significatifs que ce soit en élongation ou, notamment en contraction lors de la formation des complexes du κ -carrabiose...Y, voir **Tableau 4**. Annexe B.

Seulement les trois liaisons qui ont montré une variation $\Delta r(\text{C—H})$ constante lors de la formation des liaisons hydrogène dans les six complexes vont être considérées ultérieurement ($\text{C}_{(4)}\text{—H}_{(38)}$, $\text{C}_{(5)}\text{—H}_{(39)}$ et $\text{C}_{(29)}\text{—H}_{(30)}$). Comme on a vu précédemment ces liaisons sont impliquées dans des liaisons-H, respectivement avec les atomes O_1 , O_8 et O_{25}). Le **Tableau 6** rapporte les changements des longueurs des liaisons, les fréquences de vibration d'élongation et les intensités Infra-Rouge qui caractérisent les liaisons C—H lors de la complexation obtenus par la méthode CBS-4M.

Tableau 6:									
Les distances en [Å], les fréquences de vibration d'élongation en [cm^{-1}] et les intensités IR en [km mol^{-1}] caractérisant les liaisons (C—H) obtenues par la méthode CBS-4M.									
	$\Delta r(\text{C—H})^{[a]}$	$\Delta \nu (\text{C—H})^{[a]}$	$\Delta /^{[a]}$	$\Delta r(\text{C—H})^{[a]}$	$\Delta \nu (\text{C—H})^{[a]}$	$\Delta /^{[a]}$	$\Delta r(\text{C—H})^{[a]}$	$\Delta \nu (\text{C—H})^{[a]}$	$\Delta /^{[a]}$
Liaison-H	κ -carrabiose...FH			κ -carrabiose...ClH			κ -carrabiose...BrH		
$\text{C}_{(4)}\text{—H}_{(38)}\cdots\text{O}_{(1)}$	-0,0026	34	-48	-0,0027	35	-48	-0,0027	35	-49
$\text{C}_{(5)}\text{—H}_{(39)}\cdots\text{O}_{(8)}$	-0,0019	31	-4	-0,0023	36	-4	-0,0021	33	-4
$\text{C}_{(29)}\text{—H}_{(30)}\cdots\text{O}_{(2)}$	0,0086	-37	2	0,0079	-72	26	0,0081	-67	18
	κ -carrabiose...NH ₃			κ -carrabiose...H ₂ O			κ -carrabiose...SH ₂		
$\text{C}_{(4)}\text{—H}_{(38)}\cdots\text{O}_{(1)}$	-0,0027	34	-48	-0,0027	34	-49	-0,0027	35	-48
$\text{C}_{(5)}\text{—H}_{(39)}\cdots\text{O}_{(8)}$	-0,0021	33	-4	-0,0020	32	-4	-0,0024	37	-4
$\text{C}_{(29)}\text{—H}_{(30)}\cdots\text{O}_{(2)}$	0,0086	-59	3	0,0090	-48	4	0,0081	-68	15
[a] Ces résultats représentent les différences entre les complexes de κ -carrabiose...Y et le donneur de la liaison-H isolé.									

Comme nous l'avons évoqué précédemment, selon Zierkiewicz, Hobza *et al.* [13b] un déplacement bleu accompagné par une diminution d'intensité est dû à la contraction de la liaison C—H alors que le déplacement rouge est lié à l'élongation de la liaison C—H accompagné par une augmentation d'intensité. En analysant les valeurs de $\Delta r(\text{C—H})$ ainsi que les valeurs de $\Delta \nu (\text{C—H})$ et $\Delta /$ correspondantes, il est

évident que la liaisons $C_{(29)}-H_{(30)}\cdots O_{(25)}$ est une liaison hydrogène propre (classique) avec une élongation significative $\Delta r(C-H)=0.0086, 0.0079, 0.0081, 0.0086, 0.0090$ et 0.0081 Å, correspondant à un déplacement vers des basses fréquences de vibration ; $\Delta\nu=-37, -72, -67, -59, -48$ et -68 cm^{-1} , respectivement pour les complexes κ -carrabiose...Y (Y=HF, HCl, HBr, NH_3 , H_2O et H_2S). Ces six déplacements vers le rouge sont accompagnés par une augmentation d'intensité (voir **Tableau 6**), une variation d'intensité accrue est obtenue pour le complexe de chlorure d'hydrogène ($\Delta/\text{=26 km mol}^{-1}$).

En ce qui concerne les liaisons $C_{(4)}-H_{(38)}\cdots O_{(1)}$ et $C_{(5)}-H_{(39)}\cdots O_{(8)}$, la contraction des liaisons (C—H) ainsi que le déplacement des fréquences d'élongation vers des hautes valeurs avec une réduction des intensités des bandes de vibrations montrent clairement que les deux liaisons représentent des liaisons hydrogène impropres.

Il importe aussi de noter que la contraction de la liaison $C_{(4)}-H_{(38)}$ n'est pas affectée par la nature de l'accepteur du proton ; $\Delta r=-0.0026, -0.0027, -0.0027, -0.0027, -0.0026, -0.0027$ Å, respectivement pour les complexes κ -carrabiose...FH, κ -carrabiose...ClH, κ -carrabiose...BrH, κ -carrabiose... NH_3 , κ -carrabiose... OH_2 et κ -carrabiose... SH_2 . Le même comportement est observé pour les vibrations, en particulier les intensités où $\Delta\nu=34, 35, 35, 34, 34$ et 35 cm^{-1} correspondent à $\Delta/\text{=-48, -48, -49, -48, -49, -48 km mol}^{-1}$, respectivement pour les complexes κ -carrabiose...FH, κ -carrabiose...ClH, κ -carrabiose...BrH, κ -carrabiose... NH_3 , κ -carrabiose... OH_2 et κ -carrabiose... SH_2 .

IV.3.3.2 Analyses NBO

Pour comprendre l'origine de l'élongation significative de la liaison $C_{(29)}-H_{(30)}$ ainsi que la contraction des deux liaisons $C_{(4)}-H_{(38)}$ et $C_{(5)}-H_{(39)}$, nous avons analysé le transfert de charge dû aux interactions de l'hyperconjugaison ($n(\text{O}) \rightarrow \sigma^*C-H$) ainsi que le caractère-s de l'orbitale hybride dans l'atome de carbone des liaisons C—H et

leur polarisation. Les résultats des analyses NBO pour les six complexes et du κ -carrabiose isolé calculés au niveau de théorie MP2/6-311G** sont rapportés dans le **Tableau 7**.

Initialement, les valeurs des énergies d'interaction du second ordre pour les liaisons hydrogène propres est impropres ne donnent aucune information significative pour différencier entre les deux types vu que toutes les deux possèdent un transfert de charge des deux doublets libres vers l'orbitale anti-liante σ^* (C—H).

Cependant, en se basant sur les pourcentages du caractère-s de l'orbitale hybride de l'atome du carbone des trois liaisons ; les valeurs de $\Delta\%$ s-caract montrent que dans les deux liaisons hydrogène impropres $C_{(4)}-H_{(38)}$ et $C_{(5)}-H_{(39)}$ le caractère-s est augmenté lors de la complexation: $\Delta\%$ s-caract =(1.27 ,1.21), (1.26 et 1.27), (1.26 et 1.24), (1.23 et 1.22), (1.25 et 1.22), (1.25 et 1.31) correspondant à ($C_{(4)}-H_{(38)}$ et $C_{(5)}-H_{(39)}$), respectivement pour les complexes κ -carrabiose...FH, κ -carrabiose...ClH, κ -carrabiose...BrH, κ -carrabiose...NH₃, κ -carrabiose...OH₂ et κ -carrabiose...SH₂.

D'autre part, le caractère-s est réduit dans la liaison $C_{(29)}-H_{(30)}$ lors de la formation de la liaison hydrogène propre, ceci a été vérifié pour l'ensemble des complexes (voir **Tableau 7**).

Nous avons tenu compte de la polarisation des liaisons C—H, en se comparant au donneur du proton isolé ; il semble qu'il n'y ait pas une relation flagrante entre la polarisation et la variation du caractère-s, autrement dit la distribution de densité électronique inéquitable dans les liaisons C—H n'a pas changé d'une façon significative lors de la formation de la liaison-H.

Tableau 7:

Polarisation des liaisons C—H, le changement du caractère-s dans l'orbitale hybride du C de la liaison C—H et l'énergie d'interaction du seconde ordre E(2) [kcal mol⁻¹] entre les doublets libres de (n) Y et $\sigma^*(\text{C—H})$ calculés au niveau de théorie MP2/6-311G**.

Liaison-H	$\Delta\%$ s-caract ^[a]	Pol $\alpha(\text{C}—\text{H})$		E(2) ^[b]	E(2) ^[c]
		%C	%H		
κ -carrabiose...FH					
C ₍₄₎ —H ₍₃₈₎ ...O ₍₁₎	1,27	41,21	58,79	3,89	1,31
C ₍₅₎ —H ₍₃₉₎ ...O ₍₈₎	1,21	39,63	60,37	2,23	—
C ₍₂₉₎ —H ₍₃₀₎ ...O ₍₂₅₎	-0,61	42,71	57,29	3,28	1,19
κ -carrabiose...ClH					
C ₍₄₎ —H ₍₃₈₎ ...O ₍₁₎	1,26	58,82	41,18	3,97	1,14
C ₍₅₎ —H ₍₃₉₎ ...O ₍₈₎	1,27	60,49	39,51	2,27	—
C ₍₂₉₎ —H ₍₃₀₎ ...O ₍₂₅₎	-0,25	57,69	42,31	3,44	1,16
κ -carrabiose...BrH					
C ₍₄₎ —H ₍₃₈₎ ...O ₍₁₎	1,26	58,82	41,18	3,95	1,16
C ₍₅₎ —H ₍₃₉₎ ...O ₍₈₎	1,24	60,42	39,58	2,25	—
C ₍₂₉₎ —H ₍₃₀₎ ...O ₍₂₅₎	-0,34	57,61	42,39	3,38	1,29
κ -carrabiose...NH ₃					
C ₍₄₎ —H ₍₃₈₎ ...O ₍₁₎	1,23	58,77	41,23	3,23	1,38
C ₍₅₎ —H ₍₃₉₎ ...O ₍₈₎	1,22	60,39	39,61	2,24	—
C ₍₂₉₎ —H ₍₃₀₎ ...O ₍₂₅₎	-0,56	57,36	42,64	3,93	1,19
κ -carrabiose...OH ₂					
C ₍₄₎ —H ₍₃₈₎ ...O ₍₁₎	1,25	58,79	41,21	3,92	1,23
C ₍₅₎ —H ₍₃₉₎ ...O ₍₈₎	1,22	60,38	39,62	2,23	—
C ₍₂₉₎ —H ₍₃₀₎ ...O ₍₂₅₎	-0,68	57,21	42,79	3,24	1,36
κ -carrabiose...SH ₂					
C ₍₄₎ —H ₍₃₈₎ ...O ₍₁₎	1,25	58,81	41,19	3,94	1,27
C ₍₅₎ —H ₍₃₉₎ ...O ₍₈₎	1,31	60,52	39,48	2,28	—
C ₍₂₉₎ —H ₍₃₀₎ ...O ₍₂₅₎	-0,31	57,58	42,42	3,40	1,02

[a] Ces résultats représentent les différences entre les complexes du κ -carrabiose...Y et le donneur de la liaison-H isolé.

[b] Energie de stabilisation du seconde ordre entre le doublet libre (1) et $\sigma^*(\text{C—H})$.

[c] Energie de stabilisation du seconde ordre entre le doublet libre (2) et $\sigma^*(\text{C—H})$.

Pour la polarisation des liaisons C—H dans le κ -carrabiose isolé ; (%C et %H)= (58,35 et 41,65), (60,38 et 39,62) et (58,91 et 41,09), respectivement pour C₍₄₎—H₍₃₈₎, C₍₅₎—H₍₃₉₎ et C₍₂₉₎—H₍₃₀₎.

Ainsi, il est clair que c'est, seule la rehybridation de l'atome du carbone dans la liaison C—H qui est à l'origine de la nature de la liaison hydrogène intramoléculaire dans les complexes du κ -carrabiose...Y et que dans les deux types de liaison c'est le caractère-s qui domine que ce soit par réduction pour les liaisons propres ou par augmentation pour les liaisons impropres.

En dernier lieu, il faut mentionner aussi que les changements qu'ont subis les liaisons-H intramoléculaires du κ -carrabiose lors de la formation des complexes sont probablement dûs aux effets électrostatiques de l'accepteur du proton. Cela peut être confirmé par l'optimisation du donneur de la liaison-H dans le champ électrique de différents accepteurs de la liaison-H.

IV.4 Conclusion

L'objectif majeur de cette partie était de différencier la nature des liaisons hydrogène (propres ou impropres) pour le κ -carrabiose et ses complexes (κ -carrabiose...Y). Premièrement, les analyses de structures et des vibrations harmoniques de tous les complexes révèlent que la liaison $C_{(18)}-H_{(34)}\cdots Y$ est de type impropre où des contractions significatives ont été observées lors de la formation du complexe tout en induisant des déplacement de fréquences d'élongation accrus vers le bleu. Ces déplacements sont en corrélation avec la contraction de la liaison C—H, les distances d'équilibres intramoléculaires ($Y\cdots H$) ainsi que les énergies d'interaction.

En second lieu, les analyses NBO ont montré la réduction de la densité électronique (DE) sur l'orbitale antiliante $\sigma^*C_{(18)}-H_{(34)}$ lors de la formation de la liaison hydrogène dans tous les complexes ce qui nous mène à conclure que les complexes ne possèdent pas des interactions d'hyperconjugaison et lorsque elles existent elles sont faibles voire non dominantes. Cette interaction d'hyperconjugaison (transfert de charge des doublets libres de l'accepteur du proton vers le donneur $n(Y)$)

$\rightarrow\sigma^*C-H$) est apparue et augmentée d'une façon graduelle quand la basicité des accepteurs de la liaison-H est augmentée.

Outre, la corrélation entre la contraction de la liaison $C_{(18)}-H_{(34)}$ et l'augmentation du caractère-s de l'orbitale hybride de l'atome de carbone dans cette liaison était vérifiée pour tous les complexes de κ -carrabiose...Y lors de la formation des liaisons-H impropres $C_{(18)}-H_{(34)}\cdots Y$ ($Y=F, Cl, Br, N, O$ et S).

Quant à la polarisation, il a été prouvé que plus le centre de la liaison-H $C_{(18)}-H_{(34)}\cdots Y$ (carbone) devient moins positif, l'hydrogène plus positif et Y plus négatif ; plus le raccourcissement de la liaison $C_{(18)}-H_{(34)}$ est important.

Enfin, les analyses NBO ont montré que le κ -carrabiose possède des liaisons hydrogène intramoléculaires qui sont de natures propres et impropres. Dans ce cas-ci, c'est la rehybridation de l'atome du carbone dans les liaisons $C-H$ qui était à l'origine de la nature de la liaison hydrogène intramoléculaires. Si le caractère-s augmente la liaison serait impropre, s'il diminue elle serait propre, ainsi la rehybridation est la force qui domine.

Références du chapitre IV :

- [1]- M. L. Huggins, Science **1922**, 55, 459.
- [2]- L. J. Pauling, Am. Chem. Soc. **1931**, 53, 1367.
- [3]- S. Scheiner, Hydrogen Bonding; Oxford University Press: New York, 1997.
- [4]- G. A. Jeffrey, An Introduction to Hydrogen Bond; Oxford University Press: New York, 1997.
- [5]- G. Desiraju, T. Steiner, The Weak Hydrogen Bond; Oxford University Press: New York, 1999.
- [6]- P. A. Kollman, L. C. Allen, Chem. Rev. **1972**, 72, 283.
- [7]- M. S. Gordon, Jensen, J. H. Acc. Chem. Res. **1996**, 29, 536.
- [8]- K. Morokuma, Acc. Chem. Res. **1977**, 10, 294.
- [9]- S. Liu, C. E. Dykstra, J. Phys. Chem. **1986**, 90, 3097.
- [10]- R. F. W. Bader, Can. J. Chem. **1964**, 42, 1822.
- [11]- H. J. Ratajczak, Phys. Chem. **1972**, 76, 3000.
- [12]- (a) A. Allerhand, P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **1963**, 85, 1715. (b) M. Tichy, Adv. Org. Chem. **1965**, 5, 115.
- [13]- (a) C. Sandorfy, Top. Curr. Chem. **1984**, 120, 41. (b) W. Zierkiewicz, P. Jurec̓ka, P. Hobza, ChemPhysChem **2005**, 6, 609.
- [14]- R. M. Badger, S. H. Bauer, J. Chem. Phys. **1937**, 5, 839.
- [15]- K. Nakamoto, M. Margolis, R. E. Rundel, J. Am. Chem. Soc. **1955**, 77, 6480.
- [16]- L. Ojamae, K. J. Hermansson, Chem. Phys. **1992**, 96, 9035.
- [17]- K. Szczepaniak, A. Tramer, J. Phys. Chem. **1967**, 71, 9.
- [18]- S. Pinchas, Anal. Chem. **1957**, 29, 334.
- [19]- S. Pinchas, J. Phys. Chem. **1963**, 67, 1862.
- [20]- H. Satonaka, K. Abe, M. Hirota, Bull. Chem. Soc. Jpn. **1987**, 60, 953.
- [21]- M. Budesinsky, P. Fiedler, Z. Arnold, Synthesis **1989**, 11, 858.
- [22]- I. E. Boldeskul, I. F. Tsymbal, E. V. Ryltsev, Z. Latajka, A. J. Barnes, J. Mol. Struct. **1997**, 37, 167.

- [23]- W. Caminati, S. Melandri, P. Moreschini,; P. G. Favero, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 2924.
- [24]- K. Mizuno, S. Imafuji, T. Ochi, T. Ohta, S. J. Maeda, *Phys. Chem. B* **2000**, 104, 11001.
- [25]- N. Goutev, H. Matsuura, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 4741.
- [26]- B. Reimann, K. Buchhold, S. Vaupel, B. Z. Brutschy. *Phys. Chem.* **2001**, 215, 777.
- [27]- A. V. Afonin, M. A. Andriyankov, *Zh. Org. Khim.* **1988**, 24, 1034.
- [28]- M. Keshavarz-K, S. D. Cox, R. O. Angus, F. Wudl, *Synthesis*. **1988**, 8, 641.
- [29]- E. Cubero, M. Orozco, P. Hobza, F. J. Luque, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 6394.
- [30]- B. J. van der Veken, W. A. Herrebout, R. Szostak, D. N. Shchepkin, Z. Havlas, P. Hobza, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12290.
- [31]- P. Hobza, Z. Havlas, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 4253.
- [32]- W. Zierkiewicz, B. Czarnik-Matusiewicz, D. Michalska, *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 11362.
- [33]- W. Zierkiewicz, R. Zalesny, P. Hobza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 6001.
- [34]- G. T. Trudeau, J. M. Dumas, P. Dupuis, M. Guerin, C. Sandorfy, *Top. Curr. Chem.* **1980**, 93, 91.
- [35]- M. Nishio, M. Hirota, Y. Umezawa, *The CH/ π Interaction. Evidence, Nature and Consequences*, Wiley-VCH, New York, 1998.
- [36]- P. Hobza, V. Špirko, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 2501.
- [37]- P. Hobza, V. Špirko, Z. Havlas, K. Buchhold, B. Reimann, H. D. Barth, B. Brutschy, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 299, 180.
- [38]- B. Reimann, K. Buchhold, S. Vaupel, B. Brutschy, Z. Havlas, V. Špirko, P. Hobza, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 5560.
- [39]- M. Solimannejad, M. Gharabaghi, S. Scheiner, *J. Chem. Phys.* **2011**, 134, 024312.
- [40]- T. Tuttle, J. Graefenstein, A. Wu, E. Kraka, D. Cremer, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 1115.
- [41]- B. Brauer, R. B. Gerber, M. Kabelac, P. Hobza, J. M. Bakker, A. G. A. Riziq, M. S. de Vries, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 6974.
- [42]- X. S. Li, L. Liu, H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9639.

- [43]- J. M. Fan, L. Liu, Q. X. Guo, Chem. Phys. Lett. **2002**, 365, 464.
- [44]- S. A. C. McDowell, A. D. Buckingham, J. Am. Chem. Soc. **2005**, 127,15515.
- [45]- R. Szostak, Chem. Phys. Lett. **2011**, 516, 166.
- [46]- B. Raghavendra, E. Arunan, J. Phys. Chem. A. **2007**, 111, 9699.
- [47]- I. V. Alabugin, M. Manoharan, F. A. Weinhold, J. Phys. Chem. A. **2004**, 108, 4720.
- [48]- A. Lignell, L. Khriachtchev, M. Pettersson, M. Räsänen, J. Chem. Phys. **2002**, 117, 961.
- [49]- S. A. C. McDowell, J. Chem. Phys. **2003**, 118, 7283.
- [50]- S. A. C. McDowell, A. D. Buckingham, Spectrochim. Acta Part A. **2005**, 61, 1603.
- [51]- S. A. C. McDowell, Mol. Phys. **2005**, 103, 2763.
- [52]- M. V. Sigalov, E. P. Doronina, V. F. Sidorkin, J. Phys. Chem. A. **2012**, 116, 7718.
- [53]- A. Lignell, J. Lundell, L. Khriachtchev, M. Räsänen, J. Phys. Chem. A. **2008**, 112, 5486.
- [54]- P. Hobza, Z. Havlas, Chem. Phys. Lett. **1999**, 303, 447.
- [55]- K. Hermansson, J. Phys. Chem. A. **2002**, 106, 4695.
- [56]- A. Masunov, J. J. Dannenberg, R. H. Contreras, J. Phys. Chem. A. **2001**, 105, 4737.
- [57]- Y. Gu, T. Kar, S. Scheiner, J. Am. Chem. Soc. **1999**, 121, 9411.
- [58]- Scheiner, S. T. Kar, Y. Gu, J. Biol. Chem. **2001**, 276, 9832.
- [59]- S. Scheiner, T. Kar, J. Phys. Chem. A. **2002**, 106, 1784.
- [60]- C. E. Dykstra, Acc. Chem. Res. **1988**, 21, 355.
- [61]- W. L. Qian, S. Krimm, J. Phys. Chem. A. **2002**, 106, 6628.
- [62]- W. L. Qian, S. Krimm, J. Phys. Chem. A. **2005**, 109, 5608.
- [63]- E. Cubero, M. Orozco, P. Hobza, F. J. Luque, J. Phys. Chem. A. **1999**, 103, 6394.
- [64]- I. V. Alabugin, M. Manoharan, S. Peabody, F. Weinhold, J. Am. Chem. Soc. **2003**, 125, 5973.
- [65]- A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, Chem. Rev. **1988**, 88, 899.
- [66]- H. Bent, Chem. Rev. **1961**, 61, 275.
- [67]- J. Joseph, E. D. Jemmis, J. Am. Chem. Soc. **2007**, 129, 4620.
- [68]- S. J. Grabowski, J. Phys. Chem. A. **2011**, 115, 12789.

- [69]- W. Zierkiewicz, D. Michalska, Z. Havlas, P. Hobza, ChemPhysChem. **2002**, 3, 511.
- [70]- C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. ReV. B. **1988**, 37, 785.
- [71]- P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, J. Phys. Chem. **1994**, 98, 11623.
- [72]- C. Adamo, V. Barone, J. Chem. Phys. **1999**, 110, 6158.
- [73]- M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. **1999**, 110, 5029.
- [74]- Y. Zhao, D. G. Truhlar, Theor. Chem. Acc. **2008**, 120, 215.
- [75]- A.V. Afonin, A.V. Vashchenko, J. Mol. Struct. (THEOCHEM), **2010**, 940, 56.
- [76]- A.K. Chandra, S. Parveen, S. Das, T. Zeegers-Huyskens, J. Comput. Chem. **2008**, 29, 1490.
- [77]- Z. Xu, H. Li, C. Wang, T. Wu, S. Han, Chem. Phys. Lett. **2004**, 394, 405.
- [78]- W. Zierkiewicz, P. Jurec̓ka, P. Hobza, Chem. Phys. Chem. **2005**, 6, 609.
- [79]- R. Fodil, M. Sekkal-Rahal, A. Sayede, J. Mol. Model. **2017**, 23, 31
- [80]- Y. Zhao, N.E. Schultz, D.G. Truhlar, J. Chem. Theory. Comput. **2006**, 2, 364.
- [81]- J. W. Ochterski, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, J. Chem. Phys. **1996**, 104, 2598.
- [82]- J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, J. Chem. Phys. **2000**, 112, 6532.
- [83]- 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, 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, D.J. Fox, Gaussian 09, revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2009**.

[84]- Z. Huang, W. Yu, Z. Lin, J. Mol. Struct. (THEOCHEM). **2006**, 758, 195.

[85]- M. Sekkal, "Utilisation spectrometrie IRTF et de la modélisation moléculaire à l'étude structurale des carraghénanes", Thèse de doctorat, l'université des sciences et techniques de Lille Flandres Artois, 1990.

[86]- (a) J. P. Foster and F. Weinhold, J. Am. Chem. Soc. **1980**, 102, 7211. (b) A. E. Reed, F. Weinhold, J. Chem. Phys. **1983**, 78, 4066. (c) J. E. Carpenter, F. Weinhold, J. Mol. Struct. (Theochem). **1988**, 46, 41. (d) F. Weinhold and J. E. Carpenter, "The Natural Bond Orbital Lewis Structure Concept for Molecules, Radicals, and Radical Ions," in, R. Naaman and Z. Vager (eds.), The Structure of Small Molecules and Ions (Plenum, New York, 1988), pp. 227-236.

[87]- Y. Mo, C. Wang, L. Guan, B. Braïda, P. C. Hiberty, W. Wu, Chem. Eur. J. **2014**, 20, 1.

[88]- HyperChem® Release 7for Windows, Hardware lock HyperChem inc Florida 32601 USA.

[89]- V. Špirko , P. Hobza , ChemPhysChem. **2006**, 7, 640.

[90]- Kryachko, E. S.; Zeegers-Huyskens, T. J. Phys. Chem. A. **2002**, 106, 6832.

[91]- P. Hobza, Phys. Chem. Chem. Phys. **2001**, 3, 2555.

Conclusion générale

Conclusion générale

La première partie de cette étude était consacrée à la correction de la BSSE pour trois complexes de liaison-H en utilisant deux méthodologies, dans la première la correction BSSE-CP était incluse durant l'optimisation des trois complexes de κ -carrabiose- $n\text{OH}_2$, alors que dans la deuxième la correction BSSE-CP est exécutée après l'optimisation. Cette dernière est apparue suffisante puisque elle a donné une bonne description des interactions intermoléculaires car elle converge plus vers les résultats obtenus par la méthode CBS-4M. Particulièrement dans ce type de complexes de liaison-H et point de vue temps de calculs, elle est moins coûteuse. Ainsi, cette dernière peut devenir un bon compromis pour analyser des systèmes plus grands. En outre, la fonctionnelle hybride GGA PBE0 se montre comme étant le meilleur choix pour décrire les interactions de liaison-H dans le complexe...1W, le complexe...2W et le complexe...3W.

Par ailleurs, le benchmark de la correction "counterpoise" par la fonctionnelle hybride GGA B3LYP mène à conclure que l'utilisation des bases d'orbitales étendues telles que les bases de corrélation cohérente : cc-pVDZ et cc-pVTZ ne donne pas souvent les meilleurs résultats et la BSSE peut être réduite en utilisant des bases d'orbitales avec des tailles modérées comme 6-31+G** et 6-31++G** et des bases plus large comme 6-311+G** et 6-311++G**.

Finalement, d'après les résultats dérivant de ce travail, nous avons prouvé l'importance de la correction BSSE-CP lors des calculs des énergies d'interaction, et cela est en accord avec quelques études antérieures. Il ne reste, cependant, valide seulement pour ce type de complexes et en utilisant les calculs de DFT. De cette manière, il est difficile pour l'instant de généraliser ce fait lorsqu'on considère d'autres systèmes entièrement différents avec d'autres méthodes de calcul.

Quant à la deuxième partie qui a porté sur l'étude de la nature des liaisons hydrogène (propres ou impropres) pour le κ -carrabiose et ses complexes (κ -carrabiose...Y), premièrement, les analyses de structures et des vibrations harmoniques de tous les complexes révèlent que la liaison $C_{(18)}-H_{(34)}\cdots Y$ est de type impropre où des contractions significatives ont été observées lors de la formation du complexe en induisant des déplacement de fréquences d'élongation accrus vers le bleu. Ces déplacements sont en corrélation avec la contraction de la liaison C—H, les distances d'équilibres intramoléculaires ($Y\cdots H$) ainsi que les énergies d'interaction.

En second lieu, les analyses NBO ont montré la réduction de la densité électronique (DE) sur l'orbitale antiliante $\sigma^*C_{(18)}-H_{(34)}$ lors de la formation de la liaison hydrogène dans tous les complexes. Ceci, nous a mené à conclure que les complexes ne possèdent pas d'interactions d'hyperconjugaison et lorsqu'elles existent, elles sont faibles voire non dominantes. Cette interaction d'hyperconjugaison (transfert de charge des doublets libres de l'accepteur du proton vers le donneur $n(Y) \rightarrow \sigma^*C-H$) est apparue et a augmenté d'une façon graduelle quand la basicité des accepteurs de la liaison-H a été augmentée.

Outre, la corrélation entre la contraction de la liaison $C_{(18)}-H_{(34)}$ et l'augmentation du caractère-s de l'orbitale hybride de l'atome de carbone dans cette liaison a été vérifié pour tous les complexes de κ -carrabiose...Y lors de la formation des liaisons-H impropres $C_{(18)}-H_{(34)}\cdots Y$ ($Y=F, Cl, Br, N, O$ et S).

Quant à la polarisation, il a été prouvé que plus le centre de la liaison-H $C_{(18)}-H_{(34)}\cdots Y$ (carbone) devient moins positif, l'hydrogène plus positif et Y plus négatif ; plus le raccourcissement de la liaison $C_{(18)}-H_{(34)}$ est important.

Enfin, les analyses NBO ont montré que le κ -carrabiose possède des liaisons hydrogène intramoléculaires qui sont de natures propres et impropres. Dans ce cas-ci, c'est la rehybridation de l'atome de carbone dans les liaisons C—H qui était à l'origine de la nature de la liaison hydrogène intramoléculaire. Si le caractère-s

augmente la liaison serait impropre, s'il diminue elle serait propre, ainsi la rehybridation est la force qui domine.

Comme perspective ; nous envisagerons d'étudier les liaisons hydrogène d'un analogue de l'agent anti-VIH AZT ou zidovudine qui est le CS-85.

Annexe A

Tableau 1:

Les énergies d'interaction calculées aux niveaux de théorie TPSSH/6-31+G*, B3LYP/6-31+G*, B3PW91/6-31+G*, PBE0/6-31+G*, M06-2X/6-31+G* et M06-HF/6-31+G* en introduisant la correction BSSE-CP durant l'optimisation (E_{CP-OPT}) et après l'optimisation (E_{CP}) en [kcal/mol], $\Delta E = (E_{CP} - E_{CP-OPT})$, $\Delta R = (R_{CP-OPT} - R)$.

Complex...1W

XC		E_{CP-OPT}	E_{CP}	ΔE	R_{CP-OPT}	R	ΔR	$E^{[a]}$	$R^{[a]}$
10	TPSSH/6-31+G*	-7,30	-7,20	0,10	1,842	1,804	0,038	-0,68	1,668
20	B3LYP/6-31+G*	-7,31	-7,18	0,13	1,876	1,836	0,040		
20	B3PW91/6-31+G*	-6,37	-6,26	0,11	1,857	1,817	0,040		
25	PBE0/6-31+G*	-8,30	-8,23	0,07	1,829	1,791	0,038		
54	M062X/6-31+G*	-10,49	-10,36	0,13	1,913	1,873	0,040		
100	M06HF/6-31+G*	-10,71	-10,45	0,26	1,853	1,813	0,040		

[a] Ces résultats sont obtenus par le calcul CBS-4M.

XC dénote le pourcentage d'échange de Hartree-Fock. Les distances des liaisons-H O...H (R_{CP-OPT} , R et $R^{[a]}$) sont en [Å].

Tableau 2:

Les énergies d'interaction calculées aux niveaux de théorie TPSSH/6-31+G*, B3LYP/6-31+G*, B3PW91/6-31+G*, PBE0/6-31+G*, M06-2X/6-31+G* et M06-HF/6-31+G* en introduisant la correction BSSE-CP durant l'optimisation (E_{CP-OPT}) et après l'optimisation (E_{CP}) en [kcal/mol], $\Delta E = (E_{CP} - E_{CP-OPT})$, $\Delta R = (R_{CP-OPT} - R)$.

Complex...2W

XC		E_{CP-OPT}	E_{CP}	ΔE	R_{CP-OPT}	R	ΔR	E^a	R^a
10	TPSSH/6-31+G*	-15,71	-15,56	0,15	$R_1=1,895$; $R_2=1,791$	$R_1=1,848$; $R_2=1,753$	0,047; 0,038	-11,63	$R_1=1,724$; $R_2=1,581$
20	B3LYP/6-31+G*	-15,65	-15,47	0,18	$R_1=1,938$; $R_2=1,824$	$R_1=1,884$; $R_2=1,784$	0,054; 0,040		
20	B3PW91/6-31+G*	-13,66	-13,49	0,17	$R_1=1,914$; $R_2=1,809$	$R_1=1,862$; $R_2=1,765$	0,052; 0,044		
25	PBE0/6-31+G*	-17,71	-17,60	0,11	$R_1=1,877$; $R_2=1,786$	$R_1=1,830$; $R_2=1,746$	0,047; 0,040		
54	M062X/6-31+G*	-22,10	-21,87	0,23	$R_1=2,031$; $R_2=1,750$	$R_1=1,976$; $R_2=1,725$	0,055; 0,025		
100	M06HF/6-31+G*	-22,72	-22,47	0,25	$R_1=2,005$; $R_2=1,683$	$R_1=1,947$; $R_2=1,649$	0,059; 0,035		

[a] Ces résultats sont obtenus par le calcul CBS-4M.

XC dénote le pourcentage d'échange de Hartree-Fock. Les distances des liaisons-H O...H (R_{CP-OPT} , R et R^a) sont en [Å].

Tableau 3:

Les énergies d'interaction calculées aux niveaux de théorie TPSSh/6-31+G*, B3LYP/6-31+G*, B3PW91/6-31+G*, PBE0/6-31+G*, M06-2X/6-31+G* et M06-HF/6-31+G* en introduisant la correction BSSE-CP durant l'optimisation (E_{CP-OPT}) et après l'optimisation (E_{CP}) en [kcal/mol], $\Delta E = (E_{CP} - E_{CP-OPT})$, $\Delta R = (R_{CP-OPT} - R)$.

Complex...3W

XC		E_{CP-OPT}	E_{CP}	ΔE	R_{CP-OPT}	R	ΔR	$E^{[a]}$	$R^{[a]}$
10	TPSSh/6-31+G*	-30,71	-30,60	0,11	$R_1=1,900$; $R_2=1,549$; $R_3=2,095$	$R_1=1,862$; $R_2=1,489$; _	0,038; 0,060; _	-22,79	$R_1=1,725$; $R_2=1,022$; $R_3=4,311$
20	B3PLYP/6-31+G*	-29,25	-29,25	0,00	$R_1=1,950$; $R_2=1,547$; _	$R_1=1,903$; $R_2=1,522$; _	0,047; 0,025; _		
20	B3PW91/6-31+G*	-27,97	-27,76	0,21	$R_1=1,925$; $R_2=1,566$; _	$R_1=1,877$; $R_2=1,485$; _	0,048; 0,081; _		
25	PBE0/6-31+G*	-34,23	-35,62	-1,39	$R_1=1,895$; $R_2=1,478$; $R_3=3,998$	$R_1=1,852$; $R_2=1,423$; $R_3=2,328$	0,043; 0,055; 1,670		
54	M062X/6-31+G*	-29,43	-26,47	2,96	$R_1=1,946$; $R_2=2,110$; $R_3=2,136$	$R_1=1,912$; $R_2=3,648$; $R_3=2,689$	0,034; -1,538; -0,553		
100	M06HF/6-31+G*	-31,46	-31,14	0,32	$R_1=1,919$; $R_2=2,534$; $R_3=2,128$	$R_1=1,878$; $R_2=2,410$; $R_3=2,062$	0,041; 0,124; 0,066		

[a] Ces résultats sont obtenus par le calcul CBS-4M.

XC dénote le pourcentage d'échange de Hartree-Fock. Les distances des liaisons-H $O \cdots H$ (R_{CP-OPT} , R et $R^{[a]}$) sont en [Å].

Les distances O $\cdots$ H et O $\cdots$ O représentées par R_{CP-OPT} et R et par O $\cdots$ O_{CP-OPT} et O $\cdots$ O, respectivement correspondant aux distances corrigées (R_{CP-OPT} et O $\cdots$ O_{CP-OPT}) et non corrigées (R et O $\cdots$ O). Les distances d'équilibre sont en [Å].

Complex...1W	R _{CP-OPT}	R	O...O _{CP-OPT}	O...O	R[a]	O...O[a]
TPSSh/6-31+G*	1,842	1,804	2,815	2,814	1,668	2,614
B3LYP/6-31+G*	1,876	1,836	2,841	2,800		
B3PW91/6-31+G*	1,857	1,817	2,823	2,781		
PBE0/6-31+G*	1,829	1,791	2,813	2,773		
M06-2X/6-31+G*	1,913	1,873	2,817	2,784		
M06-HF/6-31+G*	1,853	1,813	2,764	2,730		

[a] Ces résultats sont obtenus par le calcul CBS-4M.

Tableau 5:

Les distances $\text{O}\cdots\text{H}$ et $\text{O}\cdots\text{O}$ représentées par $R_{\text{CP-OPT}}$ et R et par $\text{O}\cdots\text{O}_{\text{CP-OPT}}$ et $\text{O}\cdots\text{O}$, respectivement correspondant aux distances corrigées ($R_{\text{CP-OPT}}$ et $\text{O}\cdots\text{O}_{\text{CP-OPT}}$) et non corrigées (R et $\text{O}\cdots\text{O}$). Les distances d'équilibre sont en $[\text{\AA}]$.

Complex...2W	R _{CP-OPT}	R	O...O _{CP-OPT}	O...O	R ^[a]	O...O ^[a]
TPSSh/6-31+G*						
	R ₁ =1,895	R ₁ =1,848	2,854	2,806	1,724	2,669
	R ₂ =1,791	R ₂ =1,753	2,782	2,746	1,581	2,579
B3LYP/6-31+G*						
	R ₁ =1,938	R ₁ =1,884	2,888	2,835		
	R ₂ =1,824	R ₂ =1,784	2,809	2,771		
B3PW91/6-31+G*						
	R ₁ =1,914	R ₁ =1,862	2,865	2,814		
	R ₂ =1,809	R ₂ =1,765	2,793	2,752		
PBE0/6-31+G*						
	R ₁ =1,877	R ₁ =1,830	2,846	2,671		
	R ₂ =1,786	R ₂ =1,746	2,784	2,609		
M06-2X/6-31+G*						
	R ₁ =2,031	R ₁ =1,976	2,932	2,879		
	R ₂ =1,750	R ₂ =1,725	2,707	2,685		
M06-HF/6-31+G*						
	R ₁ =2,005	R ₁ =1,947	2,900	2,841		
	R ₂ =1,683	R ₂ =1,649	2,649	2,620		

[a] Ces résultats sont obtenus par le calcul CBS-4M.

Table 6:

Les distances $O\cdots H$ et $O\cdots O$ représentées par R_{CP-OPT} et R et par $O\cdots O_{CP-OPT}$ et $O\cdots O$, respectivement correspondant aux distances corrigées (R_{CP-OPT} et $O\cdots O_{CP-OPT}$) et non corrigées (R et $O\cdots O$). Les distances d'équilibre sont en [Å].

Complex...3W	R_{CP-OPT}	R	$O\cdots O_{CP-OPT}$	$O\cdots O$	$R^{[a]}$	$O\cdots O^{[a]}$
TPSSH/6-31+G*						
	$R_1=1,900$	$R_1=1,862$	2,790	2,755	1,725	2,627
	$R_2=1,549$	$R_2=1,489$	2,570	2,536	1,022	2,495
	$R_3=2,095$	$R_3=4,157$	2,910	4,263	4,311	3,566
B3PLYP/6-31+G*						
	$R_1=1,950$	$R_1=1,903$	2,826	2,786		
	$R_2=1,547$	$R_2=1,522$	2,576	2,555		
	$R_3=4,446$	$R_3=4,460$	4,466	4,466		
B3PW91/6-31+G*						
	$R_1=1,925$	$R_1=1,877$	2,806	2,766		
	$R_2=1,566$	$R_2=1,485$	2,590	2,526		
	$R_3=6,048$	$R_3=4,297$	5,995	4,346		
PBE0/6-31+G*						
	$R_1=1,895$	$R_1=1,852$	2,792	2,753		
	$R_2=1,478$	$R_2=1,423$	2,543	2,490		
	$R_3=3,998$	$R_3=2,328$	4,170	3,002		
M06-2X/6-31+G*						
	$R_1=1,946$	$R_1=1,912$	2,781	2,752		
	$R_2=2,110$	$R_2=3,648$	2,832	4,528		
	$R_3=2,136$	$R_3=2,689$	2,904	3,246		
M06-HF/6-31+G*						
	$R_1=1,919$	$R_1=1,878$	2,748	2,716		
	$R_2=2,534$	$R_2=2,410$	2,995	2,894		
	$R_3=2,128$	$R_3=2,062$	2,810	2,766		

[a] Ces résultats sont obtenus par le calcul CBS-4M.

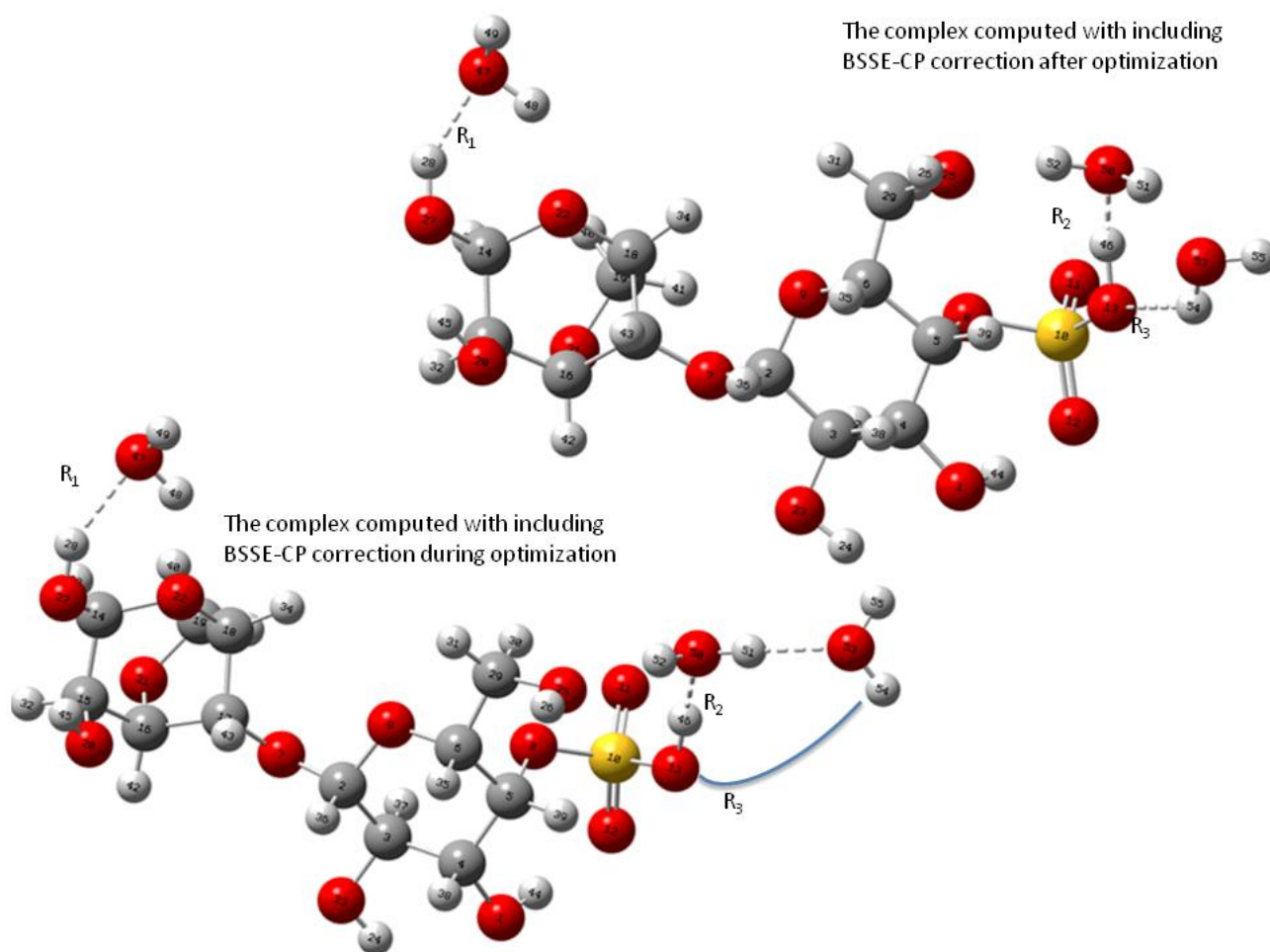


Figure 1: Les géométries corrigées et non corrigées du complexe...3W en utilisant la correction BSSE-CP, respectivement durant et après l'optimisation aux niveaux théorie PBE0/6-31+G*.

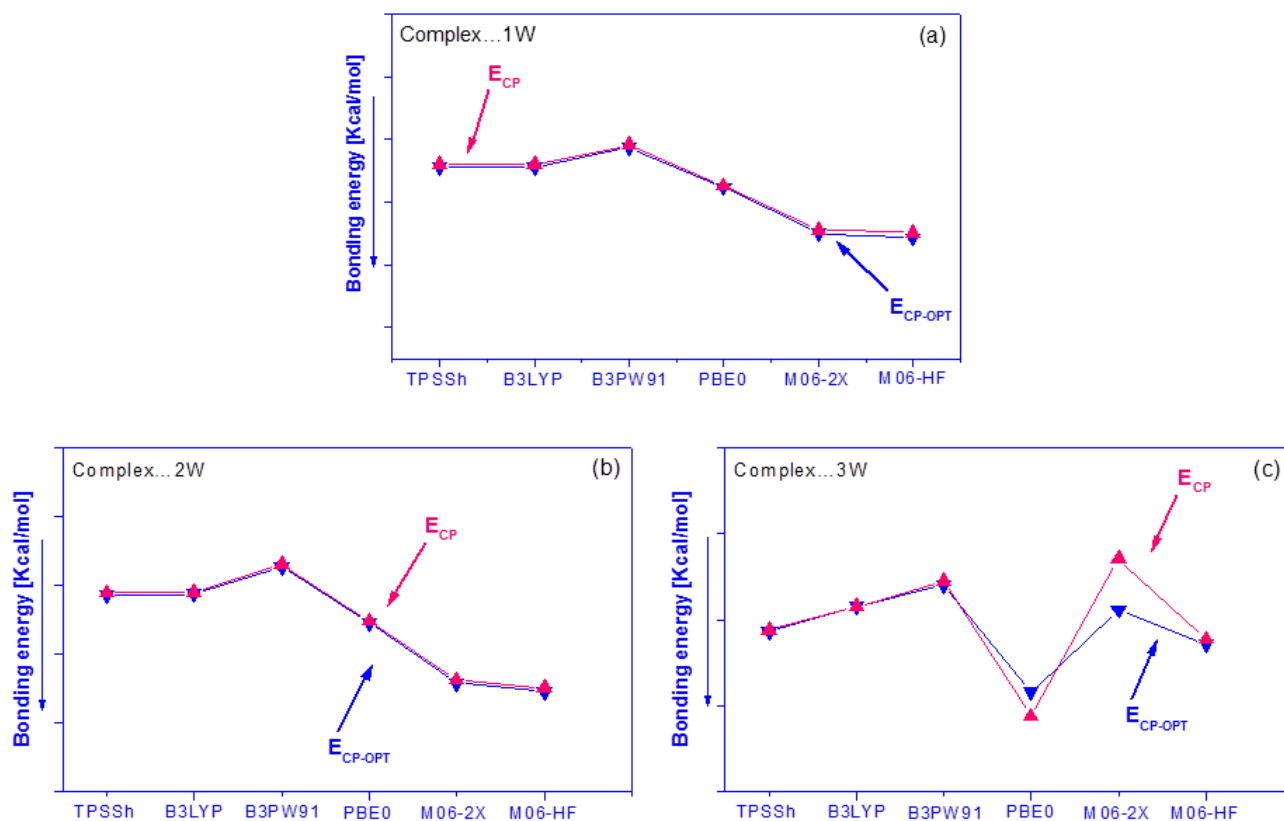


Figure 2: Les énergies d'interaction (E_{CP-OPT} , E_{CP}) obtenues aux niveaux de théorie TPSSh/6-31+G*, B3LYP/6-31+G*, B3PW91/6-31+G*, PBE0/6-31+G*, M06-2X/6-31+G* et M06-HF/6-31+G*.

Annexe B

Tableau 1 :

Les distances C-H...O [Å] du κ -carrabiose isolé et les changements des distances $\Delta R_{O...H}$ [Å] dans le milieu aqueux.

		PBE0/6-311G**		B3LYP/6-311G**		M06-2X/6-311G**	
Liaison C-H...O		Etat isolé	$\Delta R_{O...H}$	Etat isolé	$\Delta R_{O...H}$	Etat isolé	$\Delta R_{O...H}$
3,6-Anhydro-Gal							
C ₍₁₎ —H...O ₍₁₎	C ₍₁₄₎ —H ₍₃₃₎ ...O ₍₂₇₎	<u>2,0796</u>	-0,0032	<u>2,0624</u>	-0,0030	<u>2,0594</u>	-0,0030
C ₍₁₎ —H...O ₍₅₎	C ₍₁₄₎ —H ₍₃₃₎ ...O ₍₂₂₎	<u>2,0817</u>	0,0018	<u>2,0646</u>	0,0024	<u>2,0582</u>	0,0018
C ₍₁₎ —H...O ₍₆₎	C ₍₁₄₎ —H ₍₃₃₎ ...O ₍₂₁₎	<u>2,6383</u>	0,0146	<u>2,6536</u>	0,0253	<u>2,5740</u>	0,0208
C ₍₂₎ —H...O ₍₁₎	C ₍₁₅₎ —H ₍₃₂₎ ...O ₍₂₇₎	<u>2,7879</u>	-0,0177	<u>2,7857</u>	-0,0138	<u>2,7489</u>	-0,0132
C ₍₂₎ —H...O ₍₂₎	C ₍₁₅₎ —H ₍₃₂₎ ...O ₍₂₀₎	<u>2,0944</u>	-0,0005	<u>2,0781</u>	0,0000	<u>2,0747</u>	0,0000
C ₍₂₎ —H...O ₍₆₎	C ₍₁₅₎ —H ₍₃₂₎ ...O ₍₂₁₎	<u>2,6956</u>	-0,0044	<u>2,6853</u>	-0,0019	<u>2,6872</u>	-0,0003
C ₍₃₎ —H...O ₍₂₎	C ₍₁₆₎ —H ₍₄₂₎ ...O ₍₂₀₎	<u>2,7579</u>	-0,0152	<u>2,7292</u>	-0,0164	<u>2,7338</u>	-0,0149
C ₍₃₎ —H...O ₍₄₎	C ₍₁₆₎ —H ₍₄₂₎ ...O ₍₇₎	<u>2,5991</u>	-0,0134	<u>2,5955</u>	-0,0021	<u>2,5797</u>	-0,0048
C ₍₃₎ —H...O ₍₆₎	C ₍₁₆₎ —H ₍₄₂₎ ...O ₍₂₁₎	<u>2,0792</u>	-0,0003	<u>2,0690</u>	-0,0004	<u>2,0637</u>	0,0000
C ₍₄₎ —H...O ₍₂₎	C ₍₁₇₎ —H ₍₄₃₎ ...O ₍₂₀₎	<u>2,4385</u>	0,0418	<u>2,4465</u>	0,0334	<u>2,4227</u>	0,0340
C ₍₄₎ —H...O ₍₄₎	C ₍₁₇₎ —H ₍₄₃₎ ...O ₍₇₎	<u>2,1064</u>	-0,0036	<u>2,0895</u>	-0,0018	<u>2,0881</u>	-0,0020
C ₍₄₎ —H...O ₍₅₎	C ₍₁₇₎ —H ₍₄₃₎ ...O ₍₂₂₎	<u>2,5962</u>	-0,0111	<u>2,5886</u>	-0,0080	<u>2,5933</u>	-0,0033
C ₍₅₎ —H...O ₍₄₎	C ₍₁₈₎ —H ₍₃₄₎ ...O ₍₇₎	<u>2,7582</u>	0,0273	<u>2,7473</u>	0,0129	<u>2,7262</u>	0,0159
C ₍₅₎ —H...O _(5')	C ₍₁₈₎ —H ₍₃₄₎ ...O ₍₉₎	<u>2,5560</u>	-0,0403	<u>2,6036</u>	-0,0094	<u>2,4703</u>	-0,0248
C ₍₅₎ —H...O ₍₅₎	C ₍₁₈₎ —H ₍₃₄₎ ...O ₍₂₂₎	<u>2,0478</u>	0,0009	<u>2,0367</u>	0,0002	<u>2,0341</u>	0,0005
C ₍₆₎ —H...O ₍₅₎	C ₍₁₉₎ —H ₍₄₀₎ ...O ₍₂₂₎	<u>2,6622</u>	0,0026	<u>2,6494</u>	-0,0003	<u>2,6359</u>	0,0017
C ₍₆₎ —H...O ₍₆₎	C ₍₁₉₎ —H ₍₄₀₎ ...O ₍₂₁₎	<u>2,0931</u>	0,0052	<u>2,0811</u>	0,0057	<u>2,0730</u>	0,0059
C ₍₆₎ —H...O ₍₄₎	C ₍₁₉₎ —H ₍₄₁₎ ...O ₍₇₎	<u>2,7342</u>	0,0407	<u>2,7294</u>	0,0335	<u>2,6741</u>	0,0240
C ₍₆₎ —H...O ₍₆₎	C ₍₁₉₎ —H ₍₄₁₎ ...O ₍₂₁₎	<u>2,0934</u>	0,0024	<u>2,0801</u>	0,0026	<u>2,0704</u>	0,0031
4-OSO₃H -Gal							
C _(1') —H...O _(2')	C ₍₂₎ —H ₍₃₆₎ ...O ₍₂₃₎	<u>2,6364</u>	0,0190	<u>2,5986</u>	0,0275	<u>2,5897</u>	0,0252
C _(1') —H...O ₍₄₎	C ₍₂₎ —H ₍₃₆₎ ...O ₍₇₎	<u>2,0668</u>	0,0034	<u>2,0515</u>	0,0022	<u>2,0472</u>	0,0021
C _(1') —H...O _(5')	C ₍₂₎ —H ₍₃₆₎ ...O ₍₉₎	<u>2,0918</u>	0,0004	<u>2,0752</u>	-0,0020	<u>2,0652</u>	-0,0015
C _(2') —H...O _(2')	C ₍₃₎ —H ₍₃₇₎ ...O ₍₂₃₎	<u>2,1005</u>	-0,0018	<u>2,0841</u>	-0,0018	<u>2,0809</u>	-0,0018
C _(2') —H...O _(3')	C ₍₃₎ —H ₍₃₇₎ ...O ₍₁₎	<u>2,7871</u>	-0,0173	<u>2,7619</u>	-0,0126	<u>2,7439</u>	-0,0201
C _(2') —H...O _(4')	C ₍₃₎ —H ₍₃₇₎ ...O ₍₈₎	<u>2,6516</u>	-0,0127	<u>2,6776</u>	-0,0077	<u>2,6151</u>	-0,0153
C _(2') —H...O _(5')	C ₍₃₎ —H ₍₃₇₎ ...O ₍₉₎	<u>2,6889</u>	-0,0206	<u>2,7021</u>	-0,0268	<u>2,6751</u>	-0,0228
C _(3') —H...O _(2')	C ₍₄₎ —H ₍₃₈₎ ...O ₍₂₃₎	<u>2,6191</u>	0,0177	<u>2,6027</u>	0,0176	<u>2,5897</u>	0,0165
C _(3') —H...O _(3')	C ₍₄₎ —H ₍₃₈₎ ...O ₍₁₎	<u>2,0123</u>	-0,0001	<u>2,0013</u>	-0,0010	<u>2,0021</u>	-0,0003

$C_{(4')} - H \cdots O_{(3')}$	$C_{(5)} - H_{(39)} \cdots O_{(1)}$	<u>2,7815</u>	-0,0065	<u>2,7662</u>	-0,0090	<u>2,7580</u>	-0,0168
$C_{(4')} - H \cdots O_{(4')}$	$C_{(5)} - H_{(39)} \cdots O_{(8)}$	<u>2,1205</u>	0,0023	<u>2,1064</u>	0,0027	<u>2,0980</u>	0,0035
$C_{(4')} - H \cdots O_{(6')}$	$C_{(5)} - H_{(39)} \cdots O_{(25)}$	<u>2,6408</u>	0,0548	<u>2,6490</u>	0,0574	<u>2,6097</u>	0,0685
$C_{(4')} - H \cdots O_{(Y)}$	$C_{(5)} - H_{(39)} \cdots O_{(13)}$	<u>2,5648</u>	0,0154	<u>2,5797</u>	0,0004	<u>2,5457</u>	0,0033
$C_{(5')} - H \cdots O_{(5')}$	$C_{(6)} - H_{(35)} \cdots O_{(9)}$	<u>2,0983</u>	0,0002	<u>2,0830</u>	-0,0003	<u>2,0765</u>	0,0002
$C_{(5')} - H \cdots O_{(6')}$	$C_{(6)} - H_{(35)} \cdots O_{(25)}$	<u>2,7298</u>	-0,0056	<u>2,7143</u>	-0,0066	<u>2,6916</u>	-0,0289
$C_{(6')} - H \cdots O_{(5')}$	$C_{(29)} - H_{(31)} \cdots O_{(9)}$	<u>2,6544</u>	-0,0248	<u>2,6404</u>	-0,0242	<u>2,6228</u>	-0,0339
$C_{(6')} - H \cdots O_{(6')}$	$C_{(29)} - H_{(31)} \cdots O_{(25)}$	<u>2,0471</u>	0,0000	<u>2,0374</u>	-0,0004	<u>2,0376</u>	-0,0007
$C_{(6')} - H' \cdots O_{(4')}$	$C_{(29)} - H_{(30)} \cdots O_{(8)}$	<u>2,6083</u>	0,0102	<u>2,6085</u>	0,0124	<u>2,5413</u>	0,0094
$C_{(6')} - H' \cdots O_{(5')}$	$C_{(29)} - H_{(30)} \cdots O_{(9)}$	<u>2,5506</u>	0,0150	<u>2,5467</u>	0,0189	<u>2,5353</u>	0,0434
$C_{(6')} - H' \cdots O_{(6')}$	$C_{(29)} - H_{(30)} \cdots O_{(25)}$	<u>2,1120</u>	-0,0026	<u>2,0972</u>	-0,0026	<u>2,0905</u>	-0,0027

Toutes les distances étant inférieure au critère de limite (cutoff=2.80 Å) sont soulignées.

La seule distance inter-résidu est mise en italique.

La première et la deuxième colonne correspondent, respectivement à la numérotation selon la nomenclature UPAC et celle donnée par le Gaussian qu'on va la suivre dans la suite de discussion.

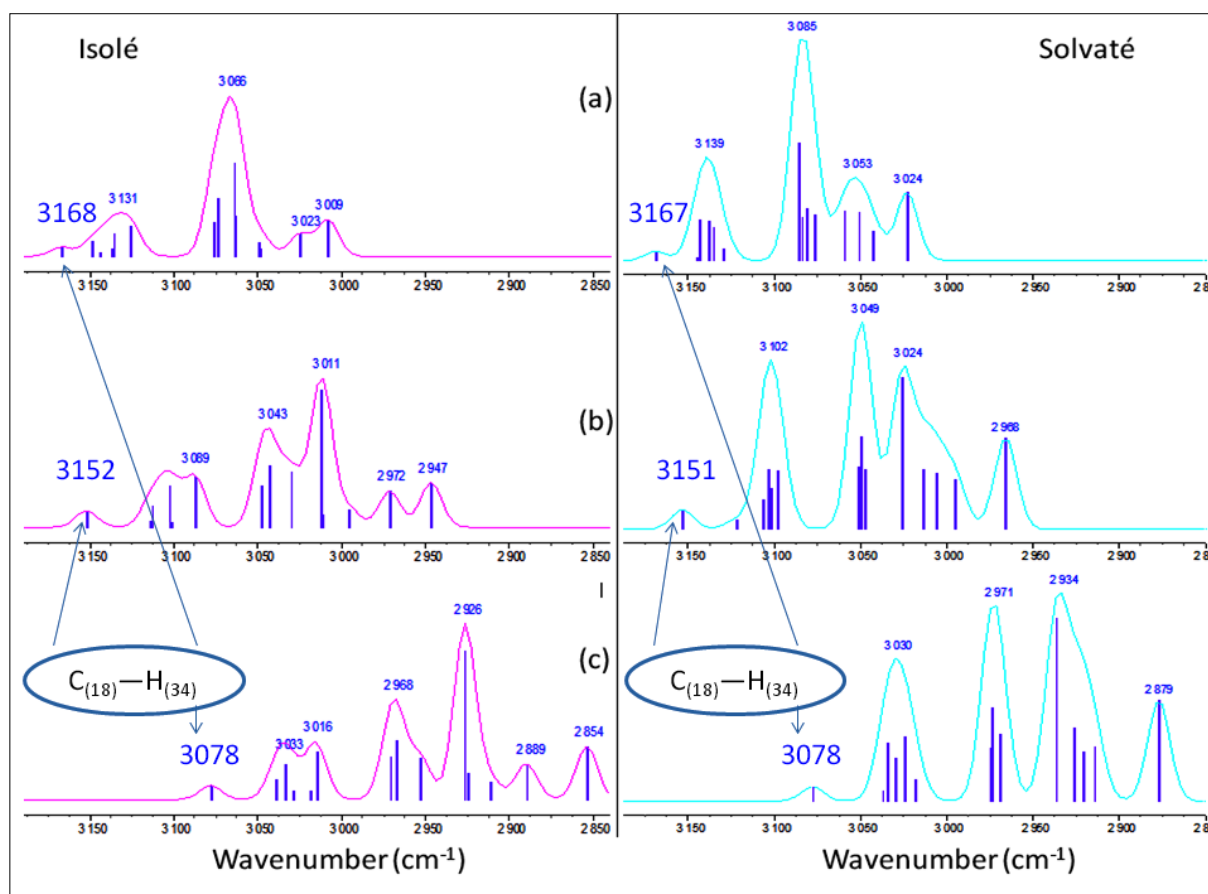


Figure 1 : Les fréquences de vibration d'élongation des liaisons C-H [cm^{-1}] du κ -carrabiose isolé et solvaté calculées aux niveaux de théorie M06-2X/6-311G** (a), B3LYP/6-311G** (b) et PBE0/6-311G** (c).

Tableau 2 :

Les distances en [Å], les fréquences de vibration d'élongation en [cm⁻¹] et les intensités IR en [km mol⁻¹] caractérisant les liaisons (C–H) obtenues par le calcul PBE0/6-311G**.

Liaison–H	B3LYP/6-311G**			M06-2X/6-311G**		
	$\Delta r(\text{C–H})^{[a]}$	$\Delta \nu (\text{C–H})^{[a]}$	$\Delta /^{[a]}$	$\Delta r(\text{C–H})^{[a]}$	$\Delta \nu (\text{C–H})^{[a]}$	$\Delta /^{[a]}$
C ₍₁₄₎ –H ₍₃₃₎ ...O ₍₂₇₎	-0,0015	14	21	-0,0015	18	-24
C ₍₁₅₎ –H ₍₃₂₎ ...O ₍₂₀₎	-0,0008	10	29	-0,0006	10	27
C ₍₁₆₎ –H ₍₄₂₎ ...O ₍₂₁₎	0,0005	-11	16	0,0005	-14	14
C ₍₁₇₎ –H ₍₄₃₎ ...O ₍₇₎	-0,0003	5	19	-0,0004	-8	4
C ₍₁₈₎ –H ₍₃₄₎ ...O ₍₂₂₎	-0,0002	1	3	-0,0001	1	1
C ₍₁₉₎ –H ₍₄₀₎ ...O ₍₂₁₎	-0,0011	7	28	-0,0010	12	49
C ₍₁₉₎ –H ₍₄₁₎ ...O ₍₂₁₎	-0,0007	10	9	-0,0005	13	9
C ₍₂₎ –H ₍₃₆₎ ...O ₍₇₎	-0,0018	19	38	-0,0018	15	26
C ₍₃₎ –H ₍₃₇₎ ...O ₍₂₃₎	-0,0003	3	36	0,0001	3	31
C ₍₄₎ –H ₍₃₈₎ ...O ₍₁₎	-0,0020	21	9	-0,0020	20	5
C ₍₅₎ –H ₍₃₉₎ ...O ₍₈₎	-0,0006	7	2	-0,0003	1	0
C ₍₆₎ –H ₍₃₅₎ ...O ₍₉₎	-0,0022	24	12	-0,0016	18	7
C ₍₂₉₎ –H ₍₃₁₎ ...O ₍₂₅₎	-0,0003	0	16	-0,0001	1	11
C ₍₂₉₎ –H ₍₃₀₎ ...O ₍₂₅₎	-0,0002	1	17	0,0001	8	15

[a] Ces résultats représentent les différences entre κ -carrabiose solvaté et isolé.

Tableau 3:

Les énergies d'interaction du seconde ordre $E(2)$ [kcal mol⁻¹] entre les accepteurs du proton et les orbitales anti-liantes σ^* C—H ainsi que les orbitales σ^* de la partie isolée du κ -carrabiose calculées au niveau de théorie MP2/6-311G**.

LP (n) ^[a] Y	<u>E(2)</u>	LP(n) ^[a] Y	<u>E(2)</u>
LP(1)F $\rightarrow \sigma^*$ C ₂₉ —H ₃₁	0,06	LP(3)Br $\rightarrow \sigma^*$ C ₁₈ —O ₂₂	0,19
LP (2)F $\rightarrow \sigma^*$ C ₁₄ —O ₂₂	0,12	LP (3)Br $\rightarrow \sigma^*$ C ₂₉ —H ₃₁	0,11
LP (2)F $\rightarrow \sigma^*$ C ₂₉ —H ₃₁	0,29	LP (1)N $\rightarrow \sigma^*$ C ₁₈ —C ₁₉	0,07
LP (3)F $\rightarrow \sigma^*$ C ₁₈ —C ₁₉	0,32	LP (1)N $\rightarrow \sigma^*$ O ₂₅ —C ₂₉	0,08
LP (3)F $\rightarrow \sigma^*$ C ₁₈ —O ₂₂	0,09	LP (1)N $\rightarrow \sigma^*$ C ₂₉ —H ₃₁	1,46
LP (3)F $\rightarrow \sigma^*$ O ₂₅ —C ₂₉	0,11	N—H $\rightarrow \sigma^*$ C ₁₄ —O ₂₂	0,15
LP (3)F $\rightarrow \sigma^*$ C ₂₉ —H ₃₁	0,43	N—H $\rightarrow \sigma^*$ C ₁₈ —C ₁₉	0,09
F—H $\rightarrow \sigma^*$ C ₁₄ —O ₂₂	0,76	N—H $\rightarrow \sigma^*$ C ₁₈ —O ₂₂	0,20
F—H $\rightarrow \sigma^*$ C ₁₈ —C ₁₉	0,29	LP (1)O $\rightarrow \sigma^*$ C ₁₄ —O ₂₂	0,13
F—H $\rightarrow \sigma^*$ C ₁₈ —O ₂₂	0,63	LP (1)O $\rightarrow \sigma^*$ C ₂₉ —H ₃₁	0,29
F—H $\rightarrow \sigma^*$ C ₂₉ —H ₃₁	0,10	LP (2)O $\rightarrow \sigma^*$ C ₁₈ —C ₁₉	0,13
LP (1)Cl $\rightarrow \sigma^*$ C ₁₄ —O ₂₂	0,11	LP (2)O $\rightarrow \sigma^*$ O ₂₅ —C ₂₉	0,15
LP (1)Cl $\rightarrow \sigma^*$ C ₁₈ —O ₂₂	0,12	LP (2)O $\rightarrow \sigma^*$ C ₂₉ —H ₃₁	1,06
LP (3)Cl $\rightarrow \sigma^*$ O ₂₇ —H ₂₈	0,37	O—H $\rightarrow \sigma^*$ C ₁₄ —O ₂₂	0,35
LP (2)Br $\rightarrow \sigma^*$ C ₁₄ —O ₂₂	0,12	O—H $\rightarrow \sigma^*$ C ₁₈ —C ₁₉	0,18
LP (2)Br $\rightarrow \sigma^*$ C ₁₈ —O ₂₂	0,14	O—H $\rightarrow \sigma^*$ C ₁₈ —O ₂₂	0,41
LP (3)Br $\rightarrow \sigma^*$ C ₁₄ —O ₂₂	0,15	S—H $\rightarrow \sigma^*$ C ₁₄ —O ₂₂	0,14
LP (3)Br $\rightarrow \sigma^*$ C ₁₈ —C ₁₉	0,15	S—H $\rightarrow \sigma^*$ C ₁₈ —O ₂₂	0,13
[a] numéro de doublet libre (n) appartenant à Y (Y= N, O, F, Cl, Br et S).			

Tableau 4:

Les distances en [Å], les fréquences de vibration d'élongation en [cm⁻¹] et les intensités IR en [km mol⁻¹] caractérisant les liaisons (C—H) obtenues par la méthode CBS-4M.

	$\Delta r(\text{C—H})^{[a]}$	$\Delta \nu (\text{C—H})^{[a]}$	$\Delta /^{[a]}$	$\Delta r(\text{C—H})^{[a]}$	$\Delta \nu (\text{C—H})^{[a]}$	$\Delta /^{[a]}$	$\Delta r(\text{C—H})^{[a]}$	$\Delta \nu (\text{C—H})^{[a]}$	$\Delta /^{[a]}$
Liaison-H	κ -carrabiose...FH			κ -carrabiose...ClH			κ -carrabiose...BrH		
C ₍₁₄₎ —H ₍₃₃₎ ...O ₍₂₇₎	-0,0008	14	-13	-0,0001	1	-4	-0,0002	2	1
C ₍₁₈₎ —H ₍₃₄₎ ...O ₍₂₂₎	-0,0040	56	-5	-0,0008	11	-5	-0,0015	20	-6
C ₍₂₎ —H ₍₃₆₎ ...O ₍₇₎	0,0011	-9	17	0,0008	-7	2	0,0010	-9	11
C ₍₃₎ —H ₍₃₇₎ ...O ₍₂₃₎	0,0007	-7	11	0,0003	-3	5	0,0006	-6	9
C ₍₄₎ —H ₍₃₈₎ ...O ₍₁₎	-0,0026	34	-48	-0,0027	35	-48	-0,0027	35	-49
C ₍₅₎ —H ₍₃₉₎ ...O ₍₈₎	-0,0019	31	-4	-0,0023	36	-4	-0,0021	33	-4
C ₍₆₎ —H ₍₃₅₎ ...O ₍₉₎	-0,0006	16	-4	-0,0002	11	15	-0,0003	12	5
C ₍₂₉₎ —H ₍₃₁₎ ...O ₍₂₅₎	-0,0022	-30	12	-0,0009	-27	8	-0,0010	-28	6
C ₍₂₉₎ —H ₍₃₁₎ ...O ₍₂₅₎	0,0086	-37	2	0,0079	-72	26	0,0081	-67	18
	κ -carrabiose...NH ₃			κ -carrabiose...OH ₂			κ -carrabiose...SH ₂		
C ₍₁₄₎ —H ₍₃₃₎	0,0001	0	-1	0,0000	2	-5	-0,0002	4	-5
C ₍₁₈₎ —H ₍₃₄₎	-0,0028	40	-4	-0,0035	49	-4	-0,0007	11	-6
C ₍₂₎ —H ₍₃₆₎	0,0015	-15	16	0,0012	-12	17	0,0008	-7	8
C ₍₃₎ —H ₍₃₇₎	0,0006	-6	8	0,0007	-7	10	0,0004	-4	7
C ₍₄₎ —H ₍₃₈₎	-0,0027	34	-48	-0,0027	34	-49	-0,0027	35	-48
C ₍₅₎ —H ₍₃₉₎	-0,0021	33	-4	-0,0020	32	-4	-0,0024	37	-4
C ₍₆₎ —H ₍₃₅₎	-0,0001	9	1	-0,0005	14	-5	-0,0003	13	7
C ₍₂₉₎ —H ₍₃₁₎ Sym	-0,0012	-33	10	-0,0018	-36	15	-0,0010	-29	6
C ₍₂₉₎ —H ₍₃₀₎ Asym	0,0086	-59	3	0,0090	-48	4	0,0081	-68	15

[a] Ces résultats représentent les différences entre les complexes de κ -carrabiose...Y et la molécule isolée.

الملخص:

تناولنا خلال هذا البحث دراسة تفاعل السكر الثنائي κ - كريبوز مع الماء داخل ثلاثة مركبات الروابط الهيدروجينية. الاهتمام الأساسي كان حول كيفية إدخال التصحيح بالوزن المضاد للخطأ الناجم عن تطابق قواعد المدارات (خلال تحسين الهندسة أو بعدها) بواسطة ميكانيكا الكم. النتائج أثبتت عدم نجاعة إدخال التصحيح بالوزن المضاد للخطأ خلال تحسين الهندسة و أن النموذجين $B3LYP/6-31+G^{**}$ و $B3LYP/6-31++G^{**}$ مناسبين للمركبين أحادي الماء و ثنائي الماء في حين أن النموذجين $B3LYP/6-311+G^{**}$ أو $B3LYP/6-311++G^{**}$ ملائمين لأنظمة أكبر. كل طاقات التفاعل المصححة وجدت بأنها الأقرب لتلك المصل عليها بالطريقة CBS-4M.

دراسة التفاعلات الغير المرتبطة أظهرت ان السكر الثنائي κ - كريبوز يملك روابط هيدروجينية خاصة و غير خاصة.

الكلمات المفتاحية: السكر الثنائي κ - كريبوز الخطأ الناجم عن تطابق قواعد المدارات، التصحيح بالوزن المضاد، روابط هيدروجينية خاصة و غير خاصة.

Résumé :

L'interaction de l'eau avec le disaccharide κ -carrabiose dans trois complexes de liaison-H était investiguée. Un intérêt particulier est focalisé sur la façon d'introduire la correction BSSE-CP (durant ou après l'optimisation). Pour cela plusieurs fonctionnelles hybrides (GGA et méta-GGA) ainsi que la base d'orbitales 6-31+G* ont été utilisées. Les résultats montrent l'inutilité de l'inclusion de la correction BSSE-CP durant l'optimisation, la fiabilité des modèles $B3LYP/6-31+G^{**}$ et $B3LYP/6-31++G^{**}$ pour les complexes mono et bi-hydraté et $B3LYP/6-311+G^{**}$ ou $B3LYP/6-311++G^{**}$ pour les systèmes plus larges. Les énergies d'interaction sont montrées d'être plus proches aux énergies obtenues par la méthode CBS-4M. L'étude des interactions de type liaisons-H a montré que les complexes de κ -carrabiose...Y possèdent des liaisons-H propres intermoléculaires et des liaisons-H propres et impropres intramoléculaires.

Mots clés : κ -carrabiose, complexes de liaison-H, la méthode DFT, Erreur de la Superposition des Bases d'orbitales (BSSE), correction CounterPoise (CP), liaisons-H propres et impropres.

Abstract:

Interaction of water molecules with κ -carrabiose disaccharide, within three H-bonding complexes, was investigated. A particular interest was focused on the way with which the BSSE correction has to be performed. Two strategies were used, either performing BSSE correction during or after optimization. For this aim, several DFT-functionals (hybrid GGA and hybrid meta-GGA) and 6-31+G* basis set were considered. The results demonstrated the uselessness of including of BSSE-CP correction during optimization for all complexes, the reliability of $B3LYP/6-31+G^{**}$ and $B3LYP/6-31++G^{**}$ models for the complexes involving one or two water molecules was reported while the use of $B3LYP/6-311+G^{**}$ or $B3LYP/6-311++G^{**}$ levels was shown to be more appropriate for larger complexes equivalent to that involving three water molecules. CP-corrected interaction energies were demonstrated to be closer to CBS-4M interaction energies than the uncorrected ones. Study of non covalent H-bonding interactions reveals that κ -carrabiose...Y complexes own intermolecular improper H-bonding and intramolecular proper and improper H-bonds.

Key words: κ -carrabiose, H- bonding complexes, DFT methods, Basis Set Superposition Error (BSSE), Counterpoise (CP) correction, proper and improper H-bonds.