

N° d'ordre :

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ DJILLALI LIABES
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBÈS

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

BOUMENDIL SONIA

Spécialité : Chimie

Option : Chimie théorique et spectroscopie

Intitulé

*Effet de solvant sur les dérivés
de l'acide cinnamique. Étude quantique*

Soutenue le : 14/01/2016

Devant le jury composé de :

Président : KADOUN Abdel Daim, Pr., Université de Sidi Bel Abbès

Examineurs : RAHMOUNI Ali, Pr., Université de Saïda

MEKELLECHE Sidi Mohammed, Pr., Université de Tlemcen

MONCOMBLE Aurélien, M.C., Université de Lille 1

Directeur de thèse : SEKKAL-RAHAL Majda, Pr., Université de Sidi Bel Abbès

Co-Directeur de thèse : CORNARD Jean Paul, Pr., Université de Lille 1

Année universitaire 2015/2016

À la mémoire de ma très chère mère ...

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR, UMR CNRS 8516) - FRANCE et au Laboratoire de Microscopie, Microanalyse de la matière et Spectroscopie Moléculaire (L2MSM), Université Djilali Liabès - Algérie.

Mes plus sincères remerciements vont à ma directrice de thèse, Madame Majda Sekkal-Rahal qui m'a fait confiance malgré les connaissances plutôt légères que j'avais en chimie théorique, pour ses grandes compétences autant pédagogiques que scientifiques, pour sa constante disponibilité et à mon co-directeur de thèse Monsieur Jean-Paul Cornard, mon co-directeur de thèse, que je tiens particulièrement à remercier de m'avoir accueillie au LASIR dans d'excellentes conditions, je lui exprime toute ma gratitude. Je le remercie aussi pour son soutien, sa confiance, sa capacité d'écoute, sa rigueur scientifique, et son enthousiasme, sa présence permanente ainsi que pour l'ambiance amicale qui l'a su mettre en place. Qu'ils trouvent ici l'expression de toute ma reconnaissance pour le temps et l'attention qu'ils m'ont accordés et pour le temps qu'ils ont consacré pour réviser ce manuscrit.

Je tiens à exprimer mes remerciements aux membres de jury : Messieurs Ali Rahmouni et Sidi Mohammed Mekelleche, pour avoir accepté de juger mon travail. Monsieur Abdel Daim Kadoun m'avoir fait l'honneur de présider mon Jury de thèse. Je tiens à remercier particulièrement Monsieur Aurélien Moncomble d'avoir accepté de participer au jury et qui a également collaboré dans ce travail de thèse ainsi que pour ses précieuses remarques, je le remercie d'avoir toujours été à mon écoute, de sa patience, de sa confiance et de sa disponibilité. Veuillez accepter mes plus vifs remerciements pour votre présence dans ce jury.

Je remercie également tout le personnel de LASIR pour leur gentillesse, leur accueil et l'ambiance chaleureuse, plus particulièrement Annaïg. Je remercie également mes collègues de bureau (Jane, Anaëlle, Yamid, ...) pour tous les moments que l'on a pu partager.

Enfin, mes remerciements vont également à ma famille pour leur soutien et leurs encouragements tout au long de ma thèse.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
CHAPITRE I : CONTEXTE ET PRESENTATION DE L'ETUDE	
I. Problématique environnementale.....	6
I.1 Métal étudié : L'aluminium.....	6
II. Les substances humiques.....	9
II.1 Composition et propriétés.....	9
II.2 Structure.....	11
II.3 Formation.....	12
II.4 Complexation des cations métalliques.....	12
III. Les systèmes modèles étudiés.....	13
Bibliographie.....	17
CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES ET DÉTAIL DES CALCULS	
I. Techniques Expérimentales.....	22
I.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible.....	22
I.2. Spectroscopie de fluorescence.....	23
I.3. La contribution de la spectroscopie électronique à l'étude de la complexation.....	26
I.4. Dispositif expérimental.....	26
I.5. Mesure du spectre expérimental.....	27
I.6. Caractérisation expérimentales des complexes formés.....	28
I.7. Complexation de l'aluminium (III).....	30
II. Méthodes théoriques.....	31
II.1. La Théorie de la fonctionnelle de la densité – DFT.....	31
II.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps TD-DFT.....	37
II.3. Étude de la nature de la liaison chimique.....	39
II.4. Détail de calcul	43
Bibliographie.....	44
CHAPITRE III : EFFET DE SOLVANT	
I. Introduction	47
II. Généralité sur l'étude de l'effet de solvant	48
II.1. Problème de la solvation	48
II.2. Solvatochromisme	48
II.3. Description des modèles de solvation	48

II.4. Solvation à l'état excité	52
III. Étude du ligand libre	53
III.1. Effet de la nature du solvant sur le spectre électronique calculé du H ₃ CA	54
III.2. Effet de l'optimisation avec et sans effet du solvant	56
III.3. Effet de solvant sur les propriétés structurales du H ₃ CA	59
III.4. Influence du solvant explicite (molécules d'eau) sur la solvation implicite du H ₃ CA	63
VI. Complexation d'Al(III) par H ₃ CA	67
VI.1. Suivi de la complexation par spectroscopie UV-Visible	67
VI.2. Description de la méthodologie de l'étude	67
VI.3. Étude des différents modèles pour Al – HCA	69
VI.4. Étude de la nature des liaisons dans les complexes	95
V. Conclusion	98
Bibliographie	99
CHAPITRE IV : COMPLEXATION DE L'AL (III) PAR L'ACIDE DIHYDROCAFÉIQUE	
I. Introduction	103
II. L'acide dihydrocaféique	104
II.1. Étude conformationnelle avec effet de solvant	104
II.2. Spectre d'absorption UV-visible	110
II.3. Détermination des conditions optimales de calcul des spectres électroniques	111
II.4. Interprétation du spectre électronique de H ₃ DHCA	113
III. Le Dihydrocafféate	115
III.1. Spectre d'absorption UV-visible	116
III.2. Détermination des conditions optimales pour le calcul du spectre bâtons du H ₂ DHCA ⁻	116
III.3. Interprétation du spectre électronique de H ₂ DHCA ⁻	125
III.4. Structure	127
IV. Complexation d'Al(III) par l'acide dihydrocaféique	129
IV. 1. Suivi de la complexation de H ₂ DHCA par spectroscopie UV-Visible	129
IV. 2. Complexation des ligands substitués (mono-site) de l'acide dihydrocaféique	134
V. Détermination des complexes de H ₂ DHCA formés	139
V.1. Présentation des hypothèses structurales des complexes de H ₂ DHCA formés	139
V.2. Détermination des complexes formés	142
V.2.1. Détermination du complexe 1:1	142

V.2.2. Détermination du complexe 2:1	160
VI. Conclusion	170
Bibliographie	171
CHAPITRE V : COMPLEXATION DE L'ALUMINIUM (III) PAR L'ACIDE DOPACÉTIQUE	
I. Introduction	175
II. Ligand libre	176
II.1. Conformation de l'acide dopacétique et sa base conjuguée (dopacétate)	176
II.2. Spectre d'absorption UV-visible du ligand libre : Dopacétate	177
II.3. Interprétation du spectre électronique de H_2DOPAC^-	178
II.4. Étude structurale de H_2DOPAC^-	181
III. Complexation d'Al(III) par l'acide dopacétique	183
III. 1. Suivi de la complexation de H_2DOPAC par spectroscopie UV-Visible	183
III. 2. Présentation des hypothèses structurales des complexes 1:1 et 2:1 formés	186
III. 3. Étude électronique et structurale des complexes 1 :1 formés [Al(H ₂ O) ₄ HDOPAC] ⁺ et [Al(H ₂ O) ₄ DOPAC].....	188
III. 4. Étude structurale des [Al(H ₂ O) ₄ HDOPAC] ⁺ et [Al(H ₂ O) ₄ DOPAC]	193
III. 5. Étude électronique et structurale du complexe 2 :1 formé [Al ₂ (H ₂ O) ₉ DOPAC] ⁺³ ..	194
III. 5. Étude structurale du complexe 2 :1 [Al ₂ (H ₂ O) ₉ DHCA] ⁺³	199
IV. Conclusion	200
Bibliographie	201
CHAPITRE VI : EFFET DE L'ENVIRONNEMENT SUR LA COMPLEXATION DE AL(III) PAR H₃CA ET H₃DHCA	
I. Introduction	204
II. Spectre UV-visible de l'acide dihydrocaféique et sa base conjuguée	204
III. Effet de la nature de la liaison C3C2 dans les complexes 1 :1 [Al(H ₂ O) ₄ HDHCA] ⁺ et [Al(H ₂ O) ₄ DHCA].	205
III.1. Sur la structure	205
III.2. Sur le spectre UV-vis expérimental et théorique	208
IV. Conclusion	211
Bibliographie	212
Conclusion générale	214

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La pollution des milieux naturels par les métaux est un problème environnemental majeur à l'échelle mondiale. Ces derniers occupent actuellement une place importante dans les activités humaines d'origines industrielles et agricoles. Leur utilisation a cependant engendré une importante accumulation dans les sols, les sédiments et les eaux. De nature bio-accumulateur, leurs introduction dans la chaîne alimentaire se traduit par un impact négatif sur les différents écosystèmes et représente un danger sanitaire croissant.

Le sol est un milieu qui se situe à l'interface entre la lithosphère et l'atmosphère, il est régulièrement lavé par les eaux de pluie et joue donc un véritable rôle de filtre vis-à-vis des polluants. Notamment, la matière organique du sol encore dissoute dans les eaux est souvent soupçonnée comme l'un des principaux acteurs de la migration et la fixation des métaux dans les milieux naturels. Elle est essentiellement composée de biomolécules et de substances dites humiques. Les substances humiques sont des systèmes chimiques complexes, présentant des noyaux aromatiques et des chaînes carbonées, ainsi que de nombreux groupements fonctionnels susceptibles de fixer les espèces métalliques. Elles jouent un rôle majeur dans la rétention de ces derniers principalement par des réactions de complexation. Les interactions régissant le phénomène sont néanmoins encore mal connues, ce qui explique l'intérêt de notre étude.

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe « Spectrochimie de milieux complexes » du Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, dans la thématique « complexation métallique par des modèles de substances humiques ». Cette thématique a été créée suite à la mise en place il y a quelques années d'un programme régional de recherches concertées intitulé « étude de sites pollués par les métaux », en raison d'importants problèmes de pollution métallique rencontrés dans la région Nord-Pas-de-Calais.

Un des objectifs de notre travail est d'apporter une meilleure compréhension, à l'échelle moléculaire, du problème de la rétention des métaux via la complexation. L'étude des interactions métallo-humiques reste délicate du fait de la taille des macromolécules et de leurs poly-fonctionnalité. Les fonctions complexantes les plus abondantes rencontrées en milieu naturel sont les groupements carboxylique, hydroxy-phénolique (ex : catéchol), hydroxy-

carbonyle (ex : β -hydroxycétone), et plus minoritairement les groupements $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$, $=\text{N}$, $-\text{SH}$ et $-\text{C}=\text{O}$.

Une solution proposée pour répondre au problème est d'utiliser des systèmes modèles de petite taille présentant des groupements fonctionnels identiques à ceux observés dans les substances humiques. Nous avons choisi pour notre étude des molécules de la famille des polyphénols, en particulier l'acide cinnamique, qui sont des composés omniprésents dans le règne végétal et des précurseurs des substances humiques. Les ligands étudiés possèdent deux sites de fixation les plus récurrents : fonctions acide carboxylique et catéchol, afin de mieux illustrer les effets de la compétition entre ces groupements complexants au sein d'une même structure, comme rencontrés dans les substances humiques.

L'objectif de ce travail de thèse est d'apporter une meilleure compréhension de la complexation en solution aqueuse avec l'aluminium (III), un métal qui présente une toxicité notoire, largement répandu dans le règne végétal et les sols, petit et fortement chargé. A été choisi d'une part à cause de sa petite taille permettant de réduire de manière considérable les temps de calculs et d'autre part à cause de son pouvoir complexant non spécifique et peut donc se fixer sur l'un des deux sites de complexation des molécules modèles choisies. La première famille est constituée de molécules comparables à l'acide cinnamique. Quelques unes de ces molécules ont déjà fait l'objet d'études au laboratoire dans d'autres conditions physico-chimiques, notamment de pH.

Les ligands étudiés présentent un noyau aromatique, une chaîne aliphatique et deux sites de fixation en compétition : la fonction catéchol et la fonction acide carboxylique. L'étude de la complexation va permettre de juger de l'influence de la délocalisation électronique et l'influence de la longueur de la chaîne carbonée sur le processus de complexation.

Les spectroscopies d'absorption UV-visible et de fluorescence sont connues pour être bien adaptées à l'étude de complexes métalliques. Dans notre étude, en solution diluée, elles se sont révélées particulièrement intéressantes étant donné les concentrations utilisées.

Dans un premier chapitre, la problématique de ce travail sera présentée, ainsi que le cation métallique choisi pour cette étude. Nous décrirons ensuite la structure et les principales propriétés des substances humiques. Enfin, nous discuterons les molécules modèles étudiées.

Dans un second chapitre, nous décrirons les différentes techniques et le dispositif expérimental utilisés pour suivre le phénomène de complexation. Puis, nous développerons la démarche d'exploitation des données expérimentales par des méthodes chimiométriques.

Enfin, nous aborderons les notions de base de la chimie quantique, et notamment la Théorie de la Fonctionnelle de Densité indépendante et dépendante du temps (DFT et TD-DFT).

Dans un troisième chapitre, l'étude présentée concerne l'influence du solvant sur la structure et les propriétés spectrales du ligand libre et le complexe 1 :1 de l'acide caféique, ce qui permet de s'affranchir de la sphère de coordination de l'ion métallique. En effet, cette dernière comporte des molécules de solvant jouant le rôle de ligand et permettent à l'aluminium d'être hexacoordonné.

Dans le quatrième et le cinquième chapitre, l'étude du ligand libre (acide dihydrocaféique et acide dopacétique, respectivement) et sa base conjuguée, permettra de définir les conditions de calcul les mieux adaptées à la simulation des spectres d'absorption électronique du ligand et ses complexes formés. Pour chaque ligand libre les réactions de complexation avec l'aluminium (III) seront suivies à pH 5,5. L'association de la spectroscopie électronique et des méthodes de chimie quantique (DFT et TD-DFT) permettra de déterminer :

- la signature spectrale des complexes ;
- les stoechiométries et les constantes de formation des complexes formés simultanément ou successivement ;
- l'influence de la longueur de la chaîne carbonée sur le pouvoir complexant des sites de complexation ;
- la structure des complexes formés ainsi que le premier site préférentiel de fixation,
- le mode de fixation (mono- ou bidentate),
- la sphère de coordination du métal,
- l'état de protonation du site.

Enfin, dans un sixième chapitre, l'étude de la complexation de l'aluminium (III) permettra d'évaluer l'influence de la délocalisation électronique entre l'acide caféique et l'acide dihydrocaféique carbonée sur les propriétés structurales et électroniques des ligands et leurs complexes formés.

CHAPITRE I

CONTEXTE ET PRÉSENTATION DE L'ÉTUDE

CHAPITRE I : CONTEXTE ET PRESENTATION DE L'ETUDE

I. Problématique environnementale.....	6
I.1 Métal étudié : L'aluminium.....	6
II. Les substances humiques.....	9
II.1 Composition et propriétés.....	9
II.2 Structure.....	11
II.3 Formation.....	12
II.4 Complexation des cations métalliques.....	12
III. Les systèmes modèles étudiés.....	13
Bibliographie.....	17

I. Problématique environnementale

La pollution des sols peut être de différentes origines : physique (érosion, tassement, etc.), chimique (contamination), biologique (diminution des teneurs en matières organiques, etc.) ou radioactive [Directive 2004/35/CE]. Parmi les contaminants chimiques les plus fréquemment rencontrés, on peut citer les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB), les solvants chlorés, les dioxines, les métaux, l'ammoniac, les oxydes d'azote et de soufre [M. Van der Perk, 2006]. Nous nous sommes intéressés dans le cadre de cette étude à la pollution d'origine métallique.

La présence de métaux dans les sols n'est pas forcément un signe de pollution. En effet, ils sont présents naturellement et font partie d'un groupe d'éléments dont la teneur naturelle ne dépasse pas 1000 mg/kg, appelés « éléments traces » [D. Baize, 1997 ; M.C. Girard et al., 2005]. Dès lors que la teneur totale en ces éléments est supérieure à leur teneur naturelle, on parle de pollution. L'augmentation de leur teneur est due à des apports anthropiques, principalement à des activités industrielles, urbaines et agricoles [M.C. Girard et al., 2005].

Au sein des sols, les métaux sont retenus mais sont également mobiles et peuvent être transportés vers les autres compartiments environnementaux (eaux, atmosphère), par exemple par transport particulaire, ruissellement, volatilisation [R. Calvet, 2003]. La qualité de l'air et celle des eaux superficielles et souterraines peuvent alors être altérées. La surveillance des sols est d'ailleurs souvent liée à celle des eaux souterraines. De nature bio-accumulateur et non-biodégradable dans l'environnement, leur présence peut avoir des conséquences graves sur le fonctionnement des cycles biogéochimiques en cas de très forte pollution [M.-C. Girard et al., 2005].

Dans ce contexte environnemental, nous avons retenu pour notre étude un métal, sous la forme Al^{3+} , dont la solubilité augmente dans les sols sujets à des problèmes d'acidification, et toxique pour de nombreuses espèces vivantes [F. Guerold et al., 2000].

I. 1 Métal étudié : L'aluminium

L'aluminium (Al) se trouve naturellement sous le degré d'oxydation (+III) [M. Van der Perk, 2006]. Il est blanc-argenté, léger, malléable et ductile. A l'état naturel, il est souvent combiné à d'autres éléments sous formes de minéraux (saphirs, rubis), d'argiles ou dans des roches ignées [F.A. Cotton et al., 1999]. La bauxite est le principal minerai à partir duquel il

est produit. Exposé à l'air, il se recouvre progressivement d'une fine couche protectrice d'alumine (Al_2O_3).

En solution aqueuse, l'aluminium se présente sous différentes formes selon le pH [K.M. Elkins et al., 2002]. A pH acide (< 4), la spéciation majoritaire est sous la forme d'ions Al^{3+} , ou plus exactement sous la forme hydratée $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (fig.1). Entre les pH 4 et 6, $\text{Al}(\text{OH})_3$ (trihydroxyde d'aluminium) devient l'espèce prédominante, bien que cette dernière coexiste avec les formes $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$ et $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$. Pour des pH basique (> 8), c'est l'ion $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ qui prédomine (sous forme d'un précipité blanc). Al peut également se polymériser et former des espèces telles que $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}]^{7+}$ et $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$.

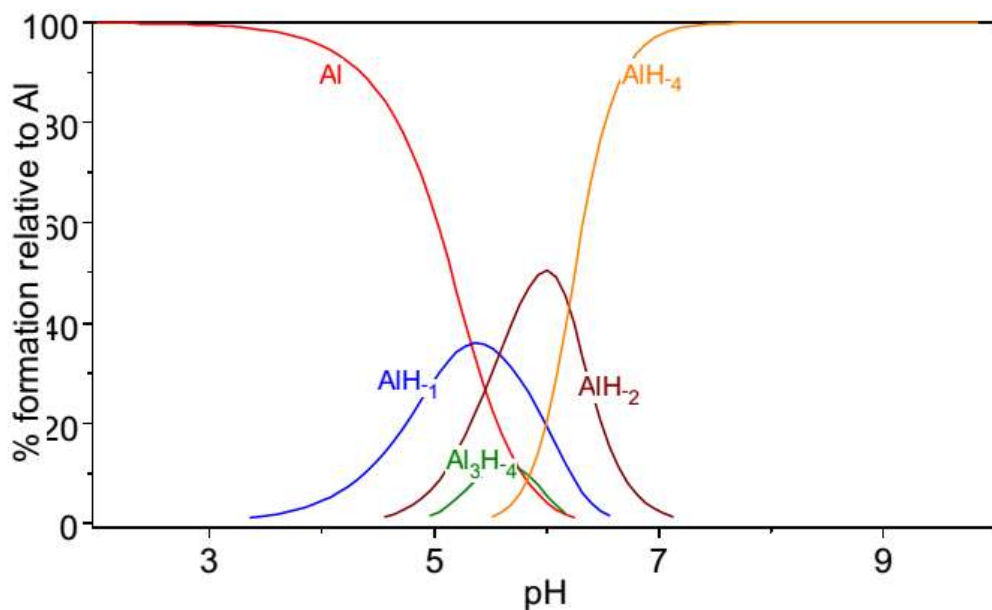


Figure 1 – Spéciation de l'aluminium en solution (réalisée à l'aide du logiciel Hyperquad Simulation and Speciation (HySS)) [Hyperquad Simulation and Speciation (2000) (Protonic Software)]. Les formes moléculaires sont données par la formule Al_xH_y : AlH_{-1} correspond à $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, AlH_{-2} à $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, AlH_{-4} à $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et Al_3H_{-4} à $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$. La concentration totale en $\text{Al}(\text{III})$ est $6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

L'aluminium est le troisième élément le plus abondant de l'écorce terrestre et par conséquent est omniprésent dans les sols. L'acidification de ces derniers, due aux pluies acides, augmente la quantité d'aluminium sous la forme Al^{3+} libre dans l'environnement. C'est sous cette forme que l'aluminium est le plus toxique [M. P. Sauvant et al., 1999 ; V. J. Johnson et al., 2003 ; Gui-wen Guo et al., 2001], son rôle dans certaines maladies neurologiques comme la maladie d'Alzheimer, n'est pas encore connu mais ce métal semble être impliqué [Johnson V. J. et al., 2003 ; Gui-wen Guo et al., 2001]. La disponibilité de l'ion Al^{3+} et de ses monomères hydratés ($\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$) pour les plantes diminue lorsque les

ions sont complexés par les substances humiques. Cela est d'autant plus vrai que le complexe métallo-organique a une faible solubilité en milieu aqueux. Malgré la rétention de l' Al^{+3} par les acides humiques, une certaine quantité d'aluminium reste toujours disponible dans le sol et susceptible de former, avec d'autres composés organiques et inorganiques de petites tailles et par conséquent plus mobiles [P. Rubini et al., 2002], des composés solubles et donc transportables vers d'autres environnements (tableau 1). C'est pour cela que la spéciation et l'identification des espèces chimiques de l'aluminium sont essentielles.

Milieu	Concentration
Air	5 à 180 pg/m^3
Eaux	
> eau douce de surface	< 0,1 mg/L
> eau de mer	< 1 $\mu\text{g/L}$
> eau souterraine	< 100 $\mu\text{g/L}$
Sols	0,7 à 100 g/Kg
Sédiments	Non disponible

Tableau 1 – Taux de métal d'aluminium moyen selon le milieu [source : ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry]

L'aluminium est très utilisé dans la fabrication d'alliages. Du fait de sa légèreté et son inaltérabilité, les champs d'utilisation sont variés : construction (immobilière, navale ferroviaire), automobile, aéronautique mais aussi emballages pour alimentation et ustensiles de cuisine (marmites, casseroles). Sous forme de poudre, il est employé dans les explosifs et les feux d'artifice. Les composés à base d'aluminium, tels que l'alun ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) et l'alumine, sont utilisés dans le traitement de l'eau et d'effluents, comme abrasifs [R.J. Lewis, 2001]. L'aluminium fait également partie de la composition de certains cosmétiques et déodorants, additifs alimentaires, substances astringentes et antiacides, verres, céramiques, détergents [S. Budavari et al., 1996 ; S.M. Saiyed et al. 2005; M.G. Soni et al., 2001]. L'hydroxyde d'aluminium est quant à lui utilisé comme retardateur de flamme pour l'intérieur de certains véhicules, tapis et tapisserie [National Academy Press, 2000].

L'homme est exposé à l'aluminium principalement par ingestion d'aliments, d'eau ou de médicaments [<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp22.pdf>]. Les effets néfastes les plus importants pour la santé seraient d'ordres respiratoire et neurotoxique [Soni et al., 2001]. En cas d'exposition à de fortes concentrations, il serait mis en cause dans le développement de la

maladie d'Alzheimer, mais des études supplémentaires seraient nécessaires afin de clarifier son rôle réel [Soni et al., 2001 ; Q.R. Smith, 1992].

II. Les substances humiques

Dans le sol, les phénomènes chimiques se déroulent essentiellement en phase liquide et aux interfaces avec la phase solide. Ils mettent en jeu les propriétés de surface (capacité d'échange cationique, capacité de complexation) et colloïdales (dispersion, floculation) des constituants de la matière organique du sol [M. C. Girard et al., 2011.]. Cette dernière se situe à la surface du sol et à l'interface sol-atmosphère (Fig. 2), ce qui en fait un véritable capteur de la pollution aérienne. Elle est composée de matière organique non altérée, de matière organique particulaire correspondant à des fragments de tissus végétaux et animaux, et de matière organique moléculaire constituée de substances dites humiques et non humiques.

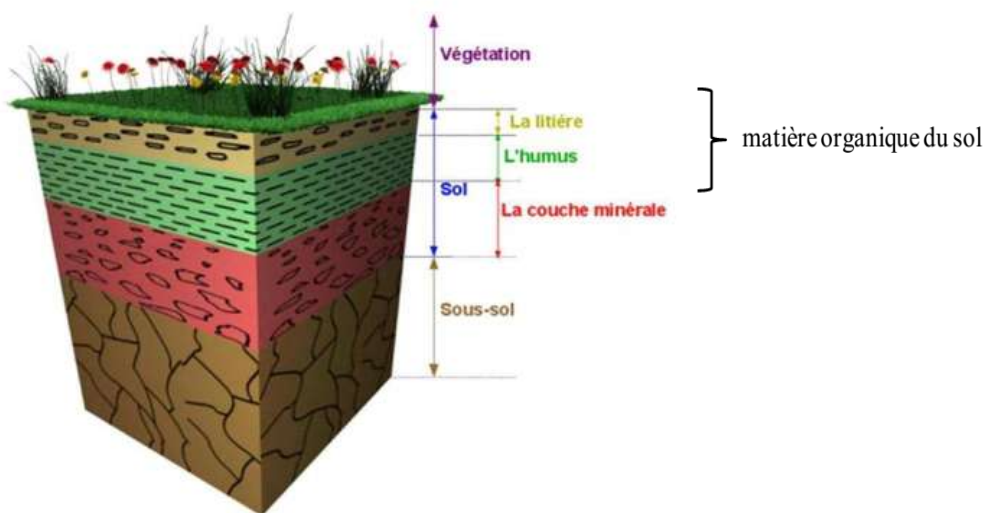


Figure 2 – Localisation de la matière organique dans les sols [S. Say-Liang-Fat et al., 2012].

Les substances non humiques sont constituées de molécules appartenant à des familles bien connues telles que les protéines, les lipides, les sucres et les acides aminés. Les substances humiques (SH) sont des composés relativement plus complexes qui ne peuvent être considérées comme de simples molécules. Elles correspondent en effet à des mélanges impliquant des masses molaires élevées [D.O. Hessen et al., 1998].

II.1 Composition et propriétés

Les SH sont caractérisées par une couleur brune à noire. Elles regroupent les acides fulviques, solubles à la fois en milieux alcalin et acide, les acides humiques, solubles

uniquement en milieu alcalin, et l'humine, insoluble quelque soit le milieu. La composition du sol varie à la fois dans l'espace et dans le temps, en fonction de son utilisation, de facteurs anthropiques et climatiques. Il en est de même pour les SH puisque celles-ci sont issues de la transformation de la matière organique d'origines végétale et animale. Les informations disponibles dans la littérature les concernant correspondent en fait à une moyenne de leurs constituants [F.J. Stevenson, 1994].

Des études chimiques et spectroscopiques [P. MacCarthy et al., 1985], absorption UV-visible, absorption infrarouge, diffusion Raman, Fluorescence, RMN) ont permis la mise en évidence de certaines de leurs caractéristiques :

- Une composition élémentaire (C, H, N, S, O) et des rapports O/C et H/C tels que ceux présentés dans le tableau 2,
- Des dimensions colloïdales intermédiaires entre celles de la molécule et de la particule ;
- Des masses molaires moyennes comprises entre 20 000 et 50 000 Da [R.S. Cameron et al., 1972] ;
- Des structures constituées de noyaux aromatiques, de chaînes aliphatiques et de groupements fonctionnels à caractère acide ;
- Une capacité importante à absorber des molécules organiques et à complexer des cations métalliques.

Tableau 2 – Composition élémentaire moyenne de substances humiques (en %) [J.A. Rice et al., 1991]. Les rapports O/C et H/C sont des pourcentages atomiques.

	C	H	N	S	O	O/C	H/C
Acide humiques	55,1	05,0	03,5	01,8	35,6	0,50	1,10
Acide fulviques	46,2	04,9	02,5	01,2	45,6	0,76	1,28
humine	56,1	05,5	03,7	00,4	34,7	0,46	1,17

Leur grande réactivité s'explique par la présence de groupements fonctionnels récurrents dont des groupements azotés (amine primaire, imine, amide), oxygénés aliphatiques (aldéhyde, cétone, alcool, acide carboxylique) et aromatiques (phénol, quinone, hydroxyquinone) [R. Calvet, 2003]. Les groupements acide carboxylique et phénolique sont les plus importants et représentent environ 50 % des atomes d'oxygène des acides fulviques et des acides humiques [M. C. Girard et al., 2005].

II.2 Structure

Si les structures des substances non humiques sont bien connues, il n'en est pas de même pour celles des substances humiques. A ce jour, aucune structure réelle n'a été identifiée, seules des structures hypothétiques (fig. 3) ont été proposées sur la base de leurs propriétés et des groupements fonctionnels récurrents qu'elles possèdent. Deux approches ont été envisagées pour tenter de déterminer leur structure [R. Calvet, 2003]. La première consiste à s'appuyer sur des structures moléculaires isolables respectant parfaitement toutes leurs propriétés (compositions élémentaire et fonctionnelle, aliphaticité, aromaticité). La seconde est d'élaborer des pseudo-structures ne respectant qu'en partie ses propriétés et n'ayant ni formule chimique ni masse moléculaire précise, le but étant de réduire les contraintes afin de mieux comprendre les quelques, et non plus toutes, propriétés visées.

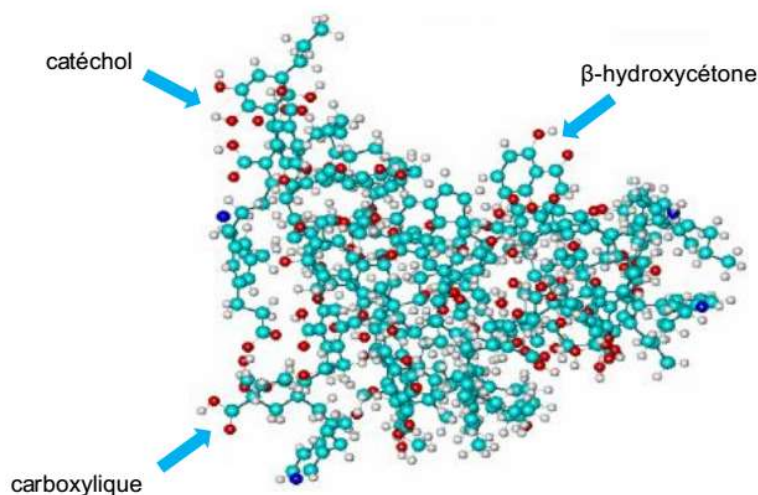


Figure 3 – Structure hypothétique de substances humiques résultant d'un assemblage aléatoire de différentes fractions observées dans la matière organique du sol [F.J. Stevenson, 1994].

Plusieurs modèles ont été proposés pour les décrire. Selon Schnitzer [M. Schnitzer et al. , 1978], les substances humiques résulteraient de la polymérisation d'unités aromatiques substituées, liées entre elles par des forces de Van der Waals et liaisons hydrogènes. Au contraire, Stevenson [F.J. Stevenson, 1994] et MacCarthy [MacCarthy, 2001] préfèrent décrire les SH comme des macromolécules résultant de l'assemblage aléatoire de composés de la matière organique du sol ayant des structures moins complexes. Selon Piccolo [A. Piccolo, 2001], elles résulteraient d'associations supramoléculaires de molécules plus petites dérivant de précurseurs biologiques de la matière organique, possédant de nombreux groupements amides et mettant en jeu des liaisons faibles du type Van der Waals, π - π , π -CH

et hydrogènes. Plus récemment, Sutton et Sposito ont proposé un concept de « composés humiques » [R. Sutton et al., 2005], selon lequel certaines molécules organiques s'associeraient aux SH et ne pourraient en être séparées sans altération significative de leurs propriétés chimiques.

II.3 Formation

Le processus de formation des substances humiques, appelé humidification, est encore mal connu à ce jour. Différentes voies ont été proposées pour tenter de l'expliquer. La théorie de la lignine [S.A. Waksman, 1932] se base sur les propriétés communes existant entre les SH et la lignine, considérant cette dernière comme précurseur. Les SH seraient ainsi issues de la combinaison de molécules de lignine modifiées (apparition de groupements acide carboxylique et phénolique associée à une perte de groupement méthoxy) et de protéines synthétisées par des micro-organismes. La théorie des polyphénols [F.J. Stevenson, 1994] considère, dans un premier temps, la formation de polyphénols à partir de biopolymères (essentiellement la lignine) dégradés, et dans un second temps, la polymérisation de ces polyphénols après transformation en composés quinoniques. La théorie des polysaccharides [M. Schnitzer et al., 1978 ; P. MacCarthy, 2001] se justifie par la quantité importante de sucres et de composés azotés présents dans les sols. Les SH se formeraient suite à la polymérisation de sucres réducteurs et d'acides aminés. Les réactions mises en jeu sont néanmoins très lentes et rendent cette théorie très contestée. Chacun des processus décrits ci-dessus serait susceptible de former des SH dans les sols. Bien qu'ils aient été décrits de façon indépendante, le déroulement simultané de plusieurs d'entre eux reste cependant envisageable.

II.4 Complexation des cations métalliques

Le phénomène essentiellement mis en jeu dans la rétention des métaux polluants est celui de la complexation. Il a lieu majoritairement dans la solution du sol [M.C. Girard et al., 2005] et concerne les métaux sous la forme de cations, forme sous laquelle ils sont les plus disponibles dans cette phase. Les substances humiques portent des fonctions particulièrement complexantes vis-à-vis des cations métalliques dont les plus importantes sont les fonctions acide carboxylique et phénolique [M. Fukushima et al., 1995].

Les propriétés du milieu tels que le pH et la force ionique déterminent la forme sous laquelle se trouve le métal (spéciation), ainsi que l'ionisation des composés organiques (dissociation des groupements acides) [J.S. Rieuwerts et al., 1998]. Le phénomène de complexation est par conséquent régi par les conditions du milieu. Un cation métallique est par exemple plus mobile en milieu acide et a plutôt tendance à précipiter ou à s'adsorber sur des surfaces minérales à pH plus élevé [D.A. Dzombak et al., 1987].

III. Les systèmes modèles étudiés

La compréhension du phénomène de rétention des métaux dans les sols amène à s'intéresser davantage aux interactions substances humiques-cations métalliques. L'étude de ces interactions est cependant très limitée par la taille macromoléculaire des SH, ainsi que par leur poly-fonctionnalité et leur grande hétérogénéité. Le recours à des molécules de tailles raisonnables présentant des fonctions récurrentes des SH [H.B. Bradl et al., 2004 ; G. Brunelot et al., 1989 ; T. Karlsson et al., 2007 ; J. Sebastia et al. ; 2007] permet une étude à l'échelle moléculaire de ces interactions [R.M. Town et al., 1993]. Il permet également une meilleure connaissance de la nature et du pouvoir complexant des sites impliqués. Le choix de molécules organiques précurseurs ou fragments de la matière organique du sol apparaît tout à fait adapté [P.A.W. Van Hees et al., 2005 ; P.A.W. Van Hees et al., 2003] à cette démarche. Plusieurs molécules modèles ont été étudiées au laboratoire, dont des dérivés de l'acide cinnamique tels que l'acide caféique [J.P. Cornard et al., 2004], l'acide chlorogénique [J.P. Cornard et al., 2008] et l'acide protocatéchuique [E. André et al., 2007] . Ces acides font partie de la famille des acides phénoliques qui représente jusqu'à 35% des SH [H. Zhang et al., 2011]. Ils possèdent deux fonctions complexantes en compétition : la fonction catéchol et la fonction acide carboxylique (Fig. 4). Ces dernières sont particulièrement intéressantes car elles font partie des fonctions les plus complexantes des SH [Y.-L. Chen et al., 2011]. De plus, comme reporté précédemment, elles contribuent à hauteur d'environ 50 % des atomes d'oxygène des acides fulviques et humiques. Les études réalisées jusqu'à présent au laboratoire ont porté sur la complexation de différents cations métalliques polluants, l'aluminium (III), le plomb (II), le zinc (II) [L. Dangleterre et al., 2007], le cuivre [S. Say-Liang-Fat , 2012].

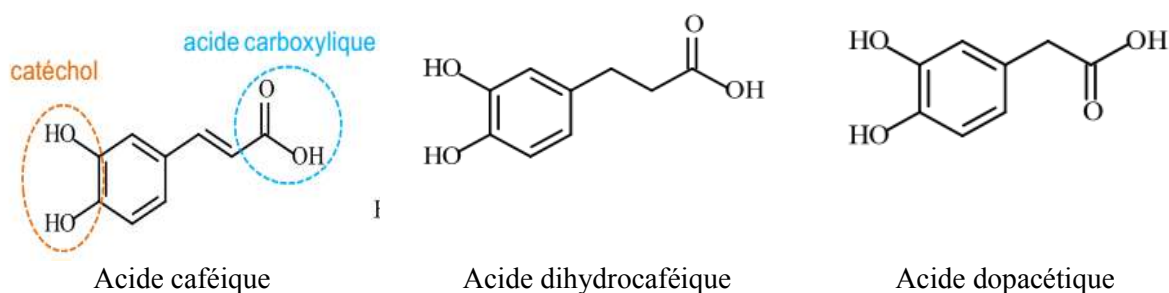


Figure 4 – Structures des molécules modèles étudiées appartenant à la famille des dérivés de l'acide cinnamique.

Dans l'objectif d'une extrapolation des résultats à des macromolécules telles que les substances humiques, il convient de considérer un grand nombre de molécules modèles. Ceci permet également de juger de l'influence de l'environnement des sites de fixation sur le phénomène de complexation, ainsi qu'une comparaison des pouvoirs complexants de différentes fonctions vis-à-vis des cations métalliques étudiés. Dans la première partie de notre travail, nous avons entrepris de poursuivre les recherches portant sur la complexation Al(III) par les dérivés de l'acide cinnamique. Les ligands choisis (Fig. 5) permettent de juger de l'influence sur la complexation de paramètres telles que la délocalisation électronique et la longueur de la chaîne carbonnée. Le travail a été réalisé à un pH moyen (pH 5,5) de ceux relevés dans la plupart des sols (pH généralement compris entre 4 et 9).

Les dérivés de l'acide cinnamique existent naturellement dans les fruits, les légumes et les fleurs, les exsudats des plantes, l'alimentation, le café [K. Herrmann et al., 1989 ; M.A. Peppercorn et al., 1971 ; C.L. Tipton et al., 1983]. Ces molécules sont particulièrement étudiées en raison de leurs propriétés antifongiques, antiseptiques, antioxydantes, anxiolytiques, anti-diabétiques [F. Natella et al., 1999 ; V. Pérez-Alvarez et al., 2001]. Les dérivés de l'acide cinnamique faisant l'objet de l'étude présentée dans ce chapitre sont plus précisément des dérivés de l'acide 3,4- dihydroxycinnamique (Fig. 5).

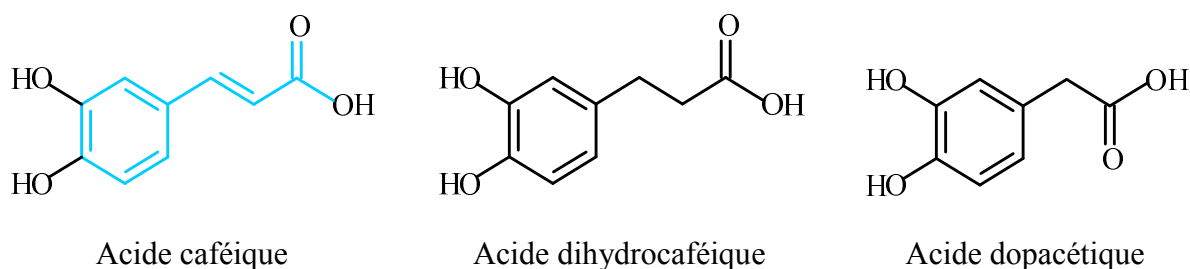


Figure 5 – Structures des dérivés de l'acide 3,4-dihydroxycinnamique étudiés. La structure de l'acide cinnamique est rappelée en bleu.

L'acide caféique (acide 3,4-dihydroxycinnamique) est l'un des dérivés les plus étudiés et documenté, connu pour son activité hépatoprotectrice [V. Pérez-Alvarez et al., 2001], antioxydante [I. Medina et al., 2012] et réductrice [S. Deiana et al., 1995 ; C. Gessa et al., 1997]. Il permettrait aussi de prévenir l'apparition et la progression de certains cancers [C.J. Weng et al., 2012].

L'acide dihydrocaféique (acide 3,4-dihydroxyphénylpropionique) est principalement présent naturellement dans les plantes sous forme d'ester de triterpènes [Y. Inubuchi et al., 1970]. C'est également un des produits issus du métabolisme de l'acide caféique par certaines bactéries du tube digestif [A.N. Booth et al., 1963 ; D.S. Goldstein et al., 1984]. Sa structure se différencie de celle de l'acide caféique par une saturation de la chaîne carbonée. Oxydée, cette molécule aurait une activité contre le virus de l'herpès [B. Helbig et al., 1982 ; K.D. Thiel et al., 1984].

L'acide dopacétique (acide 3,4-dihydroxyphénylacétique), connu pour être un des produits issus du métabolisme de la dopamine [S. Roffler-Tarlov et al., 1971 ; J. Wagner et al., 1982], a une structure se différenciant de celles de l'acide dihydrocaféique par une chaîne carbonée plus courte.

Des techniques telles que la potentiométrie [T. Kiss et al., 1989, P.W. Linder et al., 1987], la spectroscopie infrarouge [A.M. Khvan et al., 2001 ; A.L. Petrou et al., 1991] et d'absorption UV-visible [M. Aplincourt et al., 1987 ; G.G. Mohamed et al., 2004], la résonance paramagnétique électronique [T. Kiss et al., 1989, K. Gerega et al., 1987], la polarographie [S.Z. Milić et al., 2011], la thermogravimétrie [A.L. Petrou et al., 1991], le dichroïsme circulaire [S. Watanabe et al., 1995], ont permis l'étude de la complexation de nombreux ions métalliques par ces dérivés de l'acide cinnamique, parmi lesquels : Fe(III) [M.J. Hynes et al., 2004 ; W. Linert et al., 1991], Mn(II) et Zn (II) [P.W. Linder et al., 1987, J. Améziane et al., 1996 ; T. Kiss et al., 1983], V (IV) et V(V) [A.L. Petrou et al., 1993], Ni(II) et Co(II) [A.L. Petrou et al., 1991, M.L. Barr et al., 1973], Mg(II) et U(VI) [J.E. Gorton et al., 1972].

Dans ce travail de thèse, nous nous intéressons à la complexation du cation métallique, Al(III), par ces différents dérivés de l'acide cinnamique qui possèdent deux fonctions en compétition : la fonction catéchol et la fonction carboxylique ou carboxylate. L'acide caféique présente une délocalisation électronique sur l'ensemble de la molécule. Les acides dihydrocaféique et dopacétique se différencient par des chaînes carbonées saturées de longueurs différentes entre la fonction acide carboxylique et le noyau aromatique.

L'étude, réalisée à un pH constant de 5,5, permet de juger de l'influence des différents paramètres structuraux décrits ci-avant sur la complexation. Dans ces conditions expérimentales, la fonction acide carboxylique est majoritairement déprotonée, tandis que le catéchol reste protoné (Tab. 3). Les pouvoirs complexants des deux fonctions mises en compétition, la fonction catéchol et la fonction carboxylate, sont comparés vis-à-vis de l'aluminium (III).

Tableau 3 – Constantes d'acidité des différents dérivés de l'acide cinnamique étudiés.

	pKa			références
	COOH	OH1	OH2	
acide caféique	4,45	8,66	11,8	[Y. Bizri et al., 1985]
acide dihydrocaféique	4,45	9,41	11,7	[F. Borges et al., 2005]
acide dopacétique	4,18	9,42	11,65	[F. Borges et al., 2005]

Bibliographie

- J. Améziane, M. Aplincourt, L. Dupont, F. Heirman, J.C. Pierrard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 133 (1996) 243.
- E.André, J.-P. Cornard, C. Lapouge, *Chem. Phys. Lett.*, 434 (2007) 155.
- M. Aplincourt, A. Bee, C. Gerard, R.P. Hugel, R. Njomgang, J.C. Prudhomme, *J. Chem. Research (S)*, (1987) 398.
- D. Baize, Inra-Quae ed., Paris, 1997.
- M. L. Barr, K. Kustin, S.-T. Liu, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1486.
- Y. Bizri, M. Cromer, I. Lamy, J.P. Scharff, *Analisis*, 13 (1985) 128.
- A.N. Booth, R.T. Williams, *Biochem. J. Abstr.*, 198 (1963) 684.
- F. Borges, C. Guimarães, J.L.F.C. Lima, I. Pinto, S. Reis, *Talanta*, 66 (2005) 670.
- H.B. Bradl, *J. Colloid Interface Sci.*, 277 (2004) 1.
- G. Brunelot, P. Adrian, J. Rouiller, B. Guillet, F. Andreux, *Chemosphere*, 19 (1989) 1413.
- S. Budavari, M.J. O'Neil, A. Smith, P.E. Heckelman, J.F. Kinneary, NJ : Merck ed., Whitehouse Station, 1996.
- R. Calvet, Tome 2, Dunod ed., Paris, 2003.
- R. S. Cameron, B.K. Thornton, R.S. Swift, A.M. Posner, *J. Soil Sci.*, 23 (1972) 394.
- Y. L. Chen, H.-F. Lu, F.-M. Hung, A.-C. Huang, S.-C. Hsueg, C.-M. Liu, J.-S. Yang, C.- C. Yu, J.-H. Chiang, C.-C. Lu, T.-H. Chiu, J.-G. Chung, *In Vivo*, 25 (2011) 393.
- J.P. Cornard, C. Lapouge, L. Dangleterre, C. Allet-Bodelot, *J. Phys. Chem. A*, 112 (2008) 12475.
- J.P. Cornard, C. Lapouge, *J. Phys. Chem. A*, 108 (2004) 4470.
- F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bchmann, NY: John Wiley and Sons ed., New York, 1999.
- L. Dangleterre, thèse de doctorat, Villeneuve d'Ascq, 2007.
- S. Deiana, C. Gessa, M. Marchetti, M. Usai, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 59 (1995) 1301.
- Directive du Parlement Européen et du Conseil définissant un cadre pour la protection des sols et modifiant la directive 2004/35/CE, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2006:0232:FIN:FR:PDF>.
- D. A. Dzombak, F.M.M. Morel, *J. Hydraulic Eng.*, 113 (1987) 430.
- K.M. Elkins, D.J. Nelson, *Coord. Chem. Rev.*, 228 (2002) 205.
- M. Fukushima, S. Tanaka, K. Hasebe, M. Taga, H. Nakamura, *Analytica Chimica Acta*, 302 (1995) 365.
- K. Gerega, H. Kozłowski, T. Kiss, G. Micera, L. Strinna Erre, F. Cariati, *Inorg. Chim. Acta*, 138 (1987) 31.
- C. Gessa, S. Deiana, A. Premoli, A. Ciurli, *Plant Soil*, 190 (1997) 289.
- M. C. Girard, C. Walter, J.-C. Rémy, J. Berthelin, J.-L. Morel, *Sols et environnement*, Paris, 2011.
- M.C. Girard, C. Walter, J.-C. Rémy, J. Berthelin, J.-L. Morel, Dunod ed., Paris, 2005.
- D. S. Goldstein, R. Stull, S.P. Markey, E.S. Marks, H.R. Keiser, *J. Chromatogr. B*, 311 (1984) 148.
- J.E. Gorton, R.F. Jameson, *J. Chem. Soc. Dalton*, 3 (1972) 310.
- F. Guerold, J.-P. Boudot, G. Jacquemin, D. Vein, D. Merlet, J. Rouiller, *Biodivers. Conserv.*, 9 (2000) 767.

- Gui-wen Guo et You-Xin Liang, *Brain Research*, 888, (2001), 221-226
- B. Helbig , K.D. Thiel, *Pharmazie*, 37 (1982) 603.
- K. Herrmann, C.W. Nagel, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 28 (1989) 315.
- D. O. Hessen, L.J. Tranvik, Springer ed., Berlin, 1998.
- <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp22.pdf>, Toxicological profile for aluminium.
- M. J. Hynes, M.n. O'Coinceanainn, *J. Inorg. Biochem.*, 98 (2004) 1457.
- Hyperquad Simulation and Speciation (2000) (Protonic Software)
- Y. Inubuchi, T. Hanayama, T. Hibino, R. Somanathan, *J. Chem. Soc. (B)*, 17 (1970) 1118.
- V. J. Johnson et R. P.Sharma, *Neurotoxicology*, 24, (2003),261-268.
- T. Karlsson, K. Elgh-Dalgren, E. Björn, U. Skyllberg, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71 (2007) 604.
- A.M. Khvan, E.L. Kristallovich, K.A. Abduazimov, *Chem. Nat. Compd.*, 37 (2001) 72.
- T. Kiss, A. Gergely, *Inorg. Chim. Acta*, 78 (1983) 247.
- T. Kiss, G. Nagy, M. Pécsi, H. Kozlowski, G. Micera, L.S. Erre, *Polyhedron*, 8 (1989) 2345.
- P. MacCarthy, J.A. Rice, John Wiley and Sons ed., New York, 1985.
- P. MacCarthy, *Soil Science*, 166 (2001) 738.
- I. Medina, I. Undeland, K. Larsson, I. Storro, T. Rustad, C. Jacobsen, V. Kristinova, J.M. Gallardo, *Food Chem.*, 131 (2012) 730.
- S. Z. Milić, N.I. Potkonjak, S.Ž. Gorjanović, S.D. Veljović-Jovanović, F.T. Pastor, D. Ž.Sužnjević, *Electroanal.*, 23 (2011) 2935.
- G.G. Mohamed, M.A. Zayed, F.A.N. El-Dien, R.G. El-Nahas, *Spectrochim. Acta, Part A*, 60 (2004) 1775.
- F. Natella, M. Nardini, M. Di Felice, C. Scaccini, *J. Agric. Food. Chem.*, 47 (1999) 1453.
- R.J. Lewis, *Hawley's condensed chemical dictionary*, John Wiley & Sons ed., New York, 2001.
- W. Linert, R.F. Jameson, E. Herlinger, *Inorg. Chim. Acta*, 187 (1991) 239.
- P.W. Linder, A. Voyé, *Polyhedron*, 6 (1987) 53.
- M. A. Peppercorn, P. Goldman, *J. Bacteriol.*, 108 (1971) 996.
- V. Pérez-Alvarez, R.A. Bobadilla, P. Muriel, *J. Appl. Toxicol.*, 21 (2001) 527.
- A.L. Petrou, M.V. Koromantzou, J.M. Tsangaris, *Transit. Metal Chem.*, 16 (1991) 48.
- A.L. Petrou, *Transition Metal Chemistry*, 18 (1993) 462.
- A. Piccolo, *Soil Science*, 166 (2001) 810.
- P. A.W. Van Hees, D.L. Jones, L. Nyberg, S.J.M. Holmström, D.L. Godbold, U.S. Lundström, *Soil Biol. Biochem.*, 37 (2005) 517.
- P.A.W. Van Hees, S.I. Vinogradoff, A.C. Edwards, D.L. Godbold, D.L. Jones, *Soil Biol. Biochem.*, 35 (2003) 1015.
- J.A. Rice, P. MacCarthy, *Org. Geochem.*, 17 (1991) 635.
- J.S. Rieuwerts, I. Thornton, M.E. Farago, M.R. Ashmore, *Chem. Spec. Bioavailab.*, 10 (1998) 61.
- S. Roffler-Tarlov, D.F. Sharman, P. Tegerdine, *Br. J. Pharmacol.*, 42 (1971) 343.
- P. Rubini, A. Lakatos, D. Champmartin et T. Kiss, 228, (2002), 137-152
- S. M. Saiyed, R.A. Yokel, *Food Addit. Contam.*, 22 (2005) 234.
- M. P. Sauviant, D.Pepin et J.Guillot ; *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 44 (1999) 47.
- S. Say-Liang-Fat, thèse de doctorat, Villeneuve d'Ascq, 2012
- M. Schnitzer, S.U. Khan, , Volume 8, Elsevier Science ed., 1978.
- J. Sebastia, J. Labanowski, I. Lamy, *Chemosphere*, 68 (2007) 1245.

- Q.R. Smith, A further evaluation of the aluminum hypothesis of Alzheimer's disease, Proceedings, 2nd International Conference on Aluminum and Health, Tampa, 1992
- M.G. Soni, S.M. White, W.G. Flamm, G.A. Burdock, Regul. Toxicol. Pharm., 33 (2001) 66.
- F.J. Stevenson, Wiley ed., 1994.
- Subcommittee on Flame-Retardant Chemicals, Toxicological Risks of Selected Flame Retardant Chemicals, National Academy Press Ed., Washington, 2000.
- R. Sutton, G. Sposito, Environ. Sci. Technol., 39 (2005) 9009.
- K.D. Thiel, P. Wutzer, B. Hebbig, R. Kloecking, M. Sproessig, H. Schweizer, Pharmazie, 39 (1984) 781.
- C. L. Tipton, J. Thowsen, Iowa State J. Res., 57 (1983) 409.
- R. M. Town, H. Kipton J. Powell, Anal. Chim. Acta, 279 (1993) 221.
- M. Van der Perk , Taylor & Francis ed., Londres, 2006.
- J. Wagner, P. Vitali, M.G. Palfreyman, M. Zraika, S. Huot, J. Neurochem., 38 (1982) 1241.
- S. A. Waksman, Soil Science, 34 (1932) 43.
- S. Watanabe, T. Saito, J. Inorg. Biochem., 58 (1995) 147.
- C.J. Weng, G.-C. Yen, Cancer Treat. Rev., 38 (2012) 76.
- H. Zhang, R. Zhou, L. Li, J. Chen, L. Chen, C. Li, H. Ding, L. Yu, L. Hu, H. Jiang, X. Shen, J. Biol. Chem. , 286 (2011) 1868.

CHAPITRE II
TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES ET
DÉTAIL DES CALCULS

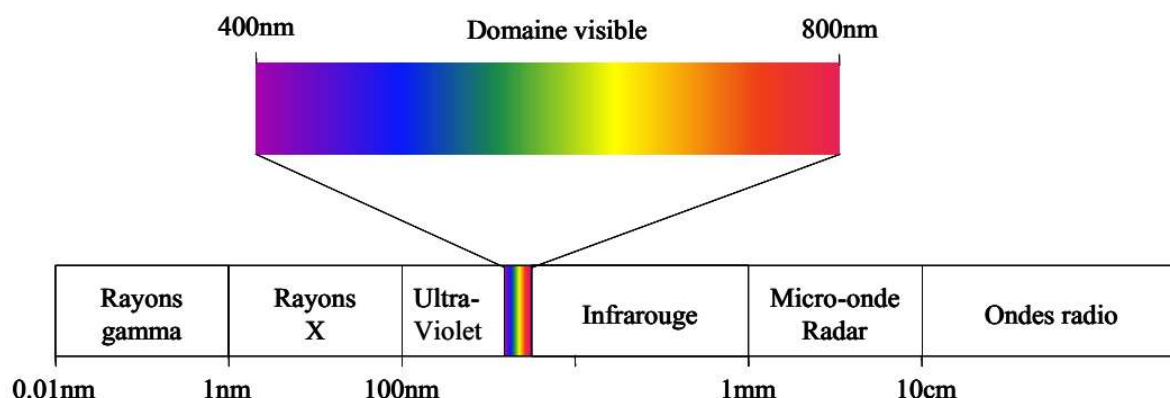
CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES ET DÉTAIL DES CALCULS

I. Techniques Expérimentales.....	22
I.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible.....	22
I.2. Spectroscopie de fluorescence.....	23
I.3. La contribution de la spectroscopie électronique à l'étude de la complexation.....	26
I.4. Dispositif expérimental.....	26
I.5. Mesure du spectre expérimental.....	27
I.6. Caractérisation expérimentales des complexes formés.....	28
I.7. Complexation de l'aluminium (III).....	30
II. Méthodes théoriques.....	31
II.1. La Théorie de la fonctionnelle de la densité – DFT.....	31
II.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps TD-DFT.....	37
II.3. Étude de la nature de la liaison chimique.....	39
II.4. Détail de calcul	43
Bibliographie.....	44

I. Techniques expérimentales

I.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible

La molécule passe d'un état fondamental à un état électronique excité après absorption d'un photon d'énergie correspondant au domaine UV-visible (fig. 1). La transition électronique a lieu entre des orbitales moléculaires de type σ (associations d'orbitales atomiques s ou p ayant leurs axes de symétrie colinéaires), π (souvent obtenues par associations d'orbitales atomiques p se recouvrant latéralement) ou n (paire d'électrons non liants, généralement localisée sur des hétéroatomes).



Figure_1 Domaine du rayonnement électromagnétique en fonction de la longueur d'onde.

Pour un état électronique donné, l'ordre croissant des énergies de ces orbitales est généralement $\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^*$, expliquant ainsi celui des transitions électroniques, de l'ordre de 10^{-15} s, généralement observé : $n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$.

En spectroscopie d'absorption, seules les transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ sont observables, correspondant à un rayonnement UV-visible, les autres transitions nécessitent un rayonnement trop énergétique [E. Biémont, 2008]. Les spectres d'absorption sont composés de bandes larges s'expliquant par la présence de nombreuses transitions de longueurs d'onde voisines faisant intervenir les différents niveaux vibrationnels (très proches en énergie) de l'état électronique excité.

Lorsqu'une solution est placée sur le trajet d'un rayonnement électromagnétique, ce dernier peut être en partie absorbé. La mesure de l'absorbance $A(\lambda)$ ou de la transmittance

$T(\lambda)$ permet de rendre compte de l'efficacité de cette absorption. La loi de Beer-Lambert permet de décrire la relation existant entre $A(\lambda)$ et ces différents paramètres :

$$A(\lambda) = \log \frac{1}{T(\lambda)} = \log \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = \varepsilon(\lambda) \cdot l \cdot c$$

où $I_0(\lambda)$ est l'intensité du faisceau incident et $I(\lambda)$ l'intensité du faisceau transmis. $A(\lambda)$ dépend de la longueur d'onde λ , de la nature et de la concentration c (exprimée en mol.L⁻¹) et $\varepsilon(\lambda)$ coefficient d'extinction molaire (exprimé en L.mol⁻¹.cm⁻¹) de la substance analysée, ainsi que du chemin optique l de la solution (généralement 1 cm). Cette fonction linéaire entre l'absorbance et la concentration n'est valable que pour des concentrations relativement faibles, les concentrations des espèces étudiées sont choisies de sorte à être dans ce domaine de linéarité : $A(\lambda)$ doit être inférieure à 2, c'est-à-dire qu'il doit y avoir au minimum 1% de transmittance.

Lors de l'absorption, la molécule peut être représentée par un dipôle oscillant. La probabilité d'absorption peut alors être décrite par une force d'oscillateur (sans dimension) telle que [B. Valeur, 2004] :

$$f = 2303 \frac{mc^2}{N_A \pi e^2 n} \int \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = \frac{4,32 \cdot 10^{-9}}{n} \int \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$$

où m et e sont respectivement la masse et la charge de l'électron, c la vitesse de la lumière dans le vide, n l'indice de réfraction, $\bar{\nu}$ le nombre d'onde et N_A le nombre d'Avogadro.

I.2. Spectroscopie de fluorescence

I.2.1 Principe

Après absorption de photons, plusieurs voies sont possibles pour le retour de la molécule excitée à l'état fondamental. On parle de fluorescence lorsqu'une molécule excitée (état S_1) par l'absorption d'un rayonnement électromagnétique revient à l'état fondamental (état S_0) en libérant son énergie sous forme de photon par une transition radiative autorisée. La durée de vie de l'état excité (S_1) de l'espèce fluorescente est inférieure à 10⁻⁷ s. [Valeur B., 2004]

Des transitions non radiatives telles que la conversion interne (CI) peuvent aussi se produire. La CI est une transition entre deux états électroniques de même multiplicité de spin

suivie d'une relaxation vibrationnelle (RV) conduisant au plus bas niveau vibrationnel de l'état électronique concerné (fig. 2).

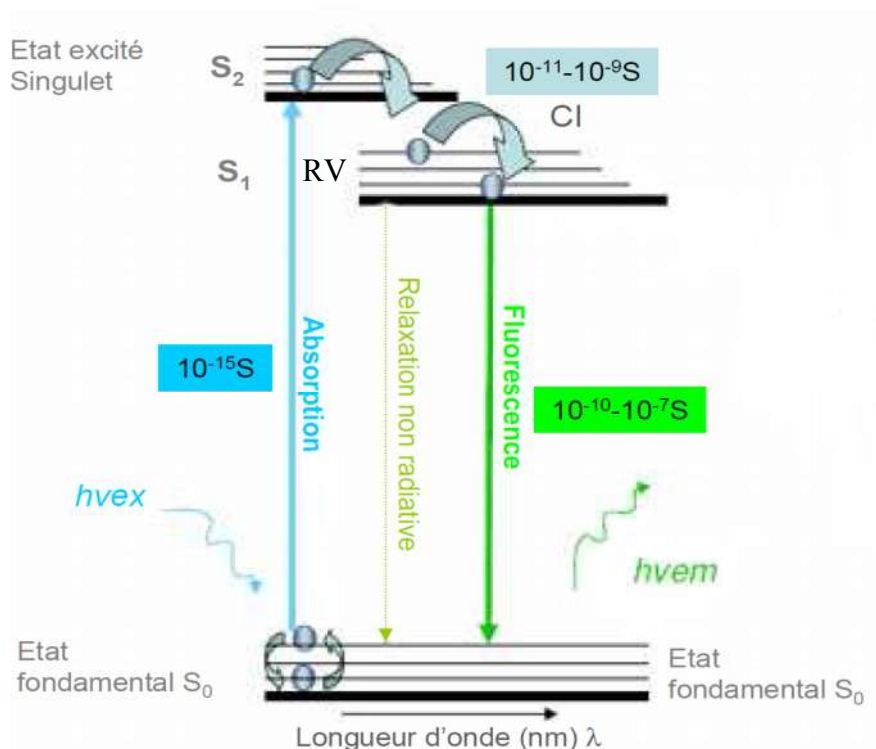


Figure 2 – Diagramme de Perrin-Jablonski (très simplifié) dans le cas d'un atome en processus d'absorption, de fluorescence, de conversion interne CI, et de relaxation vibrationnelle RV
[<http://www.snv.jussieu.fr/~wboudier/ens/cours/cours-mec-fluorescence.pdf>.]

La spectroscopie de fluorescence est une technique particulièrement intéressante de part sa haute sensibilité (partie par milliard, et souvent 1000 fois plus sensible que la spectroscopie d'absorption), sa spécificité par rapport à la substance et à son environnement [E. Biémont, 2008]. Elle permet de détecter des molécules à l'état de traces [Susetyo W. et al.1991]. La plupart des molécules fluorescentes sont aromatiques ou insaturées.

Les orbitales moléculaires mises en jeu sont du même type qu'en absorption et le rendement quantique de fluorescence $\Phi_f = \frac{\text{nombre de molécules fluorescentes}}{\text{nombre de molécules excitées}}$ le plus élevé est observé pour la transition $\pi^* \rightarrow \pi$. L'intensité de fluorescence I_f est également directement proportionnelle à l'intensité du rayonnement incident I_0 , à la longueur du trajet optique l , à la concentration c de la molécule et au coefficient d'extinction molaire ϵ : $I_f \sim 2,3 \cdot \Phi_f \cdot I_0 \cdot \epsilon \cdot l$.

Lorsque l'intensité de fluorescence diminue et que la perte d'énergie a lieu par relaxation non radiative, on parle d'extinction (ou quenching) de fluorescence. Dans le cas où

la désexcitation a lieu par contact avec une autre molécule, il s'agit de quenching dynamique. Il est également possible d'observer un quenching lors de la formation de complexes non fluorescents, le quenching est alors dit statique.

I.2.2 Instrumentation et spectres de fluorescence

Un spectrofluorimètre est généralement composé d'une source lumineuse permettant un rayonnement continu et de deux monochromateurs (fig. 3) permettant de sélectionner la longueur d'onde d'excitation (monochromateur d'excitation) ou d'émission de fluorescence (monochromateur d'émission). La fluorescence est collectée à 90° par rapport au faisceau incident pour limiter les interférences avec ce dernier.

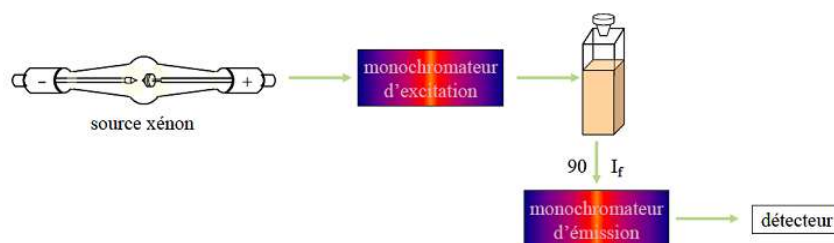


Figure 3 – Schéma de principe d'un spectrofluorimètre.

La possibilité de balayer ou de sélectionner une longueur d'onde λ autant pour l'excitation (λ_{exc}) que pour l'émission ($\lambda_{\text{ém}}$) permet l'acquisition de plusieurs types de spectres. Les spectres d'émission consistent à balayer en $\lambda_{\text{ém}}$ à une λ_{exc} donnée, contrairement aux spectres d'excitation consistant à balayer en λ_{exc} à une $\lambda_{\text{ém}}$ donnée. Le balayage à la fois en λ_{exc} et en $\lambda_{\text{ém}}$ avec une différence $\Delta\lambda = \lambda_{\text{ém}} - \lambda_{\text{exc}}$ constante permet l'obtention de spectres synchrones, alors que l'acquisition de spectres d'émission à différentes λ_{exc} permet l'obtention de matrices excitation-émission.

Lors de notre étude, seule l'utilisation du spectre d'émission a été nécessaire. Les spectres synchrones et les matrices sont plus particulièrement intéressants lorsque les bandes d'émission de deux composés sont très proches ou lorsqu'on souhaite connaître la zone de plus forte intensité de fluorescence de la substance analysée. Le spectre d'émission a été enregistré entre 285 et 450 nm, avec une résolution spectrale de 2 nm et un temps d'acquisition entre 0,1 et 1 seconde.

I.3. La contribution de la spectroscopie électronique à l'étude de la complexation

Le phénomène de complexation par une solution de ligand a été suivie par spectroscopie d'absorption UV-visible ainsi que par spectroscopie d'émission de fluorescence lorsque les résultats obtenus par la première technique n'ont pas été suffisamment fiables.

Le spectre d'absorption UV-visible est caractéristique de la structure électronique de la molécule étudiée. Néanmoins, le spectre obtenu n'apporte aucune information structurale concernant le composé chimique. Dans le cas de notre étude, si on pourra déceler les spectres du complexe (s) formé(s) du spectre ligand libre et leurs régions spectrales d'absorption, on ne pourra pas déterminer d'une manière directe le site de fixation de l'ion métallique.

Pour ces raisons, notre approche consiste à coupler la spectroscopie d'absorption UV-vis aux calculs de chimie quantique afin de déterminer la structure du complexe formé (site de fixation du métal, mode de fixation, état de protonation du site, sphère de coordination du métal et la nature de la liaison métallique). En effet, à partir du mélange (métal + ligand), il est possible d'envisager, au cours de la réaction, divers processus et structures hypothétiques des complexes formés. Le calcul des transitions électroniques verticales au moyen de la TD-DFT, de ces différents complexes formés permet de simuler le « spectre bâtons » UV-Vis qui pourra être comparé au spectre expérimental. La confrontation du spectre théorique et expérimental permet dans une grande partie des cas de figure de déterminer la nature du complexe formé.

Dans le cas contraire, on doit avoir recours à une autre méthode telle que « la spectroscopie de fluorescence » qui est connue d'être largement plus sensible que la spectroscopie d'absorption UV-Vis. Il est intéressant de signaler que théoriquement, la reproduction du spectre d'émission reste encore très délicate, c'est pourquoi la fluorescence n'a été utilisée dans ces travaux de thèse qu'à des motifs de confirmation de la nature du complexe formé. En effet, dans certains cas, les spectres d'absorption des ligands libre et complexé sont très similaires. En effet, les spectres des ligands libre et complexé des molécules modèles choisies pour la suite de ces travaux de thèse présentent des bandes larges et des allures spectrales très similaires, ce qui nous pose une double difficulté.

I.4. Dispositif expérimental

Lors des dosages de complexation, un dispositif a été mis en place à l'aide d'une cuve à circulation en quartz (Hellma) liée à une pompe péristaltique (Minipuls II, Gilson). Ce

montage permet d'un côté de faire des ajouts directement dans le bécher et de faire circuler en continu la solution entre le bécher et la cellule de mesure d'un autre côté.

Le suivi de la complexation par absorption UV-visible et/ou par fluorescence se fait par l'ajout d'une solution de chlorure d'aluminium hexahydraté ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), (Sigma), au moyen d'une burette à une solution de ligand "L". sous agitation magnétique (Fig. 4) à 20°C et à pression atmosphérique. Avant l'enregistrement de chaque spectre, le pH a été ajusté à 5,5 en ajoutant quelque gouttes de soude ou d'acide chlorhydrique à la solution. La force ionique de la solution est fixée à 0,1 M par NaCl. Ces ajouts, entraînant une augmentation du volume de la solution de ligand et donc sa dilution, ont été pris en compte en corrigeant chaque spectre obtenu de l'effet de dilution avant leur exploitation. Toutes les solutions utilisées sont préparées avec de l'eau déminéralisée millipore juste avant leur utilisation.

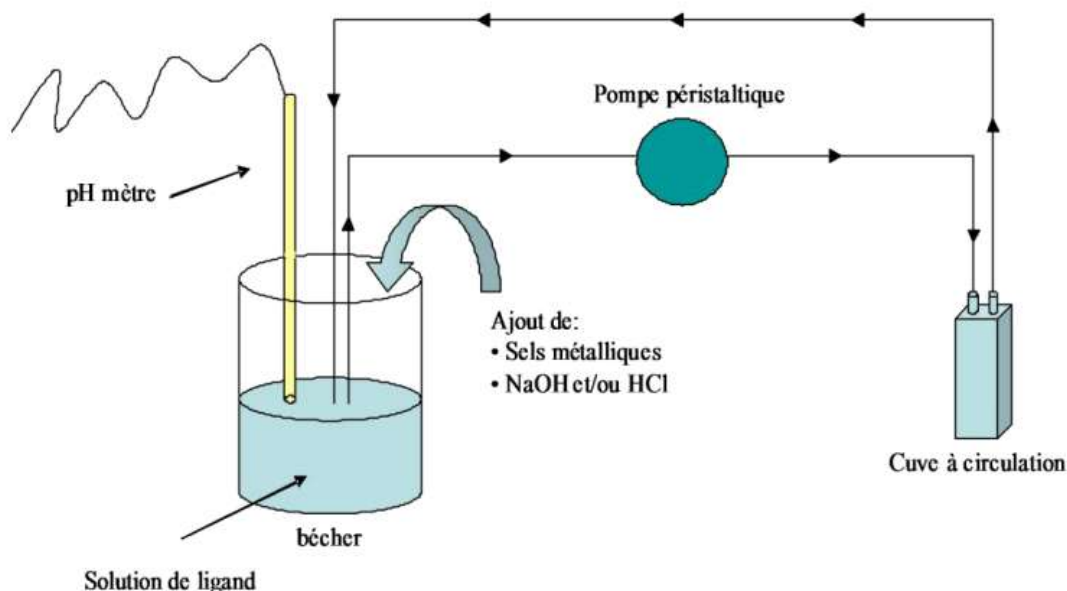


Figure 4 - Montage expérimental permettant le suivi de la complexation par spectroscopies d'absorption UV-Visible et de fluorescence.

I.5. Mesure du spectre expérimental

Les spectres d'absorption électronique ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Cary UV 100 Bio (Varian) entre 200 et 500 nm (changement de lampe 350 nm) à une vitesse de 150 nm/min pour toutes les espèces étudiées avec une résolution spectrale de 1 nm, tandis que les spectres d'émission de fluorescence ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre

Fluoromax 3 (Jobin Yvon) avec une lampe Xénon comme source lumineuse et avec un temps d'intégration de 0,1 à 1s et une résolution spectrale de 2 nm.

I.6 Caractérisation expérimentale des complexes formés

I.6.1 Méthode des rapports molaires (détermination des stoechiométries)

Les stoechiométries des complexes formés ont été déterminées grâce à la méthode des rapports molaires car elle permet de suivre la formation successive de plusieurs complexes, à condition que ces derniers aient des coefficients d'extinction molaire différents et des constantes de formation suffisamment éloignées pour éviter le recouvrement des équilibres.

Cette méthode, initiée par Yoe et Jones (1944) permet de déterminer la stoechiométrie $x:y$ des complexes d'ions métalliques M_xL_y formés entre un ligand (L) et un métal (M) selon la réaction suivante : $xM + yL \leftrightarrow M_xL_y$

La méthode des rapports molaires qui consiste à faire varier la concentration de M (ou de L) en maintenant la concentration totale de L (ou de M) constante. $A (\lambda_{\max})$ est ensuite tracée en fonction de R ($R = \frac{\text{nombre de moles de M}}{\text{nombre de moles de L}}$ en conservant le volume et le nombre de moles total constant) et la stoechiométrie du complexe formé est repérée par la valeur de R correspondant à l'intersection des pentes (Fig.5).

Dans le cas de la méthode des rapports molaires, lorsque $A (\lambda_{\max})$ est tracée en fonction de R, l'allure de la courbe peut avoir différentes formes :

- Cas d'un complexe unique ayant une constante de formation élevée. La courbe $A (\lambda_{\max})$ en fonction de R (Fig. 5a) est composée de deux droites dont le point d'intersection donne directement le rapport $\frac{[M]}{[L]} = \frac{y}{x} = R$ du complexe.
- Pour un complexe unique ayant une constante de formation plus faible. La pente observée varie graduellement jusqu'à obtention d'un plateau pour des R élevés, lorsque l'absorbance ne varie plus. La stoechiométrie est alors repérée par la valeur de R correspondant à l'intersection des deux tangentes à la courbe (Fig. 5b).
- Si plusieurs complexes se sont formés et que leurs constantes de formation sont suffisamment distinctes pour éviter le recouvrement des équilibres. La courbe est constituée de plusieurs segments de droite et les stoechiométries sont repérées par les valeurs de R correspondant aux changements de pentes (Fig. 5c).

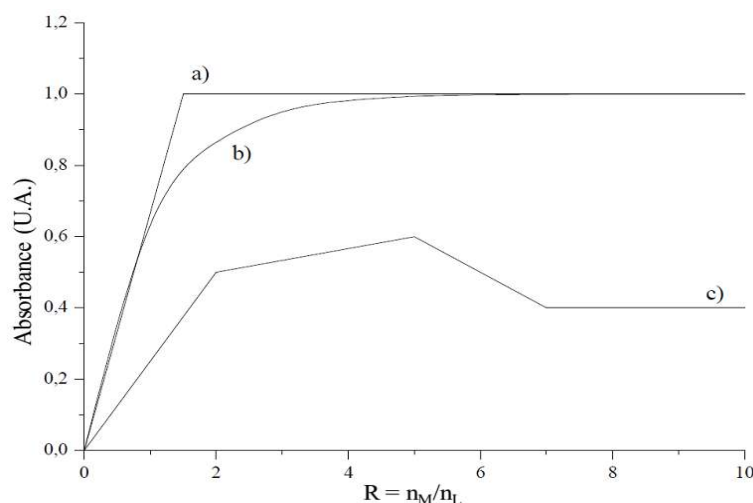


Figure 5 – Allure attendue de la courbe $A(\lambda_{\max})$ en fonction du rapport molaire R dans le cas de la formation d'un complexe unique de constante de formation élevée (a) ou plus faible (b), et de la formation successive de trois complexes de constantes d'équilibre distinctes (c).

I.6.2 Analyse chimimétrique

La chimimétrie permet d'extraire le maximum d'informations à partir de mesures et de données issues d'analyses chimiques à l'aide d'outils mathématiques et de méthodes statistiques [B.R. Kowalsk,1980]. Les données expérimentales dont nous disposons étant des faisceaux de spectres, nous avons choisi une technique d'analyse chimimétrique se basant sur la variation du signal enregistré et permettant d'extraire à la fois le profil de concentrations, c'est-à-dire l'évolution des concentrations de chaque espèce présente en solution au cours du dosage : ligand libre (protonné, déprotonné) , complexes formés et $Al(III)$, et le spectre pur de chacune d'entre elles si celles-ci sont absorbantes (ou fluorescentes).

Ces informations sont obtenues à l'aide du logiciel « Reactlab Equilibria » qui obéit à la linéarité de Beer-lambert, qui fonctionne selon le principe de la décomposition en valeurs singulières et en tenant compte du bruit expérimental.

Plusieurs modèles de complexation sont proposés afin de trouver celui décrivant au mieux les données expérimentales. Après attribution des spectres aux stœchiométries trouvées via la méthode des rapports molaires, une constante de formation est affectée à chaque complexe, puis affinée lors du calcul par la méthode des moindres carrés jusqu'à convergence des données.

Cette méthode permet d'accéder aux spectres des espèces pures présentes en solution, ainsi qu'aux profils de concentrations. A partir de ces derniers, les constantes conditionnelles de stabilité $\beta_{x:y} = \frac{[M_x L_y]}{[M]^x [L]^y}$ associées aux équilibres de complexation : $xM + yL \leftrightarrow M_x L_y$ sont ensuite calculées. Enfin, pour vérifier la validité des résultats obtenus avec « reactlab Equilibria », il est possible de simuler la complexation à l'aide de ces paramètres calculés. Les résultats théoriques obtenus doivent être en accord avec l'expérience pour pouvoir valider le modèle proposé.

I.7.Complexation de l'aluminium (III)

Le phénomène de complexation de l'aluminium (III) par une solution de ligand dérivé de l'acide cinnamique a été suivi par les spectroscopies d'absorption et de fluorescence. Les faisceaux des spectres enregistrés au cours du dosage sont ensuite traités par les méthodes des rapports molaires et chimiométriques. Les informations obtenues sont : les spectres des espèces pures majoritaires (ligand libre, et complexes formés), ainsi que l'évolution de leurs concentrations en fonction du rapport molaire $R = \frac{n_{Al(III)}}{n_{Ligand}}$. Il faut noter qu'une étude cinétique a été préalablement réalisée de manière à s'assurer que l'équilibre de complexation est atteint lors de l'enregistrement des spectres. La formation de chaque complexe de stoechiométrie $x:y$ [métal :ligand], est caractérisée par une constante de stabilité conditionnelle $\beta_{x:y}$.

Les concentrations utilisées lors des expériences sont les suivantes : $C_{ligand} = 3,5 \cdot 10^{-4}$ M et $C_{Al(III)} = 3,5 \cdot 10^{-2}$ M. Les concentrations sont choisies de sorte que l'absorbance des bandes d'absorption d'intérêt soit de l'ordre de 1 et ne dépasse pas 2, et que l'intensité d'émission de fluorescence soit dans le domaine de linéarité de la réponse du détecteur.

Une correction de chaque faisceau de spectres a été nécessaire avant chaque traitement numérique de l'effet de la dilution et aussi en raison de l'apparition d'un fond continu dans le domaine des grandes longueurs d'onde (> 400 nm), relatif au phénomène de la diffusion provoqué par un début de précipitation due à la formation d'hydroxyde d'aluminium, $Al(OH)_{3(s)}$ pour des rapports molaires élevés. On tient à signaler que quelques résultats expérimentaux sont tirés des travaux développés par S. Say-Liang-Fat (2012).

II. Méthodes théoriques

II.1. La Théorie de la fonctionnelle de la densité - DFT

II.1.1. Concept

La prédiction ou l'analyse d'un spectre UV-visible par un calcul informatique constitue un domaine de recherche innovant, soit pour aider les expérimentateurs à interpréter leurs résultats, soit pour la conception de nouveaux composés d'intérêt biologique ou industriel, soit enfin pour étudier des environnements extrêmes pour lesquels il est difficile voire impossible de réaliser des expériences (ex : température ou pression très élevée). Afin d'obtenir des résultats quantitatifs, les théoriciens ont besoin de méthodes fiables avec un coût de calcul raisonnable. Afin de simuler un spectre UV-visible, deux types d'information sont nécessaires, les énergies d'excitation électronique et la probabilité que ces excitations aient lieu (ce qui est donné en pratique par les forces d'oscillateur). La probabilité d'une transition électronique peut varier énormément dans une gamme d'énergie très restreinte et influence donc significativement l'allure finale du spectre. Ainsi, cette probabilité est reliée aux transitions permises ou interdites en spectroscopie et aux règles de sélection qui en découlent.

Toute la difficulté d'un calcul quantique réside dans la description du mouvement corrélé des électrons à cause de leur interaction et de leur nature quantique intrinsèque. Historiquement, les chimistes théoriciens ont utilisés des méthodes ab-initio en améliorant de plus en plus la méthode Hartree-Fock (HF) (terme de corrélation nul). Les méthodes post-HF: (MP_n) et multi-configurationnelles, réintroduisent en partie cette corrélation électronique ont l'avantage d'être améliorées de façon systématique et de produire des résultats assez précis. En revanche, ces méthodes basées sur la fonction d'onde électronique sont très coûteuses car elles dépendent des coordonnées de chaque électron.

Un autre type d'approche est proposée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TD-DFT) qui sont basées sur la densité électronique du système dans son état fondamental au lieu de sa fonction d'onde en assurant un bon compromis entre la précision et le temps de calcul, tout en prenant en compte les effets de la corrélation électronique de manière satisfaisante. Nous y avons eu recours pour obtenir des informations telles que la conformation la plus stable des complexes, le mode et le site de fixation de l'ion métallique, ainsi que sa sphère de coordination. La confrontation des spectres théoriques pour les structures les plus stables avec les spectres

expérimentaux se révèle intéressante pour déterminer le site de fixation, en particulier lorsque plusieurs fonctions complexantes sont mises en compétition.

II.1.2. Position du problème

L'étude de la structure électronique des atomes et des molécules se base sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{H} \psi = E \psi$$

Dans laquelle ψ est la fonction d'onde du système dépendant des coordonnées spatiales et de spin de chaque particule et $\hat{H}$ est l'opérateur Hamiltonien que l'on peut écrire sous la forme d'une somme d'opérateurs :

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

Où $\hat{T}_e$ et $\hat{T}_N$ correspondent respectivement aux opérateurs énergies cinétiques des électrons et des noyaux, et $\hat{V}_{Ne}$, $\hat{V}_{ee}$ et $\hat{V}_{NN}$ respectivement aux opérateurs énergies potentielles électrostatiques noyaux-électrons, électrons-électrons et noyaux-noyaux.

L'équation de Schrödinger ne peut cependant être résolue de façon exacte que dans les cas des atomes d'hydrogène et hydrogénoïdes.

Une approximation a été proposée par Born-Oppenheimer (1927), qui consiste à découpler les mouvements des noyaux ($m_N \gg m_e$). Ceci permet de considérer les coordonnées des noyaux comme des paramètres et non plus des variables, et par conséquent on ne s'intéresse plus qu'à la solution de l'hamiltonien électronique :

$$\hat{H}_{elec} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}$$

Le deuxième terme s'interprète comme l'effet d'un potentiel externe imposé par les noyaux sur les électrons. Cependant, le troisième terme (de corrélation électronique) empêche toujours la résolution de cette équation.

Cette difficulté a conduit L.H.Thomas (1927) et E.Fermi (1928) à s'intéresser à une autre observable, la densité électronique ρ et à exprimer l'énergie d'une molécule comme une fonctionnelle de la densité électronique à la place de la fonction d'onde. La densité électronique représente le nombre moyen d'électrons par élément de volume. La densité $\rho(r)$ d'un système à n électrons associée à une fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ s'écrit :

$$\rho(r) = \int |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)|^2 dr_1, r_2, \dots, r_n$$

L'intégrale de la densité électronique sur tout l'espace donne n .

Elle présente l'avantage de ne dépendre que de 3 paramètres spatiaux à la place de 3 N paramètres spatiaux et N paramètres de spin de la fonction d'onde électronique. Une telle approche réduit donc significativement le coût de calcul et représente un avantage majeur. Cependant, le prix à payer est que toute la complexité du calcul est maintenant cachée dans une fonctionnelle d'énergie inconnue. [J. M. Seminario, 1996.].

II.1.3. Formalisme de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de Hohenberg-Kohn se base sur deux théorèmes [P.Hohenberg et W.Kohn, 1964, Robert G. PARR et Weitao Yang, 1989].

Théorème 1 : le potentiel externe de tout système électronique est une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$.

Le premier théorème énonce que la densité électronique $\rho(r)$ contient toute l'information nécessaire. Il est donc possible, par la connaissance de la densité électronique, de remonter à n'importe quelle propriété du système, en particulier l'énergie :

$$E = E[v] = E[v[\rho]] = F[\rho]$$

Où F est une fonctionnelle de la densité.

Le deuxième théorème repose sur le principe variationnel.

Théorème 2 : pour toute densité électronique d'essai ρ' à N électrons, si ρ_0 est la densité correspondant à l'état fondamental, alors $E[\rho'] \geq E[\rho_0]$.

Ces deux théorèmes permettent formellement de ramener l'étude de l'énergie d'un système à un problème de minimisation sous contraintes.

Le problème qui se pose dans la DFT est que la fonctionnelle reliant potentiel externe et densité électronique n'est pas exprimable analytiquement : la démonstration classique repose sur un raisonnement par l'absurde.

De manière analogue à l'expression de l'opérateur $\hat{H}$, pour une molécule, on peut définir plusieurs contributions à la fonctionnelle de la densité :

$$E[\rho] = \underbrace{T[\rho]}_{\text{énergie cinétique}} + \underbrace{V_{\text{Ne}}[\rho]}_{\text{potentiel externe-électrons}} + \underbrace{V_{\text{ee}}[\rho]}_{\text{électrons-électrons}}$$

Le terme $V_{\text{Ne}}[\rho]$ est connu analytiquement : $V_{\text{Ne}} = \int V_{\text{ext}} \rho(r) dr$

Ce qui n'est pas le cas pour les deux autres, en particulier le terme de l'énergie cinétique.

II.1.4. Formalisme de Kohn et Sham

En pratique, il n'y a pas de méthode simple pour appliquer le principe variationnel à la densité électronique [T.Endo et al., 1999], Pour exprimer ces termes, il est nécessaire de procéder autrement.

Dans l'approche de Kohn et Sham (1965), le système réel interagissant est remplacé par un système virtuel sans interactions entre électrons mais possédant la même densité électronique, le calcul est réalisé en introduit la notion d'orbitales moléculaires sous forme de fonctions d'onde mono-électroniques Φ_i orthonormales en passant par le déterminant de Slater pour décrire la densité électronique d'un système à N électrons :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(r)|^2$$

L'idée dans cette approche, était de séparer le terme d'énergie cinétique (noté T_s) résultant de l'application de l'opérateur énergie cinétique sur la fonction d'onde monoélectronique de Kohn-Sham. Le terme d'interaction entre électrons est remplacé par un terme coulombien classique (noté J) calculé exactement, et par un terme dit d'échange-corrélation (noté E_{xc}) exprimant l'erreur commise sur l'énergie cinétique. L'énergie alors peut se réécrire :

$$E_{\text{DFT}}[\rho] = T_s[\Psi_{\text{KS}}] + V_{\text{Ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho]$$

expression analytique connue

Dans la pratique, l'énergie E_{xc} est souvent séparée en deux parties, échange et corrélation :

$$E_{xc}(\rho) = E_x(\rho) + E_c(\rho)$$

Le terme d'échange est associé aux interactions entre les électrons de même spin tandis que le terme de corrélation représente celles entre électrons de spin opposé. Ces deux termes sont

eux-mêmes également des fonctionnelles de la densité électronique. Ainsi, les fonctionnelles correspondantes sont appelées fonctionnelle d'échange et fonctionnelle de corrélation.

Le terme $E_{xc}[\rho]$ (qui représente 10% de l'énergie totale de la molécule) est le seul terme non connu. Il fait le lien entre le système réel et virtuel et, dans la mesure où aucune expression analytique exacte n'existe pour quantifier cette énergie, le plus gros défi des méthodes DFT est de la calculer au mieux que possible. La principale difficulté de la DFT consiste à trouver une expression satisfaisante pour l'énergie d'échange et de corrélation tout en conservant un temps de calcul raisonnable.

II.1.5. Différentes Familles de fonctionnelles

Historiquement, le terme $E_{xc}[\rho]$ a été classé en cinq types distincts : des fonctionnelles locales, dépendant uniquement de la densité électronique ρ ; des fonctionnelles corrigées par le gradient, qui dépendent à la fois de ρ et de son gradient $\nabla \rho$; les fonctionnelles appartenant à la troisième catégorie, qui dépendent non seulement de la densité et de son gradient, mais aussi du Laplacien de la densité. Enfin, certaines fonctionnelles font intervenir une description orbitale limitée aux orbitales occupées (fonctionnelles hybrides, quatrième niveau) ou tenant compte de toutes les orbitales (fonctionnelles dites totalement délocalisées, relevant du cinquième niveau). Nous allons dans la suite décrire ces différents types de fonctionnelles. Il est important de comprendre que la source principale d'imprécision en DFT est due à cette fonctionnelle d'échange-corrélation, dont la construction est issue d'approximations.

Approximation de la Densité Locale (LDA - Local Density Approximation) : Avec cette approximation la densité peut être traitée localement comme un gaz uniforme d'électrons, où la densité varie très faiblement [W.Kohn et L. J.Sham; 1965]. L'énergie d'échange-corrélation est exprimée comme l'intégrale d'une fonction de la densité électronique :

$$E_{xc}(\rho) = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho) dr$$

L'approximation LDA peut être formulée de manière générale en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors de LSDA (Local Spin Density Approximation).

Approximation du Gradient Généralisé (GGA-Generalized Gradient Approximation) :

La densité électronique des systèmes moléculaire est en fait inhomogène, c'est-à-dire que la densité varie dans l'espace, et l'énergie E_{xc} est dépendante, de la densité $\rho(r)$ mais aussi du gradient de la densité $\nabla\rho(r)$. Les méthodes GGA sont parfois désignées comme des méthodes semi-locales. La forme typique de l'énergie pour les fonctionnelles GGA est :

$$E_{xc}(\rho) = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho, \nabla\rho) dr$$

Une des premières fonctionnelles d'échange GGA, très populaire, est proposée par Becke en 1988 (B ou B88).

Approximation Meta-GGA (Meta Generalized Gradient Approximation) : en tant qu'une extension des méthodes GGA, l' E_{xc} des fonctionnelles M-GGA est dépendante de la dérivée seconde de la densité, le Laplacien ($\nabla^2\rho$), ou, de manière équivalente, de la densité d'énergie cinétique des orbitales occupées de Khon-Sham (τ), où la densité de l'énergie cinétique est :

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

$$E_{xc}(\rho) = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho, |\nabla\rho|, \tau) dr$$

Les fonctionnelles hybrides H-GGA & H-méta-GGA : la fonctionnelle d'échange contient un certain pourcentage d'échange Hartree-Fock, pour une meilleure précision, vu que cette dernière peut être calculée de façon exacte. L'énergie E_{xc} est donc définie comme:

$$E_{xc}^{DFT} = (1 - a) E_X^{DFT} + a E_X^{HF} + E_C^{DFT}$$

où a est un coefficient dont la valeur peut être fixée soit *a priori* soit par paramétrage par des données expérimentales.

La plus populaire de ces fonctionnelles est B3LYP [P.J. Stephens et al, 1994] (le 3 fait référence aux trois paramètres empiriques issues de l'optimisation), qui inclut la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Parr (LYP) [C. Lee, W. Yang et G. Parr, 1988], la fonctionnelle d'échange de Becke (B88) [A.D.Becke, 1988], et 20% d'échange Hartree-Fock :

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0) E_X^{LSDA} + a_0 E_X^{HF} + a_x \Delta E_X^{B88} + a_c E_C^{LYP} + (1 - a_c) E_C^{VWN}$$

Avec $a_0=0,20$; $a_x=0,72$ et $a_c=0,81$. Le paramètre a définit la proportion d'échange HF dans la fonctionnelle, alors que les deux autres termes permettent d'optimiser des corrections de gradient, à la fois pour l'échange et pour la corrélation..

Pour conclure, on représente l'évolution du degré de complexité des fonctionnelles avec l'échelle de Perdew/Jacob sur la figure ci-dessous :

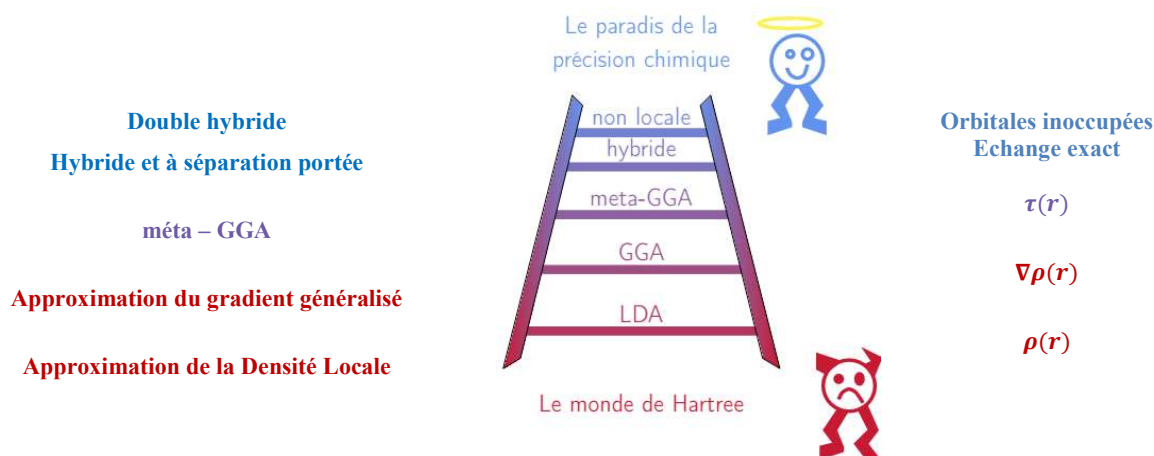


Figure 4 – Illustration de l'échelle de Perdew/Jacob de la DFT [tirée de la thèse de E.Brémont, 2012]

II.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps TD-DFT

La TD-DFT permet de décrire la déformation du nuage électronique d'un système en réponse à une perturbation dépendante du temps (champs électriques). Des informations détaillées sur les récentes avancées sur le sujet peuvent être trouvées dans la référence [M. A. L. Marques et al., 2006]. Cette méthode se base sur le théorème de Runge et Gross [1984], qui est l'analogue des théorèmes d'Hohenberg-Kohn pour la DFT. Ce théorème montre que :

« Pour tout système dont l'état initial est connu, la fonction d'onde du système est bi-fonctionnelle de la densité $\rho(r,t)$ et de la fonction d'onde à $t = 0$ »

L'approche dépendant du temps permet d'une part d'étudier la perturbation du système à un temps t_0 , puis d'autre part de propager cette perturbation pour un temps $t > t_0$. L'étude de l'évolution de la propagation de cette perturbation conduit à l'obtention du spectre d'absorption UV-visible. Les points les plus importants dans le cadre de cette approche [E.K.U. Gross et K.Burke, 2006] sont :

II.2.1. La théorie de la réponse linéaire

La DFT permet de calculer la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental. Cependant, les théorèmes de Hohenberg et Kohn montrent que la densité de l'état fondamental contient la totalité de l'information sur le système et donc en particulier ses

énergies d'excitation. L'introduction d'une dépendance en temps permet d'extraire ces énergies d'excitation à partir de la densité en utilisant la théorie de la réponse linéaire.

La théorie de la réponse linéaire est appliquée à la densité électronique d'une molécule soumise à perturbation périodique (un champ électrique oscillant dans le temps). La propriété intéressante ici est la polarisabilité dynamique, qui est la réponse du moment dipolaire de la molécule perturbée. Si la fréquence de cette perturbation correspond à une différence d'énergie entre l'état fondamental et un état excité d'une molécule, cette dernière change d'état et sa densité électronique est donc fortement affectée alors qu'à une fréquence quelconque le changement de densité est faible. La méthode TD-DFT en réponse linéaire détecte les énergies d'excitation ainsi que les forces d'oscillateur où la densité du système change beaucoup. [Carsten A. Ullrich, 2012].

II.2.2. L'approximation adiabatique de la densité locale (ALDA)

Comme dans le cas stationnaire, la méthode TD-DFT nécessite aussi une fonctionnelle échange-corrélation approchée appelée le noyau de Hartree-échange-corrélation. En toute rigueur, ce noyau ne peut pas être calculé à partir de la fonctionnelle d'énergie. Cependant, en pratique, une approximation adiabatique est utilisée pour contourner cette difficulté.

Cette approximation consiste à négliger l'effet mémoire du potentiel V_{xc} (histoire de toutes les densités passées $\rho(r, t')$ avec $0 < t' < t$ au point r et en tous les points de l'espace) en ne prenant plus en compte que la densité instantanée $\rho(r, t)$ afin de déterminer un V_{xc} **local dans le temps** :

$$V_{xc}[\rho(r, t)] \approx V_{xc}[\rho(r)].$$

Cependant, cette approximation n'est valide que pour des potentiels variant très lentement dans le temps (transformations adiabatiques), hypothèse que l'on supposera toujours vérifiée. En pratique, cette approximation est très sensible au mauvais comportement du potentiel d'échange-corrélation à la longue portée, là où la densité est la plus polarisable. En conséquence les énergies calculées pour les états excités à transfert de charge peuvent s'en trouver gravement affectées [I.R. Laskar and T.M. Chen, 2004 ; M.G. Colombo and H. U. Güdel, 1993]. En fait, un des principaux problèmes de la TD-DFT reste, comme pour l'état fondamental, celui de la détermination d'une bonne fonctionnelle d'échange-corrélation. Les fonctionnelles classiques LDA et GGA présentent notamment un mauvais comportement asymptotique qui doit être corrigé [M.E Casida, et al. 2000]

II.3. Étude de la nature de la liaison chimique

La charge globale d'une molécule peut être fractionnée en diverses charges partielles reliées aux atomes et rendant compte de leurs électronégativités relatives. Puisque la charge atomique partielle n'est pas une grandeur observable, l'analyse de la population électronique est très utile pour élucider une vaste gamme de problèmes chimiques. D'un point de vue fondamental, la connaissance des charges atomiques va dans le sens d'une meilleure compréhension de la nature de la liaison chimique.

En revanche, l'interaction entre un métal et un ligand reste encore mal connue car la connaissance de la liaison se heurte souvent à l'insuffisance des modèles théoriques de la liaison chimique. La difficulté de modéliser la liaison métal-ligand est intrinsèquement liée à la forte polarisabilité des métaux en particulier ceux possédant une structure électronique à couche d ouverte. La détermination de la nature de cette dernière est nécessaire pour avoir une étude complète de système. Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé deux principales techniques pour décrire et étudier la nature de la liaison chimique : topologie de la densité électronique (AIM : Atoms In Molecules) et l'analyse orbitale (NBO : Natural Bond Orbital).

II.3.1. L'analyse Orbitale NBO (Naturel Bond Orbitals)

L'idée originale de la méthode NBO est de proposer un découpage de la densité électronique d'un système moléculaire pour décrire la structure électronique de la molécule dans un schéma de type Lewis [F. Weinhold et al., 1989 ; A. E. Reed et al., 1988]. Ainsi, la densité est décrite sur et entre les atomes avec des doublets de cœur, des doublets non-liants, et des doublets de liaison résultants de la mise en commun par deux atomes de deux électrons dans des *orbitales hybrides*.

C'est une analyse visant à sommer les degrés d'occupation des NAO (Natural Atomic Orbitals). L'analyse NBO consiste à transformer les **N** (orbitales atomiques) en **N** (NAO), puis à combiner les NAO en NHO (Natural Hybrid Orbitals) de façon à décrire l'implication des atomes dans la densité électronique de la molécule. Enfin, les NHO donnent les NBO en se recouvrant.

Orbitales moléculaires ou NBO forment chacune un ensemble d'orbitales solution de l'équation de Schrödinger (fonction d'onde monoélectronique). Une différence essentielle est que les orbitales moléculaires possèdent 0, 1 ou 2 électrons tandis que les NBO peuvent posséder un degré d'occupation non entier entre 0 et 2 inclus. Certaines, NBO décrivent des orbitales anti-liantes responsables des phénomènes de conjugaison, de « donneur π »Ce qui fait la popularité des charges NBO est leur similitude avec les raisonnements chimiques (liaisons covalentes, π , conjugaison, donneur, accepteur).

Cette méthode fait la différence entre les orbitales qui se chevauchent pour former une liaison et celles qui sont trop près du noyau d'un atome pour être impliquées dans une liaison. La charge atomique partielle converge à une valeur stable si une base assez étendue choisie pour le système chimique à étudier est utilisée, contrairement aux charges de Mulliken.

II.3.2. L'analyse topologique AIM

L'approche Atoms in Molecules (AIM) [R. F. W. Bader, 2009 ; C. F. Matta, 2006] est un modèle de chimie quantique caractérisant la liaison chimique d'un système en se basant sur une approche topologique de la densité électronique. Elle est donc particulièrement pertinente dans le cadre d'une étude par DFT. L'analyse des courbures locales de la densité électronique permet de déterminer la position des atomes, les liaisons entre atomes...

Selon la figure 5, on définit un noyau atomique comme un maximum local de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Si l'on considère le champ de gradient de la densité $\nabla\rho(\vec{r})$, c'est-à-dire l'ensemble des vecteurs gradients de la densité dans l'espace moléculaire, les centres atomiques deviennent alors les attracteurs (points critiques (3,-3) voir après), points de convergence de toutes les lignes de champ d'un certain espace appelé *bassin attracteur*. Ainsi un bassin est centré sur un noyau atomique et représente donc un atome.

Les bassins atomiques sont délimités par des surfaces inter-atomiques, ou encore appelées surfaces de flux nul, qui satisfont en tout point l'équation :

$$\nabla\rho(r) \cdot n(r) = 0$$

où $n(r)$ représente un vecteur normal à la surface.

La connaissance des bassins atomiques nous permet de définir les propriétés atomiques. En particulier, l'intégration de la densité électronique sur le bassin atomique Ω permet de calculer la charge atomique :

$$q(\Omega) = Z(\Omega) - \int_{\Omega} \rho(r) d(r)$$

où $Z(\Omega)$ désigne la charge nucléaire de l'atome en question.

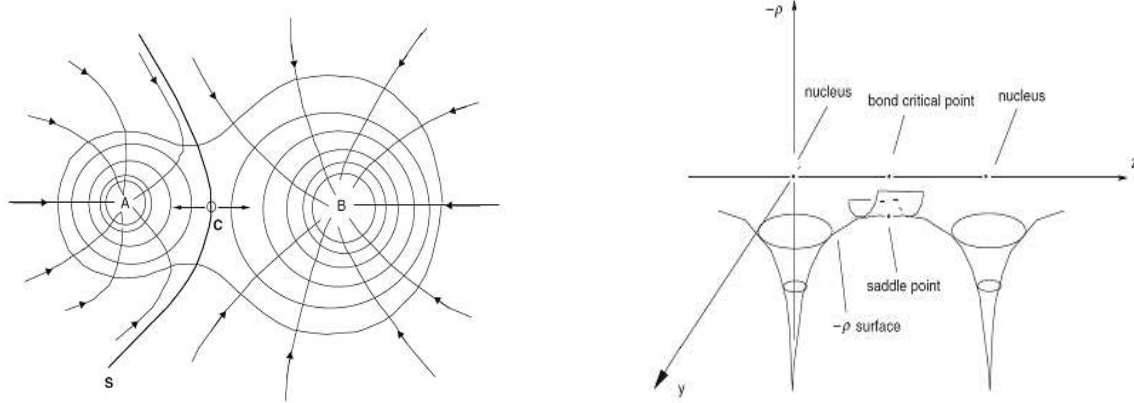


Figure 5 – Laplacien de la densité de charge . S : surface de flux nul et C est le point critique de la liaison (BCP). [tirée de E. G. Lewars, 2011].

Cette approche distingue quatre possibilités de points critiques (CP : là où $\nabla \rho(r_c) = 0$) caractérisent la topologie de ρ . Chaque point critique est défini par deux paramètres issus de la matrice Hessienne $\nabla^2 \rho(r_c) : (r, s)$. Le rang (r) est le nombre de valeurs propres non nulles, sa signature (s) est l'excès de valeurs propres positives par rapport aux valeurs propres négatives. Ces quatre points critiques (fig. 5) sont définis comme suit :

- (3, +3) point critique de cage : trois valeurs propres positives, ce point critique est un minimum local de $\nabla \rho(\vec{r})$.
- (3, +1) point critique de cycle: deux valeurs propres positives et une négative, ce point critique est un minimum selon deux coordonnées et un maximum selon une, c'est un point selle.
- (3, -1) point critique de liaison: une valeur propre positive et deux positives, soit un minimum selon une coordonnée et un maximum selon les deux autres, on parlera, ici aussi, de point selle.
- (3, -3) bassin attracteur (noyau) : trois valeurs propres négatives, soit un maximum local de $\nabla \rho(\vec{r})$.

Dans cette théorie, la notion de liaison disparaît, principalement au profit de celle de point critique de liaison (appelé “BCP” pour Bond Critical Point). Un “BCP” connecte deux points (3,-3) (fig. 5). Selon la théorie AIM, une telle connexion forme un “chemin de liaison” (ou “bond-path”). La présence d’un BCP entre deux atomes est une manière de mettre en évidence l’existence de la *liaison chimique* entre ces derniers. [R. F. W.Bader, 2009]

Les liaisons chimiques sont classées en deux catégories :

- *Interaction à partage d’électrons* : le Laplacien de la densité est négatif au point BCP : $\nabla^2\rho(r) < 0$. Ce type d’interaction se produit souvent entre les atomes liés par une “liaison covalente”. Il se manifeste par une concentration locale de la densité électronique au point critique.
- *Interaction à couche fermée* : si le Laplacien de la densité est positive au point BCP : $\nabla^2\rho(r) > 0$. Ce type d’interaction correspond aux interactions “ioniques”, “hydrogènes” et “Van Der Waals”. Il est caractérisé par une diminution locale de la densité électronique au point critique. Dans le cas de liaison ionique, $\nabla^2\rho(r)$ possède une valeur nettement positive.

Le développement théorique dû aux nombreuses applications de la théorie AIM a complété cette classification en y ajoutant d’autres critères tels que la densité d’énergie totale ($H(r)$) ou le rapport entre les densités d’énergie cinétique et d’énergie potentielle (G/V). [C. F.Matta, 2006].

Rappelons cependant, que la charge atomique est une notion chimique dont les définitions sont variées et discutables, mais qui, bien manipulée et dans le cadre des définitions précises établies précédemment, peut jouer un rôle interprétatif important.

II.4. Détail de calcul

Pour chaque molécule modèle étudiée, les différentes structures possibles ont été optimisées par DFT et les transitions électroniques correspondant à chacune d'entre elles calculées par TD-DFT. Dans un premier temps, parmi différents modèles proposés (fonctionnelles, bases), la comparaison des spectres “expérimental” et “théorique” permet de valider celui décrivant au mieux le ligand libre. Dans un second temps, ce dernier modèle est utilisé pour déterminer la structure de la molécule lorsque l'aluminium (III) est fixé sur l'une des fonctions complexantes. La comparaison des différents spectres calculés et du spectre expérimental permet alors de conclure quant à la structure, au site et au mode de fixation du cation métallique, à son environnement et à l'état de protonation de la molécule.

Tous les calculs ont été effectués avec le logiciel GAUSSIAN 09 [M.J. Frisch et al., 2009]. Les méthodes DFT et TD-DFT ont été utilisées. Plus précisément, la fonctionnelle hybride globale B3LYP [A.D. Becke et al., 1988 ; C. Lee, W. Yang et al ; 1988 , S.H. Vosko et al. 1980 ; A.D. Becke, 1993] été utilisée en raison de sa capacité à calculer les propriétés d'absorption dans le domaine UV-vis [D. Jacquemin et al., 2010]. Les optimisations structurales ont été traitées sans aucune contrainte de symétrie. La nature de minima a été vérifiée par analyse vibratoire. La méthode TD-DFT a été utilisée pour calculer les énergies d'excitation et les forces oscillateurs associés.

Les effets de solvant implicite a été introduit via le modèle de solvation IEF-PCM [J. Tomasi et al., 2005], mis en œuvre dans de Gaussian 09.

Les orbitales moléculaires impliquées dans les principales transitions électroniques calculées ont été représentées en utilisant le programme GaussView 5.00. L'analyse Natural Bond Orbital (NBO) a également été effectuée en utilisant le même niveau de la théorie. Il est utilisé pour obtenir des informations sur les calculs de charge, et pour analyser le transfert de charge ainsi que la délocalisation de la densité électronique.

Bibliographie

- R. F. W. Bader; Bond paths are not chemical bonds ; J. Phys. Chem. A, 113 (2009) 10391.
- A. D. Becke, Phys. Rev.A, 38 (1998) 3098.
- E. Biémont, De Boeck ed., Bruxelles, 2008.
- E. Brémond, thèse de doctorat de l'université de pierre et Marie Curie- Paris VI, novembre 2012.
- A. Carsten Ullrich, book, oxford university press, 2012
- M.E Casida, Salahub D.R., J. Chem. Phys., 113 (2000) 8918.
- M.G. Colombo and H. U. Güdel : Inorg. Chem., 32 (1993) 308.
- T. Endo, M.Horiuchi, Y.Takada, H. Yasuhara, Phys. Rev. B. 59 (1999) 7363.
- E. Fermi, Z. Physik. A, 48 (1928) 73.
- H. Gampp, M. Maeder, A.D. Zuberbühler, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 7 (1988) 111.
- H. Gampp, M. Maeder, C.J. Meyer, A.D. Zuberbühler, *Talanta*, 33 (1986) 943.
- E.U.K Gross et K. Burke , Lect. Notes Phys. - Springer-Verlag Berlin Heidelberg , 2006, 706.
- P. Hohenberg and W.Kohn, Phys. Rev. 136(1964) 864.
- W. Kohn and L. J.Sham ;Phys. Rev. 140 (1965) 1133.
- B.R. Kowalski, *Anal. Chem.*, 52 (1980) 112.
- I.R. Laskar and T.M. **Chen**, Chem.Mater., 16 (2004) 11
- C. Lee, Yang W. et G. Parr, physical Review B, 37 (1988) 785.
- E. G. Lewars, Springer Netherlands, 2011, 343
- M. Maeder, A.D. Zuberbuehler, *Anal. Chem.*, 62 (1990) 2220.
- M. A. L. Marques, Carsten A. Ullrich, Fernando Nogueira, Angel Rubio, Kieron Burke and Eberhard K. U. Gross , ed. I.N. Phys., Berlin Heidelberg : Springer, 2006, 706.
- C. F. Matta, Slawomir J. Grabowski, Ed., Springer, 3 (2006) 337.
- Reactlab Equilibria, version 1.00. Jplus Consulting Pty Ltd, Australie.
- E. Rebolini, Savin, A., and Toulouse. J, J.Molecular Physics, 111 (2013) 1219.
- A. E. Reed, Curtiss. L. A., Weinhold. F. , Chem. Rev., (1988) 899.
- G. Robert Parr and Weitao Yang., book, oxford university press, 1989.
- S. Say-Liang-Fat, thèse Villeneuve d'ascq, 2012.
- J. M. Seminario, Elsevier, 1996
- P.J. Stephens and F.J. Devlin, J. Phys. Chem., 45 (1994) 11627
- R. E. Stratman, Scuseria G.E. et Frisch M.J., J. Chem. Phys., 109 (1998) 8218.
- W. Susetyo, Carreira, L. A., Azarraga, L. V., Grimm, D. M. Fresenius, J. of Analytical Chemistry, 339 (1991) 624.
- L. H. Thomas, Math. Proc. Camb. Phil. Soc., 23 (1927) 542.
- B. Valeur, Invitation à la fluorescence moléculaire, De Boeck ed., Bruxelles, 2004.
- F. Weinhold and J. E.Carpenter, Eds (R.Naaman and Z.Vager); Springer US, 1989, 227.
- J.H. Yoe et A.L. Jones.Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition, 1944, 111.

CHAPITRE III :
EFFET DE SOLVANT

CHAPITRE III : EFFET DE SOLVANT

I. Introduction	47
II. Généralités sur l'étude de l'effet de solvant	48
II.1. Problème de la solvation	48
II.2. Solvatochromisme	48
II.3. Description des modèles de solvation	48
II.4. Solvation à l'état excité	52
III. Étude du ligand libre	53
III.1. Effet de la nature du solvant sur le spectre électronique calculé du H ₃ CA	54
III.2. Effet de l'optimisation avec et sans effet du solvant	56
III.3. Effet de solvant sur les propriétés structurales du H ₃ CA	59
III.4. Influence du solvant explicite (molécules d'eau) sur la solvation implicite du H ₃ CA	63
IV. Complexation d'Al(III) par H ₃ CA	67
IV.1. Suivi de la complexation par spectroscopie UV-Visible	67
IV.2. Description de la méthodologie de l'étude	67
IV.3. Étude des différents modèles pour Al – HCA	69
IV.4. Étude de la nature des liaisons dans les complexes	95
V. Conclusion	98
Bibliographie	99

I. Introduction

La description du solvant est un point crucial pour la bonne reproduction de nombreuses propriétés physiques ou chimiques avec les méthodes de chimie quantique. Parmi eux, les calculs de la solubilité [N.E. Jackson et al., 2014], de la constante d'acidité pKa [G. Shields et al., 2013] et de potentiel redox [A.V. Marenich et al., 2014] ont été largement étudiés grâce à la participation explicite du solvant. Néanmoins, d'autres propriétés sont influencées par ce dernier et nécessite une représentation attentionnée de ses caractéristiques. En particulier, les propriétés spectroscopique telle que : l'absorption UV-vis. Dans ce cas, le solvatochromisme est très important et nous empêche de négliger l'effet de solvant sur le système chimique à étudier.

L'un des objectifs principaux de cette thèse est de mieux comprendre le rôle du solvant et l'effet de l'environnement sur le phénomène de complexation. Pour cette raison, le but de ce chapitre est de recommander dans le cas de complexes ioniques métalliques, que des molécules de solvant explicites doivent être ajoutées pour prendre correctement en compte l'influence du solvant sur les paramètres UV-Vis. Pour les cations métalliques dont la sphère de solvation n'est pas isotropique, comme le cas du cuivre (II) ou du plomb (II), quelques éléments à illustrer n'ont pas été encore discutés dans les travaux antérieurs de l'équipe [A. Le Person et al., 2014], mais dans le cas d'une sphère de coordination plus symétrique, la démonstration reste nécessaire, ceci sera illustré par l'étude d'un exemple : le complexe Al – HCA formé par la complexation du cation Al(III) avec l'acide caféique (H_3CA) dans le méthanol.

La complexation de H_3CA est un sujet d'importance majeure qui a été étudiée dans l'équipe et la structure de son complexe avec le cation d'Al(III) (chélation avec le groupe catéchol entièrement déprotoné) a été déterminée par une approche comparant le spectre UV-vis mesurée et calculée [J.P. Cornard et al., 2004, J.P. Cornard et al., 2006]. Dans ce chapitre, l'étude sera exclusivement focalisée sur la nature du modèle du solvant utilisé.

L'importance de l'ajout de quelques molécules de solvant sera soulignée en montrant qu'il mène à une bonne reproduction des données expérimentales qu'un modèle solvant purement implicite. Ensuite, la possibilité de remplacer les molécules de solvant par des molécules plus petites sera aussi soulignée. Enfin, une tentative d'illustrer ces propriétés en se basant sur la nature des liaisons impliquées dans la complexation, sera proposée.

II. Généralités sur l'étude de l'effet de solvant

II.1. Problème de la solvation

Le problème de la solvation du soluté par des molécules de solvant est l'une des premières importances dans de nombreuses branches de la chimie (ex : procédé de formation d'un complexe). Malgré les deux études théoriques et expérimentales effectuées sur une grande échelle, le processus de solvation est loin d'une compréhension complète [C. Reichardt, 1979]. Pour cette raison, ce chapitre se focalisera sur l'intégration des effets de solvant lors de l'étude quantique du complexe Al – HCA.

II.2. Solvatochromisme

Les caractéristiques d'absorption ou d'émission électronique sont fortement sensibles au ligand organique, au solvant et aussi à la polarité du milieu. Les spectres électroniques des ligands organiques en phase gazeuse (déplacement vers le bleu) et en solution (déplacement vers le rouge) sont différents. Les interactions solvant-soluté peuvent modifier les énergies des états fondamentaux et des états excités du ligand et, par conséquent, ils induisent des déplacements de la position des maxima des bandes dans le spectre d'absorption ou d'émission. Ce phénomène est appelé solvatochromisme. [C. Reichardt, 1979 ; W. Han et al., 2003; H. C. Georg et al., 2006 ; P. Jaramillo et al. 2010; Andrzej Eilmès, 2014]. Deux facteurs importants contribuent à cet effet, les interactions électrostatiques à longue portée avec le solvant polarisant et le soluté et les contributions à courte portée, telles que la dispersion ou les interactions spécifiques soluté-solvant (ex : une liaison hydrogène).

II.3. Description des modèles de solvation

Il existe plusieurs approches pour la modélisation de l'effet de solvant en solution. Le choix de la méthode appliquée à la modélisation de l'effet solvant est généralement basé sur un équilibre entre le temps de calcul et la précision requise; un ensemble de données expérimentales comparant les prédictions des différentes approches est nécessaire pour prendre une telle décision.

II.3.1 Modèle explicite

II.3.1.1. Présentation du modèle

Le modèle explicite (fig.1.a, p. 50) ou aussi nommé « super moléculaire » [Yan Li et al., 2013] est la première approche à laquelle on pourrait penser afin de quantifier les effets de solvant. Cette approche maintient la nature moléculaire du solvant, elle consiste à introduire autour du système chimique à étudier un nombre défini de molécules explicites individuelles de solvant pour imiter la solvation (représentation atomistique) et offre une image plus proche de la réalité chimique. Cette approche est généralement traitée par l'utilisation de méthodes basées sur la dynamique moléculaire (DM) [F. De Angelis et al., 2011, D.H. Douma et al., 2012].

II.3.1.2. Avantages et inconvénients de la solvation explicite

Le principal avantage de cette méthode est la prise en compte d'interactions spécifiques soluté-solvant et surtout si elles sont destinées à être calculées (ex : la coordination des molécules de solvant avec métal) et les interactions qui sont dans certains cas nécessaires pour modéliser certaines propriétés. Cette approche permet également de connaître la structure des différentes couches de solvation qui se positionnent autour du soluté, structure nécessaire à l'étude des couches de solvation.

Le désavantage majeur de cette approche est la nécessité de tenir compte des molécules de solvant de manière suffisante pour décrire correctement les effets de l'encombrement ou "bulk" et, ainsi, nécessite la prise en compte d'un grand nombre de configurations afin de parvenir à une moyenne statistique d'une propriété donnée et, par conséquent, l'augmentation du nombre de degrés de liberté du système chimique à traiter. L'augmentation de ce dernier va non seulement accroître le temps de calcul d'une façon très importante, mais va également multiplier le nombre de minima de la surface d'énergie potentielle. Le temps de calcul nécessaire peut être diminué par l'utilisation de la mécanique moléculaire ou la méthode QM/MM (DM).

II.3.2. Modèle implicite

II.3.2.1. Présentation du modèle

Par différence avec le modèle explicite, le modèle implicite (fig1.b) [C. J. Cramer et al., 1999., J. Tomasi et al., 2005] ignore la nature moléculaire du solvant et ne fait intervenir aucune nouvelle entité moléculaire autre que le système chimique considéré (soluté). Ce dernier est en effet plongé à l'intérieur d'un continuum diélectrique — les propriétés du bulk

sont remplacés par certaines quantités macroscopique (ex : constante diélectrique) et microscopique (ex : rayon solvant)—, qui à lui seul sera capable de modéliser les effets de solvant. Le soluté comme le solvant sont alors séparés à l'aide d'une cavité de taille et de géométrie définies selon le modèle.

Cette étude se focalisera cependant sur le modèle continuum polarisable ou plutôt «*Integral Equation Formalism for the Polarizable Continuum Model*», plus connu sous l'acronyme PCM (IEF-PCM) [J. Tomasi et al., 2005]. Cette méthode propose de modéliser les interactions électrostatiques du solvant. Le champ électrique produit par le soluté, interagit avec les interactions électrostatiques du milieu, produisant une polarisation qui se reflète sur la densité électronique du système à étudier.

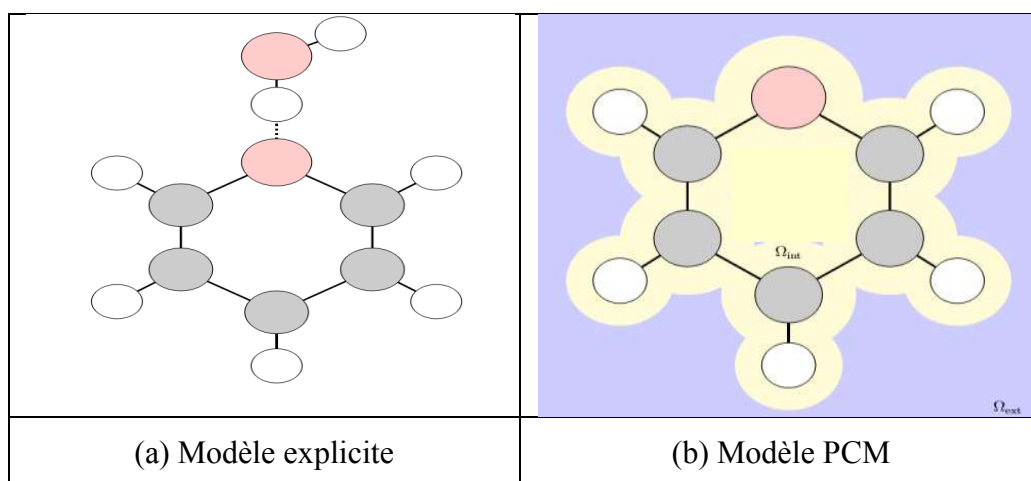


Figure 1 – Représentation schématique de deux modèles différents de solvation. (a) Exemple de solvation explicite : un soluté solvato par une molécule de solvant. (b) Le modèle implicite enferme le soluté dans sa cavité Ω_{int} , elle-même plongée dans un *continuum* diélectrique Ω_{ext} .

II.3.2.2 Avantages et inconvénients de la solvation implicite

Le modèle PCM présente une bonne précision, fiabilité, adaptabilité et un effort de calcul réduit pour décrire les effets de solvant [J. Tomasi et al., 2005.]. En outre, la méthode PCM a été largement adoptée au cours des dernières années, en particulier dans la description des caractéristiques de la solvation. Son inconvénient majeur est qu'il ne peut pas fournir des structures de solvation détaillées et, par conséquent, il ne peut pas décrire correctement les interactions spécifiques soluté-solvant.

II.3.3. Approche mixte

II.3.3.1. Présentation de l'approche

Les avantages des deux approches peuvent être obtenus par une combinaison judicieuse appelée : approche mixte « implicite & explicite » ou aussi « modèle continuum mixte » [S. C. L. Kamerlin et al, 2009] avec une représentation un peu plus réaliste du processus de solvation et la participation directe du solvant (fig. 2). Cette approche commence lentement à gagner une popularité dans les études théoriques en solution. La première étape pour appliquer cette approche est la méthode explicite où toutes les molécules de solvant impliquées dans des interactions solvant-soluté (ex : la première couche de solvation) sont explicitement prises en compte, les structures moléculaires sont extraites mais les molécules de solvant sont supprimées et remplacées (sans ré-optimisation de géométrie) par un solvant implicite pour calculer les excitations [D.H. Douma et al., 2010] et de cette façon on peut réduire considérablement le temps de calcul. La deuxième étape est l'application de la méthode implicite : au lieu de considérer chaque molécule de solvant, seules quelques molécules choisies sont ajoutées sur la partie la plus importante de la structure (microsolvatation), et autour de cette structure un modèle de continuum est ajouté pour exprimer entièrement le solvant d'une façon infinie [D.H. Douma et al., 2008 , A. Pedone et al., 2010].

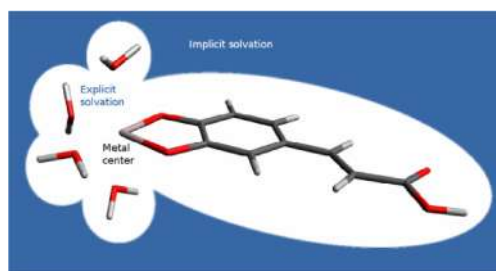


Figure 2 – Représentation schématique de la solvation mixte du complexe (Al-HCA).

II.3.3.2 Avantages et inconvénients de la solvation mixte

Cette approche limiterait le nombre de molécules explicites de solvant avec un coût de calcul nettement inférieur à celui des modèles entièrement explicites. [S. C. L. Kamerlin et al, 2009, Z. Dhaouadia et al, 2009, A.V. Marenich et al., 2010 ; V. Barone et al., 2012].

Néanmoins, il y a plusieurs pièges potentiels avec une telle approche [S.C.L. Kamerlin et al., 2009 ; I. Değirmenci et al., 2010 ; T.M. Alam et al. , 2012]. En revanche, la conclusion unanime dans la plupart des études, est qu'il faut avoir une très bonne connaissance du système à étudier pour ne pas éliminer certaines molécules importantes ou ajouter des molécules inutiles qui allongent le calcul sans augmenter la précision des résultats. En outre, le nombre de ces molécules explicites doit être trop petit (typiquement entre un et quatre), et soigneusement sélectionnées et positionnées (une bonne orientation des molécules) afin d'avoir des limites correctes entre la région explicite et le continuum. [S. C. L. Kamerlin et al, 2009 ; Yan Li et al., 2013]. Au final, une étude théorique doit être jugée par sa cohérence, et par sa capacité à reproduire les résultats expérimentaux.

II. 4. Solvation à l'état excité

Le formalisme de la TD-DFT compatible avec le modèle PCM est maintenant développé et mis en œuvre dans certains codes de calcul [G. Scalmani et al., 2006] avec quelques variantes, dont les détails ont été étudiés dans les références [G. Scalmani et al. , 2012 ; S. Chibani et al. , 2014; J.P. Cerón et al., 2012]. Il joue également un rôle important lors de l'estimation des transitions verticales entre différents états électroniques [J. Tomasi et al., 2005], via le cas de la réponse linéaire PCM, « Linear Response » PCM ou LR-PCM [M. Cossi et al., 2001, M.E. Casida, 2009], et modélise également la réorganisation du solvant autour du soluté à chaque pas de temps.

III. Étude du ligand libre

Avant d'étudier la solvation du complexe de l'aluminium(III) avec l'acide caféique, il est apparu judicieux de regarder l'influence du solvant sur la structure et les propriétés spectrales du ligand libre, ce qui permet de s'affranchir de la sphère de coordination de l'ion métallique. En effet, cette dernière comporte des molécules de solvant jouant le rôle de ligand permettant à l'aluminium d'être hexacoordonné. Dans le méthanol pur, l'acide caféique est totalement protoné et sera noté H₃CA. La structure et la numérotation atomique utilisée dans la suite du texte sont représentées sur la Fig. 3

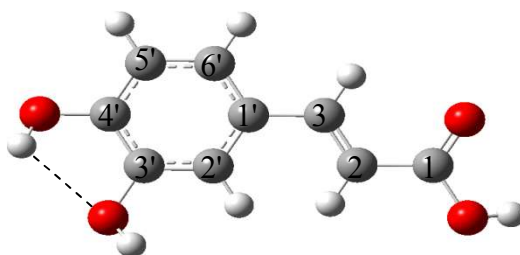


Figure 3 – Structure et numérotation atomique de l'acide caféique.

Le spectre électronique de l'acide caféique a été enregistré dans le méthanol et en solution aqueuse à pH = 5, à une concentration de 5×10^{-5} M (fig.4). Le premier pK_a correspondant à la déprotonation de la fonction carboxylique de l'acide caféique, est proche de 4,4.

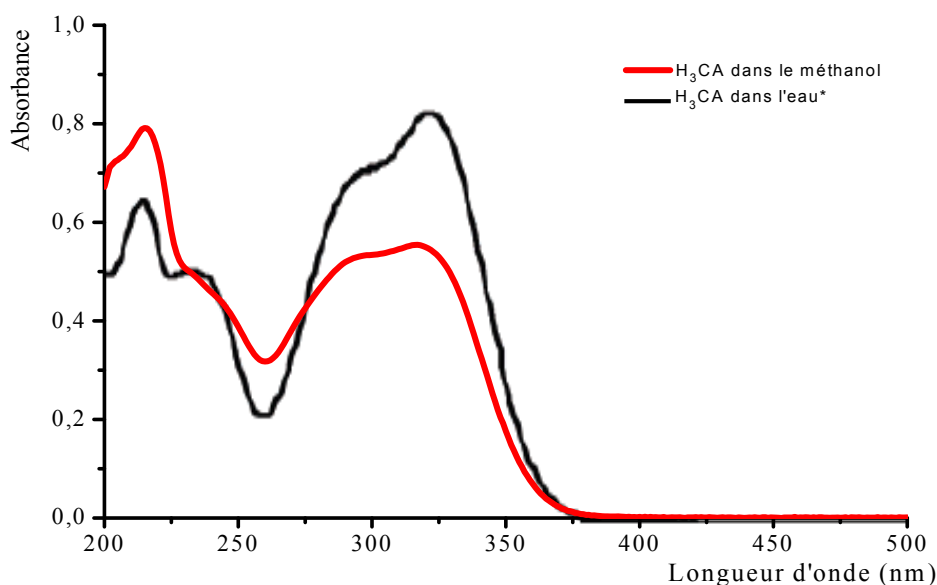


Figure 4 – Spectres d'absorption UV-Visible de H₃CA ($5 \cdot 10^{-5}$ M) enregistrés dans une solution méthanolique et dans une solution aqueuse à pH = 5. *[J. P. Cornard et al., 2006].

Le spectre d'absorption électronique de H₃CA se caractérise par la présence d'une double bande principale à 314 et 289 nm dans le méthanol et 321 et 292 nm dans l'eau. Dans le cas du spectre enregistré dans l'eau on observe un dédoublement plus important de la bande située dans les grandes longueurs d'onde.

Ce travail constitue une continuité des travaux précédents effectués au sein de l'équipe « Spectrochimie de l'Environnement » du Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR) de l'Université de Lille, sur l'acide caféique et son complexe 1:1 avec Al(III) [J. P. Cornard et al., 2004]. Dans un souci de cohérence, l'optimisation de la géométrie avec effet de solvant et le calcul des spectres électroniques de H₃CA ont été réalisés avec la même fonctionnelle (B3LYP) et la même base (6-31G(d,p)) que les travaux antérieurs.

III.1. Effet de la nature du solvant sur le spectre électronique calculé du H₃CA

Les grandes longueurs d'onde d'absorption expérimentales et calculées de H₃CA, ainsi que les orbitales moléculaires principalement mises en jeu dans les transitions électroniques, sont reportées dans le tableau 1, tandis que les orbitales frontières impliquées dans ces différentes transitions sont représentées dans la figure 5.

Tableau 1 – Longueurs d'onde d'absorption expérimentales et calculées du H₃CA avec la prise en compte de l'effet de solvant en PCM méthanol et eau dans le calcul (opt&TD-DFT), ainsi que la contribution des OM (%) impliquées dans les différentes transitions. *f* représente la force d'oscillateur.

	Exp.		Longueurs d'onde calculées			
	$\lambda_{\text{méthanol}}$ (nm)	λ_{eau} (nm)	λ (nm)	<i>f</i>	Contribution (%)	OM
Opt(MeOH)&TD(MeOH)	314		324	0,59	95	H =>L
	289		287	0,17	87	H-1 =>L
	238		238	0,09	73	H =>L+1
	213		218	0,16	78	H-3 =>L
	202		204	0,10	37/58	H-1 =>L+1, H =>L+2
Opt(Eau) / TD (Eau)		321	325	0,59	94	H =>L
		292	288	0,17	87	H-1 =>L
		234	238	0,09	73	H =>L+1
		216	218	0,16	78	H-3 =>L
		Ep	204	0,10	37/58	H-1 =>L+1, H =>L+2

Ep : épaulement

L'accord entre le spectre expérimental de H₃CA et le spectre théorique est moins bon pour H₃CA dans le méthanol, mais reste satisfaisant dans la mesure où l'écart maximal entre les longueurs d'onde observées et calculées est $\leq$ à 10 nm. La bande d'absorption aux grandes longueurs d'onde est décrite par deux transitions électroniques tandis que celle vers les faibles longueurs d'onde est décrite par trois transitions électroniques. Les forces d'oscillateur calculées pour H₃CA dans l'eau sont en accord avec les absorbances mesurées, de manière opposée à celles calculées pour H₃CA dans le méthanol (voir fig. 4).

Comme on pouvait s'y attendre, les orbitales frontières impliquées dans les transitions électroniques principales de H₃CA (fig. 5) dans le méthanol ou dans l'eau sont visiblement les mêmes (mêmes valeurs calculées), ainsi que, quelle que soit la transitions électronique considérée, les transitions électroniques correspondent à la même nature de transition.

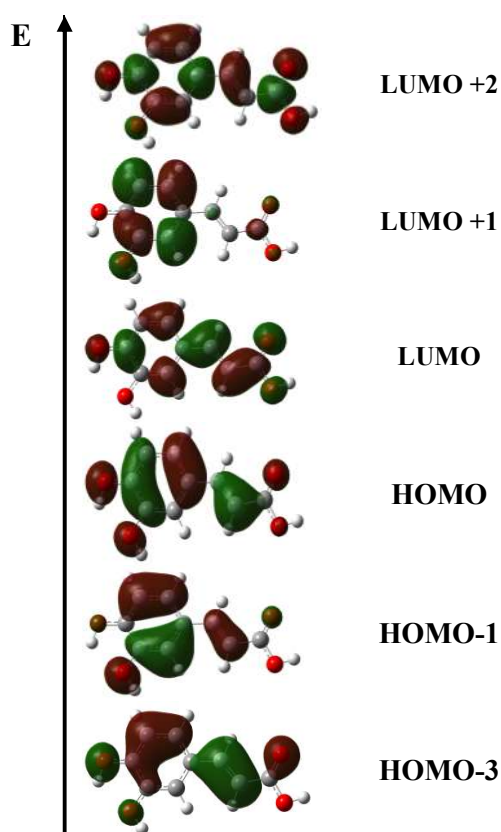


Figure 5 – Orbitales frontières impliquées dans les transitions électroniques de H₃CA.

L'orbitale HOMO a essentiellement un caractère π prononcé sur le noyau benzénique et sur la chaîne carbonée, mais implique également les orbitales non liantes des atomes d'oxygène du catéchol. La première bande d'absorption dans les grandes longueurs d'onde (calculée à 324 nm) est principalement attribuable à la transition HOMO $\Rightarrow$ LUMO à un caractère ($\pi \pi^*$), qui représente une contribution de 94 à 95 % qui indique que la transition est

assez pure. Pour cette transition, la densité de charge électronique est déplacée du noyau benzénique vers la chaîne carbonée.

L'orbitale HOMO-1 est principalement localisée sur le cycle benzénique avec un caractère liant. Le transfert de charge du cycle benzénique à la chaîne carbonée est également très prononcée dans la transition HOMO-1 $\Rightarrow$ LUMO, qui se produit principalement dans la bande calculée à 287 nm. Les autres bandes dans les courtes longueurs d'onde sont impliquées dans des orbitales localisées sur l'ensemble de la molécule.

III.2. Effet de l'optimisation avec et sans effet du solvant

Dans le but de représenter correctement et mieux comprendre l'effet de solvant sur le complexe 1:1 de l'acide caféique avec l'aluminium (III). Il est intéressant de connaître l'effet du solvant sur l'acide caféique libre, pour cela on a étudié à la fois l'effet de l'optimisation avec et sans effet de solvant dans le méthanol puis l'eau sur l'acide caféique et l'effet du « bulk » de solvant sur les longueurs d'onde calculées.

La prise en compte des effets de solvant sur un système chimique a pour conséquence une perturbation du nuage électronique, qui conduit à une modification de la molécule et des longueurs d'onde des transitions électroniques.

Pour déterminer l'influence du solvant sur le calcul du spectre UV-visible de l'acide caféique, les transitions électroniques ont été calculées avec et sans effet de solvant, à partir des géométries obtenues dans le vide, dans le méthanol et dans l'eau les résultats de calculs sont regroupés dans la figure 6 et les tableaux 2 et 3 (p. 58 et 59).

III.2.1. Avec effet de solvant : Méthanol

Le tableau 4 regroupe les longueurs d'onde calculées pour différents cas de prise en compte de la solvation pour les couples optimisation/calcul TD-DFT. On constate que les transitions électroniques obtenues à partir d'un calcul réalisé exclusivement dans le méthanol et celles obtenues en prenant en compte l'effet de solvant uniquement lors du calcul des transitions électroniques verticales sont très proches (écarts ≤ 1 nm pour les deux dernières colonnes du tableau).

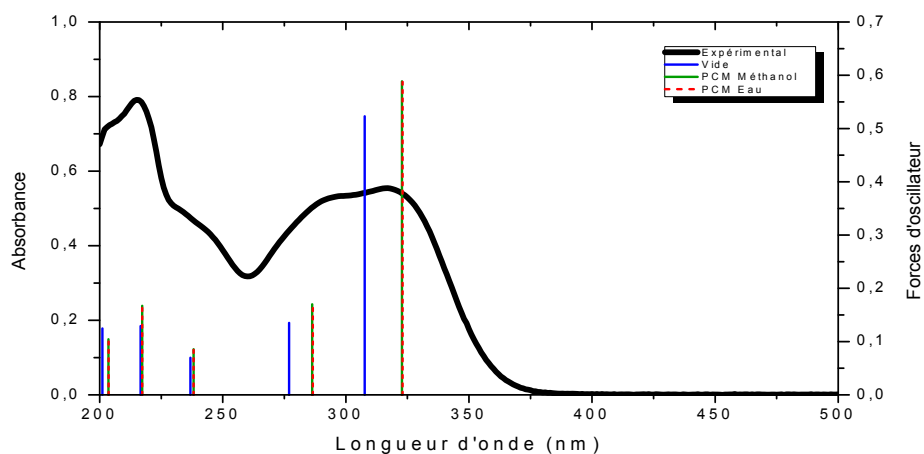
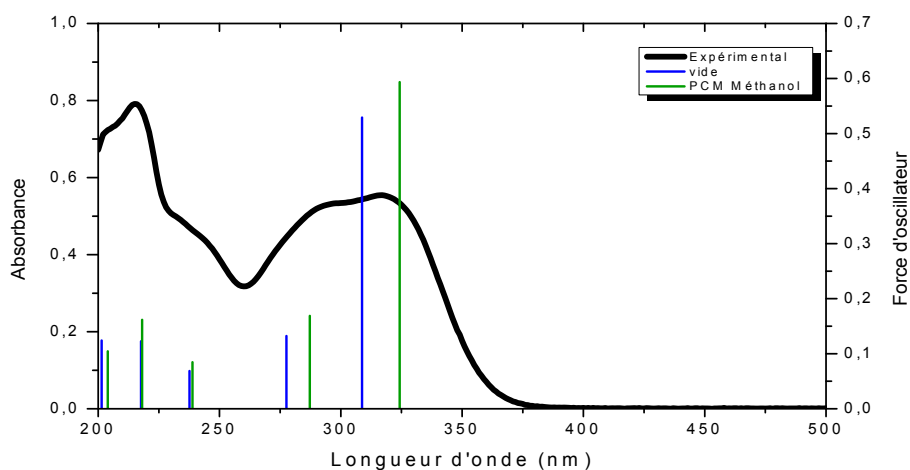
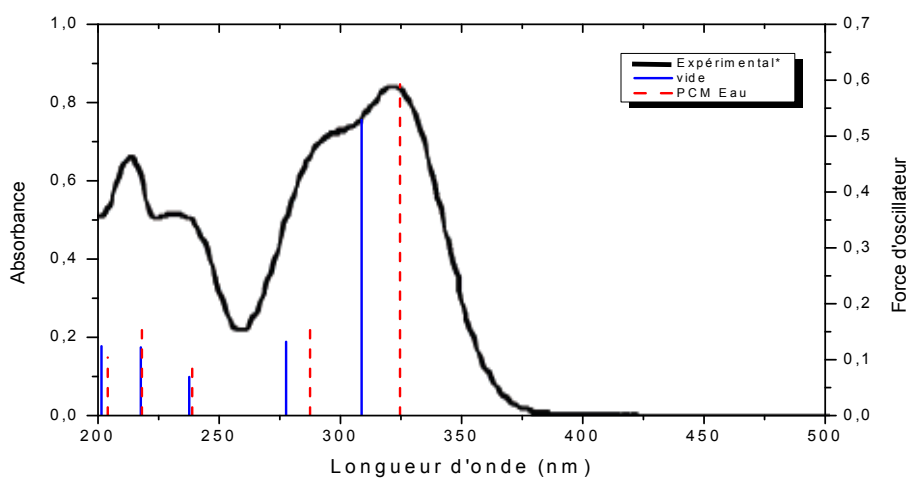
Optimisation dans le videOptimisation dans le méthanolOptimisation dans l'eau

Figure 6 – Spectre expérimental dans le méthanol et positions des transitions électroniques de l'acide caféique calculées dans le vide et avec effet de solvant optimisé dans le vide, méthanol et l'eau. *[Cornard J. P. et al., 2006].

Tableau 2 – Influence de la prise en compte de l'effet de solvant (PCM Méthanol) sur les longueurs d'onde (en nm) calculées des transitions électroniques de H₃CA.

Vide/Vide	Méthanol/Vide	Vide/Méthanol	Méthanol/Méthanol
308	309	323	324
277	278	286	287
237	238	238	239
217	218	217	218
201	201	204	204

Alors que, les transitions électroniques verticales calculées sans la prise en compte de la solvation diffèrent des deux derniers et plus particulièrement au niveau de la transition calculée vers les grandes longueurs d'onde avec un déplacement de ~ 15 nm environ vers le bleu et des forces d'oscillateurs moins importantes de 0,07 (voir fig. 5) pour les transitions HOMO $\Rightarrow$ LUMO calculées à 308, 309, 223 et 324 nm, respectivement.

Cependant, il faut noter que l'accord entre les valeurs théoriques et expérimentales bien que satisfaisant, est légèrement moins bon que celui obtenu précédemment avec GAUSSIAN 98 au niveau de la théorie : DFT-RPA (*adiabatic approximation of time-dependent density functional theory*)/B3LYP/6-31G(d,p)/SCI-PCM(*Self-Consistent Isodensity Polarized Continuum Model*). Notamment, pour la position de la bande vers les grandes longueurs d'onde correspondant majoritairement à la transition HOMO $\Rightarrow$ LUMO observée à 314 nm est calculée à 324 nm, alors qu'elle était calculée à 316 nm [J. P. Cornard et al., 2004].

III.2.2. Avec effet de solvant : Eau

De même et sans surprise, on constate que la prise en compte de l'effet de solvant dans le calcul des transitions électroniques réalisé exclusivement dans l'eau déplace dans l'ensemble vers le rouge les transitions électroniques calculées exclusivement dans le vide avec un déplacement de 17 nm et 11 nm des transitions calculées à 308 nm et 277 nm, respectivement. La région des courtes longueurs d'onde est peu affectée, avec un déplacement de ~ 2 nm.

Les transitions électroniques obtenues à partir d'un calcul réalisé exclusivement dans l'eau, et celles obtenues en prenant en compte de l'effet de solvant uniquement lors des calculs des transitions, sont très proches pour l'ensemble des transitions.

Contrairement au calcul effectué dans le méthanol, un accord très satisfaisant entre les valeurs théoriques et expérimentales, notamment pour la bande dans le domaine des grandes

longueurs d'onde, est observé. La valeur expérimentale observée à 321 nm est mieux reproduite pour la transition HOMO => LUMO calculée à 325 nm avec la 6-31G(d,p), soit un écart de 4 nm. Dans des précédents travaux du groupe, la transition HOMO => LUMO a été calculée à 326 nm au niveau de la théorie B3LYP/6-31+G(d,p)/IEFPCM et avec programme GAUSSIAN 03 [J. P. Cornard et al., 2006].

Tableau 3 – Influence de la prise en compte de l'effet de solvant (PCM Eau) sur les longueurs d'onde (en nm) calculées des transitions électroniques de H₃CA.

Vide/Vide	Eau/Vide	Vide/Eau	Eau/Eau
308	309	323	325
277	278	287	288
237	238	238	239
217	218	217	218
201	201	204	204

On peut donc en conclure que, la prise en compte de l'effet de solvant est nécessaire lors des calculs des transitions électroniques d'une part, et que les spectres électroniques de H₃CA pourront être calculés avec effet de solvant à partir de la géométrie optimisée dans le méthanol ou dans l'eau, ce qui permettra de réduire le temps de calcul.

En conclusion, il ressort de cette comparaison que le calcul des transitions électroniques avec effet de solvant est indispensable pour reproduire correctement le spectre expérimental de H₃CA. La solvation implicite en eau est similaire à celle en méthanol, qui se traduit par des paramètres structuraux (géométrie) et électroniques (longueurs d'onde calculées et forces d'oscillateur) très proches.

III.3. Effet de solvant sur les propriétés structurales du H₃CA

III.3.1. Géométrie

Une analyse conformationnelle complète de H₃CA au niveau de la théorie DFT/B3LYP/6-31G (d,p) a été déjà réalisée [E. Van Besien et al., 2003 ; J. P. Cornard, et al., 2004 ; L. Boilet, et al., 2005]. Cet article décrit les différentes conformations stables de la molécule. Pour tous nos calculs concernant H₃CA, nous sommes partis de la géométrie du conformère le plus stable parmi les différents conformères possibles, qui présente une structure plane et une liaison hydrogène intramoléculaire O3'—H4' impliquant le groupement catéchol.

Tableau 4 – Longueurs (Å) et ordres de liaison de H₃CA calculés dans le vide, le méthanol et l'eau.

Longueurs de liaisons								
	Vide		Méthanol		Eau		écart Méthanol -Vide	
	Géom.	O.L.	Géom.	O.L.	Géom.	O.L.	Géom.	O.L.
C5'—C6'	1,393	1,44	1,393	1,44	1,393	1,44	0,000	0,00
C6'—C1'	1,405	1,37	1,406	1,36	1,406	1,36	0,001	0,01
C1'—C2'	1,413	1,31	1,414	1,31	1,414	1,31	0,001	0,00
C2'—C3'	1,383	1,46	1,384	1,45	1,384	1,45	0,001	0,01
C3'—C4'	1,412	1,26	1,414	1,26	1,414	1,26	0,002	0,00
C4'—C5'	1,392	1,39	1,393	1,39	1,393	1,39	0,001	0,00
C1'—C3	1,456	1,13	1,455	1,13	1,455	1,13	0,001	0,00
C3=C2	1,348	1,74	1,350	1,73	1,350	1,73	0,002	0,01
C2—C1	1,470	1,06	1,468	1,07	1,468	1,07	0,002	-0,01
C4—O4'	1,356	1,05	1,357	1,05	1,357	1,05	0,001	0,00
C3—O3'	1,375	0,99	1,369	1,01	1,369	1,01	0,006	-0,02
C1=O	1,218	1,70	1,223	1,67	1,223	1,67	0,005	0,03
C1—OH	1,362	1,02	1,358	1,03	1,357	1,03	0,005	-0,01
O3'—H	0,965	0,73	0,967	0,71	0,967	0,71	0,002	0,02
O4'—H	0,970	0,71	0,971	0,70	0,971	0,70	0,001	0,01
O1—H	0,972	0,72	0,973	0,71	0,972	0,71	0,001	0,01
O3'—H4'	2,114	-	2,113	-	2,112	-	0,001	-

Tableau 5 – Angles de valences (°) de H₃CA calculés dans le vide, le méthanol et l'eau.

Angles de valence				
	Vide	Méthanol	Eau	écart méthanol-vide
C5'-C6'-C1'	121,5	121,2	121,2	0,3
C6'-C1'-C2'	118,1	118,5	118,5	0,4
C1'-C2'-C3'	120,5	120,4	120,4	0,1
C2'-C3'-C4'	120,7	120,5	120,5	0,2
C3'-C4'-C5'	119,3	119,6	119,6	0,3
C6'-C1'-C3	118,9	118,7	118,7	0,2
C1'-C3-C2	128,2	128,1	128,1	0,1
C3-C2-C1	120,0	120,3	120,3	0,3
C5'-C4'-O	120,4	120,3	120,3	0,1
C2'-C3'-O	124,9	125,2	125,2	0,3
C3'-O-H	110,1	110,8	110,8	0,7
C4'-O-H	107,7	107,9	107,9	0,2
C3'-C4'-O	120,3	120,1	120,1	0,2
C4'-C3'-O	114,4	114,3	114,3	0,1
C2-C1=O	126,6	126,5	126,5	0,1
C2-C1—OH	111,5	111,6	111,6	0,1
O=C1—OH	212,9	121,9	121,9	0,0
C1-O—H	105,5	106,7	106,8	1,2

L'effet de solvant, pour l'obtention des géométries en solution, a été introduit à chaque étape de l'optimisation par la méthode SCRF au moyen du modèle IEF-PCM. Les longueurs de liaison et ordres de liaison (O.L.) ou Indice de Wiberg de H₃CA calculés dans le vide (sans

effet de solvant), le méthanol puis dans l'eau sont reportés dans le tableau 4, tandis que les principaux angles de valence sont reportés dans le tableau 5. Aucun angle dièdre ne figure dans le tableau, car la prise en compte ou non de l'effet de solvant ne modifie en aucun cas la planéité de la molécule.

La prise en compte de l'effet de solvant dans l'optimisation de géométrie a relativement peu d'influence sur la structure de l'acide caféique. La comparaison des structures obtenues dans le vide et en présence de méthanol montre un écart maximum de 0,006 Å dans les longueurs de liaison et une modification maximale de 1,2° dans les angles de valence.

Les liaisons les plus affectées sont les liaisons CO de la fonction acide avec un allongement de 0,005 Å de la double liaison et un rétrécissement de la même valeur de la simple liaison lors de l'optimisation dans le méthanol. La longueur de la liaison C3'—O du groupement catéchol subit également une diminution, tandis que la liaison C4'—O de la même fonction voit sa longueur augmenter de seulement 0,001 Å par la prise en compte de l'effet de solvant. D'une manière générale, la délocalisation électronique sur la chaîne carbonée est très légèrement renforcée sous l'influence du solvant. De même, mais encore de manière très faible, on observe un renforcement de la liaison hydrogène en présence d'eau.

L'eau et le méthanol sont deux solvants polaires protiques et on peut remarquer que bien que la constante diélectrique de l'eau soit plus de deux fois supérieure à celle du méthanol, cela n'a aucune influence sur la structure de H₃CA. En effet, les longueurs et ordres de liaison calculés dans les deux solvants sont quasiment identiques. Seul un effet non significatif sur la liaison hydrogène peut-être observé. Nos résultats sont en parfait accord avec les travaux de R. Gayathri et al. (2014) où il a montré que la présence et la nature du solvant implicite ne modifie pas les paramètres géométriques (calculées en DFT / B3LYP) d'un système qui contient CF₃ et NO₂ connectés avec cycle aromatique.

III.3.2. Charges partielles

Dans cette partie deux méthodes différentes de calculs des charges partielles ont été testées, les approches NBO (Natural Bond Orbital) [A. E. Reed et al., 1983 ; A. E. Reed et al., 1985] et AIM (Atoms In Molecule) [R. F. W. Bader, 1990 ; C.F. Matta et al. 2007]. Les charges NBO calculées dans le vide et avec effet de solvant en PCM méthanol et en PCM eau, et AIM calculées dans le méthanol de H₃CA sont reportées dans le tableau 6 et la figure 7.

Hormis pour les carbones des groupes carboxylique et catéchol, les charges calculées

pour les atomes lourds sont négatives. La variation la plus importante en fonction de l'environnement est observée pour l'atome =O.

Tableau 6 – Charges NBO de H₃CA calculées dans le vide, méthanol et eau.

Atome	Vide	méthanol	Eau
C5'	-0,28	-0,29	-0,29
C6'	-0,20	-0,21	-0,21
C1'	-0,10	-0,11	-0,11
C2'	-0,27	-0,27	-0,27
C3'	0,26	0,26	0,26
C4'	0,31	0,30	0,30
O4'	-0,68	-0,69	-0,70
O3'	-0,72	-0,73	-0,73
C3	-0,14	-0,14	-0,14
C2	-0,36	-0,37	-0,37
C1	0,79	0,79	0,79
=O	-0,62	-0,65	-0,65
—O	-0,72	-0,72	-0,72
H5'	0,26	0,26	0,26
H6'	0,25	0,25	0,25
H2'	0,23	0,25	0,25
H3'	0,51	0,53	0,53
H4'	0,51	0,52	0,52
H3	0,25	0,25	0,25
H2	0,24	0,25	0,25
H(acide)	0,50	0,51	0,51

Du plus près, on voit que les atomes C2', C3', C3 et C1 impliqués dans la délocalisation électronique et les atomes H5', H6' et H3 ne présentent aucun changement avec ou sans effet de solvant. Lors du passage vide-méthanol, le C4' du groupe catéchol représente une diminution unique de charge de 0,01 sur l'ensemble des atomes de la molécule, sinon le reste des charges des atomes de la structure de H₃CA représentent une faible augmentation de charge de 0,01 sauf pour l'oxygène acide =O et l'hydrogène benzénique H2' sont plus importants de 0,03 et de 0,02, respectivement.

Il apparaît clairement que les charges calculées ne varient pas en passant du PCM méthanol à PCM eau. La redistribution de charge qui a lieu avec la solvation est cohérente vis-à-vis des modifications structurales calculées. Comme prévu la variation très faible des paramètres structuraux se traduit par une faible variation des charges. Par exemple, La diminution de la différence de charge entre les atomes C3' et C4' quand on passe du vide (0,05) vers le méthanol (0,04) est en accord avec la faible augmentation de la longueur de liaison correspondante (1,412 Å à 1,414 Å).

D'une manière générale, les calculs des charges partielles AIM et NBO présentent des tendances similaires. Nous avons donc décidé de calculer les charges AIM que dans le méthanol puisque la suite des travaux sera en grande partie dans le méthanol. Les charges AIM sont des charges généralement assez grandes par rapport aux charges NBO. Comme on pouvait s'y attendre, la densité électronique est concentrée sur la région du groupement acide carboxylique et sur la totalité de la fonction catéchol, ce qui confirme la délocalisation électronique déduite lors de l'analyse des paramètres structuraux.

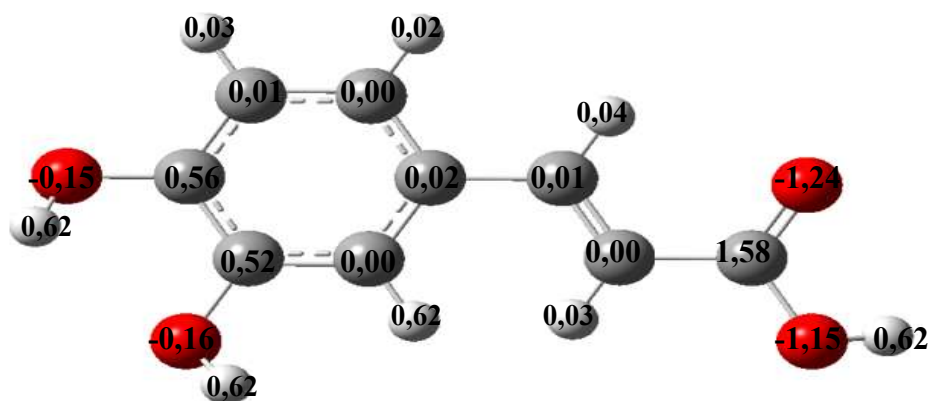


Figure 7 – Charges AIM de H₃CA calculées dans le méthanol.

III.4. Influence du solvant explicite (molécules d'eau) sur la solvation implicite du H₃CA

A présent, tous les calculs sur l'acide caféique ont été effectués en tenant compte de l'effet de solvant de manière implicite avec « bulk » de méthanol ou d'eau. D'une manière originale, le but de cette partie est d'étudier l'influence de la présence de molécules explicites de solvant autour de H₃CA sur les transitions électroniques calculées.

L'acide caféique possède deux fonctions complexantes, la fonction catéchol et la fonction carboxyle. L'idée est de mettre en face de chaque fonction deux molécules d'eau de manière à pouvoir former des liaisons hydrogènes. Par conséquent, H₃CA a été modélisé en trois hypothèses structurales avec effet de solvant (IEF-PCM), comme suit :

- i) H₃CA + deux molécules d'eau sur la fonction catéchol,
- ii) H₃CA + deux molécules d'eau sur la fonction carboxyle,
- iii) H₃CA + deux molécules d'eau sur la fonction catéchol et deux molécules d'eau sur la fonction carboxyle.

Le but est de déterminer l'impact de ces molécules d'eau explicites sur le calcul du spectre UV-visible du ligand libre et ainsi leur rôle dans la solvation de H_3CA . Le spectre expérimental et les longueurs d'onde calculées pour les trois hypothèses structurales sont représentés dans la figure 8 et le tableau 7.

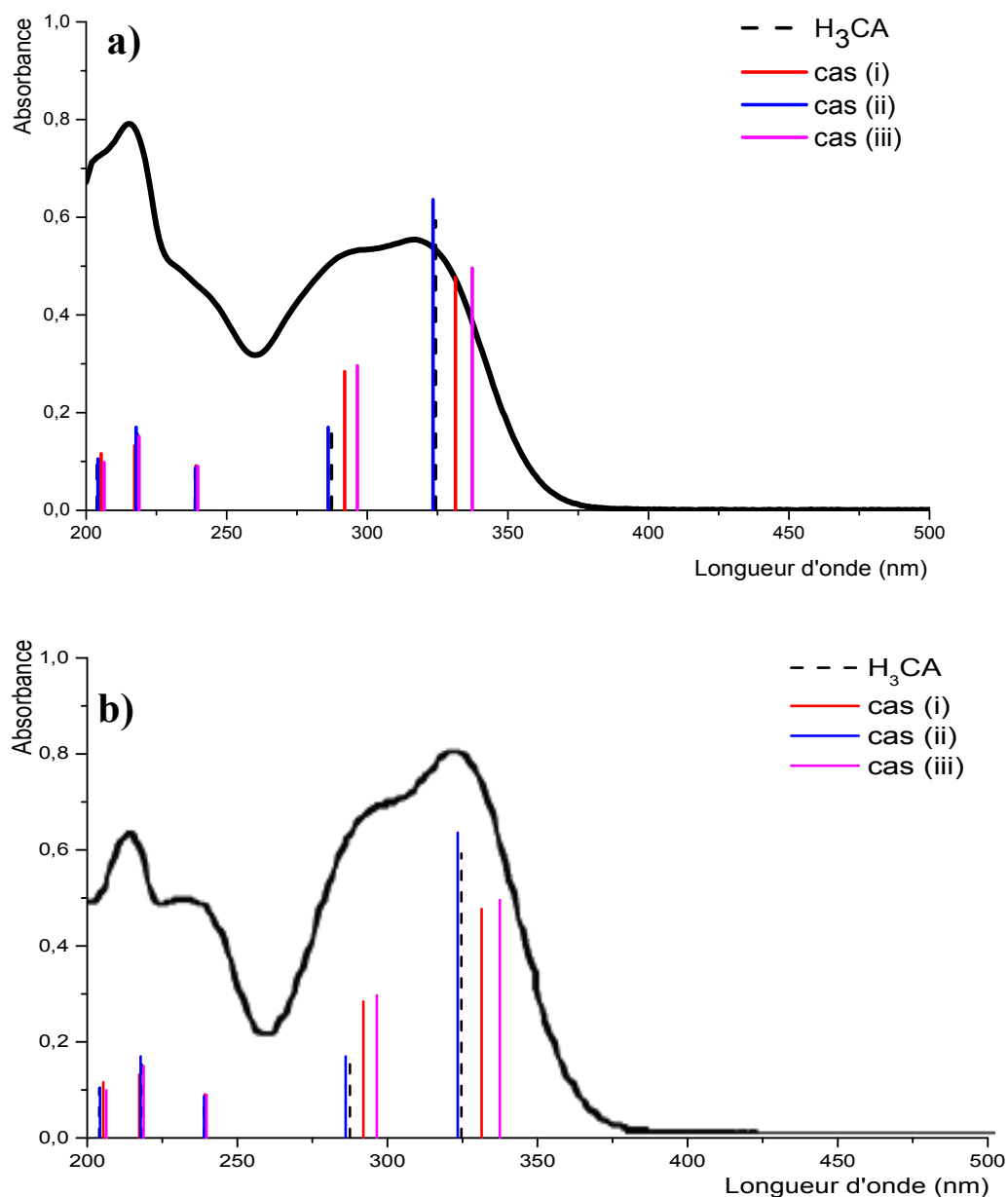
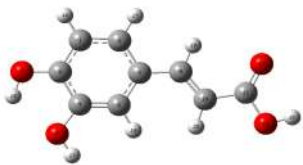
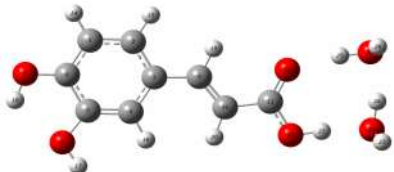


Figure 8 – Spectre UV-Vis expérimental et les transitions calculées de H_3CA avec les molécules d'eau explicites. a) PCM MeOH, b) PCM Eau.

Lorsque l'on compare la valeur calculée pour la transition électronique de plus basse énergie avec la valeur expérimentale obtenue dans le méthanol (314 nm), le meilleur compromis entre l'exactitude et la précision de la transition calculée a été obtenu en utilisant seulement le modèle de continuum dont la valeur est 324 nm est conforme à la précision des méthodes TD-DFT, l'ajout des molécules de solvant n'a pas amélioré le résultat ou même le détériorer (par exemple, l'addition de deux molécules sur le catéchol et deux sur l'acide carboxylique donne une valeur calculée à 337 nm pour la transition équivalente).

Tableau 7 – Influence de la solvation implicite et explicite en molécules d'eau sur les longueurs d'onde (en nm) calculées des transitions électroniques de H₃CA. Seules ($f \geq 0,05$) sont reportées.

Systèmes optimisés dans l'eau	Exp. λ (nm)		Calculé avec PCM&MeOH		Calculé avec PCM & Eau	
	MeOH	eau	λ (nm)	f	λ (nm)	f
acide caféique						
	314	321	324	0,59	325	0,59
	289	292	287	0,17	288	0,17
	238	234	239	0,09	239	0,09
	213	216	218	0,16	218	0,16
	202	Ep	204	0,10	204	0,10
i)- 02 molécules explicites d'eau sur le catéchol						
			331	0,48	331	0,48
			292	0,28	292	0,28
			239	0,09	239	0,09
			217	0,13	217	0,13
			205	0,12	205	0,12
ii)- 02 molécules explicites d'eau sur l'acide						
			323	0,64	323	0,64
			286	0,17	286	0,17
			239	0,09	239	0,09
			218	0,17	218	0,17
			204	0,11	204	0,11
iii)- 02 molécules explicites d'eau sur le catéchol & acide						
			337	0,50	337	0,50
			296	0,30	296	0,30
			240	0,09	240	0,09
			219	0,15	219	0,15
			206	0,10	206	0,10

Cela a été aussi confirmé pour le complexe Al-HCA par certains calculs effectués avec plus de deux molécules explicites : les ajouts d'autres molécules sur les groupements fonctionnels ne conduisent à aucune amélioration tandis que l'addition dans la deuxième sphère de coordination du cation résulte par des optimisations structurales délicates, sans bénéficier d'aucune précision.

Au final, on peut conclure, que les molécules d'eau explicites insérées à proximité des principaux groupements fonctionnels : catéchol et/ou acide de H₃CA avec effet de solvant (PCM), n'améliorent pas le calcul des transitions électroniques principales par rapport aux résultats expérimentaux. Malgré que plusieurs études ont montré l'importance des interactions explicites (liaisons hydrogènes) pour calculer correctement les énergies d'excitation [W. Han et al, 2003 ; Z. Dhaouadia et al, 2009]

En conclusion de cette partie, il ressort que la prise en compte de l'effet de solvant est absolument nécessaire pour le calcul des transitions électroniques même si les géométries ont été optimisées avec effet de solvant. En effet, la présence et la nature du solvant implicite n'affecte pas les paramètres géométriques du H₃CA. Ce résultats est en accord avec la littérature.

Nous avons également montré que la présence de molécules d'eau explicites, positionnées à proximité des fonctions oxygénées, permettant de faire des liaisons hydrogènes inter-moléculaires solvant-soluté, n'améliore pas les résultats du calcul des transitions électroniques en comparant avec les spectres expérimentaux.

Pour ces raisons on peut confirmer que les molécules d'eau explicites, ne jouent aucun rôle dans la solvation du ligand libre par rapport au solvant implicite. Ce résultat montre que c'est l'Aluminium (III) qui a besoin d'être solvato pour former sa sphère de coordination et non pas le ligand libre H₃CA. Par conséquent, et pour la suite de ce chapitre, seulement l'interaction entre le solvant et l'environnement du métal sera considérée dans l'étude du complexe Al – HCA dans le méthanol.

IV. Complexation d'Al (III) par H₃CA

IV.1. Suivi de la complexation par spectroscopie UV-Visible

La complexation du chlorure d'aluminium par H₃CA en solution aqueuse a été suivie par spectroscopie d'absorption électronique à l'aide d'un spectromètre Cary UV 100 Bio (Varian) entre 200 et 500 nm à une vitesse de 150 nm/min avec une résolution spectrale de 1 nm (fig. 9).

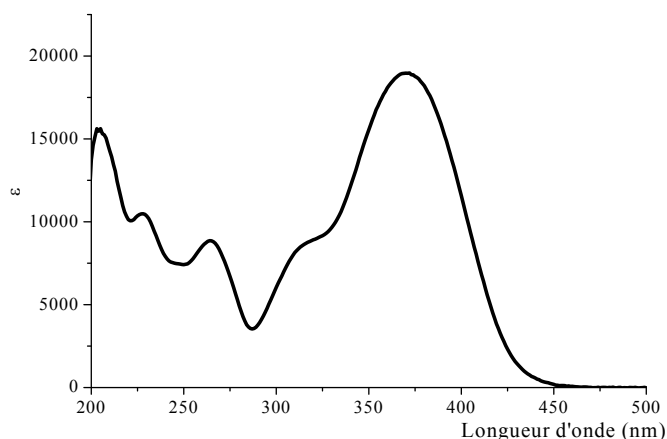


Figure 9 – Spectre UV-vis du complexe Al – HCA dans le méthanol [J.P. Cornard et al., 2004]

IV.2. Description de la méthodologie de l'étude

IV.2.1. Présentation des modèles utilisés

Le spectre d'absorption électronique de Al – HCA a été enregistré dans le méthanol [J.P. Cornard et al., 2004]. En effet, le but de ce chapitre est une meilleure représentation de ce solvant pour reproduire le spectre expérimental.

Plusieurs modèles du complexe Al-HCA, représentés dans la figure 10, impliquant la microsolvatation et/ou le modèle de continuum ont été utilisés. Premièrement, à partir du modèle le plus simple (**1**, aucune sorte de solvation), deux directions ont été explorées. L'ajout d'un continuum de méthanol (constante diélectrique $\epsilon = 32,613$) conduit à modéliser la structure **2**, tandis que l'ajout de molécules explicites de méthanol autour du complexe à modéliser conduit au modèle **3**. Lorsque ces deux approches sont mixées, un quatrième modèle (noté **4**) est obtenu. Dans chaque cas, les optimisations ont été d'abord effectuées et des transitions électroniques sont calculées.

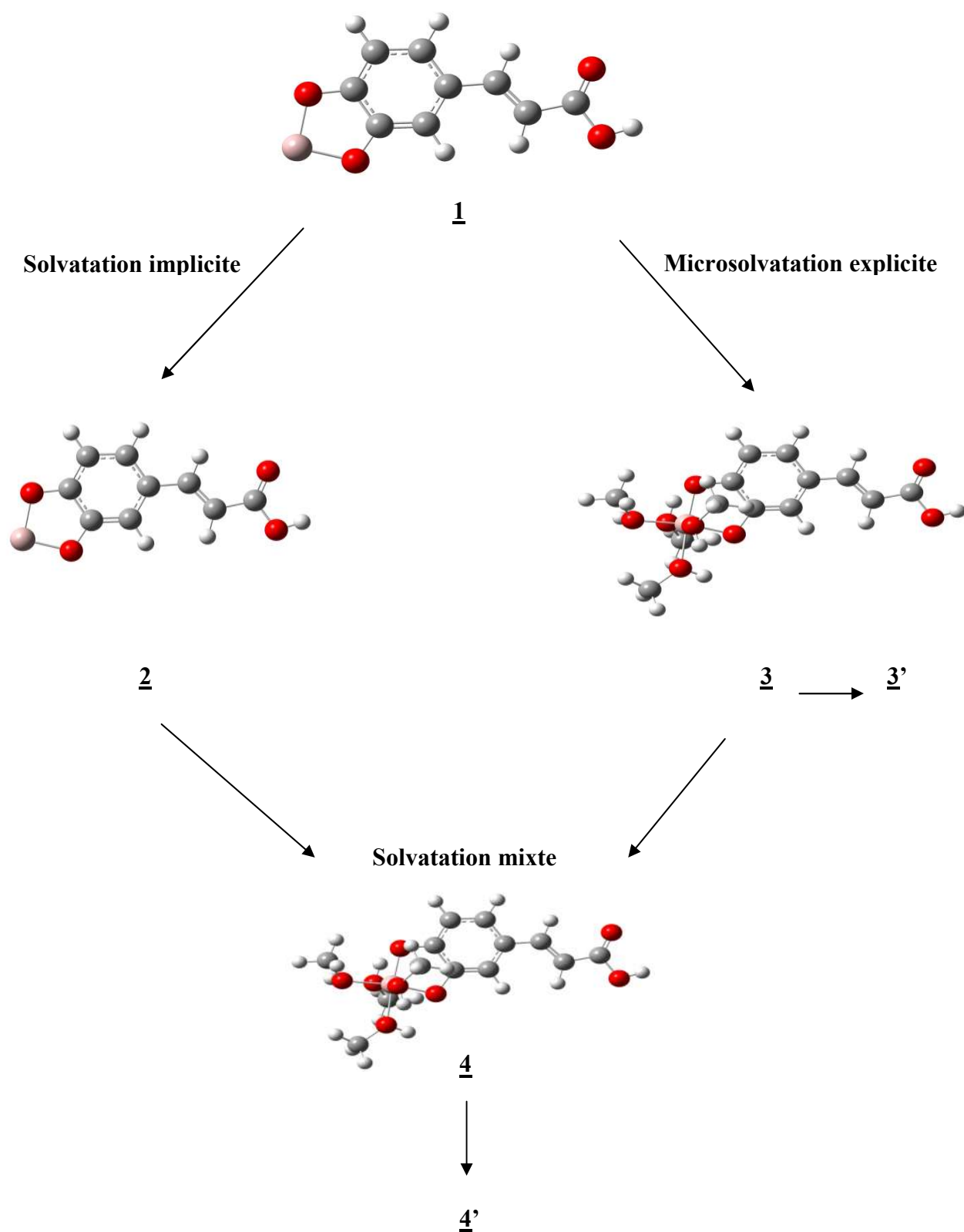


Figure 10 – Différents modèles de solvation du complexe Al – HCA dans le méthanol.

Pour une meilleure compréhension des phénomènes déjà cités ci-dessus, deux modèles inhabituels ont été introduits **3** et de **4** en enlevant les molécules explicites de solvant en recalculant les transitions électroniques sans ré-optimiser la structure de ces deux complexes. Ces deux derniers modèles sont nommés **3'** et **4'**. Les principales caractéristiques de ces modèles sont rappelées dans le tableau de synthèse 8.

Comme déjà montré dans le paragraphe (III.4), l'ajout des molécules explicite de solvant autour des groupements fonctionnels du H₃CA ne conduit à aucune amélioration des transitions calculées. Ce constat a été aussi confirmé par certains calculs effectués sur le complexe Al – HCA avec plus de molécules explicites de solvant : les ajouts sur les groupements fonctionnels et sur la deuxième sphère de coordination du cation métallique conduisent à des optimisations structurales très délicates, sans bénéficier d'aucune précision. Par conséquent, dans la suite de cette étude, seulement l'interaction explicite entre le solvant et Al – HCA dans les modèles **3** et **4** sera considérée par l'interaction du cation métallique Al(III) et les molécules de méthanol.

Tableau 8 – Principales caractéristiques des modèles introduits pour l'étude de la solvation du complexe Al – HCA.

Modèle	Molécules explicites?	Continuum?	Minimum Énergétique?
1	Non	Non	Oui
2	Non	Oui	Oui
3	Oui	Non	Oui
4	Oui	Oui	Oui
3'	Non	Non	Non, obtenue de 3
4'	Non	Oui	Non, obtenue de 4

IV.3. Étude des différents modèles pour Al – HCA

IV.3.1. Étude structurale

IV.3.1.1. Géométrie

La structure des six modèles du complexe Al – HCA a été étudiée et l'optimisation des structures des modèles a été effectuée selon leurs caractéristiques. Les principaux paramètres géométriques de H₃CA, HCA-2H (une structure formelle où les deux protons de la fonction catéchol ont été retirés du H₃CA) et les six modèles du complexe sont reportés dans le tableau 9.

Tableau 9 – Principaux paramètres géométriques (longueurs de liaisons (Å), les angles et les angles dièdres (°)), l'écart-type des six liaisons C—C du cycle benzénique (σ_{CC} (Å)), la densité d'électronique (ρ) et la densité totale d'énergie électronique (H) à son RCP (en unités atomiques) et Para Index délocalisation (PDI, en unités atomiques).

	CA	CA-2H	Modèles Al – HCA			
			<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u> et <u>3'</u>	<u>4</u> et <u>4'</u>
Liaisons						
C3'—O3'	1,369	1,283	1,304	1,306	1,374	1,354
C4'—O4'	1,357	1,267	1,285	1,292	1,377	1,350
O3'—Al	—	—	1,877	1,866	1,794	1,820
O4'—Al	—	—	1,923	1,895	1,799	1,826
Al—MeOH ^a	—	—	—	—	2,007	1,980
C3'—C4'	1,414	1,514	1,485	1,480	1,420	1,430
C2'—C3'	1,384	1,409	1,394	1,396	1,384	1,384
C1'—C2'	1,414	1,435	1,396	1,392	1,413	1,418
C4'—C5'	1,393	1,443	1,423	1,418	1,390	1,394
C5'—C6'	1,393	1,381	1,365	1,366	1,397	1,396
C6'—C1'	1,406	1,423	1,463	1,457	1,406	1,408
C1'—C3	1,455	1,416	1,446	1,451	1,461	1,452
C3—C2	1,350	1,388	1,354	1,350	1,345	1,353
C2—C1	1,468	1,427	1,493	1,484	1,476	1,464
C1=O	1,222	1,240	1,212	1,217	1,216	1,224
C1—O	1,358	1,386	1,341	1,345	1,358	1,360
C1O—H	0,972	0,971	0,974	0,973	0,972	0,972
Angles						
C4'-O4'-Al	—	—	109,0	108,2	107,4	109,1
C3'-O3'-Al	—	—	110,3	109,0	107,9	109,3
O3'-Al-O4'	—	—	84,2	85,5	93,3	90,6
C3'-C4'-O4'	120,1	120,9	114,7	114,8	115,9	115,6
C4'-C3'-O3'	114,3 ^b	119,3	113,8	114,1	115,5	115,3
C1'-C3-C2	128,1	129,0	126,5	126,2	127,9	128,3
C3-C2-C1	120,3	121,5	119,0	119,8	119,8	120,4
C2-C1=O	126,5	128,6	123,8	125,0	126,0	126,8
C2-C1-OH	111,6	112,8	110,9	111,1	111,3	111,7
O=C1-OH	121,9	118,6	125,3	123,9	122,6	121,5
Angles dièdres						
Al-O3'-C3'-C4'	—	—	-19,4	-20,0	-0,2	0,8
Al-O4'-C4'-C3'	—	—	19,6	20,1	0,4	-0,7
O3'-C3'-C4'-O4'	0,0	0,0	-0,6	-0,4	-0,2	-0,1
C2'-C1'-C3-C2	0,1	0,0	3,2	4,3	-0,3	0,2
C1'-C3-C2-C1	180,0	-180,0	-179,7	-179,8	-179,9	-180,0
C3-C2-C1-OH	179,9	179,9	-180,0	-179,7	180,0	-180,0
Aromaticité						
σ _{CC}	1,1	4,1	4,2	3,9	1,3	1,6
ρ(RCP)	0,0195	0,0176	0,0185	0,0187	0,0195	0,0193
H(RCP)	0,00875	0,00764	0,00820	0,00829	0,00868	0,00855
PDI	0,076	0,033	0,038	0,040	0,074	0,070

^a Liés à 3 et 4 uniquement, une valeur moyenne est donnée pour ces quatre longueurs.

^b Cette valeur doit être expliquée par une liaison hydrogène entre O3' et H lié à O4'.

Quelques paramètres structuraux de la géométrie des modèles **1** et **2** semblent être assez altérés. Tout d'abord, le cation métallique n'est pas dans le même plan que les molécules comme le montre la valeur des angles dièdres Al-O3'-C3'-C4' et Al-O4'-C4'-C3'. Ce résultat bizarre doit être expliqué par une interaction qui n'a pas été quantifiée dans ce travail entre la partie aromatique et le cation métallique. Deuxièmement, le cycle aromatique est fortement affecté et son aromaticité semble être réduite, ceci est mis en évidence par certains paramètres structuraux (écart-type des six longueurs de liaisons C — C du cycle aromatique :

la valeur est assez élevée pour les modèles **1** et **2** (4,2 et 3,9 pm ; respectivement) par rapport à celles de H₃CA, **3** et **4** (1,1 ; 1,3 et 1,6 pm, respectivement)) ou électronique (la densité électronique (ρ) et la densité d'électronique totale (H) au point critique du cycle (RCP) [M. Palusiak et al., 2007] et l'indice de para délocalisation (PDI) [J. Poater et al., 2003]) spécialisés dans l'évaluation de l'aromaticité. Ces valeurs (reportées dans le tableau 9) sont compatibles avec une aromaticité élevée de H₃CA, **3** et **4** à **1** et **2**.

Cet aspect est aussi confirmé par la valeur de certains angles dièdres entre quatre atomes de carbone du cycle aromatique qui sont différents de 0 ° dans **1** et **2**, tandis que les valeurs équivalentes sont très proches de 0° dans les trois autres cas. C'est particulièrement important lors de l'examen de la liaison C3'—C4' dont l'allongement est grand dans les modèles **1** et **2**, accompagné d'un raccourcissement des liaisons C3'—O3' et C4'—O4', qui évoque la structure d'un di-anion obtenu à partir d'une déprotonation totale du catéchol. Pour stabiliser le cycle à cinq chaînons la distance C3'—O3' plus longue que C4'—O4' est compensée par une longueur de liaison O3'—Al plus courte que O4'—Al.

En effet, ces caractéristiques sont récupérées et même amplifiées quand la structure **H₃CA-2H** est calculée. Par conséquent, les modèles **1** et **2** traitent le complexe Al – HCA par une interaction de type « barre » entre le cation Al (III) avec le di-anion **H₃CA-2H** (cela est révélé par les très longues liaisons entre O3' et O4' d'une part, et Al dans une autre part), tandis que les modèles **3** et **4** semblent être impliquer dans un réarrangement structural plus important par rapport à CA-2H.

IV.3.1.2. Charges atomiques (NBO)

Au niveau des charges atomique NBO des six modèles du complexe Al – HCA (reportées dans le tableau 10). On peut noter que la charge positive du complexe est totalement délocalisée sur l'ensemble de la structure des modèles. Il résulte de la comparaison de ces modèles, que les charges varient peu sur l'ensemble des modèles. En réalité, l'effet de solvant se manifeste en grande partie sur le cycle à 5 chaînons C3'—O3'—Al—O4'—C4'.

La solvation implicite du modèle 1 dans le méthanol conduit au modèle 2. Dans ces deux modèles, on observe un déficit considérable dans la charge d'aluminium, avec l'effet du « bulk » en méthanol, elle augmente de 0,09 et passe de 1,23 à 1,32. Ceci montre, que la solvation implicite est indispensable pour le complexe Al – HCA, mais elle reste encore insuffisante pour le solvater correctement. En revanche, quand on ajoute des molécules explicites de MeOH au modèle 1, la charge de l'aluminium a une tendance à s'améliorer et augmente fortement de 0,80 (2 fois plus grande) où elle passe de 1,23 (1) à 2,03(3). Dans le modèle 3 les quatre atomes d'oxygène de la sphère de coordination du méthanol modifient la densité électronique de l'Al(III) et à son tour, il va transmettre une partie aux oxygènes catéchol, ce qui se traduit par une forte augmentation de la charge O3' et O4' de 1 (-0,70 et -0,76) à 3 (-0,93 et -0,94), respectivement.

Tableau 10 – Charges NBO des six modèles Al – HCA dans le méthanol

Modèles Al – HCA	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>3'</u>	<u>4</u>	<u>4'</u>
C1	0,78	0,79	0,79	0,77	0,79	0,79
O=	-0,56	-0,61	-0,61	-0,55	-0,66	-0,61
O—	-0,69	-0,70	-0,71	-0,69	-0,72	-0,70
H	0,53	0,53	0,51	0,52	0,51	0,53
C3	-0,20	-0,18	-0,15	-0,17	-0,13	-0,15
C2	-0,18	-0,23	-0,34	-0,19	-0,39	-0,24
C5'	-0,28	-0,28	-0,29	-0,26	-0,31	-0,27
C6'	-0,12	-0,12	-0,21	-0,14	-0,22	-0,14
C1'	0,02	0,01	-0,09	0,00	-0,13	-0,01
C2'	-0,28	-0,27	-0,26	-0,25	-0,27	-0,25
C3'	0,38	0,39	0,25	0,32	0,27	0,34
C4'	0,44	0,44	0,25	0,37	0,29	0,39
O4'	-0,70	-0,72	-0,93	-0,80	-0,90	-0,80
O3'	-0,76	-0,76	-0,94	-0,83	-0,91	-0,82
Al	1,23	1,32	2,03	1,51	2,04	1,59
O (MeOH)	—	—	-0,84	—	-0,84	—

En outre, on voit clairement que dans le modèle de solvation mixte 4, la charge de l'aluminium (2,04) est légèrement plus importante de 0,01 que le modèle de solvation explicite 3 (2,03), et s'approche encore de la charge du cation d'aluminium (III). Ceci est sans doute dû à une meilleure répartition de la charge via le modèle PCM sur l'ensemble de la molécule. En particulier, sur le cycle à 5 chaînons, on constate une augmentation de charge dans les atomes C3', C4' et Al qui est compensée par une diminution de charges dans les atomes O3' et O4' dans le modèle 4 et vis versa pour le modèle 3.

D'une façon similaire, la charge de l'aluminium diminue d'une façon significative dans les modèles **3'** et **4'** en éliminant la sphère de coordination avec les molécules explicites de méthanol. La charge de l'aluminium diminue de 0,52 en passant du modèle **3** à **3'** et de 0,45 en passant du modèle **4** à **4'**, malgré que ces deux modèles soient préalablement optimisés avec ou sans effet de solvant. Ces résultats montrent le rôle et la nécessité des molécules explicites du MeOH pour modéliser correctement l'effet de solvant du complexe Al – HCA.

Il ressort de cette comparaison, que la solvation mixte (**4**) répartit correctement les charges atomiques partielles dans la molécule du complexe Al – HCA. Notamment, pour la charge du cation métallique. Le modèle implicite reproduit mal la solvation puisqu'il n'arrive pas à tenir compte de la donation du solvant, le problème est que le solvant donne trop à l'aluminium hors modèles de microsolvation.

IV.3.2. Les transitions électroniques

Pour vérifier quel modèle est le plus proche du complexe Al – HCA en solution méthanolique, des spectres théoriques et des transitions électroniques ont été calculés pour ces six modèles. L'utilisation des méthodes DFT et TD-DFT conduit au calcul des transitions électroniques représentées le long avec le spectre expérimental sur la figure 11.

Le tableau 11 résume les valeurs des longueurs d'onde expérimentales et calculées qui correspondent aux transitions les plus importantes avec des forces d'oscillateurs ($f > 0,05$) selon les caractéristiques de chaque modèle. En outre, les orbitales moléculaires impliquées sont également indiquées, leur comparaison a permis de définir les longueurs d'onde calculées pour les six modèles du complexe Al – HCA.

La première conclusion à tirer de cette comparaison est que l'utilisation d'un modèle totalement implicite pour la représentation du Al – HCA (**2**) ne conduit pas à une amélioration significative en comparaison avec la non-solvation (**1**). Par conséquent, au-delà des structures complémentaires obtenues (**3'** et **4'**), les transitions électroniques sont mal reproduites comparées au spectre expérimental en utilisant exclusivement le modèle continuum. Tandis que, l'addition des molécules de solvant explicites (**3**) élimine les transitions calculées à des énergies très basses [Z. Dhaouadia et al, 2009]. Par exemple, l'ajout des molécules explicites de MeOH conduit à des longueurs d'onde principales

calculées à 4,13 eV au lieu de 1,32 eV pour les modèles **(1)** et **(3)**, et à 3,51 eV au lieu de 1,29 eV pour les modèles **(2)** et **(4)**, respectivement.

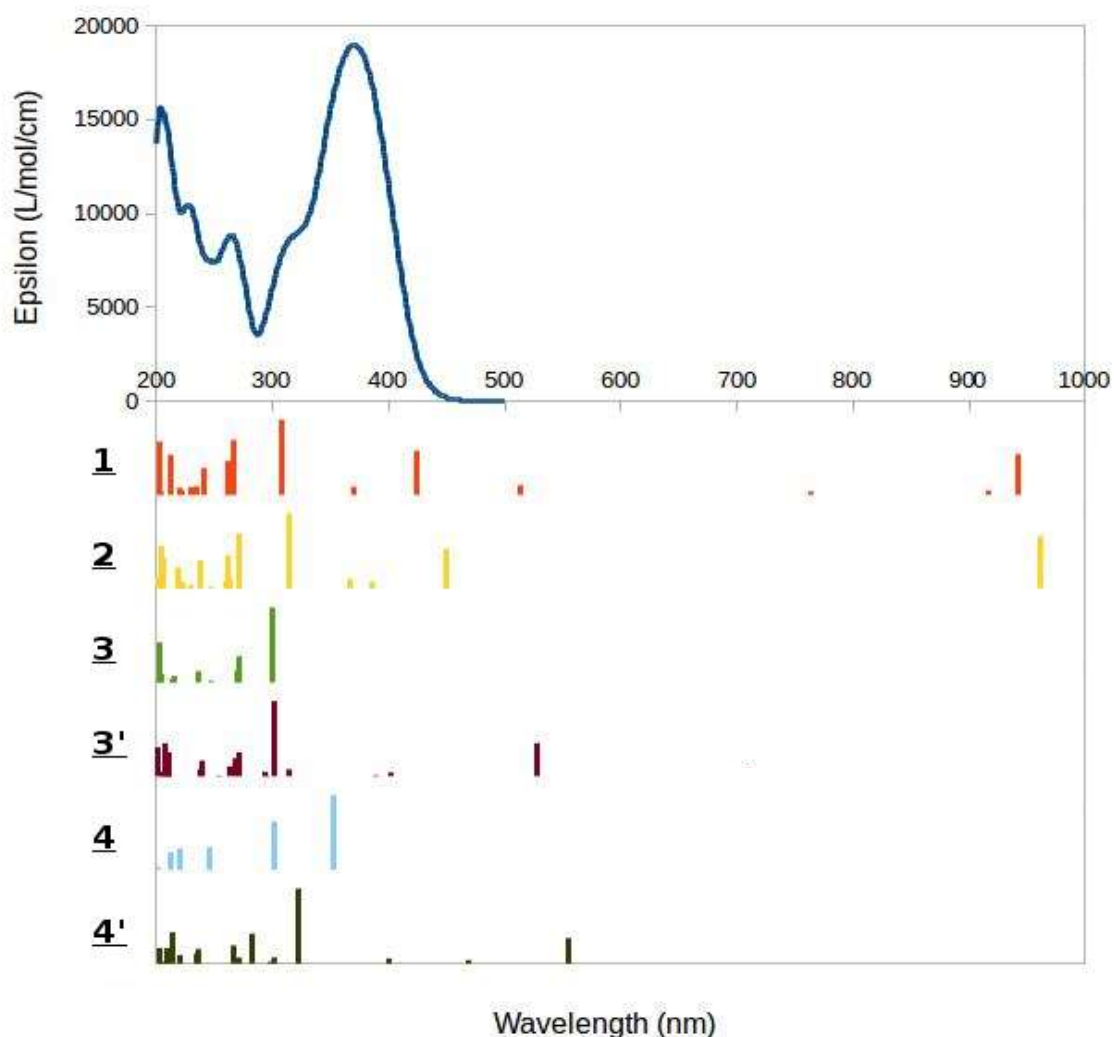


Figure 11 – Spectre UV-Visible et les positions des transitions calculées pour les six modèles du complexe Al – HCA dans le méthanol. Quelques faibles transitions ($f \ll 0,05$) ont été négligées pour 3' et 4', situées à des longueurs d'onde supérieures à 1000 nm.

Sans surprise, la seule considération des molécules explicites MeOH autour de Al (III) n'est pas suffisante. En effet, pour la bande mesurée vers les plus faibles énergies, le modèle **3** présente un déplacement considérable vers le bleu de 70 nm (0,78 eV) en comparaison avec les données expérimentales. Tandis que, le modèle **4** est décalé par 17 nm (0,16 eV) seulement, un accord très satisfaisant conformément à la ligne de précision de la méthode TD-DFT. La même tendance est observée pour le reste des transitions. Ces résultats illustrent que les molécules de solvant explicites sont nécessaires autour du cation. En revanche, le solvant a aussi besoin d'être pris en compte tout autour de la molécule mais le modèle implicite est suffisant pour reproduire les principales caractéristiques des spectres UV-Vis à chaque fois que le solvant ne joue pas le rôle d'un ligand.

Deux modèles ont été introduits, plus tôt, pour donner une meilleure compréhension au rôle du solvant dans le phénomène de solvation du complexe Al – HCA. En effet, l'addition des molécules explicites de solvant apparaît sous deux aspects différents. Premièrement, il implique de fortes contraintes structurales (voir paragraphe 3.1.1.). Deuxièmement, il doit avoir une influence sur le calcul des transitions électroniques à partir de ces structures déjà optimisées. Ainsi, ces deux effets ont été séparés par l'introduction des modèles **3'** et **4'** où les structures ont été optimisées avec les molécules de solvant explicite autour du cation métallique qui sont enlevé par la suite pour calculer les transitions électroniques. Les résultats qui illustrent ces deux effets différents sont reportés dans le tableau 11 et la figure 11. Ceci permet de comparer d'avantage l'effet des molécules explicites sur le complexe Al-HCA préalablement optimisé avec et sans effet de solvant.

Les transitions électroniques calculées à des longueurs d'onde supérieures à 500 nm dans **3'** à (527,4 nm, H-4 => L) et **4'** à (554,8 nm; H-2=> L) comme dans **1** (942,8 nm; H =>L, H <= L) et **2** (962,0 nm ; H=>L , H <= L) n'ont pas de sens physique (malgré qu'elles aient des forces d'oscillateur importantes). Leur présence est peut être attribuée au fait qu'à la base, ils ne sont pas des modèles normaux et leurs structures ne sont pas rigoureusement des minima énergétiques : **3'** et **4'** ne sont pas optimisés et **1** et **2** semblent impliquer une considération tout à fait insatisfaisante du solvant qui se traduit par des doubles transitions (HOMO <=> LUMO). Pour cette raison, on voulait voir de près les OMs des six modèles du complexe Al-HCA afin de mieux comprendre l'origine et la nature des transitions étranges et celles qui n'ont pas de sens physique. En l'occurrence, ce phénomène sera discuté en détail dans le paragraphe (VI.3.3.).

La comparaison des transitions les plus significatives (à l'exclusion des transitions sans un sens physique) à partir de **2** (315,1 nm) à **4** (352,8 nm) via **4'** (323,0 nm) illustre que le principal effet de la solvation explicite sur les valeurs des transitions calculées sur ce genre de complexes est directement originaire de leurs calculs (**4'** à **4**), et n'est pas un effet secondaire d'une mauvaise géométrie (**2** à **4'**).

Tableau 11 – Principales longueurs d’onde expérimentales et calculées en nm (eV) pour les six modèles du complexe Al – HCA dans le méthanol. Seules les forces d’oscillateur (f) > 0,05 et les orbitales moléculaires (OM) ayant une contribution > 15% ont été reportées (H: HOMO et L: LUMO).

Exp.		Calculées		
λ (nm,eV)		λ (nm,eV)	f	Contribution OM (%)
370 (3,35)	<u>1</u>	942,8(1,32)	0,141	H $\Rightarrow$ L (109), H $\Leftarrow$ L (22)
311(3,99)		423,6(2,93)	0,153	H- 4 $\Rightarrow$ L (88)
263(4,71)		307,9(4,03)	0,259	H $\Rightarrow$ L+1(85)
225(5,51)		266,6(4,65)	0,190	H-2 $\Rightarrow$ L+1(39), H $\Rightarrow$ L +2 (32)
214(5,79)		260,9(4,75)	0,117	H-2 $\Rightarrow$ L+1(29), H $\Rightarrow$ L+2 (47)
203(6,11)		241,8(5,13)	0,092	H-2 $\Rightarrow$ L+1(25), H $\Rightarrow$ L+3 (55)
		213,1(5,82)	0,139	H-4 $\Rightarrow$ L+1(57), H $\Rightarrow$ L+4 (26)
		202,2(6,13)	0,184	H-2 $\Rightarrow$ L+3(46), H $\Rightarrow$ L+5 (40)
	<u>2</u>	962,0(1,29)	0,207	H $\Rightarrow$ L (117), H $\Leftarrow$ L (21)
		449,4(2,76)	0,158	H -3 $\Rightarrow$ L (92)
		315,1(3,94)	0,297	H $\Rightarrow$ L+1(84)
		271,0(4,57)	0,218	H -1 $\Rightarrow$ L+1(67)
		262,4(4,73)	0,133	H $\Rightarrow$ L+2(92)
		238,3(5,20)	0,113	H $\Rightarrow$ L+3(70)
		219,2(5,66)	0,083	H-3 $\Rightarrow$ L+1(63), H $\Rightarrow$ L+4 (23)
		206,5(6,00)	0,125	H-4 $\Rightarrow$ L+1(63), H $\Rightarrow$ L+4(22)
	<u>3</u>	300,4 (4,13)	0,489	H $\Rightarrow$L+1(84)
		271,7 (4,56)	0,170	H-1 $\Rightarrow$ L+1(53)
		269,8 (4,59)	0,076	H $\Rightarrow$ L+2(73)
		236,7 (5,24)	0,073	H $\Rightarrow$ L+4(62)
		204,0 (6,08)	0,053	H-4 $\Rightarrow$ L+1(58)
		202,9 (6,11)	0,260	H-1 $\Rightarrow$ L+4(50)
	<u>3'</u>	527,4(2,35)	0,168	H-4 $\Rightarrow$ L (92)
		302,1(4,11)	0,383	H $\Rightarrow$ L+1 (77)
		270,6(4,58)	0,122	H-2 $\Rightarrow$ L+2(49)
		267,7(4,63)	0,091	H-2 $\Rightarrow$ L+2 (26), H $\Rightarrow$ L+2 (36)
		262,6(4,72)	0,051	H $\Rightarrow$ L+2 (30)
		239,6(5,17)	0,079	H-3 $\Rightarrow$ L+1 (21), H-2 $\Rightarrow$ L+3 (60)
		210,3(5,90)	0,123	H-4 $\Rightarrow$ L+1 (65)
		207,6(5,97)	0,167	H $\Rightarrow$ L+4 (63)
	<u>4</u>	352,8(3,51)	0,505	H $\Rightarrow$ L (94)
		301,5(4,11)	0,325	H-1 $\Rightarrow$ L (90)
		246,4 (5,03)	0,153	H $\Rightarrow$ L+2 (78)
		220,8(5,62)	0,144	H-3 $\Rightarrow$ L (78)
		211,8(5,86)	0,119	H $\Rightarrow$ L+4 (62), H-1 $\Rightarrow$ L+2(26)
	<u>4'</u>	554,8(2,23)	0,159	H -2 $\Rightarrow$ L (95)
		323,0 (3,84)	0,467	H $\Rightarrow$ L+1 (87)
		282,0 (4,40)	0,187	H -1 $\Rightarrow$ L+1 (76)
		266,2 (4,66)	0,113	H $\Rightarrow$ L+2 (63)
		237,0 (5,23)	0,091	H $\Rightarrow$ L+3 (66)
		234,7 (5,28)	0,061	H-1 $\Rightarrow$ L+2 (85)
		220,6 (5,62)	0,054	H-3 $\Rightarrow$ L+1 (77)
		213,7 (5,80)	0,195	H $\Rightarrow$ L+3 (73)
		208,9 (5,94)	0,096	H-4 $\Rightarrow$ L+3 (62)
		202,8 (6,11)	0,097	H $\Rightarrow$ L+5 (40)

IV.3.3. Les orbitales moléculaire

La figure 12 (p. 78) représente l'ensemble des orbitales des six modèles du complexe de Al – HCA dans le méthanol, seules les OMs qui correspondent à des transitions avec des forces d'oscillateur supérieures à 0,05 ont été rapportées.

La LUMO du modèle **3** (non représenté sur la figure 12) est entièrement localisée sur la sphère de coordination de l'ion d'Al et elle n'est pas impliquée dans des transitions UV-visible ($f \ll 0,05$). Si on considère que l'OM : LUMO + 1 est la plus basse inoccupée dont la densité de charge est localisée sur le ligand. Par conséquent, la longueur d'onde principale calculée à ($\lambda=300,4$ nm ; $f=0,489$) correspond à la transition HOMO $\Rightarrow$ LUMO+1 avec une contribution de 84 % et un gap d'énergie. Tandis que, le modèle **4**, la transition principale calculée à ($\lambda=352,8$ nm ; $f=0,505$) correspond à une transition HOMO $\Rightarrow$ LUMO avec une contribution de 94%. On peut voir aussi que pour ces deux ligands complexés, les OMs impliquées sont assez similaires en formes et en contributions aux OMs du ligand libre. Par conséquent, on a des OMs qui présentent de grandes similitudes avec celles obtenues pour le ligand libre.

Ainsi, les principaux changements du spectre électronique qui se produisent avec la chélation sont essentiellement dus aux différences significatives dans les énergies des OM. Notamment, pour le gap d'énergie des orbitales frontières HOMO – LUMO. D'après la figure 13 (p. 79) le gap d'énergie du modèle **4** est le plus important avec $\Delta E = 3,76$ eV, là où les OMs impliquées sont plus stables, qui est cohérent avec celui du ligand libre avec $\Delta E = 4,04$ eV. En effet, quand la solvation est très importante, elle stabilise les orbitales, puisque la solvation est assez importante sur les doublets non liant des oxygènes qui sont assez diffus alors que les orbitales π du cycle aromatique est plus centrale, par conséquent, l'influence est plus forte avec l'effet de solvant. En conséquence, l'orbitale n de l'oxygène est plus importante que l'orbitale π du benzène donc les orbitales sont très proches et l'énergie des orbitales pourra être modifiée.

Hormis, les modèles avec des molécules explicites de solvant autour du cation, on s'aperçoit qu'il y a autant de transitions dont parmi elles non significatives et par conséquent, elles n'ont pas de rôle physique. Si on regarde les orbitales HOMO et LUMO des modèles **1**, **2**, **3'** et **4'** ; elles sont incontestablement sans un sens physique pour un premier temps, ce sont deux orbitales qui se conjuguent et qui n'ont pas la même symétrie ! Mais si on regarde de plus près, on voit que c'est une combinaison liante et anti liante d'une enveloppe localisée sur l'Aluminium et l'orbitale π (2n) du cycle aromatique.

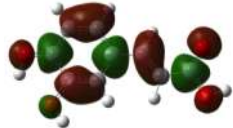
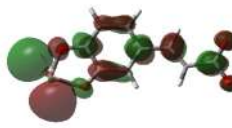
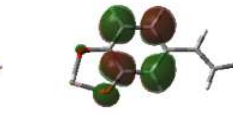
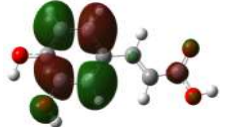
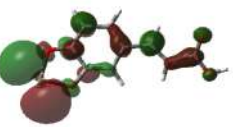
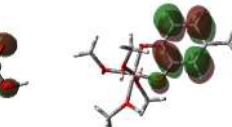
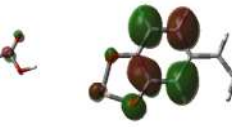
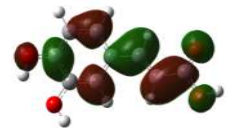
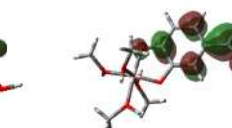
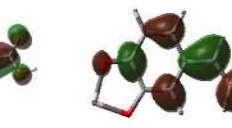
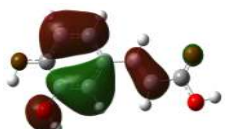
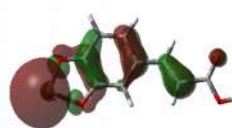
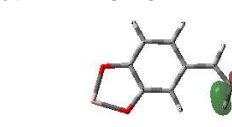
Ligand libre	Modèles du complexe Al – HCA dans le méthanol					
	1	2	3	3'	4	4'
						
LUMO+2 E=+0.78 eV	LUMO+5 E= -3.56 eV	LUMO+5 E= -0.19 eV	LUMO+4 E= -2.06 eV	LUMO+3 E= -4.56 eV	LUMO+4 E=1.02 eV	LUMO+5 E= -0.24 eV
						
LUMO+1 E= -0.06 eV	LUMO+4 E= -3.96 eV	LUMO+4 E= -0.56 eV	LUMO+1 E= - 3.41 eV	LUMO+1 E= - 5.96 eV	LUMO+2 E= 0.26 eV	LUMO+3 E= -1.01 eV
						
LUMO E= -1.77 eV	LUMO+3 E= -4.71 eV	LUMO+3 E= -1.18 eV	HOMO E= -7.77 eV	LUMO E= - 9.67 eV	LUMO E= -1.61 eV	LUMO+1 E= -2.69 eV
						
HOMO E= -5.81 eV	LUMO+1 E= -6.05 eV	LUMO+1 E= -2.67 eV	HOMO-1 E= -8.61 eV	HOMO E= -10.35 eV	HOMO E= -5.37 eV	LUMO E= -1.61 eV
						
HOMO-1 E= -6.71 eV	LUMO E= -9.09 eV	LUMO E= -5.62 eV	HOMO-3 E= -9.55 eV	HOMO-2 E= - 11.14 eV	HOMO-1 E= -6.01 eV	HOMO E= -6.87 eV
						
HOMO-3 E= -7.80 eV	HOMO E= -10.39 eV	HOMO E= -6.96 eV	HOMO-4 E= -10.01 eV	HOMO-4 E= -11.77 eV	HOMO-3 E= -7.55 eV	HOMO-1 E= -7.65 eV
						
	HOMO-2 E= -11.30 eV	HOMO-1 E= -7.84 eV				HOMO-2 E= -8.13 eV

Figure 12 – Les principales orbitales moléculaires (OMs) calculées et leurs énergies correspondantes (eV) pour l'acide caféique et les six modèles du complexe Al – HCA dans le méthanol. (H : HOMO et L : LUMO).

En plus, elles ont exactement la même forme avec des écarts énergétiques qui sont assez faibles. De plus près, on voit clairement que les orbitales changent de signe sur la partie aromatique et sur la chaîne carbonée (ligand), mais de même signe sur le lobe d'aluminium en partant de la HOMO vers la LUMO.

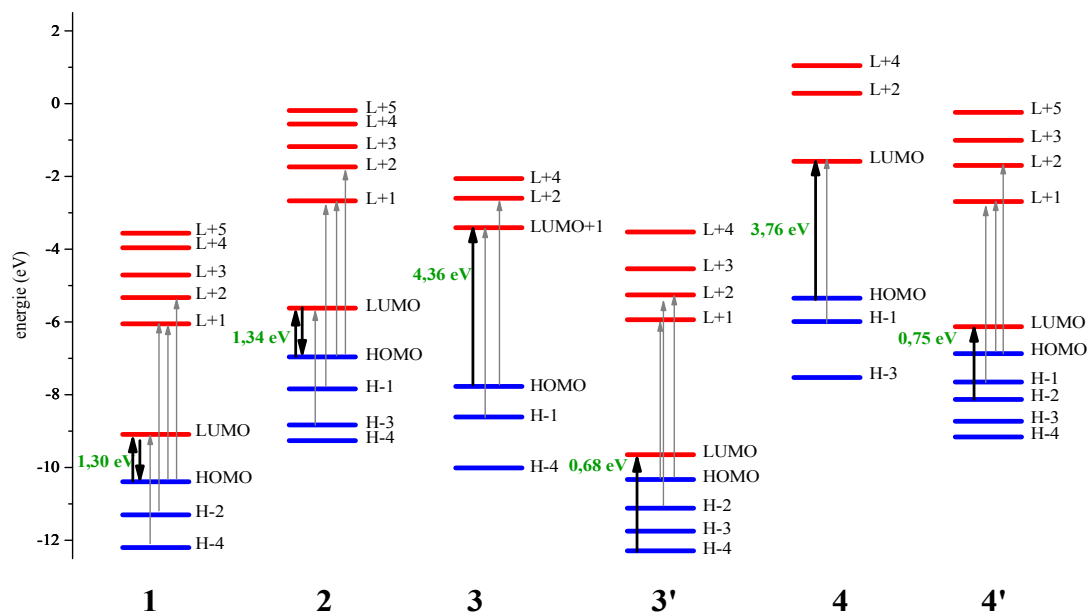


Figure 13 – Les transitions impliquées dans les principales transitions électroniques calculées pour les six modèles du complexe Al-HCA dans le méthanol. Seules les transitions correspondantes à des longueurs d'onde supérieures à 250 nm ont été reportées (H : HOMO et L : LUMO). Les énergies correspondantes sont exprimées en eV

Une tentative a été faite afin de résoudre ce problème, à savoir de calculer les transitions électroniques en utilisant un pseudo potentiel Los Alamos Laboratory Effectif Core Potentiel et Double Zeta (LANL2DZ) [W. R. Wadt et al., 1985] sur l'atome de l'Al même avec une fonctionnelle avec un pourcentage d'hybridation plus important sur le modèle **1** pour savoir si la double transition HOMO $\rightleftharpoons$ LUMO est le problème des orbitales qui enveloppent Al disparaissent avec le pseudo potentiel. Des travaux anciens du groupe sur le complexe de l'acide caféique ont pu faire disparaître le problème des orbitales qui se manifestent sur les molécules d'eau de la sphère de coordination du métal [J.P.Cornard et al., 2006]. En revanche, nos résultats n'ont pas amélioré les choses.

La problématique qui se pose est que les transitions « bizarres » comme la double transition HOMO $\rightleftharpoons$ LUMO qui se manifeste dans les modèles **1** et **2** n'ont pas de sens physique et on pourra les éliminer malgré leurs forces d'oscillateur importantes ! d'une part.

Mais si, on voit attentivement ces orbitales, on n'est pas sûr qu'aucune de la HOMO ou la LUMO n'as de sens physique ! , d'une autre part. On se demande si les orbitales sont mal calculées !?, ou on est dans un cas où la LUMO n'a aucun sens ou en réalité il faut recombiner ces deux orbitales pour avoir une nouvelle orbitale qui a un sens physique.

On suppose que la combinaison liante (HOMO) est constituée d'une partie sur Al et une partie aromatique et l'autre est la combinaison anti-liante (LUMO) interagissent juste par accident, et donc on pourrait redéfinir ça comme une orbitale π sur la partie aromatique et une orbitale vacante sur Al où cette dernière n'a pas de sens physique.

Le problème qui se pose dans ce cas de figure est que si on barre la HOMO et la LUMO on perd les orbitales π du cycle aromatique. En revanche, si on combine la HOMO + LUMO et la HOMO-LUMO on va avoir des nouvelles orbitales :

- $H - L \Rightarrow$ elle a un sens physique parce que la partie sur l'Al va se neutraliser.
- $H + L \Rightarrow$ c'est le contraire, la partie aromatique va se neutraliser et on aura une grande enveloppe autour de l'Al qui elle ne va avoir aucun sens physique.

Et d'un point de vue nombre d'électron il faut garder la HOMO et l'autre c'est juste une orbitale virtuelle.

Plus concrètement, il ne faut pas séparer les orbitales HOMO et LUMO, il faut prendre l'ensemble HOMO+LUMO comme étant en réalité deux orbitales mais dont une seule va être plus significative et peuplée. On peut donc avoir des transitions qui partent de la HOMO, mais seule, qui arrivent à la LUMO, elles n'ont pas de sens, et c'est ça qui explique sans doute une partie des problèmes des transitions « bizarres » à deux sens (200% dans un sens, le 100% dans l'autre sens). En réalité, ce sont juste des orbitales qui n'ont pas des sens. En plus leurs gaps d'énergie est de 1,3 et 1,34 eV pour les modèles 1 et 2, respectivement, donc pratiquement elles sont dégénérées. En analogie avec le modèle 4, la vrai LUMO vient de $[LUMO + (LUMO+1)]$ où la LUMO se combine en position de face avec la 3S de l'Aluminium.

D'une manière interchangeable, si on regarde l'ensemble des orbitales du modèle 1 par exemple, la contribution sur l'Aluminium intervient que dans les hautes énergies. En réalité, vu leurs tailles, ce sont des orbitales atomiques de valence 3S et 3P et quasiment vides puisque on est sur l'Al III et elles ne sont pas si moins que ça en énergie puisque l'Al perd les électrons de la 3S mais elles sont quand même loin, l'une de l'autre. La 3S se manifeste au

niveau d'énergie HOMO-LUMO et la 3P au niveau des énergies plus hautes L+2 , L+4 et L+5 , par exemple : la L+2 n'a aucun sens physique ,on constate presque rien sur la partie aromatique juste une orbitale 3P qui se trouve accidentellement sans interagir. Au même temps c'est largement ce qui explique qu'on doit impérativement mettre des molécules explicite de MeOH autour de l'Al (III) sinon la 3S ou la 3P seront impliquées dans des interactions avec des orbitales auxiliaires, ce qui est aussi le cas pour les modèles 2, 3' et 4'.

Quand on optimise le modèle et qu'on calcule les transitions électroniques avec PCM (modèle 2), c'est-à-dire qu'on a mis un PCM autour et on n'a pas mis des liaisons, tandis que, l'orbitale 3S est là, vide et libre et par la suite, elle est capable, comme au niveau symétrie et énergie se trouve proche de l'orbitale π qui correspond à la vraie LUMO, donc elle se combine pour donner deux nouvelles orbitales. Alors que lorsque elle fait des liaisons covalentes, l'orbitale anti-liante 3S sera plus haut en énergie, ce qui va expliquer qu'elle n'interagira plus avec le l'OM π du ligand puisque elle va partir complètement dans le système des orbitales virtuelles et c'est pour cette raison qu'on ne la trouve pas dans les modèles de microsolvatation 3 et 4, on trouve à la place une LUMO correcte.

Il ressort de cette comparaison, que le problème n'est pas le fait d'obtenir des orbitales sans un sens physique mais plutôt pourquoi elles se combinent de cette façon ? Où Gaussian s'est planté dans l'interprétation de la LUMO et HOMO et il a fait une combinaison linéaire entre l'orbitale 3S de Al où c'est juste une localisation accidentelle de cette dernière en face de la π (2n) du cycle aromatique du ligand. Et cela pourrait être un « artefact », qui est peut être dû à la fonctionnelle, aussi, peut être on est tombé dans un piège d'optimisation où la structure n'a pas été un vrai minimum malgré notre optimisation correcte (il va falloir tester la stabilité de la fonction d'onde).

Il y a des phénomènes qui sont rares où l'on pourra rater une optimisation même avec des petits systèmes dès qu'on a des métaux de transition et dans ce cas, il est recommandé de vérifier la stabilité de la fonction d'onde. Sinon pour des raisons qu'on ne comprend pas ce sont les modèles qui influent sur cela ! Ces résultats trop récents n'ont pas été exploités dans ce travail de thèse, mais constituent une piste à explorer.

IV.3.4. Simplification du modèle : Utilisation des molécules d'eau

Dans la partie précédente, nous avons déterminé que le modèle **4** est le plus capable de reproduire les caractéristiques du spectre UV-visible expérimental, et donc certainement le plus proche de la vraie structure du complexe formé, on a tenté de le simplifier et de réduire son temps de calcul. Dans la section précédente, on a montré que la suppression des molécules explicites du solvant n'est pas une solution, donc on va essayer d'utiliser des petites molécules qui ressemblent à celles du méthanol. Comme, la liaison entre l'aluminium et le solvant semble être ionique, il a été choisi de remplacer le méthanol par l'eau : cette simplification semble assez grossière mais elle sera justifiée dans la section 4.

Dans le but de réduire le temps de calcul on a procédé selon deux manières : le nombre d'atomes (et d'électrons) est réduit, un gain de temps pour chaque cycle SCF (dans ce cas, 144 électrons sont présents au lieu de 176, soit une réduction théorique du temps de calcul pour chaque cycle de près de 45% en supposant une mise à l'échelle N^3), les molécules d'eau supportent moins de degré de liberté qui raccourcit la procédure d'optimisation structurale, et aussi moins de conformères : l'eau est une molécule plus petite et symétrique tandis que le méthanol est plus volumineux et les groupes de méthyles tournent et ils prennent des orientations différentes

De plus, les variations de pH peuvent être prises en compte par le remplacement des molécules d'eau par des anions « hydroxyde » dans la sphère de coordination du métal, plus le milieu est alcalin, plus les ions hydroxyles seront introduits. Certains travaux de notre groupe ont encore montré l'efficacité de cette méthode [A. Le Person et al. 2014 ; J. P. Cornard et al., 2013]. Pour comparer cette substitution, une étude structurale et électronique des trois variantes du modèle **4** a été effectuée par la suite.

IV.3.4.1. Structure

Les trois structures du modèle **4** ont été mises à l'examen et l'optimisation des structures des modèles a été effectuée selon leurs caractéristiques de solvation. Les longueurs de liaison de ces structures ont été reportées dans le tableau 12.

D'une manière globale, on constate que sur l'ensemble des deux structures correspondantes, les longueurs de liaison ne varient quasiment pas si on remplace les molécules de solvant explicites et/ou le bulk par l'eau.

Tableau 12 – Principales longueurs de liaison (Å) du modèle **4** du complexe Al – HCA.

Modèle 4	MeOH Explicite MeOH Implicite	H₂O Explicite MeOH Implicite	H₂O Explicite H₂O Implicite
Liaisons			
C5'—C6'	1,396	1,397	1,396
C6'—C1'	1,408	1,408	1,408
C1'—C2'	1,418	1,419	1,419
C2'—C3'	1,384	1,384	1,384
C3'—C4'	1,430	1,430	1,430
C4'—C5'	1,394	1,394	1,394
C1'—C3	1,452	1,451	1,451
C3—C2	1,353	1,353	1,353
C2—C1	1,464	1,463	1,463
C4'—O4'	1,350	1,349	1,348
C3'—O3'	1,354	1,354	1,353
C1=O	1,224	1,224	1,225
C1—OH	1,360	1,360	1,360
O4'—Al	1,826	1,820	1,821
O3'—Al	1,820	1,813	1,814
Al—O	1,980	1,975	1,974

Une attention particulière est accordée aux liaisons « métal— ligand ». Tout d'abord, le fait de remplacer les molécules explicites de MeOH par des molécules de H₂O dans le modèle **4**, induit un raccourcissement de (~ 6 pm) de la liaison Al — catéchol, d'une part. Ainsi, un raccourcissement compensé par une élongation des deux paires de liaisons Al — O (H₂O), d'une autre part. Ceci est peut être dû à l'effet inductif attracteur de l'atome d'oxygène impliqué qui est plus fort dans la molécule d'eau que celle du méthanol. La même tendance est constatée si on remplace aussi la solvation implicite en méthanol par l'eau. Deuxièmement, si on remplace dans ce dernier le modèle implicite en méthanol par celui de l'eau on constate une différence assez négligeable (~ 1 pm).

Les charges atomiques (NBO) calculées pour trois modèles de microsolvatation en méthanol et/ou en eau sont reportées dans la figure 14. Dans un souci de clarté, les informations concernant les atomes d'hydrogène n'ont pas été reportées; de même les molécules de solvant (sauf les oxygènes) entourant l'aluminium ont été retirées de la figure.

Comme on pouvait s'y attendre, une très faible influence de la nature du solvant qui se manifeste essentiellement sur l'environnement du métal est observée. Tout d'abord, le fait de remplacer les molécules explicites de MeOH par celles de H₂O dans le modèle **4**, conduit à une baisse dans la charge de l'atome Al (de 0,069) et les charges des oxygènes catéchol (de ~ 0,018), qui seront compensés par un excédent plus significatif (de 0,163) de charges sur les oxygènes des molécules explicites d'eau.

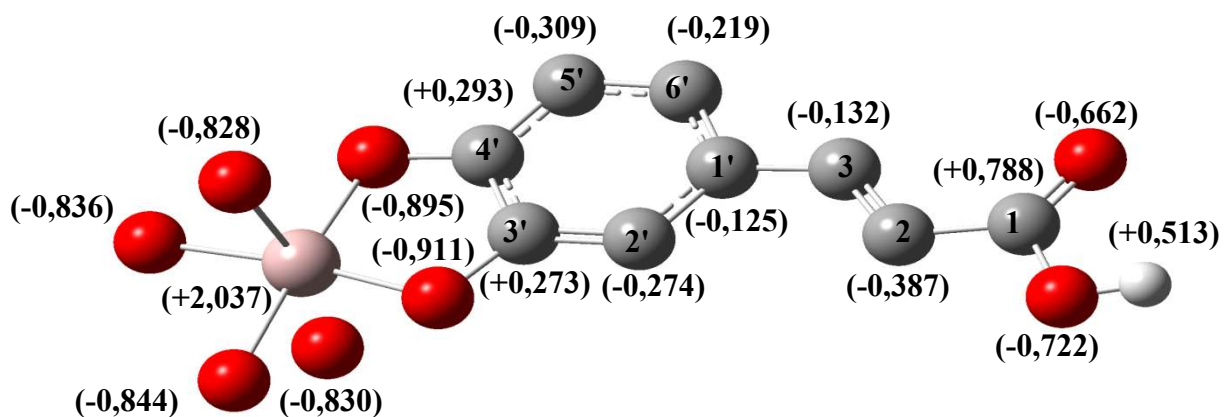
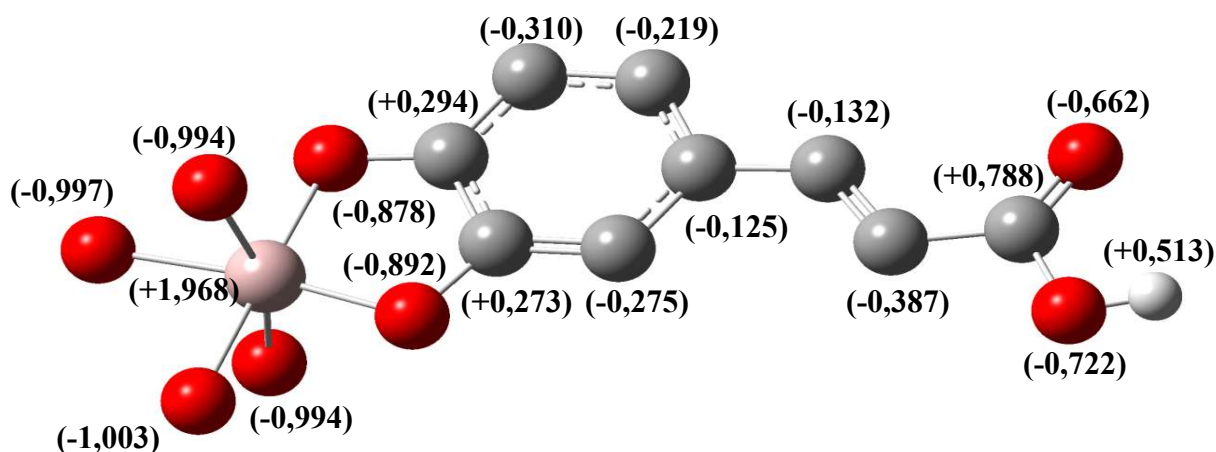
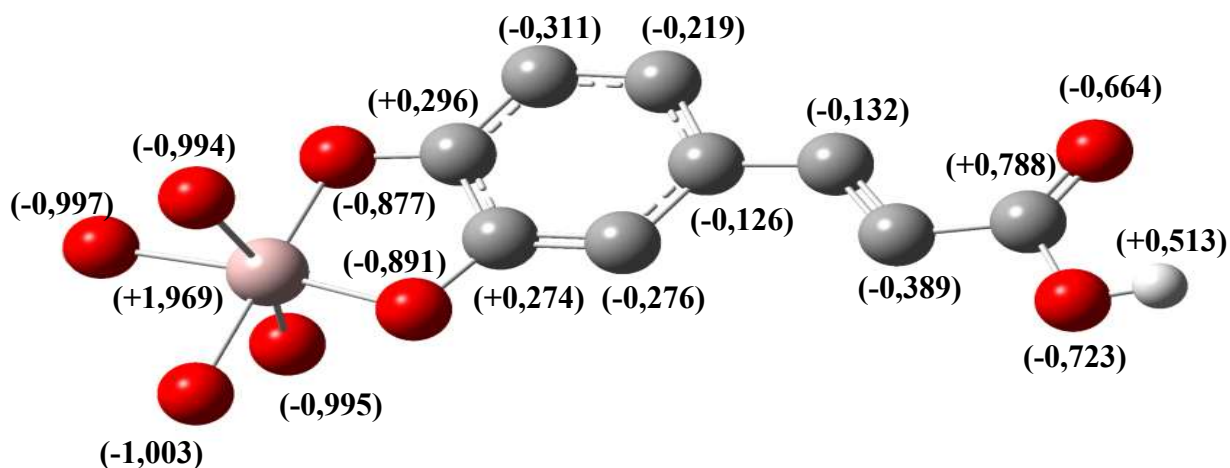
i)- Explicit MeOH & Implicit MeOH (4)**ii)- Explicit H₂O & Implicit MeOH****iii)- Explicit H₂O - Implicit H₂O**

Figure 14 – Charges NBO du modèle 4 de microsolvatation explicite MeOH & implicite MeOH, explicite H₂O & implicite MeOH et explicite H₂O & implicite H₂O.

La même tendance est constatée si on remplace aussi la solvation implicite en méthanol par l'eau. Deuxièmement, si on remplace dans ce dernier le modèle implicite en méthanol par celui de l'eau, la charge d'aluminium passe seulement de (+1,968) à (+1,969). Ces résultats semblent être cohérents avec les longueurs de liaison calculées (voire tableau 12).

Il résulte de cette comparaison que, la solvation implicite ou explicite en eau à la place du méthanol, n'a aucune influence sur les paramètres géométriques des complexe Al-HCA, malgré que l'eau est considérée comme le solvant le plus ($\epsilon = 78,4$) polaire face au méthanol ($\epsilon = 32,6$).

IV.3.4.2. Transitions électroniques

Le spectre expérimental et les transitions électroniques verticales calculés pour les trois modèles 4 de microsolvatation, sont représentés dans la figure 15 et le tableau 13.

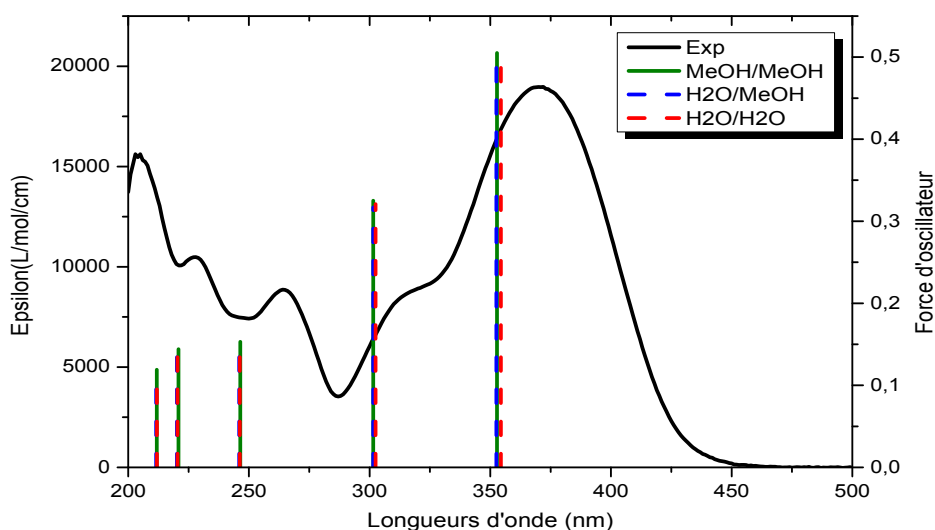


Figure 15 – Spectre expérimental d'absorption UV-visible du complexe Al-HCA, et les transitions calculées pour les trois modèles de microsolvatation.

D'après les résultats trouvés, il apparaît clairement que l'influence de la nature précise des molécules explicites est négligeable et reste sans effet (transitions superposées) sur la position et l'intensité des transitions calculées (tableau 13) que ce soit en microsolvatation ou solvation implicite. La seule différence qui pourra être constatée, un déplacement négligeable de la transition principale vers le rouge (0,02 eV) pour le modèle de microhydratation.

Tableau 13 – Principales longueurs d’onde expérimentales et calculées pour les trois modèles de microsolvatation. Seules les forces d’oscillateur (f) > 0,05 ont été reportées.

Exp.	Explicit MeOH Implicit MeOH		Explicit H ₂ O Implicit MeOH		Explicit H ₂ O Implicit H ₂ O	
λ	λ	f	λ	f	λ	f
370(3,35)	352,8(3,51)	0,505	352,5(3,52)	0,498	354,4(3,50)	0,496
311(3,99)	301,5(4,11)	0,325	301,5(4,11)	0,317	302,5(4,10)	0,321
263(4,71)	246,4(5,03)	0,153	246,0(5,04)	0,149	246,2(5,04)	0,150
225(5,51)	220,8(5,62)	0,144	220,2(5,63)	0,150	220,4(5,63)	0,145
214(5,79)	211,8(5,86)	0,119	211,6(5,86)	0,108	211,9(5,85)	0,105
203(6,11)	-	-	-	-	-	-

Les Orbitales moléculaires impliquées dans les principales transitions électroniques calculées pour le ligand libre et les trois modèles de microsolvatation du complexe Al-HCA, sont représentées dans la figure 17. Sans surprise, et d’après les longueurs d’onde calculées, les OMs des complexes solvatés, en utilisant une approche mixte, sont similaires structuralement (même forme) avec des natures de transitions identiques et notamment et énergétiquement très proches du ligand libre (fig 16).

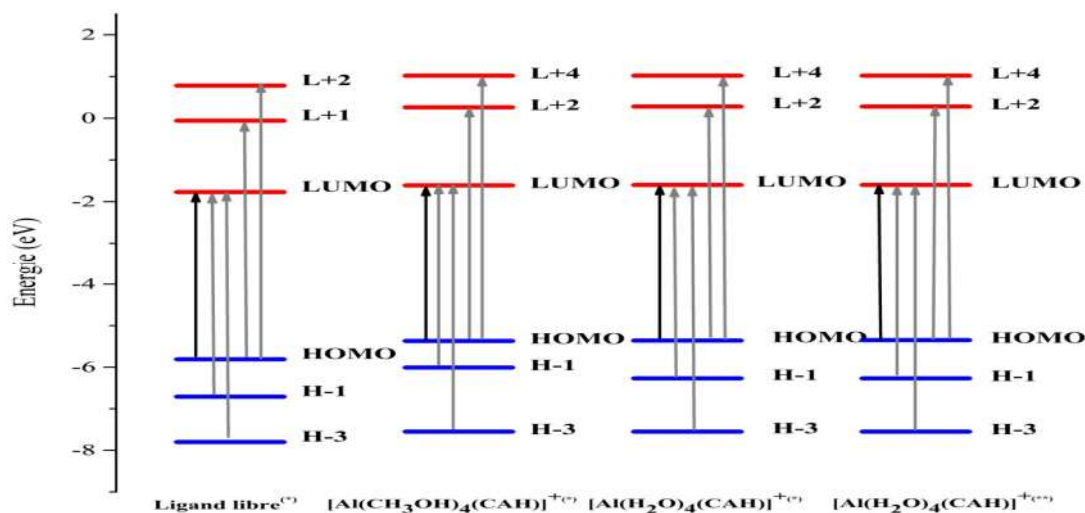


Figure 16 – Principales transitions électroniques impliquées pour le ligand libre et les trois modèles de microsolvatation du complexe Al-HCA avec effet de solvant, (*) : dans le méthanol et () : dans l’eau. (H : HOMO et L : LUMO).**

On a déjà montré que les principaux changements du spectre électronique qui se produisent avec le type de solvation sont essentiellement dus aux différences significatives dans les énergies des Oms, en particulier, pour le gap d’énergie des orbitales frontières HOMO.–LUMO. On constate que ce dernier est quasi le même pour les 03 complexes du modèle **4** ($\Delta E \sim 3,8$ eV) ce qui se traduit par une absence d’un déplacement vers le rouge.

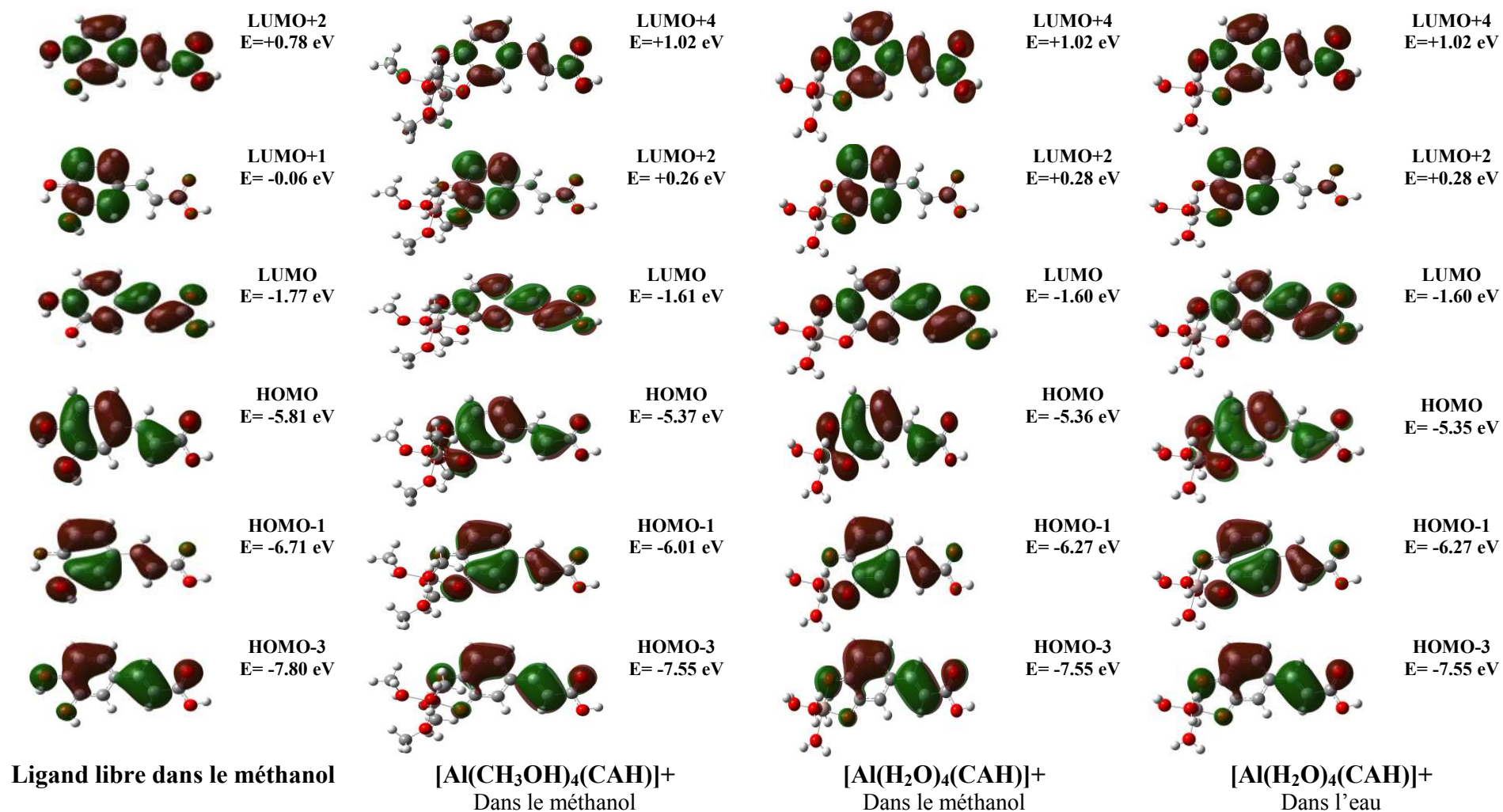


Figure 17 – Orbitales moléculaires impliquées dans les principales transitions électroniques calculées pour l'acide caféique et les trois modèles de microsolvatation du complexe Al-HCA (H : HOMO et L : LUMO). Les énergies sont exprimées en (eV).

Dans les trois modèles, les transitions HOMO =>LUMO présentent essentiellement un caractère $\pi\pi^*$ très prononcé et dans tous les cas elles sont calculées avec une valeur élevée de force d'oscillateur contrairement aux modèles précédents (voir tableau 11- p. 76), ce qui est en accord avec les travaux précédents [J.P. Cornard et al., 2004-2006]. En revanche, dans la transition H-1 => LUMO, la densité de la charge électronique se déplace partiellement du noyau benzénique vers la chaîne aliphatique. La LUMO+1 des trois modèles (non représentée sur la figure 17) est entièrement localisée sur l'ion aluminium et n'est pas impliquée dans des transitions UV-visible. Enfin, la transition H-1 =>L+2 présente une concentration de charge sur le cycle aromatique avec un caractère liant et anti-liant, respectivement.

IV.4. Étude de la nature des liaisons dans les complexes

Pour mettre en question l'hypothèse présentée dans le paragraphe (3.4.) sur la nature des liaisons impliquées, nous avons procédé à une étude détaillée de la nature des liaisons autour du cation métallique Al(III). Dans cette section, une attention particulière est accordée à l'effet de molécules explicites sur la structure des complexes, de sorte que seuls les modèles impliquant le méthanol comme solvant implicite sont utilisés: **2** sans aucune molécule explicite, et **4** qui contient des molécules explicites de méthanol et sa variation avec les molécules d'eau. Certaines quantités AIM pour ces liaisons sont reportées dans le tableau 14.

Toutes les liaisons étudiées présentent un fort caractère ionique, révélé par la faible valeur ρ (BCP), la grande valeur positive de $\Delta\rho$ (BCP) et la très petite valeur (mais positive) de la densité totale d'énergie électronique pour chaque BCP ($H(\text{BCP})$) [R. Bianchi et al., 2000]. Ces résultats sont confirmés par les valeurs calculées pour le rapport $-G(\text{BCP})/V(\text{BCP})$ (où G est l'énergie cinétique de la densité électronique et V la densité d'énergie potentielle) qui est supérieur à 1, ce qui implique que ces interactions sont purement non-covalentes [M. Ziolkowski et al., 2006].

Les deux modèles **4** semblent être impossibles à distinguer, en accord avec les résultats présentés précédemment, qui confirment la capacité des molécules d'eau à représenter correctement la première sphère de solvation au lieu du méthanol. Ces molécules sont faiblement liées au centre métallique, ceci est illustré par la faible valeur de toutes les quantités au BCP, y compris ρ (BCP). D'une façon intéressante, les valeurs de l'indice de délocalisation (δ) sont également très faibles, ce qui confirme la faible interaction entre le solvant et l'aluminium [R.F.W. Bader et al., 1975 ; X. Fradera et al., 1999].

Tableau 14 – Charges AIM de l'aluminium et atomes des oxygènes du catéchol et du solvant, densité électronique, Laplacien de la densité d'électronique, énergie cinétique de la densité électronique (G), énergie de la densité électronique totale (H) (en unités atomiques), opposé du rapport entre G et la densité du potentiel énergétique (V) à la BCP et enfin indices de délocalisation (δ) pour les liaisons impliquant Al dans Al-HCA en utilisant les modèles 2, 4 et la variante de 4 avec des molécules d'eau.

Modèle	<u>2</u>	<u>4</u>	<u>4</u> avec les molécules d'eau
	Sans solvant explicite	Explicite MeOH	Explicite H ₂ O
	Implicite MeOH	Implicite MeOH	Implicite MeOH
charges AIM			
Al	1,50	2,57	2,57
O3'	-1,27	-1,36	-1,36
O4'	-1,25	-1,35	-1,35
O solvent (mean)	–	-1,23	-1,26
Al—O3' bond			
ρ (BCP)	0,069	0,079	0,080
$\Delta\rho$ (BCP)	0,451	0,577	0,593
G(BCP)	0,1108	0,1403	0,1441
H(BCP)	0,0019	0,0039	0,0041
-G(BCP)/V(BCP)	1,02	1,03	1,03
δ (Al,O3')	0,444	0,213	0,218
Al—O4' bond			
ρ (BCP)	0,065	0,078	0,079
$\Delta\rho$ (BCP)	0,397	0,563	0,577
G(BCP)	0,0987	0,1371	0,1403
H(BCP)	0,0006	0,0038	0,0040
-G(BCP)/V(BCP)	1,01	1,03	1,03
δ (Al,O4')	0,445	0,211	0,213
Al—O (solvent) (mean)			
ρ (BCP)	–	0,048	0,048
$\Delta\rho$ (BCP)	–	0,301	0,309
G(BCP)	–	0,0717	0,0726
H(BCP)	–	0,0035	0,0047
-G(BCP)/V(BCP)	–	1,05	1,07
δ (Al,O)	–	0,128	0,123

La différence la plus notable entre 2 et les deux modèles de 4 est la valeur de la charge AIM sur l'atome d'aluminium (+1,50 pour Al dans 2 et 2,57 dans les deux variants de 4). Cette très grande différence est confirmée par le calcul d'un autre type de charges (charges NBO: 1,32 pour Al dans 2, tandis que 2,04 et 1,97 sont obtenus pour les deux variants de 4). Par conséquent, l'absence de molécules explicites de solvant semble diminuer le caractère ionique des liaisons Al — catéchol. La comparaison entre la valeur de $\Delta\rho$ (BCP) et de G

(BCP) confirme cette hypothèse : les valeurs calculées sont plus faibles dans 2 que dans les deux modèles 4. En outre, l'indice de délocalisation est environ deux fois plus grand dans 2 comme dans 4. Il apparaît que le cation d'aluminium n'est pas assez solvaté dans 2 par le solvant implicite, et attire la densité électronique à partir de son ligand, conduisant à une diminution de sa charge et du caractère ionique des liaisons métal—ligand, et à la grande déformation géométrique indiqué dans le paragraphe 3.1.1. Les molécules explicites ajoutées à 4 sont des molécules de solvant qui jouent le rôle de ligands, conduisant à une interaction avec l'atome d'aluminium, la densité électronique du ligand doit alors rester sur le ligand au lieu d'être impliquée dans une liaison avec le cation métallique.

Un dernier type de calcul a été effectué pour renforcer cette interprétation. L'optimisation structurale et le calcul des transitions électroniques des modèles 4 ont été réalisés à l'aide de l'atome d'aluminium de l'Hay-Wadt ECP [W.R. Wadt et al., 1985] qui contient les dix électrons internes (de cœur). Aucune fonction de base de valence n'a été ajoutée pour empêcher la localisation d'autres électrons sur Al (III) (qui a été bien confirmé par la charge de Mulliken de l'aluminium égale rigoureusement (+ 3) dans ce calcul (l'utilisation de la charge Mulliken est exprès, malgré quelques « faiblesses célèbres » [P. Politzer, 1971], parce que le schéma de la fonction d'onde est nécessaire pour confirmer l'absence de couches de valence sur Al). Quand les énergies de transitions calculées sont comparées à celles reportées dans le tableau 12, un seul résultat présente un déplacement de 0,05 eV (7 nm dans ce domaine de longueurs d'onde), les autres déplacements étant sensiblement inférieurs à cette valeur. Ce très bon accord entre ces calculs confirme la non-implication des fonctions de base de valence d'aluminium donc c'est le caractère ionique des liaisons Al—O qui est impliqué dans cette molécule Al-HCA.

V. Conclusion

L'effet de l'environnement du complexe Al – HCA a été examiné avec des nouveaux modèles structuraux spécifiques jamais reportés dans la littérature, ce qui dans le cas approprié ont aidé à rationaliser la méthode de solvation et déterminer la nature des interactions dans la microsolvatation du cation métallique.

L'effet de solvation sur les transitions électroniques a été modélisé en utilisant les approches suivantes : (i) un modèle continuum polarisable, (ii) une microsolvatation du ligand, et (iii) les modèles hybrides combinant (i) et (ii). Il en résulte que l'utilisation d'un cation métallique solvato au lieu d'un cation isolé immergé dans un continuum polarisable, améliore l'accord entre les longueurs d'onde calculées et observées. Cette amélioration est vraisemblablement due à la description du réseau de coordination de la liaison métallique ligand—solvant, et également pour un meilleur « screening » de la charge du cation, et qui ont tous les deux besoin de la présence des molécules de solvant explicite.

Le modèle qui a été présenté dans ce travail pour calculer les transitions électroniques dans le cas des complexes métalliques dans un solvant de coordination où les interactions métal—ligand et métal—solvant sont principalement ioniques. Les paramètres internes d'un logiciel très répandu sont utilisés sans aucune modification et seulement la nature de la sphère de solvation du cation métallique est nécessaire est prédit par les calculs.

Les principales caractéristiques de ce modèle sont :

- Une première sphère de coordination explicitement reproduite par une molécule simplifiée (l'eau au lieu de méthanol) autour du centre métallique,
- Aucune nécessité d'ajouter des molécules explicites n'importe où ailleurs autour du ligand;
- Un solvant implicite est ajouté autour de ce complexe au moyen d'un continuum polarisable PCM.

Une reproduction rapide et précise des longueurs d'onde mesurées est atteinte, et conduit à des résultats considérablement meilleurs que les autres protocoles présentés. Une tentative de rationalisation de cette procédure est donnée, basée sur la nature des liaisons impliquées et le déplacement électronique dans la molécule qui dépend du modèle de solvation. Dans la suite de cette thèse, l'approche mixte (iii) sera adoptée pour la prise en compte de l'effet de solvant des complexes étudiés

BIBLIOGRAPHIE

- T. M. Alam, C.J. Pearce, J.E. Jenkins, *Comput. Theor. Chem.* 995 (2012) 24.
- Andrzej Eilmes, *Theor Chem Acc*, 133 (2014) 1538.
- R.F.W. Bader, Clarendon Press ; Oxford University Press, Oxford [England] : New York, 1994.
- R. F. W. Bader, Oxford University Press 1990.
- R.F.W. Bader, M.E. Stephens, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 7391.
- V. Barone, ed., Wiley, Hoboken, N.J, 2012.
- R. Bianchi, G. Gervasio, D. Marabello, *Inorg. Chem.*, 39 (2000) 2360.
- L. Boilet, J. P. Cornard, C. Lapouge, *J. Phys. Chem. A*, 109 (2005) 1952.
- M.E. Casida, *J. Molec. Struc.: THEOCHEM*, 914 (2009) 3.
- J.P. Cerón-Carrasco, M. Fanuel, A. Charaf-Eddin, D. Jacquemin, *Chem. Phys. Lett.*, 556 (2013) 122.
- S. Chibani, A.D. Laurent, A. Blondel, B. Mennucci, D. Jacquemin, *J. Chem. Theory Comput.* 10 (2014) 1848.
- J. P. Cornard, C. Lapouge, E. André, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 108 (2013) 280.
- J.P. Cornard , C. Lapouge, *J. Phys. Chem. A*. 108 (2004) 4470.
- J.P. Cornard, C. Lapouge, *J. Phys. Chem. A*. 110 (2006) 7159.
- M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, V. Barone, *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 43.
- C. J. Cramer et D. G. Truhlar. *Chemical Reviews*, 99(1999) 2161.
- F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 6054.
- I. Değirmenci, S. Eren, V. Aviyente, B. De Sterck, K. Hemelsoet, V. Van Speybroeck, et al., *Macromolecules*. 43 (2010) 5602.
- Z. Dhaouadia, N. Sangou, B. Hernandez, F. Pflüger, J. Liquier et al., *spectrochim.Acta*, part A, 73 (2009) 805.
- D.H. Douma, B. M'Passi-Mabiala, R. Gebauer, *J. Chem. Phys.* 137 (2012) 154314.
- X. Fradera, M.A. Austen, R.F.W. Bader, *J. Phys. Chem. A.*, 103 (1999) 304.
- R. Gayathri, M. Arivazhagan, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 123 (2014) 309.
- W. Han, T. Liu, F. Himo, A. Toutchkine, D. Bashford, K.M. Hahn, L. Noodleman, *ChemPhysChem*, 4 (2003) 1084.
- N.E. Jackson, L.X. Chen, M.A. Ratner, *J. Phys. Chem. B.*, 118 (2014) 5194.
- P. Jaramillo, K. Coutinho, S. Canuto , *journal of quantum chemistry*, 110, (2010) 2371.

- S.C.L. Kamerlin, M. Haranczyk, A. Warshel, *ChemPhysChem*. 10 (2009) 1125.
- T.A. Keith, AIMAll 14.06.21, TK Gristmill Software, Overland Park, 2014.
- A. Le Person, A. Moncomble, J.P. Cornard, *J. Phys. Chem. A*. 118 (2014) 2646.
- P. W. Linder, A. Voyé, *Polyhedron*, 6 (1987) 53.
- E. Lydersen, *E. Nordic Hydrology.*, 21(1990) 195.
- A.V. Marenich, J. Ho, M.L. Coote, C.J. Cramer, D.G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 15068.
- F. Matta, R. J. B. Wiley-VCH: Weinheim, 2007.
- M. Palusiak, T.M. Krygowski, *Chem. - Eur. J.* 13 (2007) 7996.
- A. Pedone, J. Bloino, S. Monti, G. Prampolini, V. Barone, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 (2010) 1000.
- J. Poater, X. Fradera, M. Duran, M. Solà, *Chem. - Eur. J.*, 9 (2003) 1113.
- P. Politzer, *J. Chem. Phys.*, 55 (1971) 5135.
- A. E. Reed; F. Weinhold, *Journal of Chemical Physics*, 78 (1983) 4066.
- A. E. Reed; R. B. Weinstock, R. B.; Weinhold, F. J. of Chemical Physics, 83 (1985) 735.
- C. Reichardt *Monographs in Modern Chemistry*, Vol. 3. Verlag Chemie, Weinheim, New York 1979. 355 Seiten, Preis: DM 108,-
- G. Scalmani, M.J. Frisch, B. Mennucci, J. Tomasi, R. Cammi, V. Barone, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 094.
- G. Shields, P. Seybold, CRC Press, 2013 (accessed August 27, 2014).
- J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* 105 (2005) 2999.
- E. Van Besien; M. P. M Marques, *THEOCHEM.*, (2003) 625.
- W. R. Wadt, P.J. Hay, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 284.
- Yan Li and Bernd Hartke, *ChemPhysChem*, 14 (2013) 2678.
- M. Ziółkowski, S.J. Grabowski, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A*. 110 (2006) 6514.

CHAPITRE IV :
COMPLEXATION DE L'ALUMINIUM (III)
PAR L'ACIDE DIHYDROCAFÉIQUE

CHAPITRE IV : COMPLEXATION DE L'ALUMINIUM (III) PAR L'ACIDE DIHYDROCAFÉIQUE

I. Introduction	103
II. L'acide dihydrocaféique	104
II.1. Étude conformationnelle avec effet de solvant	104
II.2. Spectre d'absorption UV-visible	110
II.3. Détermination des conditions optimales de calcul des spectres électroniques	111
II.4. Interprétation du spectre électronique de H ₃ DHCA	113
III. Le Dihydrocaféate	115
III.1. Spectre d'absorption UV-visible	116
III.2. Détermination des conditions optimales pour le calcul du spectre bâtons du H ₂ DHCA ⁻	116
III.3. Interprétation du spectre électronique de H ₂ DHCA ⁻	125
III.4. Structure	127
IV. Complexation d'Al(III) par l'acide dihydrocaféique	129
IV. 1. Suivi de la complexation de H ₂ DHCA par spectroscopie UV-Visible	129
IV. 2. Complexation des ligands substitués (mono-site) de l'acide dihydrocaféique	134
V. Détermination des complexes de H ₂ DHCA formés	139
V.1. Présentation des hypothèses structurales des complexes de H ₂ DHCA formés	139
V.2. Détermination des complexes formés	142
V.2.1. Détermination du complexe 1:1	142
V.2.2. Détermination du complexe 2:1	160
VI. Conclusion	170
Bibliographie	171

I. Introduction

L'acide dihydrocaféique ($C_9H_{10}O_4$, 3- (3,4-dihydroxyphényl) propinoïque) métabolite de l'acide caféique, est un composé catéchol non flavonoïde (nonflavonoid catechol) avec des propriétés antioxydantes et antimutagènes [J. H. Moon et al., 1998 ; M. Y. Moridani et al., 2001 ; J. Huang et al., 2004.]. Néanmoins, comme beaucoup de polyphénols, il fait l'objet d'un grand intérêt de la part de la communauté scientifique : on le retrouve, en effet, dans un grand nombre d'extrait végétaux. E. G. Bakalbassis (2003) a étudié les propriétés antioxydantes et la réactivité d'un certain nombre de composés de catéchol, dont l'acide dihydrocaféique, avec les méthodes de chimie quantique (B3LYP/6-31+G(d)). Les résultats trouvés montrent que la position de l'atome d'hydrogène du groupe hydroxyle en position C4' du noyau aromatique joue un rôle important dans la réactivité de la molécule et, en particulier, son activité antioxydante [T. N. Drebuschak et al., 2013].

Ce chapitre de thèse porte sur l'étude de la complexation de métaux polluants par l'acide dihydrocaféique. Cette molécule possède deux fonctions chimiques susceptibles d'interagir avec les métaux, qui sont en compétition l'une avec l'autre. Le site de complexation, de même que la structure des complexes formés seront déterminés en comparant des données expérimentales obtenues par spectroscopie d'absorption UV-visible à des calculs réalisés grâce aux méthodes de chimie quantique DFT et TD-DFT. Pour pouvoir réaliser une telle comparaison, il est nécessaire de pouvoir calculer correctement les spectres d'absorption électronique des complexes de l'acide dihydrocaféique. Par ailleurs, pour comprendre la nature des complexes, il est nécessaire de pouvoir évaluer les modifications structurales et électroniques du ligand qui interviennent lors de la fixation du métal, ce qui implique, dans un premier temps, d'étudier le ligand sous sa forme libre. Pour ce faire, nous allons réaliser une étude conformationnelle de ce ligand et évaluer l'effet de la conformation sur les structures des différents rotamères ainsi que leurs transitions électroniques.

Enfin, dans la mesure où, dans la gamme de pH rencontrés dans les sols, d'acide dihydrocaféique peut être présent sous sa forme acide aussi bien que sous sa forme basique, le dihydrocafféate, nous étudierons la géométrie de cet anion, interpréterons son spectre d'absorption UV-visible. Nous cherchons ensuite à optimiser les conditions de calcul des transitions électroniques de l'acide dihydrocaféique de manière à pouvoir reproduire correctement les spectres expérimentaux avec un temps de calcul raisonnable. Une fois déterminées la structure de l'acide dihydrocaféique, ainsi que la méthode de calcul de ces

transitions électroniques, il sera alors possible d'interpréter son spectre d'absorption UV-visible.

Le but du travail présenté dans ce chapitre est d'apporter des informations quant à la formation des différents complexes entre Al(III) et l'acide dihydrocaféique. Notamment, il s'agit de définir le site préférentiel de fixation du cation métallique, le mode de fixation (mono- ou bi- dentate), l'état de protonation du ligand, et enfin la sphère de coordination du métal qui dépend fortement du pH. Aussi, Il va donc être possible de déterminer, pour ce ligand, les modifications spectrales induites par la complexation. La comparaison des transitions UV-visible calculées pour les différentes possibilités de fixation du métal sur le ligand, avec le spectre expérimental du complexe, permettra de déterminer sa structure. Une fois la structure du complexe est connue, l'interprétation du spectre d'absorption électronique pourra être effectuée, et les modifications structurales du ligand qui ont lieu lors de la complexation seront examinées.

II. L'acide dihydrocaféique

II.1. Étude conformationnelle avec effet de solvant

L'acide dihydrocaféique (qui sera noté H₃DHCA par la suite) peut être décrit comme un dérivé du benzène tri-substitué (fig.1), d'une part par un groupement d'une fonction acide carboxylique liée à une chaîne aliphatique, d'autre part par deux hydroxyles placés en méta- et en para- de ce dernier groupement (fonction catéchol). C'est une molécule non plane, à cause de la chaîne carbonnée saturée (–CH₂–CH₂–), qui peut adopter différentes conformations selon l'orientation relative des groupements hydroxyles et carboxyle du cycle benzénique et qui peuvent adopter plusieurs formes.

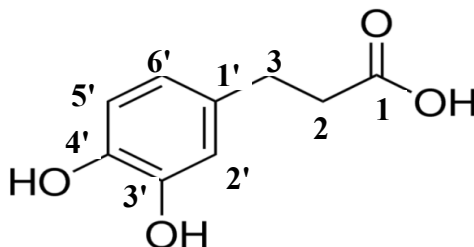


Figure 1 – Structure et numérotation de l'acide dihydrocaféique

Il est important de savoir les caractéristiques géométriques de la molécule H₃DHCA et son environnement pour calculer correctement les propriétés et les caractéristiques

complexantes. Récemment, T. N. Drebuschak et al. (2013) ont montré que H₃DHCA cristallise dans une maille de cristal monoclinique. Les couches sont organisées en une structure en trois dimensions par les liaisons "hydrogène" désordonnées entre les groupes catéchol des molécules voisines. L'un des atomes d'hydrogène a été affiné comme désordonné sur deux sites (H4A et H4B) avec des taux d'occupation de 0,66 et 0,34, respectivement. Les liaisons hydrogène forment un réseau tridimensionnel (fig. 2), où l'on peut identifier des motifs infinis dans les trois directions cristallographiques.

Nous cherchons à modéliser le spectre d'absorption UV-visible de H₃DHCA et pour y parvenir, il est primordial de connaître sa géométrie. Avant tout, il est nécessaire de rechercher la conformation la plus stable de H₃DHCA, de façon à déterminer si le spectre électronique de cette molécule peut être représenté uniquement à partir de la structure du conformère le plus stable, ou bien si toutes les conformations doivent être prises en compte. Les géométries des six rotamères les plus probables de H₃DHCA ont été optimisées avec effet de solvant et sans contrainte de symétrie avec les conditions DFT/B3LYP/IEF-PCM/6-31G+(d,p)//6-311G+(d,p) [A. D. Becke, 1988 ; C. Lee, W. Yang et al, 1988 ; A. D. Becke, 1993].

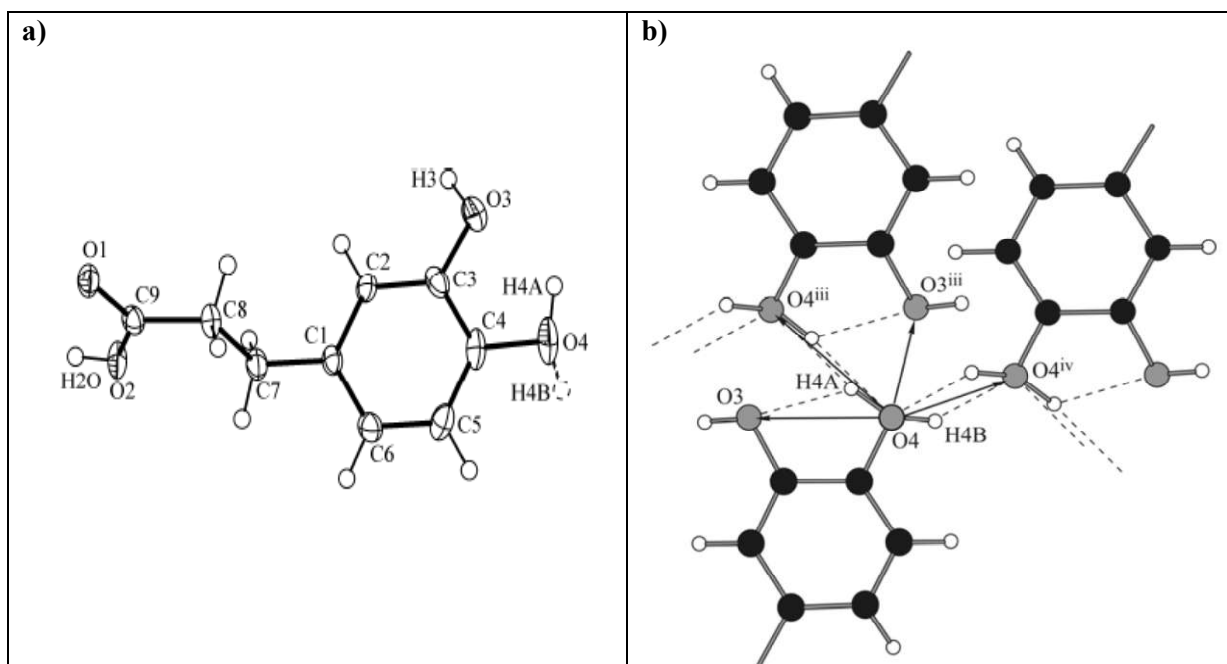


Figure 2 – Modèle de structure X-ray de H₃DHCA tel que présenté par Drebuschak et al. (2013) avec la numérotation atomique (indiquant les atomes impliqués dans la liaison hydrogène); le diamètre des atomes d'hydrogène est arbitraire. b) Environnement du groupe de catéchol dans la structure cristalline de H₃DHCA ; les pointillés montre les liaisons hydrogène possibles; flèches indiquent les atomes d'oxygène les plus proches.

Dans chaque cas, un calcul de fréquences a ensuite été réalisé pour confirmer qu'il s'agissait bien d'un minimum d'énergie. Les géométries optimisées, ainsi que la numérotation des atomes adoptée, sont montrées sur la figure 3.

Les conformères de H₃DHCA se définissent par l'orientation de la fonction acide (O=C1—O—H), catéchol (H—O—C3'-C4'-O—H) et de la chaîne aliphatique (—C₂H₂—C₃H₂—). L'orientation des hydrogènes de la chaîne aliphatique engendre une déformation et une gêne stérique considérables au niveau de la géométrie avec des énergies d'optimisation les plus hautes, par conséquent, ce sont les conformères les moins stables. Pour ces raisons, seuls les conformères avec l'orientation de la fonction acide et catéchol sont considérés. Selon la direction du groupement (O=C1—O—H), les six conformères de H₃DHCA peuvent être classés en deux catégories : pour les rotamères I, IV et V la fonction carbonyle (-C1=O) est positionnée vers C2' et dans un plan perpendiculaire à celui du cycle aromatique, quant aux rotamères II, III et VI cette dernière est positionnée vers C6' et dans le même plan que le cycle aromatique. D'une manière similaire, selon l'orientation des groupements (-O—H), trois groupes se distinguent : dans le cas des rotamères I et II les groupements hydroxyles sont tournés dans la même direction, formant une liaison hydrogène intramoléculaire O3'---H4', et pointent vers la fonction acide par la chaîne carbonée la plus courte (C3'C2'C1') du cycle aromatique, tandis que, pour les rotamères III et IV, les groupements (-O—H) tournent dans la même direction, mais pointent vers la fonction acide par la chaîne carbonée la plus longue (C4'C5'C6'C1') du cycle aromatique et forment une liaison hydrogène O4'---H3'. Enfin, pour les rotamères V et VI, les groupements (-O—H) pointent dans des directions opposées, vers l'extérieur de la fonction (H—O—C3'-C4'-O—H), ce qui empêche la formation de la liaison hydrogène intramoléculaire.

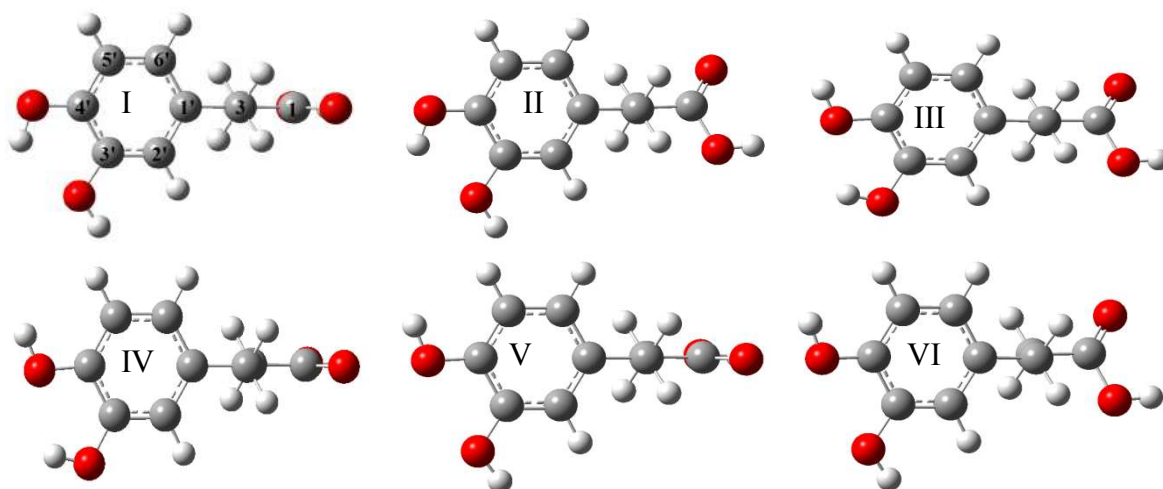


Figure 3 – Structure des principaux rotamères de l'acide dihydrocaféique, et numérotation atomique.

Si l'on s'intéresse maintenant aux différences entre ces conformères, on constate que les variations les plus intéressantes concernent les groupements : acide et catéchol (voir tableau 1).

Tableau 1 – Longueurs des liaisons (Å) calculées des groupements C=O, C—O et O—H des fonctions acide et catéchol ainsi que la liaison hydrogène des six rotamères de H₃DHCA.

Rotamères	fonction Acide		fonction Catéchol				liaison H
	C=O	O—H	C3'—O	O3'—H	C4'—O	O4'—H	
Rotamère I	1,211	0,971	1,374	0,964	1,370	0,967	2,160
Rotamère II	1,212	0,971	1,374	0,964	1,369	0,967	2,159
Rotamère III	1,212	0,971	1,369	0,967	1,374	0,964	2,156
Rotamère IV	1,212	0,971	1,369	0,967	1,375	0,964	2,157
Rotamère V	1,212	0,971	1,370	0,965	1,370	0,965	-
Rotamère VI	1,212	0,971	1,370	0,965	1,370	0,965	-
Exp*.	-	0,910	-	0,840	-	0,910	2,030

* T. N. Drebuschak et al. (2013)

Si on se penche, dans un premier temps, sur le comportement de la fonction acide dans les six rotamères, on constate que la longueur de la liaison C=O, n'est que très peu affectée par la conformation de la fonction acide (0,1 pm), d'une part et la longueur de la liaison O—H valant 0,971 Å pour les six rotamères, d'une autre part. Ce qui explique que la conformation de la fonction acide n'affecte pas la structure de H₃DHCA. On peut aussi noter que l'atome d'hydrogène le plus labile, que l'on met en évidence en recherchant la distance (-O—H) la plus longue, est l'hydrogène acide. (pKa le plus faible)

Quant au comportement des hydroxyles du catéchol, ils varient selon l'orientation des groupements hydroxyles : dans les rotamères I et II la liaison C3'—O est plus longue que C4'—O, alors que l'inverse est observé dans les rotamères III et IV. Un tel comportement peut être attribué à la présence, ainsi qu'à la nature de la liaison hydrogène entre les groupements hydroxyles du catéchol. Les liaisons C3'—O (1,370 Å) et C4'—O (1,370 Å) des rotamères V et VI, dans lesquels il n'y a pas de liaison hydrogène qui est prise pour référence. On constate alors, pour les autres rotamères, que l'hydroxyle contenant l'atome d'oxygène accepteur de la liaison hydrogène possède la liaison C—O la plus longue, ce qui est le cas de C3'—O pour les rotamères I et II (1,374 Å) et de C4'—O pour les rotamères III et IV (1,374 Å et 1,375 Å, respectivement). A l'inverse, l'hydroxyle qui contient l'atome d'oxygène donneur de la liaison hydrogène possède la liaison C—O la plus courte, comme C4'—O dans les rotamères I et II (respectivement 1,370 Å et 1,369 Å) et C3'—O dans les rotamères III et IV (1,369 Å). De plus, la force de cette liaison hydrogène est en gros similaire dans tous les rotamères impliqués. Ceci apparaît clairement, si on compare les longueurs de la liaison O—

H donneur vaut (0,967 Å) et accepteur vaut (0,964 Å). Enfin dans le cas des rotamères V et VI pour les quels il n'y a pas de liaison hydrogène entre les groupements hydroxyles du catéchol, ces longueurs de liaison O3'—H et O4'—H sont égales et valent chacune (0,965 Å). La force de la liaison hydrogène intramoléculaire est quant à elle conditionnée par l'orientation des hydroxyles catéchol vis-à-vis de la fonction acide. Celle-ci, s'affaiblit légèrement (0,4 pm) pour le rotamère I, ce résultat est en accord avec l'expérimentale. A titre comparatif, la molécule de Pyrocatechol (1,2-dihydroxybenzène) qui ne possède pas de fonction acide, la même liaison calculée dans les conditions (B3LYP/6-31G +(d,p)), vaut 2,121 Å [G. Chung et al, 1997] ; la présence d'un groupement carboxylique et la chaîne aliphatique sur le cycle perturbe donc la liaison hydrogène dans le fragment catéchol, elle affaiblit cette liaison si l'on compare à celle produit par la présence des groupements (O=C—O—H) et NO₂ à la même position, comme observé dans l'acide protocatéchuique [E. André et al, 2008] et le 4-nitrocatechol (1,2-dihydroxy-4-nitrobenzène) [J.P.Cornard et al, 2004], respectivement, qui vaut (2,114 Å). On peut constater également une modification des angles C2'-C3'-O et C5'-C4'-O suivant la présence ou non de la liaison hydrogène intramoléculaire, mais aussi suivant l'orientation des deux hydroxyles et le groupement carboxyle, par exemple si on compare les rotamère I et III, l'angle C2'-C3'-O est supérieur dans I (respectivement 124,4° et 119,7°), et l'inverse est observé pour l'angle C5'-C4'-O (respectivement, 120,0° et 124,8°).

Les énergies relatives corrigées de ZPVE calculées pour les six rotamères avec la fonctionnelle B3LYP et les deux bases 6-31+G(d,p) et 6-311+G(d,p), sont reportées dans le tableau 2.

Tableau 2 – Énergies relatives corrigées de ZPVE en (K.cal.mol⁻¹) des principaux rotamères de H₃DHCA calculées en B3LYP/6-31+G(d,p)/6-311+G(d,p)/IEF-PCM (eau).

Rotamère	ΔE (Kcal.mol ⁻¹)	
	6-31+G (d,p)	6-311+G(d,p)
Rotamère I	0,00	0,00
Rotamère II	0,06	0,06
Rotamère III	0,70	0,68
Rotamère IV	0,77	0,74
Rotamère V	1,77	1,79
Rotamère VI	2,49	2,49

Il est possible de séparer ces six conformères en trois groupes de stabilité décroissante. Le premier est composé des deux conformères les plus stables (rotamères I et IV) dans lesquels l'orientation préférentielle du groupement (C1=O) positionné vers le C2' est

perpendiculaire au plan du cycle aromatique avec la formation d'une liaison hydrogène intramoléculaire. Cette orientation préférentielle du groupement O—H vers la fonction carbonyle a été déjà mise en évidence par les travaux de K.B.Wiberg et al.(2002) pour l'acide m-hydroxybenzoïque en phase gazeuse [K.B.Wiberg et al, 2002]. Le second groupe est formé des rotamères II et III, dans lequel l'énergie d'optimisation est légèrement plus haute que celle du premier groupe. Enfin le troisième groupe rassemble les rotamères V et VI qui ne forment pas de liaisons hydrogène intramoléculaire. Ces rotamères possèdent des énergies d'optimisation nettement plus hautes que celles des groupes précédents. La présence de la liaison hydrogène intramoléculaire est donc un bon indicateur de la stabilité de ces différents rotamères.

Les énergies calculées pour les six rotamères avec les deux bases 6-31+G(d,p) et 6-311+G(d,p) représentent une tendance similaire, tandis que la base 6-311+G(d,p) donne des énergies plus basses. Pour cette raison, la base 6-311+G (d,p), sera adopté pour le reste des calcul dans cette thèse. Cette comparaison des énergies des rotamères permet de faire ressortir que la molécule de H₃DHCA adopte la conformation du premier groupe, notamment le rotamère I, qui représente l'énergie la plus faible, donc le conformère le plus stable. Finalement, l'étude de la conformation H₃DHCA avec effet de solvant a permis de déterminer la forme éminente de cette molécule : Le rotamère I, qui représente au niveau énergie et structure, la conformation la plus stable.

Pour conclure cette étude structurale, notons tout de même que malgré le vif intérêt dévolu aux propriétés de l'acide dihydrocaféique dans la littérature, il n'existe à notre connaissance aucune étude structurale traitant sa structure cristalline, moléculaire ou électronique. Ce travail réalisé en solution aqueuse, rend compte du comportement du ligand libre puisque l'étude de la complexation de Al par l'acide dihydrocaféique, notamment le suivi de ses réactions par spectroscopie UV-Visible et/ou Fluorescence se déroule en solution aqueuse à pH= 5,5, dans telles conditions expérimentales, le groupement acide carboxylique sera déprotoné H₂DHCA⁻.

De manière à évaluer l'influence de la conformation de H₂DHCA⁻ sur son spectre UV-vis électronique, les longueurs d'ondes des transitions électroniques de ces différents conformères ont été calculées dans l'eau, dans les mêmes conditions de calcul, sont reportées dans le tableau 3: D'après les longueurs d'ondes de transitions électroniques calculées, il apparait clairement que, quelle que soit la transition électronique considérée, les longueurs d'ondes des transitions des différentes rotamères sont très proches les unes des autres, l'écart maximum de la transition HOMO-LUMO est de 3 nm.

Tableau 3 – Longueurs d'ondes d'absorption calculées pour les six rotamères de H_2DHCA^- . Optimisations de géométries et transitions électroniques calculées en B3LYP/6-311+G (d,p)/IEF-PCM.

	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_3 (nm)	λ_4 (nm)
Rotamère I	260	232	213	201
Rotamère II	259	232	213	201
Rotamère III	258	226	217	202
Rotamère IV	259	232	213	201
Rotamère V	260	232	212	201
Rotamère VI	260	234	217	202

La conformation de la molécule a donc une influence négligeable sur son spectre électronique, et ainsi la structure de n'importe lequel des six rotamères peut être utilisée pour le calcul des transitions électroniques de H_3DHCA . Dans la suite de nos travaux, nous utiliserons la géométrie du rotamère I comme modèle de celle de H_3DHCA . En outre, c'est la forme déprotonée de la structure la plus stable énergétiquement.

II.2. Spectre d'absorption UV-visible

Le spectre d'absorption électronique de H_3HDCA a été enregistré dans le méthanol, à l'aide d'un spectromètre Cary 100 Bio (Varian) avec une résolution spectrale de 1 nm, est présenté sur la figure 4. Ce spectre d'absorption se caractérise par la présence de deux principales bandes à 283 et 213 nm avec un épaulement à $\sim$ (220) nm.

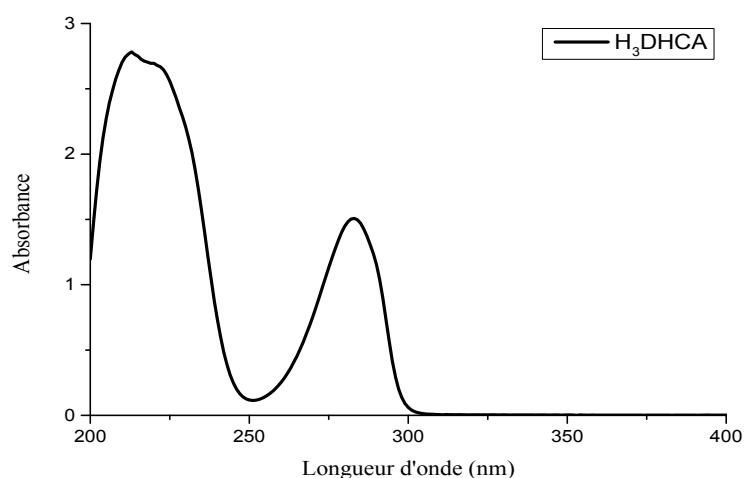


Figure 4 – Spectre d'absorption UV-visible de H_3HDCA ($3,5 \cdot 10^{-4}$ M) en solution méthanolique.

II.3. Détermination des conditions optimales de calcul des spectres électroniques

L'un des objectifs principaux de cette thèse est le suivi des réactions de complexation Al(III) par l'acide dihydrocaféique au moyen de la spectroscopie UV-visible, il est donc primordial de pouvoir calculer correctement les transitions électroniques des complexes étudiés. Par ailleurs le nombre important de calculs nécessaires à cette étude impose une optimisation du temps de calcul des transitions électroniques. Nous avons donc recherché les conditions optimales de calculs pour décrire le spectre d'absorption UV-Visible de H₃DHCA.

Le calcul de la structure optimisée et des transitions électroniques de H₃DHCA (TD-DFT/6-311+G(d,p)/IEF-PCM) a été réalisé avec différents jeux de fonctionnelles pures : **PW91PW91** [J. P. Perdew et al, 1991, 1992, 1993, 1996 ; K. Burke et al, 1998], **PBE** [J. P. Perdew et al, 1996, 1997] et **BLYP** [A. D. Becke, 1988, C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, 1988 ; B. Miehlich et al, 1989], et hybride où la portion d'échange exact est déterminée de manière semi-empirique: comme la fonctionnelle d'échange-corrélation la plus populaire **B3LYP** [A. D. Becke, 1993] ou rationalisée, comme **PBE0** [J. P. Perdew et al, 1996, 1997 ; C. Adamo et al, 1999]. Le spectre expérimental et les spectres « bâtons » de H₃DHCA sont reportés dans la figure (5).

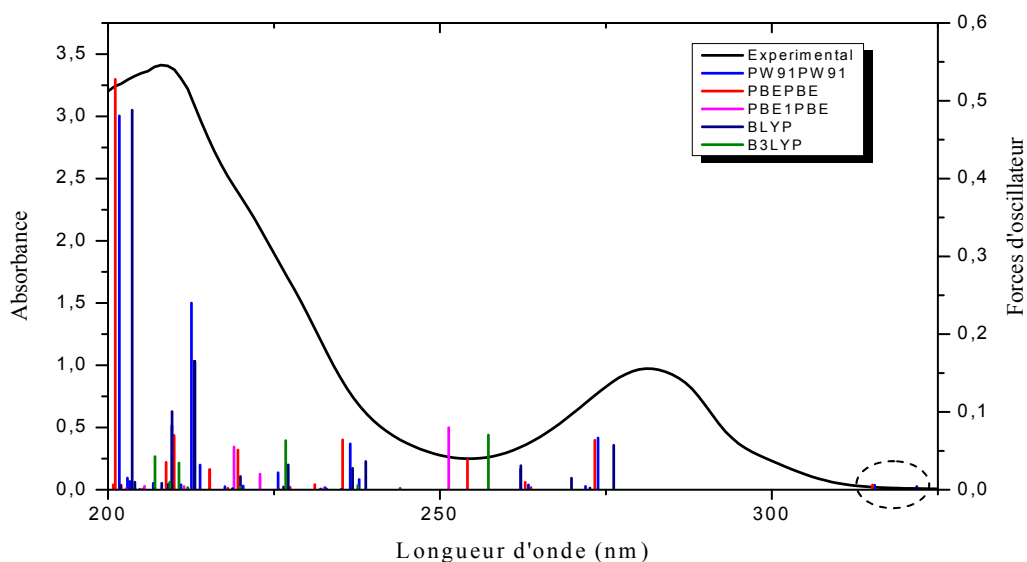


Figure 5 – Spectre d'absorption UV-visible expérimental du H₃DHCA et les transitions électroniques calculées avec les différents jeux de fonctionnelles. (base : 6-311+G(d,p)).

D'après la figure 5, on voit bien que les spectres bâtons ne sont pas propres, d'où l'apparition de plusieurs transitions électroniques à faibles forces d'oscillateur même vers les basses énergies (transitions interdites). En outre, les transitions électroniques verticales

calculées pour chaque fonctionnelle sont mélangées toute au long de la région spectrale. Les principales longueurs d'ondes calculées pour le jeu de fonctionnelles pour H₃DHCA sont reportées dans le tableau 4. Pour avoir une vision plus claire sur le choix de la fonctionnelle toutes les transitions ont été reportées dans la région spectrale de 250-350 nm.

Tableau 4 – Principales longueurs d'onde d'absorption expérimentales et calculées avec les différents jeux de fonctionnelles pour H₃DHCA. Seules les forces d'oscillateur (f) $\geq 0,05$ ont été reportées pour la région 200 à 250.

Exp.	Longueurs d'ondes calculées									
	PW91PW91		PBEPBE		PBE1PBE		BLYP		B3LYP	
	$\lambda(\text{nm})$	f	$\lambda(\text{nm})$	f	$\lambda(\text{nm})$	f	$\lambda(\text{nm})$	f	$\lambda(\text{nm})$	f
283	315	0,01	315	0,006	251	0,080	321	0,004	257	0,071
	274	0,07	273	0,064			276	0,057		
			264	0,003			273	0,002		
			263	0,010			270	0,015		
			254	0,039			262	0,031		
(220)~	236	0,06	235	0,06	219	0,06	215	0,115	227	0,06
213	213	0,24	220	0,05			213	0,165	206	0,05
	210	0,08	211	0,21			210	0,100	200	0,22
			210	0,07			204	0,488		
			201	0,53						

Bien que depuis plusieurs années la TD-DFT soit très largement utilisée pour calculer les longueurs d'onde d'excitation de systèmes chimiques, on trouve relativement peu d'articles dans la littérature, traitant la détermination de la fonctionnelle échange corrélation la mieux adaptée à ce type de calcul. La fonctionnelle communément employée lors de calcul TD DFT est la fonctionnelle B3LYP pour le calcul des transitions électroniques.

Quelques fonctionnelles GGA les plus utilisées ont été testées en TD-DFT, dans le but de reproduire le spectre d'absorption de H₃DHCA avec la base 6-311G+(d,p). la géométrie de la molécule a été optimisée avec chacune des fonctionnelles testées. Le spectre expérimental de H₃DHCA ainsi que les transitions électroniques verticales calculées dans l'eau avec ces différentes fonctionnelles sont reportées dans le tableau 4

Les longueurs d'onde des transitions en TD-DFT, avec les différentes fonctionnelles d'échange-corrélation, sont dans une fourchette de 70 nm autour des valeurs expérimentales, et l'on peut constater que les fonctionnelles pures tendent à surestimer les longueurs d'onde des transitions, tandis que les fonctionnelles hybrides les sous-estiment.

Dans la région spectrale des grandes longueurs d'onde (250-350) nm. La longueur d'onde d'absorption observée à 283 nm est calculée en utilisant les fonctionnelles pures : PW91PW91, PBEPBE et BLYP et entre 315 et 321 nm avec des forces d'oscillateur très faibles ($f \leq 0,01$), en effet, ces transitions sont interdites théoriquement. En outre, on constate une série des transitions électroniques verticales à des positions très proches avec des forces d'oscillateur très faible à l'exception de la longueur d'onde calculée aux alentours de 273 nm, qui est la plus proche de la longueur d'onde mesurée, même si elle sous estime encore la longueur d'onde de la transition de la plus faible énergie (mesurée à 283 nm) de 10 nm au maximum.

Quant aux fonctionnelles hybrides globales, on constate que la position des transitions verticales se déplace vers les faibles longueurs d'onde lorsque le pourcentage d' E_X^{HF} augmente. Si l'on reprend l'exemple de la longueur d'onde d'absorption à 283 nm, on constate que la fonctionnelle B3LYP ($E_X^{HF} = 20\%$) calcule cette transition vers 257 nm, alors que la fonctionnelle PBE0 ($E_X^{HF} = 25\%$) sous-estime la longueur d'onde mesuré de 32 nm près. Contrairement aux fonctionnelles pures, les dites transitions verticales sont uniques avec des forces d'oscillateur importantes ($f \geq 0,05$) vers les basses énergies (250-350 nm).

De toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation testées, c'est la fonctionnelle hybride B3LYP qui calcule les transitions électroniques verticales les plus proches des résultats expérimentaux, elle sera adoptée pour la suite des calculs en raison de ses performance à fournir une bonne estimation de la position des excitations verticales. De plus, selon la littérature les fonctionnelles hybrides marchent bien avec les métaux [Z. Su et al., 2011]. Le choix d'une méthode de calcul plus appropriée, ainsi que leur précision seront discutés plus loin dans ce chapitre.

II.4. Interprétation du spectre électronique de H₃DHCA

Les longueurs d'ondes d'absorption expérimentales et calculées (avec la fonctionnelle B3LYP) de H₃DHCA, ainsi que les orbitales moléculaires principalement mises en jeu dans les différentes transitions électroniques, sont reportées dans le tableau 5, tandis que les orbitales frontières impliquées dans ces différentes transitions sont représentées sur la figure 6.

L'accord avec le spectre expérimental est satisfaisant, avec un écart inférieur à 13 nm (0,38 eV), à l'exception de la transition vers les grandes longueurs d'onde mesurée à 283 nm qui est calculée à 257 nm soit un écart de 0,4 eV. En revanche, on constate une cohérence entre les forces d'oscillateurs et les absorbances mesurées expérimentalement. Si on compare l'intensité relative des transitions mesurées à 213 nm et l'épaule à 220 nm (fig. 3). Les deux bandes du spectre d'absorption électronique correspondent à des transitions qui impliquent les orbitaux moléculaires allant de HOMO-1 à LUMO+6 de H₃DHCA.

Tableau 5 – Principales longueurs d'ondes expérimentales et calculées en nm (eV), Seules les forces d'oscillateur ($f \geq 0,05$ et les orbitales moléculaires (OM) ayant une contribution $\geq 10\%$ ont été reportées (H : HOMO et L : LUMO).

	Exp.	Calculées		
	λ (nm,eV)	λ (nm,eV)	f	Contribution OM (%)
H₃DHCA	283 (4,38)	257(4,82)	0,07	HOMO=>LUMO (82)
	(220) (5,64)	227(5,46)	0,06	H-1=>L (11), H=>L+2 (30), H=>L+3 (41)
		206(6,02)	0,05	H=>L+6 (42), H-1=>L+2 (14), H=>L+5 (16)
		200(6,20)	0,22	H-1=>L (18), H-1=>L+1 (42)
	213 (5,82)			

Les orbitales frontières de H₃DHCA présentent néanmoins une similitude avec les orbitales frontières du benzène qui sont déformées par la présence des substituants sur le cycle aromatique : la LUMO est plus stabilisée (-0,59 eV) par rapport à la LUMO+1 (-0,33 eV) du fait d'une interaction anti-liante avec les orbitales δ de la chaîne aliphatique, tandis que les HOMO et HOMO-1 forment des interactions anti-liantes avec les doublets non liants des oxygènes du catéchol. Les orbitales LUMO+2 et LUMO+3 sont complètement dégénérées.

On constate un transfert de la densité électronique du cycle benzénique vers la fonction acide carboxylique qui est lié à une chaîne aliphatique dûe à une interaction δ - π^* . La bande d'absorption à 4,82 eV, identifiée à une transition pure HOMO => LUMO avec une contribution de 82%, est une transition de type π - π^* qui correspond à des transferts de la densité électronique du catéchol et du cycle vers la fonction acide carboxylique et la chaîne aliphatique, alors que la bande d'absorption, mesurée vers 5,8 eV, est identifiée à un mélange de transitions, à des contributions relativement faibles.

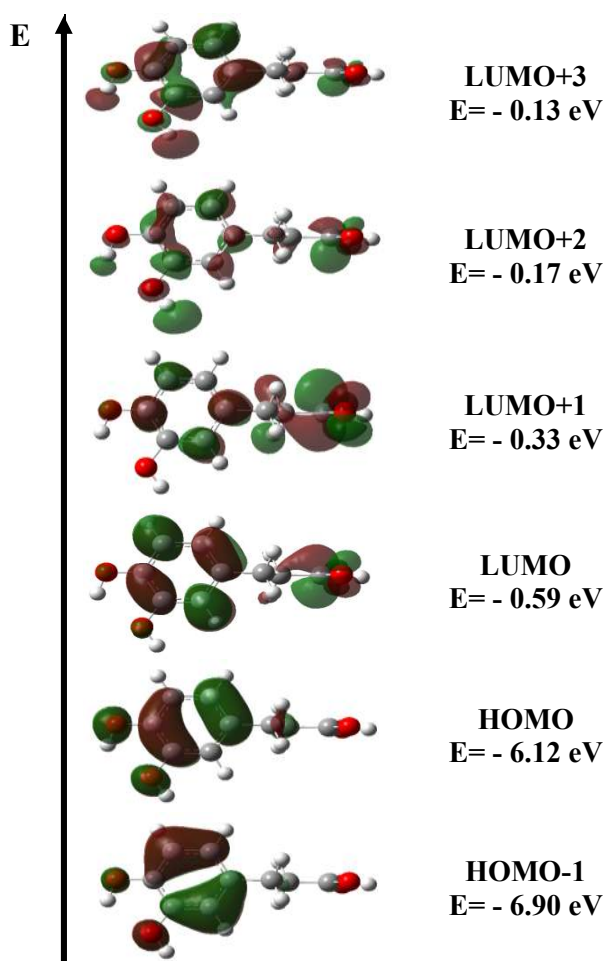


Figure 6 – Orbitales frontières impliquées dans les transitions électroniques de H₃DHCA et les énergies calculées (iso-valeur =0,03).

III. Le Dihydrocaféate

En solution aqueuse, l'état de protonation de la fonction acide de H₃DHCA évolue en fonction du pH et il faut aussi considérer sa forme anionique : le dihydrocaféate (noté H₂DHCA⁻). Comme les réactions de complexation avec l'aluminium (III) seront suivies à pH=5,5, il est indispensable d'étudier la forme déprotonée.

Cette étude a un double intérêt : d'un côté, elle nous permet de pouvoir caractériser les changements intervenant lors de la déprotonation de H₃DHCA tant au niveau de sa structure que son spectre d'absorption UV-visible, et d'autre part elle nous permet de constater si les conditions de calcul optimisées pour la description de H₃DHCA restent adéquates lorsque la densité électronique de ce dernier sera perturbée par la déprotonation.

III.1. Spectre d'absorption UV-visible

Le spectre électronique de l'acide dihydrocaféique a été enregistré dans le méthanol et l'eau (fig.7). Le pKa régissant la déprotonation de la fonction acide étant égal à $\sim 4,45$ [F. Borges et al., 2005], le pH 5,5 a été choisi pour l'enregistrement du spectre H_2DHCA^- , de manière à s'assurer dans les deux cas de la présence d'une seule espèce en solution.

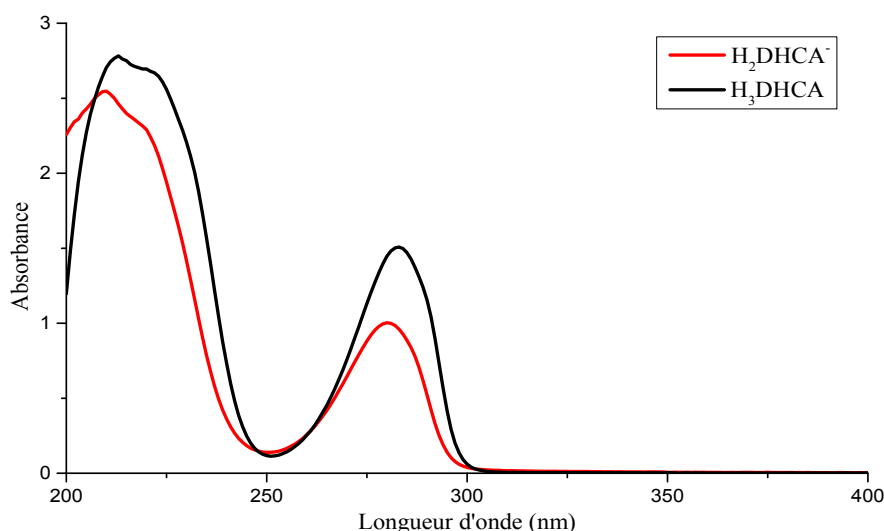


Figure 7 – Spectres d'absorption UV-visible de H_3DHCA et H_2DHCA^- ($3,5 \cdot 10^{-4}$ M) en solution méthanolique et aqueuse à pH 5,5, respectivement.

Il apparaît clairement, que l'allure des deux spectres mesurés est quasiment la même, il semble que la déprotonation de l'acide dihydrocaféique n'affecte pas vraiment sa structure électronique. Le spectre d'absorption électronique de H_2DHCA^- se caractérise par la présence de deux bandes principales à 280 et 210 avec un épaulement de $\sim (215)$ nm. Au cours de la déprotonation, on observe un déplacement hypsochromique (vers le bleu) des deux bandes de 3 nm environ, ainsi qu'un élargissement de la bande située vers les plus courtes longueurs d'ondes qui accompagne le déplacement hypochrome, de l'intensité de l'absorbance, présent dans le spectre de l'acide.

III.2. Détermination des conditions optimales pour le calcul du spectre bâtons du H_2DHCA^-

Le suivi de la complexation de Al (III) par l'acide dihydrocaféique à pH=5,5 via la spectroscopie d'absorption UV-visible est un parmi les objectifs majeurs dans ces travaux de thèse, donc il est capital de pouvoir calculer correctement les transitions électroniques des

complexes étudiés. Vu que le niveau de théorie utilisé pour le calcul du spectre bâtons UV-vis donne des résultats moins bien convaincants, une étude exhaustive (fonctionnelle&base) sera effectuée pour tenter d'améliorer les résultats de calcul avec le dihydrocaféate qui offre un bon compromis entre précision et coût de calcul

III.2.1. Test des différentes fonctionnelles

a) – Méthode

Suite aux considérations théoriques détaillées dans H₃DHCA, d'un point de vue purement méthodologique, ce type de calcul s'organise comme suit : La première étape consiste à optimiser la géométrie de l'état fondamental S_0 du H₂DHCA⁻ grâce à la DFT avec la méthode candidatee — fonctionnelle, base triple- ζ , solvant —. Une fois cette géométrie optimisée, un calcul de fréquences est mené. Il permet d'une part de s'assurer que la géométrie optimisée est bien celle d'un minimum de la surface d'énergie potentielle — toutes les valeurs propres du Hessien sont positives —. La seconde étape consiste à calculer le spectre UV-Vis de la molécule à l'état excité grâce à la TD-DFT, ainsi que, à titre de comparaison la méthode HF/cis, avec la même méthode —base, solvant — que celle utilisée précédemment.

Quelques bancs d'essais [D. Jacquemin et al., 2010] en la matière font état des performances des différentes familles de fonctionnelles d'échange et corrélation. Ces bancs d'essais mettent en lumière les capacités de ces différentes familles à simuler, avec plus ou moins de précision, les positions des transitions électroniques verticales de différentes natures. Ces essais sont particulièrement portés sur des fonctionnelles dites « pures » — LSDA, GGA ou méta-GGA —, de même que des « hybrides globales », ou des fonctionnelles à « séparation de portée ». Plus qu'un compromis entre la précision et les ressources informatiques nécessaires, le banc d'essais porte à présent sur le choix de la fonctionnelle de la densité entre les différentes familles de fonctionnelles, et leurs performances appliquées aux états excités, quelle famille de fonctionnelle était capable de reproduire la position de la bande d'absorption sur l'échelle des longueurs d'ondes.

En ce sens, trois familles distinctes de fonctionnelles — pures (Fig 8.a), hybrides globales — (Fig. 8.b), et hybrides à séparation de portée (Fig. 8.c) — sont mises à l'épreuve afin de connaître laquelle sera apte à reproduire avec le plus de précision les longueurs d'onde d'absorption expérimentales.

Les résultats théoriques obtenus avec les différentes familles de fonctionnelles en utilisant un modèle de solvation implicite dont la constante diélectrique est égale à celle de

l'eau, sont comparés avec les résultats expérimentaux dans le même solvant. Ce dernier présente deux bandes d'absorption structurée par deux maxima à 280 nm et 210 nm, et également un épaulement aux alentours de 215 nm. Le spectre expérimental de H_2DHCA^- ainsi que les transitions calculées dans l'eau avec ces différentes fonctionnelles sont listées dans le tableau 6. Les fonctionnelles hybrides sont classées par ordre croissant de pourcentage d'échange HF

Tableau 6 – Longueurs d'onde d'absorption expérimentales de H_2DHCA^- et valeurs calculées dans l'eau en HF/CIS et en TD-DFT avec différentes fonctionnelles (base 6-311+G(d,p)), ainsi que le pourcentage d'échange exacte HF (E_X^{HF}) contenu dans les fonctionnelles hybrides.

Les paramètres d'atténuation ω (a.u.) pour la fonctionnelle à séparation de portée $a=0,33$, $b=0,20$ [Vanessa Riffet et al, 2014], $c=0,47$ [Barry Moore et al, 2014]

		X	Longueur d'onde			
Expérimentale			280	(215)	~210	
HF/CIS			250	219	217	-
TD-DFT						
GGA :						
Pure						
	BLYP	0	314/283	235	217	207
	PBEPBE	0	317/284	231	215	203
	PW91PW91	0	316/283	234	220	212
Hybride globale						
	B3LYP	20	260	232	213	201
	PBE0	25	254	224	209	203
Hybride à séparation de portée						
	LC-PBEPBE ^c	(0-100)	234	204	-	-
	Cam-B3LYP ^a	(19-65)	247	215	205	200
	ω B97X-D ^b	(22,2-100)	247	214	203	-
Méta-GGA :						
Pure						
	VSXC	0	297/257	239	210	201
Hybride						
	TPSSH	10	271/266	240	214	201
	M06-2X	54	245	212	204	200

b) – Influence du type de fonctionnelle de la densité

Sans surprise, on constate que les longueurs d'onde des transitions calculées en HF/CIS sont très loin de celles observées expérimentalement (plus de 30 nm), et que la qualité des résultats obtenus est bien inférieure à celle des méthodes DFT/TD-DFT. Par conséquent, cette méthode peut être écartée sans hésitation. Les longueurs d'onde des transitions en TD-

DFT, avec les différentes fonctionnelles d'échange-corrélation testées, sont calculées dans une fourchette de 83 nm autour des valeurs expérimentales (voir tableau 6)

Qu'elles soient de type GGA comme BLYP [A. D. Becke, 1988., C. Lee et al., 1988.] , PBE [J. P. Perdew et al., 1996] et PW91PW91 [J. P. Perdew et al, 1991, 1992, 1993, 1996 ; K. Burke et al , 1998], ou méta-GGA comme VSXC [T. Van Voorhis et al., 1998, Boese et N. C. Handy, 2002.], les fonctionnelles dites « pures » (Fig.8.a) n'ayant aucune dépendance avec les orbitales Kohn-Sham occupées, ont du mal à estimer précisément le trou d'échange et corrélation. Elles sont peu efficaces lorsqu'elles sont couplées à la TD-DFT, et ont tendance à surestimer les positions et le nombre des transitions électroniques verticales au détriment de l'intensité des forces d'oscillateur respectives. L'allure générale obtenue grâce à cette famille de fonctionnelles se révèle être une première transition très faible ($f < 0,05$) , suivie d'une seconde transition quatre fois plus intense au voisinage de 316/283 nm pour les fonctionnelles GGA et de 297/257 nm pour les fonctionnelles méta-GGA pour une longueur d'onde mesurée à 280 nm. Ce qui est en désaccord avec l'échelle de Jacob.

La famille des fonctionnelles hybrides calcule les longueurs d'onde de transitions dans une plage qui s'étend de 234 à 271 nm.

La famille des fonctionnelles hybrides globales (Fig. 8.b) peut quant à elle se scinder en deux sous-groupes suivant la quantité d'échange Hartree-Fock incorporée dans ces dernières. Connues pour leur capacité à reproduire avec précision les excitations locales, c'est-à-dire les excitations pour lesquelles les orbitales occupées et non-occupées sont spatialement proches. les hybrides globales contenant entre 10 et 30 % d'échange exact telles que TPSSH [J. M. Tao et al, 2003] ; PBE0 [J. P. Perdew et al, 1996 , 1997 ; C. Adamo et al, 1999] et B3LYP [A. D. Becke, 1993] sont capables de reproduire la position des transitions verticales d'absorption sur l'échelle des longueurs d'ondes dans une fourchette allant de 254 à 271 nm. Malheureusement cette qualité ne s'applique pas aux forces d'oscillateur relatives aux transitions de basses énergies caractérisant la longueur d'onde 271 nm la plus proche de la valeur expérimentale (280 nm) pour la fonctionnelle moderne TPSSH de type HM-GGA. Pourtant, ces méthodes représentent une nouvelle amélioration et sont également très utilisées aujourd'hui. Au contraire, les hybrides globales contenant entre 40 et 60 % d'énergie d'échange Hartree-Fock (Fig. 8.b), comme la fonctionnelle de Minnesota M06-2X (2X pour le double d'échange) de type MH-GGA [Y. Zhao and D. G. Truhlar, 2008], Celle-ci, quand regroupée avec les interactions à longue distance, sont appelées forces de dispersion. Cette dernière diffère des précédentes par deux aspects.

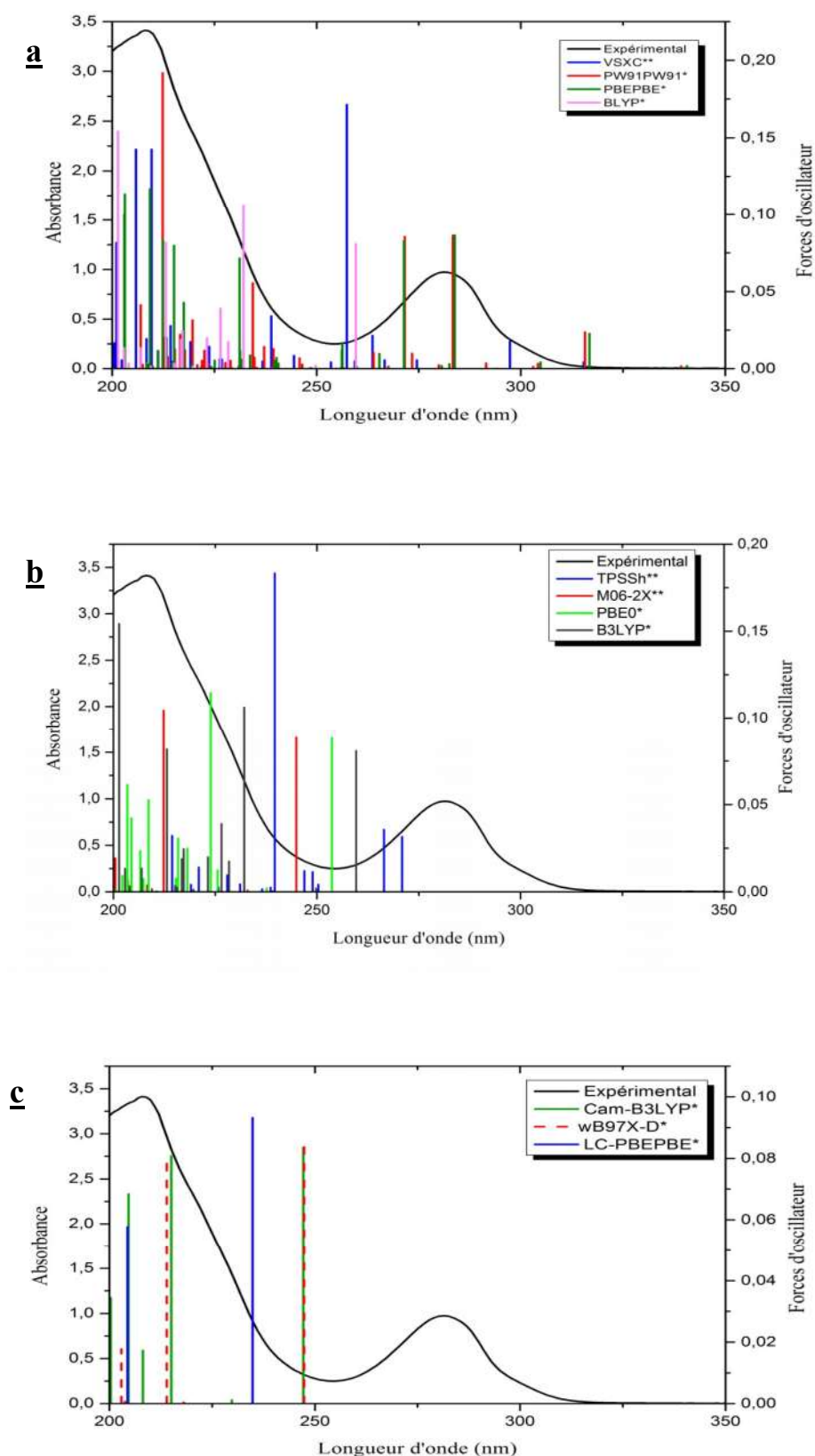


Figure 8 – Spectres d'absorption UV-visible expérimental du H_2DHCA^- et les positions des transitions électroniques verticales calculées avec les différents types fonctionnelles (base :6-311+G(d,p))

Elle est d'une part capable de décaler les transitions électroniques vers le bleu (35 nm) en perdant les qualités attribuées aux hybrides contenant entre 10 et 30% d'échange exact, mais les forces d'oscillateurs sont plus intenses de l'ordre de 0,09, et d'autre part. Cette différence peut être directement attribuée à la quantité d'échange HF exacte, de plus, cette dernière a la particularité d'intégrer, contrairement aux fonctionnelles décrites auparavant, une partie des interactions à moyenne distance [E. G Hohenstein, et al. 2008 ; Zhao, Y. et al. 2006]. Elle est adaptée pour la modélisation de systèmes où les interactions non-covalentes sont importantes telle que les liaisons métalliques [R. Peverati et al., 2014], cette famille de fonctionnelles a montré de très bonnes performances dans de nombreux domaines de la chimie, performances souvent meilleures que la fonctionnelle standard B3LYP.

La dernière famille est les fonctionnelles de type H-GGA à séparation de portée (Fig.8. c). où le terme d'échange est découpé en deux termes : un à courte portée et un à longue portée. Chacun de ses deux termes présente un pourcentage d'échange Hartree-Fock différent. La fonctionnelle LC-PBEPBE (LC pour Long-range Corrected Hybrid) [H. Iikura et al, 2001], CAM-B3LYP (Coulomb-Attenuating Method) qui combine les LC et GH [T. Yanai et al, 2004] et ω B97X-D [J. D. Chai et M. Head-Gordon, 2008] a été testée (tableau 6). La majeure différence entre la fonctionnelle ω B97X-D et les membres de sa famille —CAM-B3LYP, LC-PBEPBE— réside dans le fait qu'elle possède une correction empirique pour la dispersion, correction qui justifie sa nécessité lorsque l'on repense aux interactions par liaison hydrogène entre la fonction carbonyle et les métaux. De manière surprenante, ces derniers se comportent mal : la position des transitions verticales est sous estimée jusqu'à 46 nm, surtout, la fonctionnelle LC-PBEPBE est loin d'être capable de reproduire le comportement expérimental, tandis que les fonctionnelles CAM-B3LYP et ω B97X-D sont dans le même ordre de précision. Cela peut être expliqué que la DFT traite en général bien la description des électrons d'un point de vue local mais moins bien à longue portée. En revanche, on remarque clairement que les spectres bâtons UV-Vis sont les plus propres, laissant apparaître deux transitions bien distinctes dont les extrémités sont séparées de 30 nm environ, et les forces d'oscillateur relatives sont respectivement de 0,90 et 0,06 pour la première et la seconde transitions, mais ce n'est pas suffisant pour améliorer le comportement par rapport aux fonctionnelles hybrides GGA.

De toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation testées (tableau 6), c'est la fonctionnelle hybride B3LYP qui engendre des longueurs d'onde de transitions électroniques les plus proches des longueurs d'onde d'absorption mesurées, même si elle sous estime encore la longueur d'onde de la transition de la plus faible énergie (280 nm) de 20 nm.

Les fonctionnelles hybrides ont permis de grandes améliorations par rapport aux méthodes GGA dans le calcul de nombreuses propriétés moléculaires. Elles sont ainsi devenues très utilisées en chimie quantique dans les années 1990 et 2000. C'est en particulier le cas de la fonctionnelle B3LYP, si bien qu'aujourd'hui, le terme DFT est presque synonyme de réaliser un calcul B3LYP. Cependant, il faut noter que le succès de B3LYP est en partie dû à des compensations d'erreurs inattendues, ce qui rend le développement de nouvelles et meilleures fonctionnelles d'échange corrélation très difficile.

La fonctionnelle B3LYP (hybride GGA) donne encore, dans beaucoup de cas, des résultats bien meilleurs qu'un certain nombre d'autres fonctionnelles plus évoluées telle que TPSSh (hybride meta-GGA). Il faut noter que la date de construction ou la génération de la fonctionnelle n'est pas toujours un indice fiable de l'augmentation de la précision de résultats. Pour conclure, on note d'un point de vue général qu'il n'existe pas un critère absolu pour comparer l'efficacité des fonctionnelles, et leurs performances sont estimées habituellement par la comparaison des résultats avec un ensemble de données expérimentales de référence. La qualité d'une fonctionnelle est donc évaluée en fonction de son erreur moyenne de prédiction.

Encore là, et pour toutes ces différentes raisons la totalité des calculs de ces travaux de thèse a été réalisés avec la fonctionnelle d'échange-corrélation hybride globale (GGA) B3LYP qui offre un bon compromis entre la précision et le coût de calcul. De plus, elle représentait 80 % d'utilisation sur la période 1990-2006 [S.F. Sousa et al. 2007].

C) – Influence de la taille de la base

Le calcul des énergies de transition étant très coûteux en terme de ressources informatiques comme en temps de calcul, un paramètre important à optimiser lors de ce type d'approche est la taille de base utilisée. Plus cette taille est importante et plus le calcul tend vers la précision limite donnée par une base infinie. On dit que l'on atteint la convergence grâce à une base de taille finie lorsque celle-ci donne les mêmes résultats qu'une base de taille infinie à un seuil de tolérance près.

Le calcul est mené suivant la méthode décrite au paragraphe (III.2.1.a) sur la base atomique la plus étendue et de meilleure qualité que celle de Pople : base de Dunning « **aug-cc-pvqz** ». Puis les résultats sont comparés avec la base de Pople triple- ζ 6-311+G (d, p) (Fig.9). La version augmentée (enrichie en orbitales diffuses) des bases à corrélations consistantes à Quintuple- ζ qui peut permettre la convergence de l'énergie électronique vers la

limite de base complète. La fonctionnelle utilisée pour cette étude est la fonctionnelle précédemment choisie « B3LYP », qui affiche de bonnes performances lors de l'estimation du positionnement des transitions électroniques du H_2DHCA^- .

Ensuite, les résultats déjà obtenus grâce à la base 6-311+G (d, p) sont comparés à ceux calculés avec la base de référence aug-cc-pvqz. Il apparaît clairement, que les spectres bâtons calculées sont en accord assez satisfaisant (Fig.9) tant au niveau de l'échelle des longueurs d'ondes que des forces d'oscillateurs calculées même si le spectre bâtons calculé avec la base 6-311+G (d, p) est plus propre. Donc, la base augmentée n'apporte aucune amélioration significative (1 nm près) aux longueurs d'ondes calculées du H_2DHCA^- . L'intensité d'oscillation de la transition électronique verticale, ainsi que sa position sont absolument reproduites.

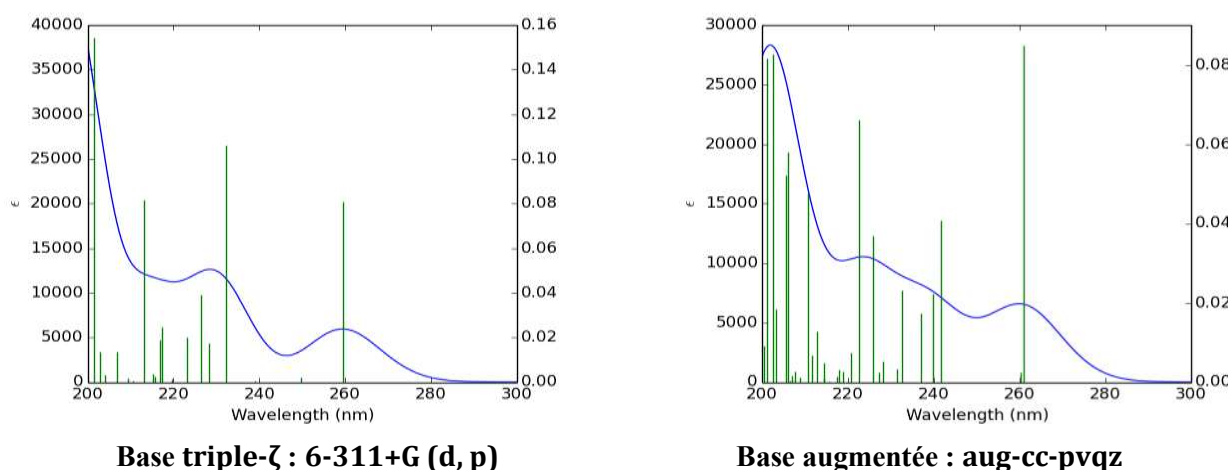


Figure 9 – Spectre d'absorption UV-visible et les transitions électroniques calculées du H_2DHCA^- avec la fonctionnelle B3LYP et la base aug-cc-pvqz.

Ceci peut être expliqué par le fait que les méthodes DFT sont moins sensibles à la qualité de la base utilisée que les méthodes "abinitio" comme MP2 par exemple, mais leurs performances sont moindres [O. Fossgaard et al., 2003]. Cependant, Fossgaard et al. recommandent d'utiliser des bases triple- ζ pour avoir des résultats de bonne qualité en DFT. D'après de telles observations, un bon compromis reste le choix de la base triple- ζ 6-311+G (d, p) avec un temps de calcul raisonnable (environ 150 min contre 17 jours avec la base aug-cc-pvqz), une base qui présente des orbitales de polarisation et des orbitales diffuses, sur chaque atome, qui améliorent encore la description, en particulier dans le cas des anions.[Clark, T. et al., 1983]. On peut confirmer que, la base triple- ζ 6-311+G (d,p) est la base limite pour calculer le spectre théorique UV-VIS (Fig. 9) et qui donne également un

positionnement correct des transitions électroniques verticales et des intensités relatives en accord avec celles obtenues avec la base de référence.

Dans toute la suite de ce travail de thèse la base 6-311+G (d, p) est utilisée dans chacun des calculs effectués. Ces fonctions Gaussiennes diffuses décroissent plus lentement en s'éloignant du noyau et sont particulièrement utiles pour décrire les interactions à longue distance comme la liaison ionique.

En conclusion de cette étude, il ressort d'une part, comme on pouvait s'y attendre, que la base la triple- ζ 6-311+G (d,p) est la base limite par rapport à la base de référence aug-cc-pvqz et d'autre part que c'est la base efficace en terme de précision et en temps de calcul pour le calcul du ligand libre et complexé de l'acide dihydrocaféique. Cependant, il faut noter que l'accord entre la valeur théorique et expérimentale n'est pas tout à fait satisfaisant, notamment il est difficile de reproduire la bande dans le domaine des grandes longueurs d'onde. Avec la méthode (TD-DFT/B3lyp/6-311+G(d,p)) adoptée pour le calcul du spectre théorique la transition HOMO-LUMO calculée à 260 nm doit être comparée à la valeur expérimentale de 280 nm, soit un écart de 20 nm (0,34 eV) qui est en accord avec la limite de précision de la méthode DFT. Dans de précédents travaux de l'équipe, de meilleurs accords entre la théorie et expérience ont été obtenus pour des composés de la même famille sans avoir recours à l'emploi des fonctionnelles diffuses [J.P.Cornard et al.,2005 -2006]. Ainsi, par exemple, pour l'acide caféique (acide trans-3-(3,4-dihydroxyphényl) propénique), qui possède les mêmes fonctions complexantes que H₃DHCA, la transition HOMO-LUMO calculée à 316 nm (TD-DFT/B3lyp/6-31G(d,p)) reproduit de manière satisfaisante la bande d'absorption observée à 314 nm [J.P.Cornard et al.,2004]

d) – Choix de la méthode et précision

Malgré que la DFT continue d'être développée et améliorée et que de nouvelles fonctionnelles voient régulièrement le jour et ayant chacune leurs forces et leurs faiblesses. Le choix de cette dernière ainsi que le choix de la base d'orbitales atomiques et du modèle de solvant à utiliser n'est pas vraiment évident. De par sa grande popularité et les excellents résultats, la fonctionnelle B3LYP a également montré certains soucis de performance comme l'absence de la description des interactions de dispersion ou encore une mauvaise description des interactions non-covalentes et à longue distance. Selon la littérature, Harvey (2010) soupçonne que B3LYP, fonctionne de façon qualitative. À l'inverse, pour Simon et Goodman (2011), la B3LYP est décrite comme étant à peine moins précise que des fonctionnelles plus

récentes. Devant cette panoplie d'études de fonctionnelles qui montre des résultats adaptés pour un système et des résultats totalement aberrants pour un autre, il est au final nécessaire, pour s'assurer de l'adéquation d'une fonctionnelle à l'étude d'une espèce donnée, de comparer les résultats aux données expérimentales disponibles.

III.3. Interprétation du spectre électronique de H_2DHCA^-

Les longueurs d'ondes d'absorption de H_2DHCA^- expérimentales et calculées, ainsi que la nature des orbitales moléculaires principalement mises en jeu dans les différentes transitions électroniques, sont reportées dans le tableau 7

Tableau 7 – Principales longueurs d'ondes de H_2DHCA^- expérimentales et calculées en nm (eV), Seules les forces d'oscillateur (f) $\geq 0,05$ et les orbitales moléculaires (OM) ayant une contribution $> 10\%$ ont été reportées (H : HOMO et L : LUMO).

	Exp.	Calculées		
	λ (nm,eV)	λ (nm,eV)	f	Contribution OM (%)
H_2DHCA^-	280 (4,43)	260(4,78)	0,08	HOMO=>LUMO (84)
	(215) 5,77)	232(5,34)	0,11	H- 2=>LUMO (36), HUMO=>L+2 (46)
		213(5,82)	0,08	H-2=>L+2 (49), HUMO=>L+4 (12),
	210 (5,90)	201(6,17)	0,15	H-4=>LUMO (28)

L'accord entre le spectre expérimental H_2DHCA^- et le spectre théorique est plus satisfaisant que pour H_3DHCA , où l'écart maximal entre les longueurs d'onde observées et calculées est de 20 nm (0,35 eV) au lieu de 26 nm dans H_3DHCA . À l'inverse ce qui a été observé dans différents travaux réalisés au sein de l'équipe [J.P. Cornard et al., 2006 -2008] , le spectre d'absorption électronique de notre espèce anionique est mieux simulé que celui d'une espèce neutre. L'effet hypsochrome de la première bande d'absorption, qui a lieu avec la déprotonation, est bien reproduit. La deuxième bande d'absorption aux faibles longueurs d'onde est décrite par trois transitions électroniques.

Les forces d'oscillateur sont en accord avec les absorbances mesurées : même si les valeurs relatives des forces d'oscillateurs pour les transitions calculées à 232 nm et 213 nm sont inversées. Le spectre expérimental présente deux bandes bien distinctes centrées sur les maxima 280 nm et 210 nm, où la première présente une intensité 3 fois plus faible que la

seconde (fig. 7), de manière similaire aux données calculées pour H₃DHCA, les transitions situées vers les courtes longueurs d'onde sont plus intenses que celles situées vers les grandes longueurs d'onde, reproduisant ainsi le profil général observé sur le spectre expérimental.

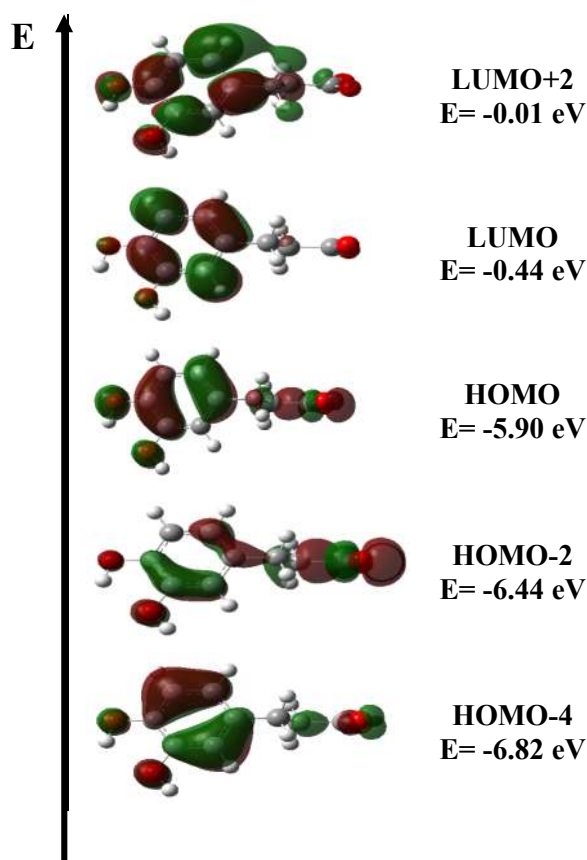


Figure 10 – Orbitales frontières impliquées dans les transitions électroniques de H₂DHCA⁻ et les énergies calculées.

Les orbitales frontières impliquées dans les différentes transitions électroniques de H₂DHCA⁻ sont représentées sur la figure 10. Les orbitales HOMO et LUMO de l'acide et sa base conjuguée sont en partie similaires sauf que cette fois-ci la densité électronique sur la chaîne aliphatique et la fonction carboxylate, est due à une interaction de type π - δ^* , qui se manifeste essentiellement sur les orbitales HOMO au lieu des orbitales LUMO dans H₃DHCA. La première bande d'absorption de H₂DHCA⁻, mesurée à 280 nm, correspond à la même transition que pour H₃DHCA : une concentration de la densité électronique sur le cycle benzénique du fait au transfert de densité de la fonction carboxylate et la chaîne carbonée vers le cycle.

D'une façon inattendue, il semble que la déprotonation a pour effet de localiser la densité électronique des orbitales LUMO, la HOMO-1 de H₃DHCA correspond à HOMO-4 dans H₂DHCA⁻ où ces deux derniers présentent une densité électronique sur le cycle et fonction catéchol. Par ailleurs, il faut noter l'apparition, entre les orbitales HOMO et HOMO-

1 de l'acide, d'une orbitale moléculaire non liante centrée sur le groupement carboxylate (HOMO-2 de H_2DHCA^-). Cette orbitale interagit dans les transitions de la bande large observée vers les hautes énergies.

III.4. Structure

Dans le but d'étudier les différences structurales entre l'acide dihydrocaféique et sa base conjuguée, les paramètres géométriques calculés, en milieu aqueux au niveau de la théorie B3LYP/6-311G+(d,p), ainsi que les ordres de liaisons de H_3DHCA et H_2DHCA^- , sont reportés dans le tableau 8. Les charges atomiques NBO et AIM calculées avec effet de solvant pour ces deux espèces sont montrées dans la figure 11. Comme déjà mentionné, l'emploi de fonction diffuse est nécessaire pour décrire correctement le nuage électronique, plus étendu, de la forme anionique et ainsi obtenir une description satisfaisante de sa géométrie.

D'après les résultats de la comparaison des paramètres structuraux, il semble que le cycle aromatique de l'acide et de sa base conjuguée est peu perturbé par la déprotonation de la fonction acide mais la fonction acide carboxylique est fortement altérée. Comme on peut s'y attendre les différences entre les deux oxygènes du groupement acide disparaissent avec la déprotonation, les liaisons $\text{C1}=\text{O}$ et $\text{C1}-\text{O}$ présentent des longueurs ($\sim 1,26 \text{ \AA}$) et des ordres de liaison (1,49) identiques, ceci est confirmé par l'uniformisation des angles : $\text{C2}-\text{C1}=\text{O12}$ et $\text{C2}-\text{C1}-\text{O}-\text{H}$.

On constate que la liaison $\text{C2}-\text{C1}$ de la chaîne aliphatique s'allonge entre H_3DHCA et H_2DHCA^- passant de 1,509 à 1,548 $\text{\AA}$, ceci se traduit par une diminution de l'ordre de liaison (de 1,01 à 0,95) tandis que le reste de la chaîne n'a pas été affecté. En revanche, on voit que la déprotonation de la fonction acide n'affecte pas le groupement catéchol qui se traduit par la stabilité des angles de la pince catéchol. Cela est probablement dû à la présence de la chaîne aliphatique qui bloque la délocalisation électronique entre la fonction acide et le cycle aromatique et par la suite la fonction catéchol. On peut noter que l'atome d'hydrogène le plus labile, que l'on met en évidence en recherchant la distance $\text{O}-\text{H}$ la plus longue, est H1 avec une longueur de liaison $\text{O}-\text{H}$ valant 1,71 $\text{\AA}$, par rapport aux hydrogènes catéchol.

Au niveau des charges NBO, on peut noter que la charge négative de l'anion est délocalisée fortement sur la fonction acide carboxylique. A l'exception de l'atome C1, les charges calculées pour tous les atomes lourds sont plus négatives dans H_2DHCA^- que dans H_3DHCA .

Tableau 8 – Longueurs de liaisons (Å), angles de valence(°) et ordres de liaisons de l'acide dihydrocaféique et sa base conjuguée.

	H ₃ DHCA		H ₂ DHCA ⁻	
	Géom.	O.L.	Géom.	O.L.
Liaisons				
O4'—H	0,967	0,74	0,967	0,73
O3'—H	0,964	0,74	0,964	0,73
O—C4'	1,370	0,98	1,371	1,01
O—C3'	1,374	0,98	1,376	1,00
C3'—C4'	1,402	1,34	1,401	1,30
C4'—C5'	1,389	1,40	1,389	1,41
C5'—C6'	1,395	1,43	1,396	1,42
C6'—C1'	1,397	1,40	1,398	1,41
C1'—C2'	1,401	1,40	1,402	1,38
C2'—C3'	1,390	1,40	1,390	1,40
C1'—C3	1,514	1,00	1,513	1,02
C3—C2	1,535	0,99	1,537	1,00
C2—C1	1,509	1,01	1,548	0,95
C1=O	1,211	1,71	1,259	1,46
C1—O	1,351	1,04	1,263	1,46
O—H	0,971	0,73	-	-
O3'—H4'	2,160	-	2,161	-
Angles				
C3'-C4'-O	120,6	-	120,7	-
C4'-C3'-O	115,2	-	115,3	-
C1'-C3-C2	112,2	-	112,8	-
C3-C2-C1	113,7	-	116,1	-
C2-C1=O12	126,2	-	118,6	-
C2-C1-O—H	111,5	-	115,4	-
O=C1-O—H	122,3	-	126,0	-
Angles dièdres				
O-C3'-C4'-O	-0,1	-	-0,1	-
C2'-C1'-C3-C2	88,5	-	85,2	-
C1'-C3-C2-C1	-179,6	-	-179,9	-
C3-C2-C1-O—H	-179,7	-	-179,8	-

Sans surprise, la variation la plus importante est observée pour l'atome =O1 (~0,19), ceci est confirmé par l'égalité des charges des atomes d'oxygène de la fonction carboxylate. La redistribution de charge qui a lieu avec la déprotonation est cohérente vis-à-vis des modifications structurales calculées. Par exemple, la diminution de la différence de la charge entre les atomes C1 et C2 quand on passe de H₃DHCA à H₂DHCA⁻ est en accord avec l'augmentation de la longueur de la liaison correspondante.

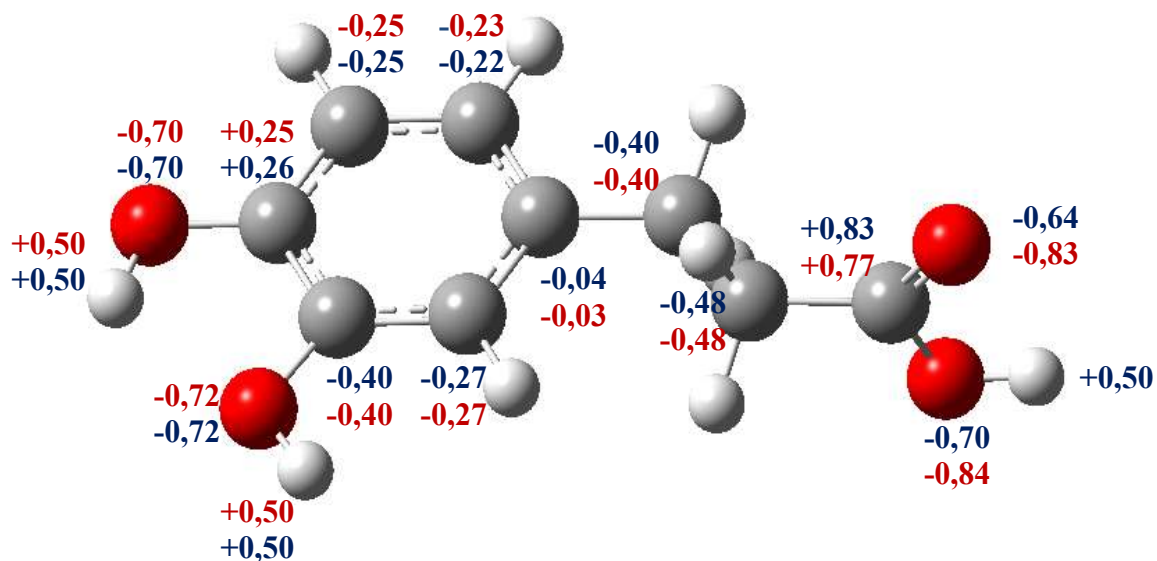


Figure 11 – Charges NBO calculées pour H₃DHCA (bleu) et H₂DHCA⁻ (rouge).

IV. Complexation de Al(III) par l'acide dihydrocaféique

IV. 1. Suivi de la complexation de H₂DHCA⁻ par spectroscopie UV-Visible

Le phénomène de complexation du chlorure d'aluminium (AlCl₃) par H₂DHCA⁻ en solution aqueuse à pH 5,5 et à des concentrations 3,5.10⁻² et 3,5.10⁻⁴ M, respectivement, a été suivi par spectroscopie d'absorption électronique dans les conditions expérimentales définies dans le paragraphe (II-1.7). Le faisceau de spectres a été enregistré en augmentant le rapport molaire $R = \frac{[Al(III)]}{[H_2DHCA^-]}$ de 0 à 3.

On remarque que, le faisceau de spectres enregistrés montre une grande similitude avec l'allure du ligand libre, une augmentation de l'absorbance sur l'ensemble des spectres d'absorption électronique mesurés avec l'augmentation de la quantité de l'aluminium ajouté et plus particulièrement autour de 250 nm et 300 nm. Ceci indique que les spectres des différentes espèces présentes en solution sont relativement proches. L'aluminium (III) n'absorbant pas dans le domaine de longueurs d'onde étudié, les modifications spectrales observées sont bien liées au phénomène de complexation. La présence d'un point isobestique, observé vers 275 nm, est mis en évidence jusqu'à un rapport molaire R=0,3, sur l'ensemble du faisceau indique l'existence d'un seul équilibre simple entre les formes "libre" et "complexée" de H₂DHCA⁻.

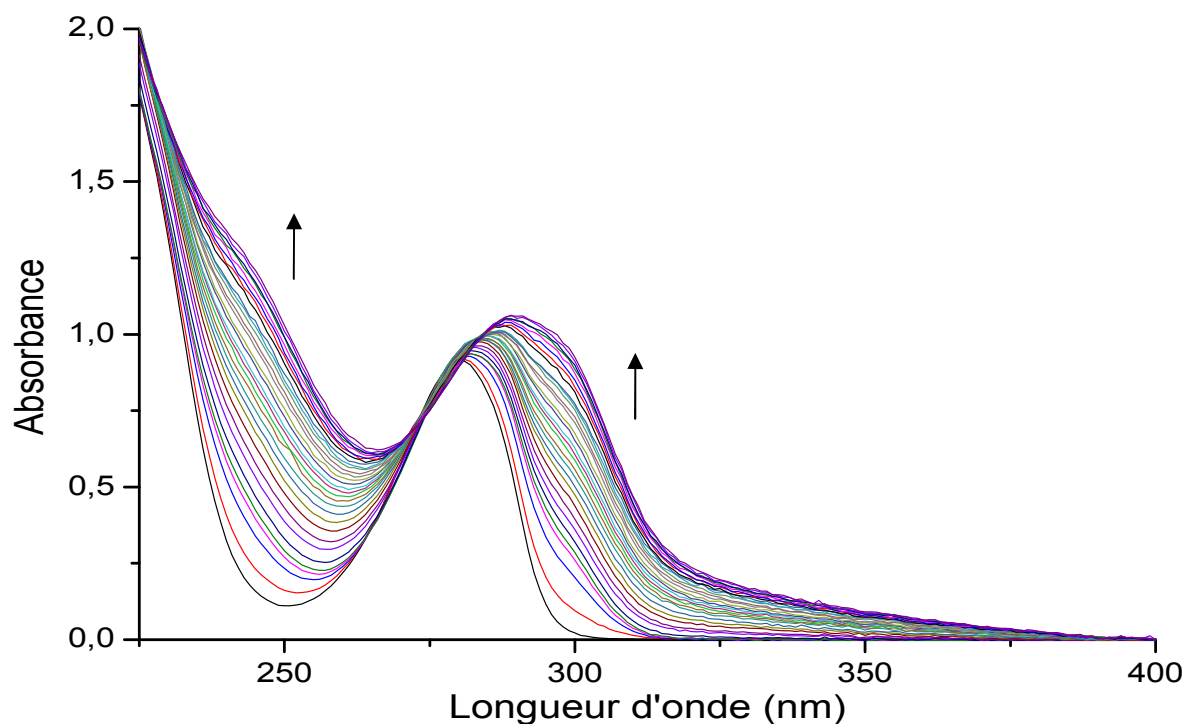


Figure 12 –Évolution des spectres d'absorption UV-visible lors de la complexation de Al (III) par l'acide dihydrocaféique ($3,5 \cdot 10^{-4}$ M) à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 à 3.

La méthode des rapports molaire, appliquée au faisceau de spectres enregistrés, montre la formation des complexes de trois stœchiométries différentes 1:2/1:1/2:1[métal:ligand]. (figure.13). Dans ces complexes les deux sites de complexation sont en compétition hormis pour la stœchiométrie 1:1 qui implique certainement un des deux sites complexants.

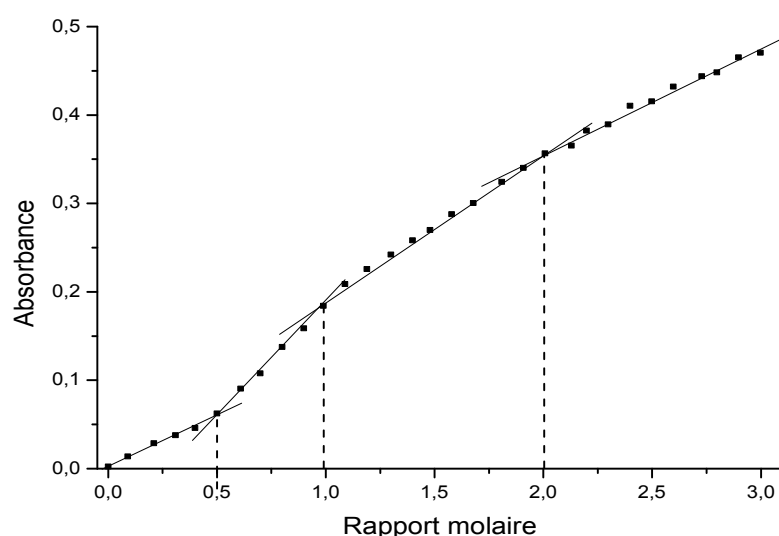


Figure 13 – Méthode des rapports molaires appliquée à 310 nm dans la complexation d'Al (III) par l'acide dihydrocaféique ($3,5 \cdot 10^{-4}$ M) à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 à 3.

Le faisceau de spectres a été traité avec le logiciel « Reactlab Equilibrea » d'une façon à déterminer le nombre d'espèces absorbantes et le spectre d'absorption de chacune des espèces pures. Par ailleurs, le traitement chimométrique du faisceau ne détecte pas la stœchiométrie 1:2.

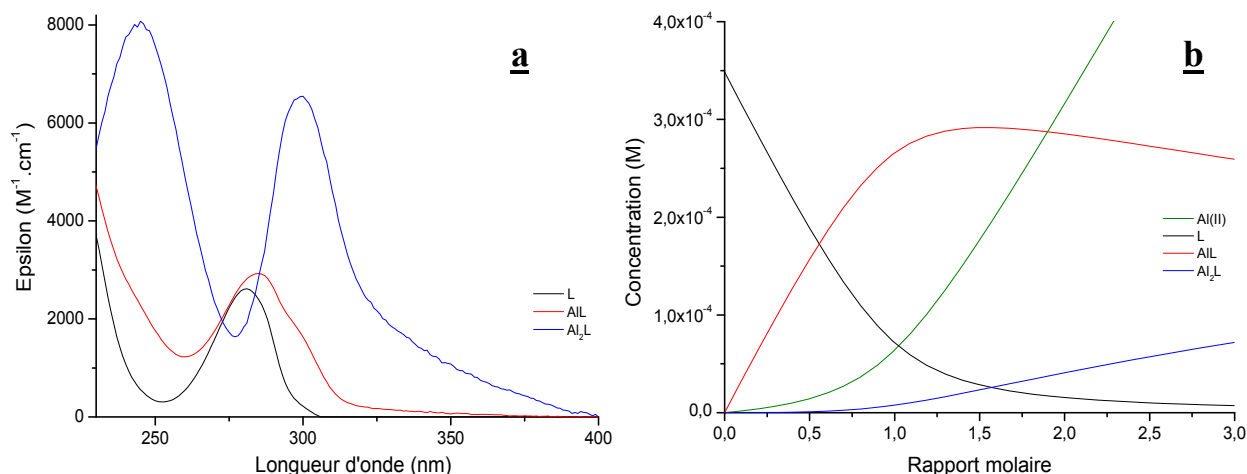


Figure 14 – Spectres d'absorption UV-visible (a) et évolution des concentrations (b) des différentes espèces présentes en solution au cours du dosage de l'acide dihydrocaféique par AlCl₃ à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 à 3.

D'après la figure (14.a), les trois molécules (ligand libre, complexes 1:1 et 2:1) sont difficiles à caractériser car leurs spectres ne présentent que des bandes larges avec des épaulements (tableau 9). Les spectres de ligand libre et complexe 1:1 sont pratiquement semblables, on observe seulement un déplacement bathochrome de 5 nm de la bande vers les grandes longueurs d'onde. En revanche, le complexe 2:1 présente quelques modifications spectrales comme le déplacement hyperchrome très marqué du spectre, ainsi que l'apparition de deux bandes larges à 245 nm et à 300 nm avec un épaulement à 330 nm, ce dernier indique probablement que le complexe 2:1 se forme très lentement.

Tableau 9 – Principales longueurs d'onde d'absorption (en nm) de l'acide dihydrocaféique libre et ses complexes 1:1 et 2:1 formés avec Al(III). Les valeurs entre parenthèses correspondent à des épaulements.

	Ligand libre	Complexe 1:1	Complexe 2:1
acide dihydrocaféique	280	285 (300)	245 300 (330)

Les quantités des différentes espèces (ligand libre, complexes 1:1 et 2:1) varient selon le rapport molaire considéré. Le profil de concentration indique une concentration maximale en

complexe 1:1 formée pour un rapport molaire 1,48 (Fig.14.b). On constate également la consommation de la quasi-totalité du ligand libre à $R = 3$ (2 % restant) et un début de formation très faible du complexe 2:1 dès $R = 0,1$. Également, on peut constater que probablement le second site est rapidement engagé dans la coordination de Al(III), bien que le ligand soit encore majoritairement sous forme libre en solution avec ce rapport molaire et qu'un très faible pourcentage de premier site impliqué soit occupé. Les deux complexes se forment donc d'une façon simultanée dès le début du dosage et coexistent en solution, ce qui indique que les deux sites impliqués dans le phénomène de complexation ont le même pouvoir complexant. En outre, l'apparition du point isobestique à des faibles rapports molaires peut être probablement dû à la faible quantité de complexe 2:1 formé et que les spectres des différentes espèces sont proches. Dans la gamme de pH dans laquelle notre étude a été réalisée, des oligomères (comprenant trois atomes d'aluminium ou plus) peuvent également être formés. Il a cependant été montré que la prise en compte de telles espèces n'aboutit à aucune amélioration lors des traitements chimiométriques [M.L. Adams et al., 2002].

L'affinement des données expérimentales par le traitement chimiométrique a permis de calculer la constante conditionnelle de la stabilité des complexes 1:1 et 2:1 formés : $\log \beta_{1:1} = 4,76 \pm 0,06$ et $\log \beta_{2:1} = 7,41 \pm 0,08$. En fait, la constante de la stabilité d'un complexe formé au cours d'une réaction chimique est directement liée à la structure et à la nature chimique de la molécule. Les valeurs des constantes de stabilité sont moyennement faibles par rapport à celles trouvées pour l'acide caféique dans la même gamme de pH en particulier pour la stœchiométrie 2:1 ($\log \beta_{1:1} = 5,87 \pm 0,02$ et $\log \beta_{2:1} = 9,72 \pm 0,02$) malgré qu'ils appartiennent à la même famille.

Pour conclure, les résultats montrent que les complexes formés absorbent dans les mêmes longueurs d'onde que le ligand libre. Les spectres sont pratiquement semblables, notamment dans le domaine des grandes longueurs d'onde, ceci rend délicat la détermination de la stœchiométrie par les méthodes chimiométriques et des rapports molaires à partir du faisceau de spectres UV-visible. Les bandes du spectre de complexes apparaissent avec des épaulements, si bien que malgré l'existence de deux bandes bien visibles (tableau 9, figure 14.a), au final l'identification du (des) site (s) impliqué (s) dans la structure des complexes est très délicate [J.Joseph-Charles et al.,1997]. Globalement, l'apport direct de ces spectres pour l'identification des structures moléculaires des complexes formés est donc faible. Par conséquent, l'évolution des spectres sans analyse approfondie ne peut permettre d'identifier le site de fixation.

Pour toutes ces raisons, la même expérience a été conduite pour deux ligands substitués de l'acide dihydrocaféique (Figure 15) : Acide **3-(3,4- diméthoxyphenyl) propanoïque** et **Éthyl 3,4-dihydroxyhydrocinnamate** d'une manière à avoir des ligands mono-site et par conséquent une seule stœchiométrie possible du complexe 1:1 .

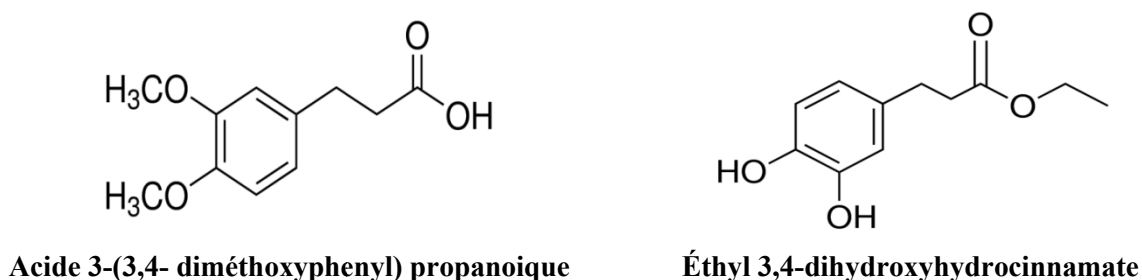


Figure 15 – Les ligands « mono-site » substitués de l'acide dihydrocaféique

Dans ces deux molécules, les deux fonctions complexantes en compétition sont substituées : les hydroxyles du catéchol par des deux "méthyle" dans l'une, et la fonction carboxylate par un éthyl dans l'autre, d'une manière à empêcher la formation du complexe à stœchiométrie 2:1 d'une part, et de pouvoir déterminer le site préférentiel de fixation du cation métallique Al(III) sur l'acide dihydrocaféique, d'autre part.

Dans un souci de cohérence avec le ligand libre, les spectres d'absorption électronique des ligands mono-site de l'acide dihydrocaféique sont enregistrés en solution aqueuse au même pH = 5,5 , à cette gamme de pH, l'acide 3-(3,4- diméthoxyphenyl) propanoïque ($pK_a=4,71$) est supposé déprotoné. Ces derniers sont présentés dans la figure 16.

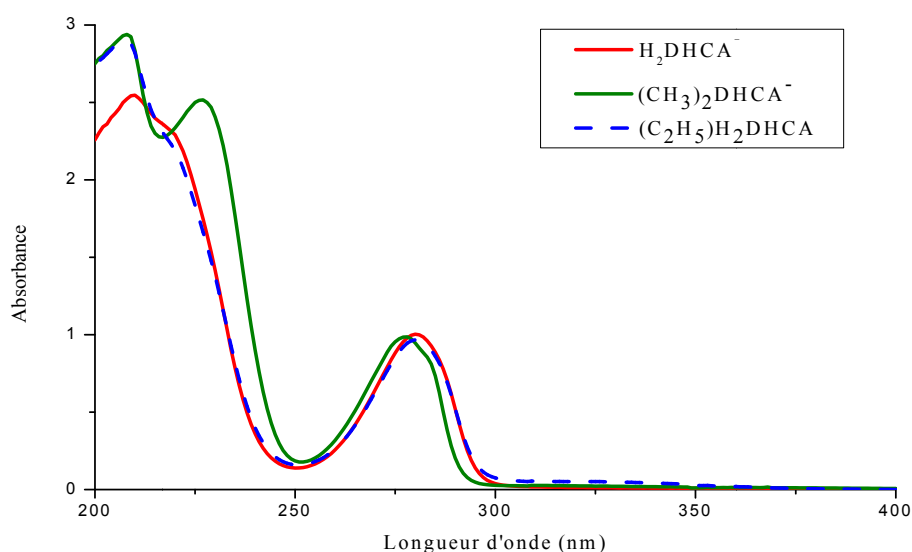


Figure 16 – Spectres d'absorption UV-visible des trois ligands d'Acide dihydrocaféique libre et substitués ($3,5 \cdot 10^{-4}$ M) en solution aqueuse à pH 5,5.

Encore là, les spectres d'absorption électronique des ligands substitués présentent une grande similitude avec celui du ligand libre, liée à la faible différence de structure moléculaire. Les principales longueurs d'ondes des trois ligands sont listées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 10 - Principales longueurs d'onde d'absorption (en nm) des différents ligands libre et substitué. Les valeurs entre parenthèses correspondent à des épaulements.

	H_2DHCA^-	Site : acide occupé	Site : catéchol occupé
λ_{Max} (nm)	210 (215) 280	208 (217) 281	208 227 278 (284)

IV. 2. Complexation des ligands substitués (mono-site) de l'acide dihydrocaféique

IV. 2.1. Suivi de la complexation par spectroscopie UV-Visible

La complexation du chlorure d'Aluminium (III) par les deux ligands substitués de l'acide dihydrocaféique, dans l'eau à pH = 5,5, a été suivie par spectroscopie d'absorption UV-visible dans les conditions expérimentales définies dans le paragraphe (II-1.7). Il est important de signaler que pour des rapports molaires très faibles ($R \approx 0,5$), on observe l'apparition d'un fond continu pour des longueurs d'onde supérieures à 400 nm qui est dû à un début de précipitation. La présence d'un précipité d'hydroxyde d'aluminium peut être exclu, car les concentrations en Al(III) utilisées sont trop faibles. $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ se forme en trop faible concentration dans nos conditions expérimentales. Il peut donc s'agir de la précipitation du complexe qui présenterait une solubilité plus faible que le ligand libre dans la solution aqueuse.

Les faisceaux de spectres, enregistrés pour des rapports molaires R allant de 0 à 5, sont montrés sur les figures 17 et 18. Cette complexation met en évidence la formation d'un seul complexe de stœchiométrie 1:1. Il est alors possible de déterminer le site préférentiel de fixation de l'aluminium (III) ou le premier site impliqué.

Il apparaît clairement que, les deux faisceaux ne montrent pas une modification du spectre d'absorption électronique des deux ligands mono-site avec l'augmentation de la quantité de métal ajouté. En revanche, on observe très nettement une augmentation importante de l'absorbance (figure 18) sur l'ensemble des spectres en particulier autour de la région 250 - 300 nm avec le faisceau lors de la complexation d'Al (III) par l'ester : Éthyl 3,4-dihydroxyhydrocinnamate (site catéchol libre), et une très faible évolution spectrale lors de la

complexation d'Al (III) par l'Acide 3-(3,4- dimethoxyphenyl) propanoïque (site acide carboxylique libre).

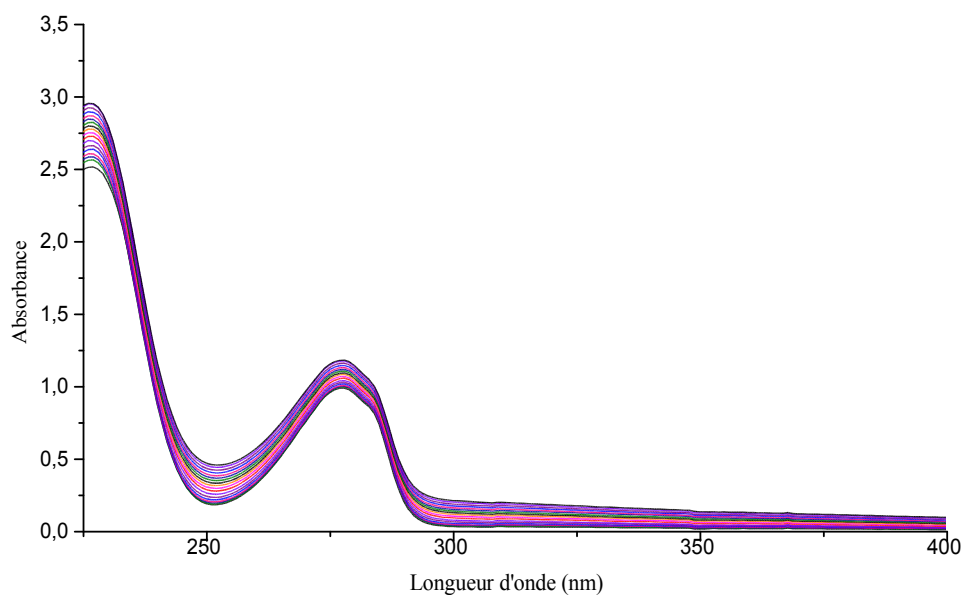


Figure 17 –Évolution des spectres d’absorption UV-visible lors de la complexation de Al (III) par l’Acide 3-(3,4- dimethoxyphenyl) propanoïque ($3,5 \cdot 10^{-4}$ M) à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 à 5.

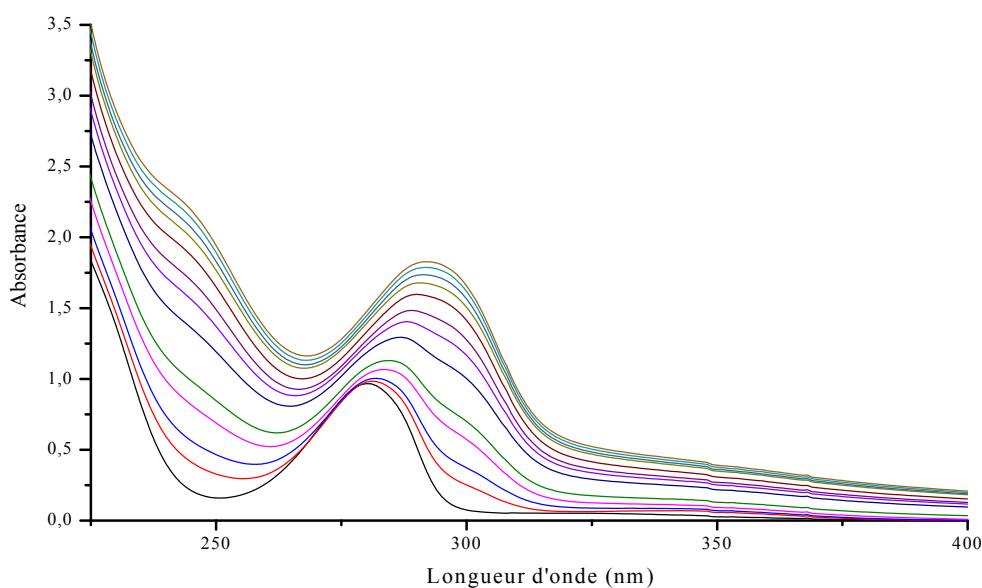


Figure 18 – Évolution des spectres d’absorption UV-visible lors de la complexation de Al (III) par Éthyl 3,4- dihydroxyhydrocinnamate ($3,5 \cdot 10^{-4}$ M) à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 à 5.

Ceci indique que la complexation est plus aisée avec le ligand mono-site : fonction catéchol et que le complexe 1:1 est formé dès le début du dosage. En outre, son faisceau de complexation est le plus proche de celui de l'acide dihydrocaféique, ainsi, Al (III) n'absorbant pas dans le domaine de longueurs d'onde étudié, les modifications spectrales observées sont

bien liées au phénomène de complexation. Au contraire, la complexation est très difficile avec le ligand mono-site : fonction carboxylate même à des rapports molaires très élevé, malgré que la fonction acide carboxylique soit complètement déprotonée à pH = 5,5.

Il ressort de cette comparaison que le site préférentiel de fixation de l'aluminium (III) dans le complexe 1:1 est bien le site : fonction catéchol.

Revenons-nous maintenant au premier site mis en jeu lors de la complexation par l'acide dihydrocaféique. Ce dernier possède deux sites possibles de fixation en compétition vis-à-vis de l'aluminium (III) : la fonction catéchol et la fonction carboxylate. Les bandes observées sur les spectres des ligands libres sont essentiellement attribuées au noyau benzénique [F. Zhang et al. 2002, J. P. Cornard et al., 2008, J.-P. Cornard et al., 2004]. On pourrait donc s'attendre à des modifications spectrales importantes lors de la coordination de l'Al (III) à la fonction catéchol, et peu de changements lorsqu'elle a lieu sur la fonction carboxylate (groupement absorbant autour de 200-210 nm) [J.A. Dean, 1998]. Sur la base de résultats reportés dans la littérature, aucune tendance de modification spectrale ne peut cependant être mise en évidence, si ce n'est que la fixation se fasse sur l'un ou l'autre des sites. En effet, selon des études antérieures réalisées au laboratoire avec l'acide caféique à pH 5 et 6,5 [J. P. Cornard et al., 2006], l'aluminium (III) se fixe préférentiellement à la fonction catéchol totalement déprotonée, alors qu'avec l'acide protocatéchuique à pH 6,5 [E. André, 2008], il se fixe à la fonction carboxylate.

Dans notre cas, les variations spectrales observées sont significatives et très semblables. Lors de la complexation de Al(III) à pH 5 par le pyrocatechol (1,2-benzenediol), molécule constituée d'un noyau benzénique portant une fonction catéchol, une augmentation de l'absorbance est observée sur l'ensemble du spectre avec $\lambda_{\text{Max}} = 285 \text{ nm}$ lors de la formation du complexe 1:1, comme celle que nous avons décrite lors de la complexation par l'acide dihydrocaféique [J. P. Cornard et al., 2010]. Ainsi, des études réalisées en milieu alcalin de la complexation par d'autres ligands multisites, présentant d'autres fonctions (α - et β -hydroxy-kéto) en compétition avec la fonction catéchol, ont abouti à la même conclusion quant au site préférentiel [J.P. Cornard et J.C. Merlin, 2002].

Tous ces résultats nous permettent de poser l'hypothèse que, le site préférentiel de fixation de Al(III) serait la fonction catéchol, bien que la fonction acide carboxylique soit totalement déprotonée à pH 5,5. Par ailleurs, la diminution du pH d'environ 0,5 unité enregistrée lors du dosage, après chaque ajout de Al(III), révélerait une étape de déprotonation des groupements hydroxyles mis en jeu. Une telle variation de pH avait également été

signalée par d'autres auteurs [J. Améziane et al., 1996 ; J.E. Gorton et al., 1972 ; Y.Z. Hamada et al., 2007.].

Par ailleurs, le mode bidentate, conduisant généralement à des complexes plus stables [E. André et al., 2008] que le mode monodentate, serait privilégié. Nous savons également la tendance de l'atome d'aluminium à se placer dans un environnement octaédrique. Pour un pH compris entre 5 et 7, $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ est la forme la plus réactive de Al(III) [J.A. Kennedy et al. 1985 ; N. Türkel et al., 2004]. Par conséquent, lorsque ce dernier est complexé, sa sphère de coordination pourrait également contenir un groupement hydroxyle.

En conclusion, lors de la complexation par l'acide dihydrocaféique à $\text{pH} = 5,5$, l'aluminium (III) se fixerait en mode bidentate sur la fonction catéchol totalement déprotonée. La formule chimique qui permettrait de décrire les complexes 1:1 formés serait $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3\text{L}]^-$. À ce niveau de l'étude, seuls les résultats des calculs de chimie quantique nous permettront de confirmer les hypothèses émises, notamment de conclure quant aux modes et site de fixation du cation métallique, et de déterminer sa sphère de coordination. Si la fonction catéchol est le premier site impliqué ?, et si la formation du complexe 2:1 dès les premiers rapports molaires nous indique un pouvoir complexant relativement proche de la fonction carboxylate où le site préférentiel reste toujours la fonction catéchol même avec la stoechiométrie 2:1 ?!

IV. 2.2. Suivi de la complexation par spectroscopie de fluorescence

La grande similitude des spectres rend l'analyse numérique délicate et les spectres des espèces pures (Fig. 14.a) peu fiables. En effet, le spectre du complexe 1:1 est assez similaire à celui du ligand libre. Le profil de concentrations des différentes espèces présentes en solution (Fig. 14.b) et les constantes de stabilité estimées sont par conséquent peu crédibles. Nous avons alors choisi de suivre le phénomène par spectroscopie de fluorescence. A notre connaissance, aucune étude par cette technique concernant le suivi de la complexation de Al (III) par l'acide dihydrocaféique n'a été reporté dans la littérature.

Pour mettre en évidence ces complexes formés, la même expérience a été suivie par spectroscopie d'émission de fluorescence. En effet, malgré les faibles variations du faisceau de spectres d'absorption UV-Visible, celles-ci nous indiquent que la structure électronique du ligand est peu perturbée par la complexation, la fixation du métal sur le ligand va avoir pour conséquence une variation du rendement quantique de fluorescence conduisant à une exaltation ou à une extinction (quenching) de l'intensité du signal émis.

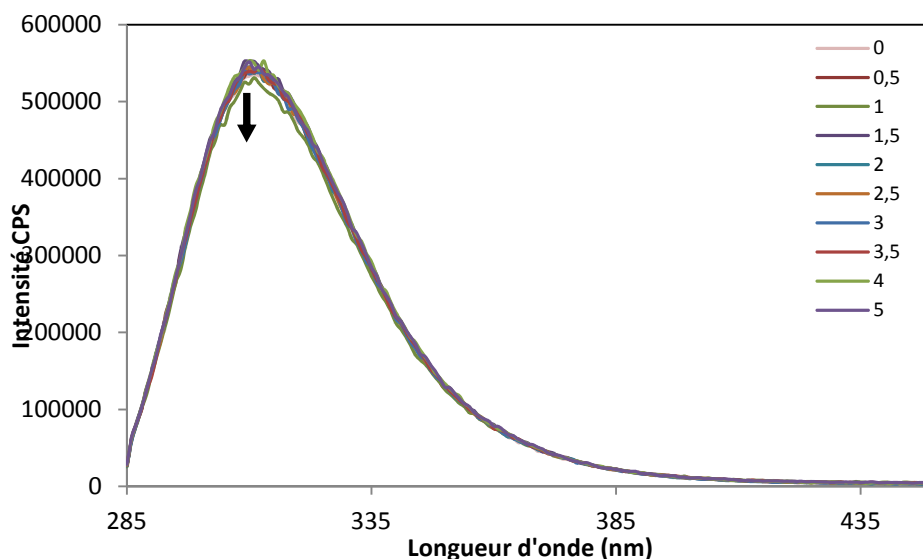


Figure 19 – Évolution du spectre d'émission de fluorescence lors de la complexation d'Al (III) par l'acide 3-(3,4 di-méthoxyphenyl) propanoïque ($4 \cdot 10^{-5}$ M) à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 à 5 (longueur d'onde d'excitation 280 nm).

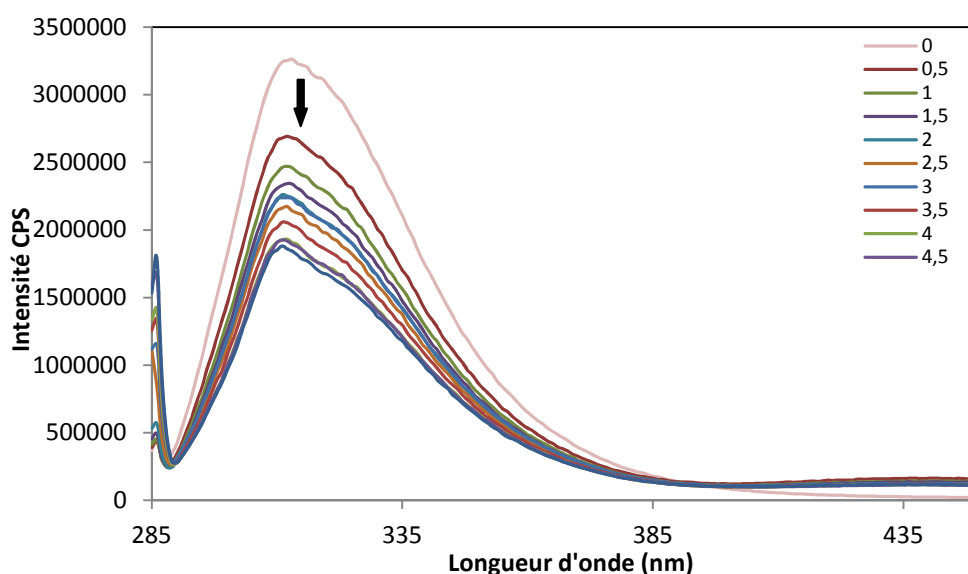


Figure 20 – Évolution du spectre d'émission de fluorescence lors de la complexation d'Al (III) par Éthyl 3,4- dihydroxyhydrocinnamate ($4 \cdot 10^{-5}$ M) à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 à 5 (longueur d'onde d'excitation 280 nm).

Le faisceau de spectres d'émission de fluorescence des deux ligands mono-site de H₃DHCA, dans l'eau à pH=5,5 enregistré pour des rapports molaires croissants allant de 0 à 5, est montré dans les figures 19 et 20. La longueur d'onde d'excitation a été fixée à 280 nm de manière à se placer dans une bande d'absorption du complexe formé. Les spectres d'émission de fluorescence de (CH₃)₂HDHCA et (C₂H₅)H₂DHCA sont caractérisés par une bande située à 310 nm. Pour le spectre (C₂H₅)H₂DHCA, on note la présence du signal Raman de l'eau vers 286 nm, qui a été utilisée pour normaliser les spectres en intensité.

Pour les deux des ligands mono-site, l'examen des faisceaux de spectres montrent que lorsque la concentration du cation métallique Al(III) augmente, on constate une diminution de l'intensité du signal de fluorescence sans pour autant observer un décalage en longueur d'onde vers les basses énergies. Cette extinction de fluorescence met en évidence le fait que l'aluminium (III) complexé favorise les modes de désexcitation non radiatifs au détriment de l'émission lumineuse. Al (III) agit donc comme inhibiteur "quencher" de fluorescence. Un tel comportement a été déjà mis en évidence dans le cas de la complexation de l'aluminium par l'acide humique [A. Caudron, 2004]. En revanche, il apparaît clairement que ce "quenching" de l'intensité du signal est largement plus important dans le ligand mono-site : catéchol, lorsque les rapports molaires augmentent malgré qu'on observe une complexation avec le site carboxylate. Ces résultats montrent que la fixation de Al(III) sur le site catéchol est largement plus aisée par rapport au site carboxylate.

Au final, il apparaît qu'en solution aqueuse à pH=5,5, le premier site préférentiel de fixation de l'aluminium (III) avec H_2DHCA^- est le site catéchol. Ce résultat confirme ce qui a été observé lors du suivi de la complexation en UV-Visible

V. Détermination des complexes de H_2DHCA^- formés

V.1. Présentation des hypothèses structurales des complexes de H_2DHCA^- formés

L'acide dihydrocaféique possède deux fonctions complexantes en compétition qui peuvent toutes les deux donner des complexes mono- et/ou bi- dentates. On suppose que la fonction acide carboxylique est totalement déprotonée à pH=5,5 ($\text{pK}_a=4,45$) [F. Borges et al., 2005]). Les spectres électroniques des complexes 1 :1 et 2 :1 formés en solution aqueuse ont donc été calculés en considérant les différentes possibilités les plus probables de fixation du métal sur ces deux sites.

Dans le but de déterminer la structure des complexes que forme l'aluminium en solution aqueuse à pH = 5,5, une panoplie d'hypothèses structurales (fig 21) a été envisagée pour chaque stœchiométrie. Tout d'abord, il faut prendre en compte les possibilités de fixation de l'aluminium (III) sur les deux fonctions complexantes : fonction catéchol et fonction carboxylate, en mono- et bi-dentate.

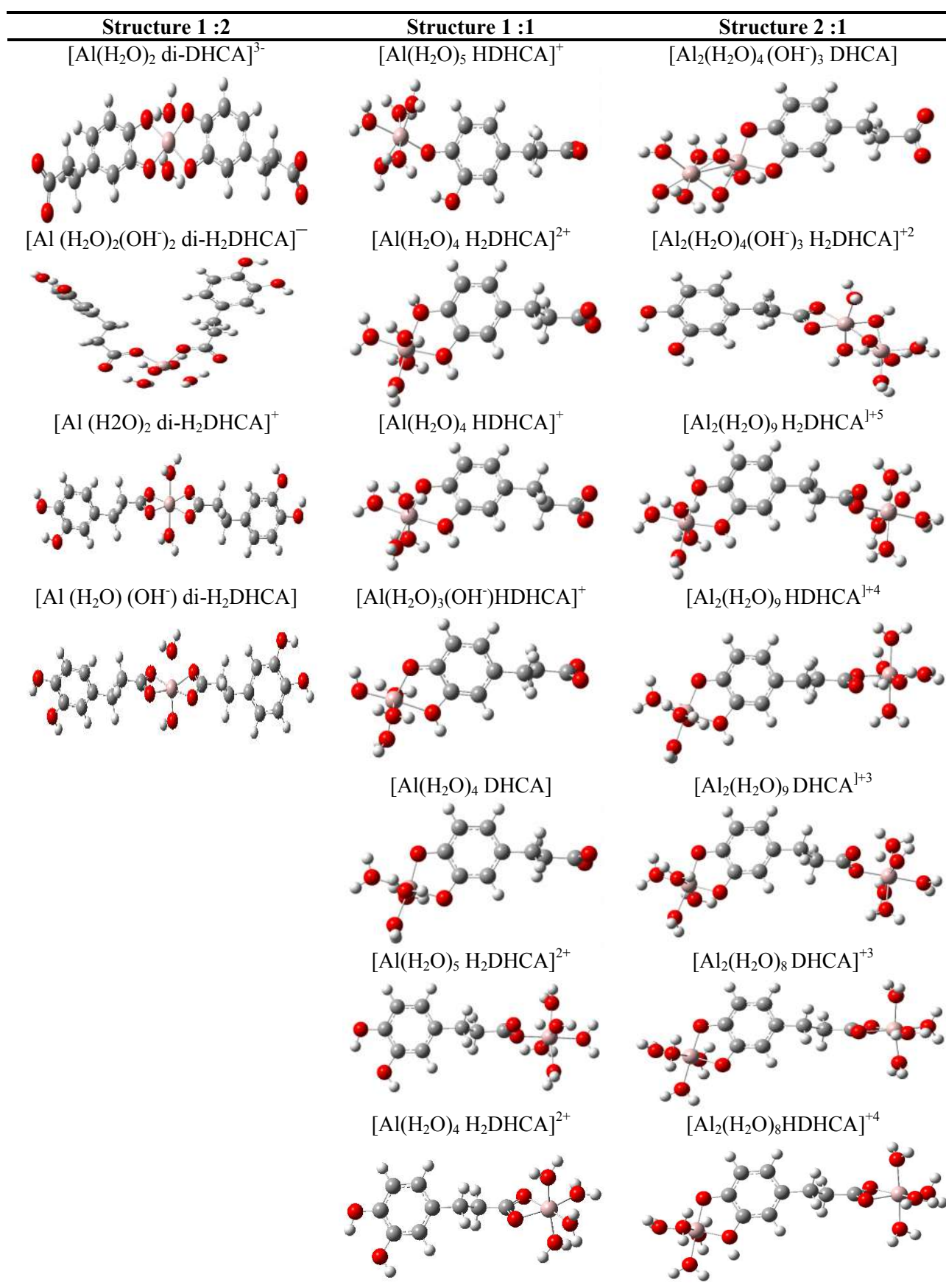


Figure 21 – Hypothèses structurales des complexes formés lors de la complexation de l'acide dihydrocaféique avec l'aluminium à pH=5,5.

D'autre part, plusieurs stœchiométries (1:2 ; 1:1 ; 2:1) et degrés de coordination (2,4 et 5) de l'aluminium (III) peuvent être testés, il convient de noter que la stœchiométrie 1: 2 a été considérée bien qu'elle n'ait pas été détectée par le traitement chimimétrique. Enfin, puisqu'à pH = 5,5 l'aluminium se présente majoritairement sous la forme d'ions Al^{3+} , ou plus exactement sous la forme hydratée $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$, et bien que cette dernière coexiste aussi avec les espèces $[\text{Al}(\text{OH}^-)]^{+2}$ et $[\text{Al}(\text{OH}^-)_2]^+$, l'état de protonation de O3' et/ou O4' de la fonction catéchol ainsi que la présence éventuelle d'ions hydroxydes dans la sphère de coordination du métal ont été considérés. Les transitions électroniques calculées pour les différentes hypothèses de complexes formés sont comparées au spectre d'absorption UV-visible expérimental selon la stœchiométrie du complexe. La figure 21 représente une étude complète sur les hypothèses structurales des complexes formés classés selon le site fixation, le mode de fixation et enfin la stœchiométrie. Les hypothèses structurales des complexes de l'acide dihydrocaféique et l'Al (III) représentés dans la figure 21 sont classées selon la stœchiométrie 1:2 ; 1:1 ; 2:1, le site de fixation et le mode de fixation.

Dans les complexes 1 :2 le centre métallique se lie en bi-dentate avec chaque ligand sur deux sites catéchol totalement déprotoné en coordinence 2 ou en mode bi-dentate sur le site carboxylate en coordinence 4. Les longueurs d'ondes des transitions électroniques des complexes 1:2 avec la coordinence 2 et 4 sur le site carboxylate sont calculées plus de 50 nm en dessous de celles des complexes en coordinence 2 sur le site catéchol. Malheureusement, on ne peut pas conclure concernant ces spectres UV-Visible calculés puisque le traitement chimimétrique du faisceau de complexation n'a pas pu déterminer le spectre expérimental du complexe 1:2. Ce complexe est une espèce minoritaire qui se forme en très faible concentration au début du dosage. Le modèle qui permet le meilleur ajustement avec les données expérimentales montre la présence prédominante des complexes de stœchiométries 1 :1 et 2 :1

En ce qui concerne les complexes de stœchiométrie 1:1, on peut considérer la complexation du cation Al (III) (en coordinence 6) sur l'un des oxygènes du site catéchol (en position O3' ou O4') ou sur l'un des oxygènes du site carboxylate, d'une part ou en mode bidente (coordinence 5) sur la fonction catéchol protonée, partiellement déprotonée ou totalement déprotonée ou sur le site carboxylate, d'autre part.

Quant aux autres possibilités structurales pour les complexes 2:1, les deux cations métalliques occupent les deux sites complexant en coordinence 4, ou ainsi en coordinence 4 sur le site catéchol et 5 sur le site carboxylate. D'une manière originale fondée sur des travaux

antérieurs, on a représenté le complexe 2:1 sous forme d'oligomère en n'occupant qu'un seul site avec un dimère Al (III) sur le site catéchol et sur le site carboxylate sans oublier de respecter l'environnement octaédrique du cation métallique. Les structures ont pu être optimisées mais les résultats de calcul ne sont pas vraiment prometteurs. Ainsi, il semble qu'avec la présence des ions hydroxyles OH^- dans la sphère de coordination de Al (III) sur le site catéchol, on observe un déplacement vers les basses énergies. Le contraire est observé dans le cas du site carboxylate.

V.2. Détermination des complexes formés

V.2.1. Détermination du complexe 1:1

V.2.1.1. Détermination de la structure du complexe 1:1

a) – Étude des ligands mono-site de l'acide dihydrocaféique

L'objectif de cette approche est de déterminer le site préférentiel de fixation de Al (III) avec l'acide dihydrocaféique. Pour ce faire deux ligands mono-site de l'acide dihydrocaféique ont été choisis :

- Éthyl 3,4-dihydroxyhydrocinnamate (noté $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{DHCA}$)
- Acide 3-(3,4- diméthoxyphenyl) propanoïque (noté $(\text{CH}_3)_2\text{DHCA}^-$)

Les structures de $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}_2\text{DHCA}$ et $((\text{CH}_3)_2\text{DHCA}^-)$ sont présentées dans la figure 22 ainsi que la numérotation des atomes. Ces ligands mono-site de l'acide dihydrocaféique présentent chacun une fonction complexante : fonction catéchol et fonction carboxylate, respectivement

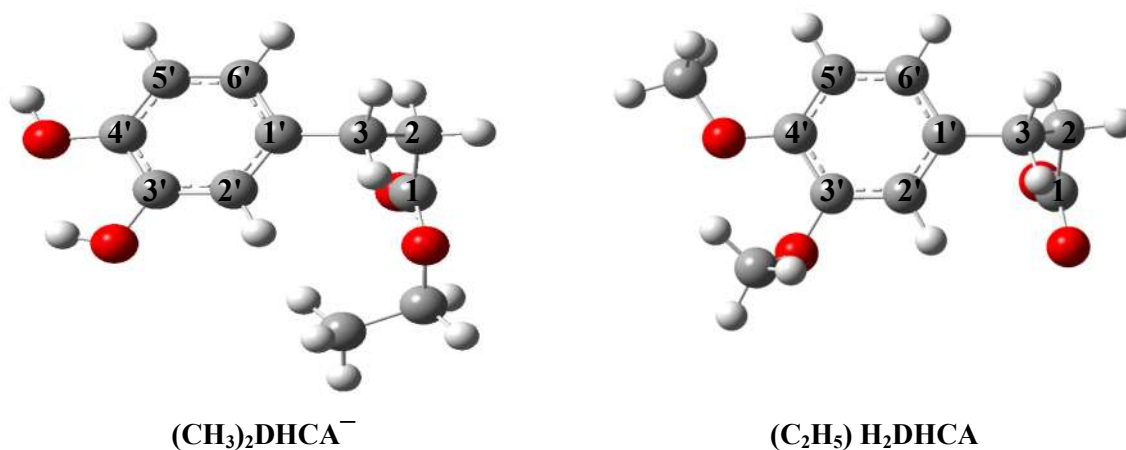


Figure 22 – Structures de $(\text{CH}_3)_2\text{DHCA}^-$ et $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}_2\text{DHCA}$ ainsi que la numérotation des atomes.

a.1) – Interprétation des spectres d'absorption UV-visible

Les spectres d'absorption électronique des ligands mono-site en solution aqueuse à pH=5,5 sont comparés aux spectres bâtons UV-vis sur la figure 23.

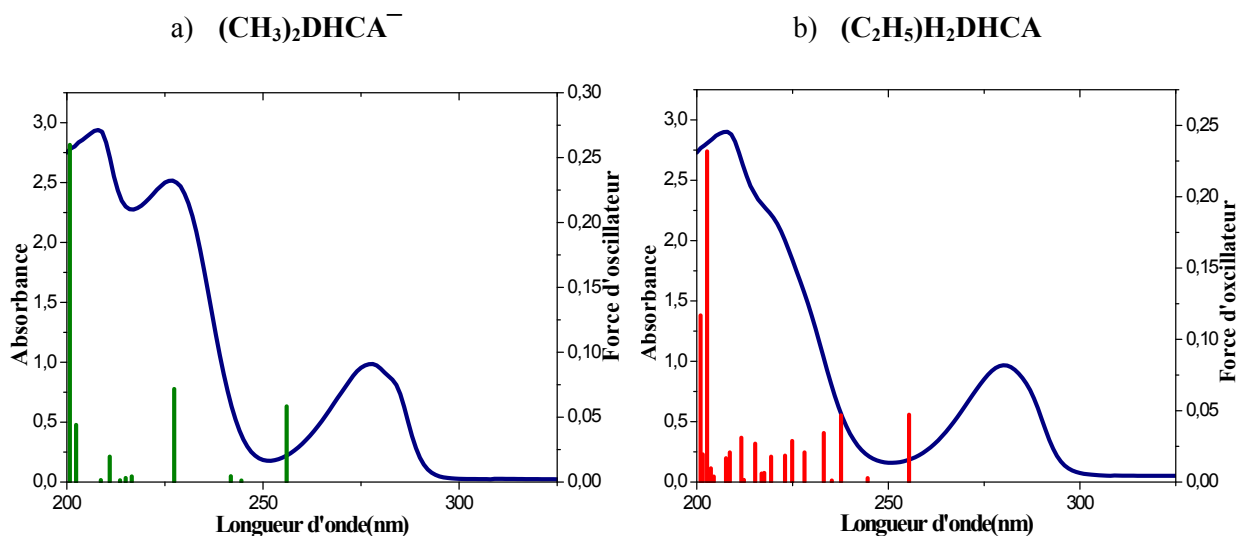


Figure 23 – Spectres d'absorption UV-visible des deux ligands mono-site a) $(\text{CH}_3)_2\text{DHCA}^-$ et b) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{DHCA}$ en solution aqueuse ($3,5 \cdot 10^{-4}$) à pH=5,5 et les transitions électroniques calculées.

D'une manière analogue à H_2DHCA^- , les spectres d'absorption UV-visible de $(\text{CH}_3)_2\text{DHCA}^-$ et $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{DHCA}$ sont caractérisés par la présence de deux bandes d'absorption observées vers 280 et 208 nm. Sans surprise, les longueurs d'onde des transitions électroniques des deux ligands "mono-site" sont calculées avec un déplacement de 0,4 eV environ vers les grandes énergies en particulier pour la première bande d'absorption mesurée vers les basses énergies. L'accord entre les longueurs d'onde des transitions électroniques calculées et celles des maxima d'absorption des spectres est assez satisfaisant pour les deux ligands à l'exception de la première bande, compte tenu du fait qu'il s'agit d'un anion et d'une espèce neutre, respectivement. En outre les valeurs des forces d'oscillateur reproduisent de manière acceptable les intensités relatives des bandes d'absorption.

Au final, la fonctionnelle B3LYP permet de reproduire les spectres expérimentaux avec une précision comparable à celle obtenue pour le ligand libre, ce qui nous permettra de pouvoir valider son utilisation pour l'étude du complexe 1 :1 avec ces deux ligands mono-site que nous verrons dans la suite du chapitre

Les longueurs d'onde expérimentales et calculées en B3LYP/6-311+G(d,p)/IEF-PCM (eau) pour $(\text{CH}_3)_2\text{DHCA}^-$ et $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{DHCA}$, ainsi que les orbitales moléculaires principalement mis en jeu dans les différentes transitions électroniques, sont reportées dans le tableau 11, tandis que les orbitales impliquées dans ces différentes transitions sont reportées sur la figure 24.

Tableau 11 – Longueurs d'onde expérimentales et calculées des ligands mono-site en nm (eV), Seules les forces d'oscillateur $f \geq 0,05$ et les orbitales moléculaires (OM) ayant une contribution > 15% ont été reportées (H : HOMO et L : LUMO).

	Exp.	Calculées		
	λ (nm,eV)	λ (nm,eV)	f	Contribution OM (%)
$(\text{CH}_3)_2\text{DHCA}^-$	(284) (4,37)			
	278 (4,46)	255 (4,86)	0,05	HOMO=>LUMO (78)
	227 (5,46)	237 (5,23)	0,05	H=>L+1 (64)
	217 (5,71)	203 (6,10)	0,23	H-5=>L (20), H-4=>L (21)
	208 (5,96)	201 (6,17)	0,12	H-4=>L+1 (27)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{DHCA}$	281 (4,41)	256 (4,84)	0,06	HOMO=>LUMO (82)
	(217) (5,71)	227 (5,46)	0,07	HOMO=>L+2 (67)
	208 (6,07)	201 (6,17)	0,26	H-1=>LUMO (42) HOMO=>L+6 (21)

D'après les résultats, il ressort de cette comparaison des trois ligands, que le gap énergétique HOMO-LUMO et les énergies des orbitales moléculaires sont peu affectées par la substitution des fonctions complexantes du H_2DHCA^- , une grande similitude des formes d'orbitales est observée par rapport au H_2DHCA^- . Aussi, les orbitales HOMO, HOMO-4 des deux anions sont localisées principalement sur le cycle aromatique dont une partie de la densité électronique est localisée sur la fonction catéchol et la fonction carboxylate liée à la chaîne aliphatique tandis que leurs orbitales LUMO sont localisées que sur le cycle benzénique

La bande d'absorption située aux plus grandes longueurs d'onde correspond, pour les deux ligands mono-site, à une transition HOMO-LUMO présentant un caractère $\pi\pi^*$ auquel s'ajoute un transfert de charge du radical $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COO}^-$ vers le cycle aromatique dans le cas du $(\text{CH}_3)_2\text{DHCA}^-$ ou le contraire dans le cas du $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{DHCA}$.

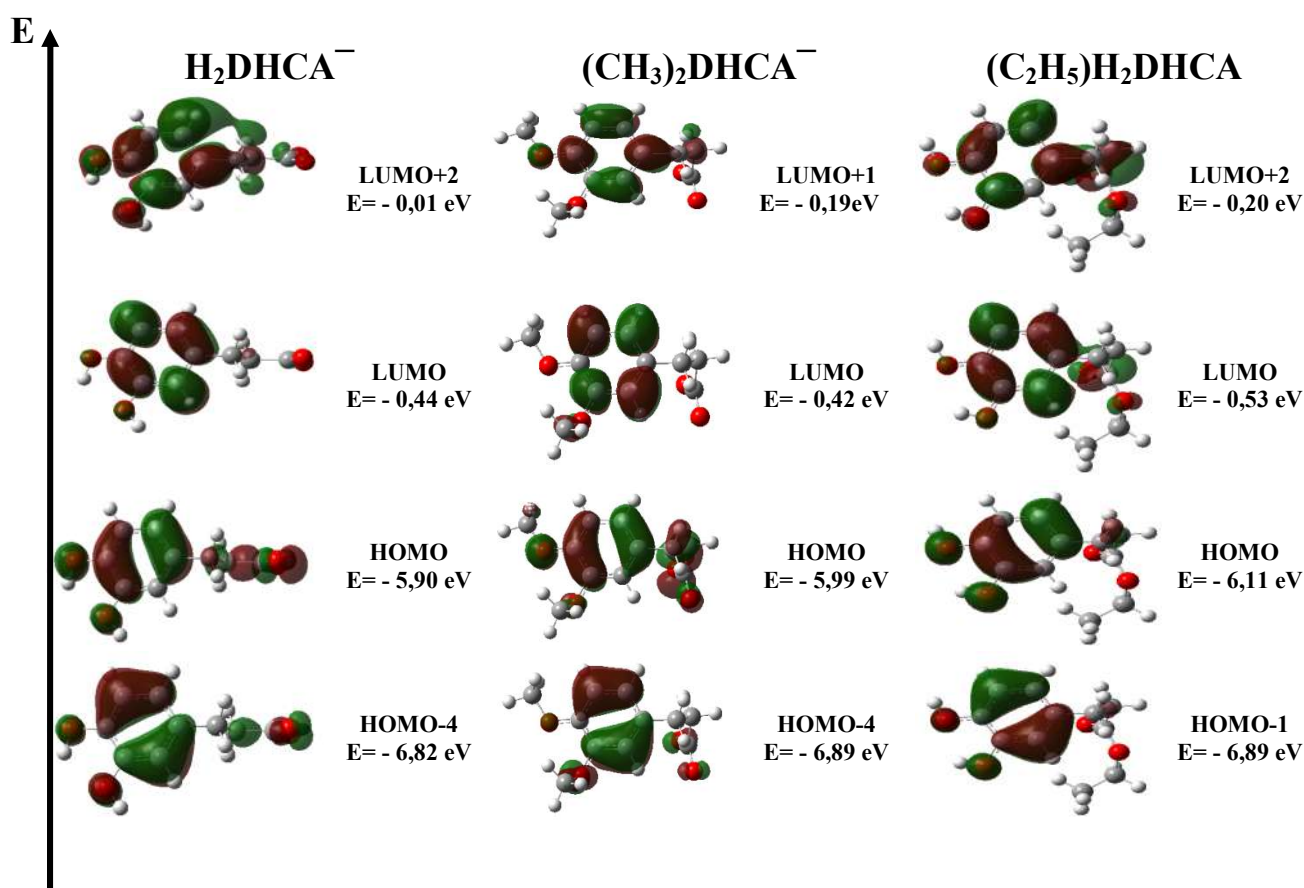


Figure 24 –Les principales orbitales frontières impliquées dans les transitions électroniques de $(\text{CH}_3)_2\text{DHCA}^-$ et $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{DHCA}$ ainsi leurs énergies calculées.

a.2) – Structure

Dans le but d'étudier les différences structurales entre le ligand libre et les ligands mono-site d'acide dihydrocaféique, les paramètres géométriques ainsi que les ordres de liaisons calculés au niveau de théorie B3LYP/6-311G+(d,p)/IEF-PCM(eau), sont reportés dans le tableau 12. Ainsi les charges atomiques NBO calculées au même niveau de théorie sont représentées dans le tableau 13.

Il ressort de la comparaison des paramètres structuraux, que le cycle aromatique et la chaîne aliphatique du H_2DHCA^- sont très peu perturbés par la substitution de ses fonctions complexantes : catéchol et carboxylate, les liaisons O—C4' et O—C3' présentent des longueurs ($\sim 1,37 \text{ \AA}$) et des ordres de liaison ($\sim 1,00$) presque identiques, malgré une forte déformation de la géométrie des ligands mono-site.

Comme prévu, quelques modifications ont été observées sur les sites de substitution. Par exemple, il semble que l'orientation des hydroxyles de la fonction catéchol est inversée sous l'effet de la substitution, ceci est confirmé par les valeurs inversées des angles : C3'-C4'-O et C4'-C3'-O par rapport à celles mesurées dans H_2DHCA^- .

Tableau 12 – Longueur de liaisons (Å), angles de valence(°) et ordres de liaisons des ligands libres et occupés de l'acide dihydrocaféique.

Acide dihydrocaféique	Ligand libre		Ligand occupé			
	H ₂ DHCA ⁻		(CH ₃) ₂ DHCA ⁻		H ₂ DHCA(C ₂ H ₅) ⁻	
	Géom.	O.L.	Géom.	O.L.	Géom.	O.L.
Liaisons						
O4'—H(*)	0,967	0,73	1,429	0,90	0,964	0,73
O3'—H(*)	0,964	0,73	1,437	0,89	0,967	0,73
O—C4'	1,371	1,01	1,366	1,00	1,375	1,00
O—C3'	1,376	1,00	1,380	0,96	1,369	1,02
C3'—C4'	1,401	1,30	1,410	1,30	1,400	1,30
C4'—C5'	1,389	1,41	1,396	1,39	1,390	1,40
C5'—C6'	1,396	1,42	1,397	1,39	1,395	1,42
C6'—C1'	1,398	1,41	1,396	1,41	1,399	1,40
C1'—C2'	1,402	1,38	1,401	1,38	1,400	1,40
C2'—C3'	1,390	1,40	1,390	1,43	1,390	1,39
C1'—C3	1,513	1,02	1,514	1,02	1,514	1,02
C3—C2	1,537	1,00	1,542	1,00	1,548	0,99
C2—C1	1,548	0,95	1,547	0,97	1,513	0,99
C1=O	1,259	1,46	1,263	1,56	1,214	1,71
C1—O	1,263	1,46	1,261	1,32	1,344	1,06
O—H (**)	-	-	-	-	1,457	0,85
O3'—H4'	2,161	-	-	-	2,160	-
Angles						
C3'-C4'-O	120,7	-	116,5	-	115,5	-
C4'-C3'-O	115,3	-	120,7	-	120,5	-
C1'-C3-C2	112,8	-	113,9	-	113,3	-
C3-C2-C1	116,1	-	114,9	-	114,1	-
C2-C1=O	118,6	-	117,0	-	124,8	-
C2-C1-O—H(**)	115,4	-	117,0	-	111,6	-
O=C1-O—H(**)	126,0	-	125,9	-	123,6	-
Angles dièdres						
O-C3'-C4'-O	-0,1	-	1,9	-	-0,1	-
C2'-C1'-C3-C2	85,2	-	92,6	-	105,6	-
C1'-C3-C2-C1	-179,9	-	-69,9	-	-63,2	-
C3-C2-C1-O—H(**)	-179,8	-	-46,8	-	-65,0	-

 (*) —CH₃

 (**) —C₂H₅

On constate que la liaison C2—C1 de la chaîne aliphatique s'allonge entre H₃DHCA⁻ et H₂DHCA⁻ passant de 1,509 à 1,548 Å ceci se traduit par une diminution de l'ordre de liaison (de 1,01 à 0,95) tandis que le reste de la chaîne n'a pas été affecté.

Au niveau des charges NBO, on peut noter que les charges calculées pour les ligands "mono-site" présentent la même tendance par rapport au ligand libre. Sans surprise, les

variations les plus importantes se manifestent sur les sites substitués tandis que pour le reste de la molécule les charges sont très peu affectées, ceci est peut être illustré par l'égalité des charges des atomes d'hydrogène (+0,50) de la fonction catéchol dans H_2DHCA^- et $\text{H}_2\text{DHCA}(\text{C}_2\text{H}_5)$, d'une part et l'égalité des charges des atomes d'oxygène (- 0,84) de la fonction carboxylate dans H_2DHCA^- et $(\text{CH}_3)_2\text{DHCA}^-$, d'une autre part.

Tableau 13 – Charges NBO des ligands libres et occupés de l'acide dihydrocaféique.

Acide dihydrocaféique	Ligand libre	Ligands: :mono-site	
	H_2DHCA^-	$(\text{CH}_3)_2\text{DHCA}^-$	$\text{H}_2\text{DHCA}(\text{C}_2\text{H}_5)$
C6'	-0,23	-0,21	-0,22
C5'	-0,25	-0,28	-0,26
C4'	+0,25	+0,28	+0,25
O4'	-0,70	-0,55	-0,72
H4'(*)	+0,5	-	+0,50
C3'	+0,26	+0,27	+0,27
O3'	-0,72	-0,59	-0,70
H3'(*)	+0,5	-	+0,50
C2'	-0,27	-0,23	-0,25
C1'	-0,03	-0,05	-0,05
C3	-0,40	-0,40	-0,50
C2	-0,48	-0,47	-0,39
C1	+0,77	+0,77	+0,83
= O1	-0,83	-0,84	-0,65
— O1	-0,84	-0,84	-0,57
H1(**)	-	-	-0,04

(*) —CH₃

(**) —C₂H₅

La redistribution de charge qui a lieu avec la substitution est cohérente par rapport aux modifications structurales observées. L'inversion de la charge entre les atomes O3' et O4' quand on passe de H_2DHCA^- à $\text{H}_2\text{DHCA}(\text{C}_2\text{H}_5)$ est en accord avec l'inversion de l'orientation des hydroxyles de la fonction catéchol.

Au final, il ressort de cette étude complète sur les ligands mono-site de H_2DHCA^- , que la complexation de Al(III) par $(\text{CH}_3)_2\text{DHCA}^-$ ou $\text{H}_2\text{DHCA}(\text{C}_2\text{H}_5)$ nous permettra de reproduire les spectres théorique UV-vis avec une précision comparable à celle obtenue avec H_2DHCA^- , ce qui nous permettra par la suite de comparer les longueurs d'ondes des transitions électroniques calculées et valider les résultats obtenus.

b) – Étude des complexes "mono-site" de l'acide dihydrocaféique

Dans la partie ligand, on a démontré que les spectres électroniques calculés pour les ligands dihydrocafféate H_2DHCA^- , et 3-(3,4- diméthoxyphenyl) propanoate $(\text{CH}_3)_2\text{DHCA}^-$ et Éthyl 3,4-dihydroxyhydrocinnamate $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}_2\text{DHCA}$ sont très proches. La substitution des fonctions complexantes n'a donc qu'une très faible influence sur les longueurs d'ondes des transitions électroniques calculées. Par conséquent, les spectres électroniques calculés des complexes 1:1 avec les ligands "mono-site": $(\text{CH}_3)_2\text{DHCA}^-$ et $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}_2\text{DHCA}$ sont comparables à leurs complexes homologues 1:1 avec le ligand libre déprotonné : H_2DHCA^- .

Comme dans le cas de la complexation avec H_2DHCA^- , dans chacun des complexes 1:1 que forme Al(III) avec $(\text{CH}_3)_2\text{DHCA}^-$ et $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}_2\text{DHCA}$, un nombre adéquat de molécules d'eau a été ajouté à la sphère de coordination de Al(III) de manière à obtenir un environnement octaédrique et conserver la valence du métal. Une optimisation avec un calcul de fréquence suivie d'un calcul des transitions électroniques verticales au niveau de théorie : DFT/TD-DFT/B3LYP/6-311G+(d,p)/IEF-PCM (eau).

On se basant sur les résultats précédemment mentionnés avec le H_2DHCA^- , on n'a pas encore besoin d'une étude exhaustive à ce niveau, seuls les complexes suivants ont été étudiés pour différents sites et modes de complexation:

Pour $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}_2\text{DHCA}$

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{CH}_3)_2 \text{DHCA}]^{+2}$, monodentate sur le site carboxylate,

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CH}_3)_2 \text{DHCA}]^{+2}$, bidentate sur le site carboxylate ;

Pour $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}_2\text{DHCA}$

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{DHCA}]^{+2}$, monodentate sur le site catéchol en position O3' et O4',

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{DHCA}]^{+3}$, bidentate sur le site catéchol totalement protoné,

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{DHCA}]^{+2}$, bidentate sur le site catéchol protoné en O3' et O4',

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_5)\text{DHCA}]^+$, bidentate sur le site catéchol totalement déprotoné ;

Les longueurs d'ondes des transitions électroniques verticales calculées pour ces différents complexes 1:1 formés avec $(\text{CH}_3)_2\text{DHCA}^-$ et $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}_2\text{DHCA}$ sont alors comparées aux transitions électroniques de leurs complexes 1:1 homologues formé avec H_2DHCA^- . Les résultats sont représentés dans le tableau 14.

Pour le ligand $(\text{CH}_3)_2\text{DHCA}^-$ (tableau 14. a), la comparaison des transitions électroniques calculées pour ces différents complexes permet d'écarter l'hypothèse de complexation avec la fonction carboxylate en mode mono- ou bi-dentate. Ceci est bien en accord avec l'expérimental (fig.19-20). En outre, on observe environ le même déplacement entre les complexes des deux ligands, la longueur d'onde principale, mesurée à 285 nm, est sous-estimé de 22 nm quand Al(III) est penta-coordonné et de 31 nm quand Al (III) est tétra-coordonné bien que les forces d'oscillateur sont correctement reproduites par rapport au spectre expérimental.

En effet, pour le ligand $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}_2\text{DHCA}$ (tableau 14.b), il apparaît que parmi les complexes dans lesquels Al(III) tétra-coordonné se fixe sur la fonction catéchol en mode bidentate totalement déprotoné, deux complexes présentent une transition électronique calculée à 281 nm avec le complexe $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{DHCA}]^+$ et 285 nm avec le complexe homologue $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{DHCA}]$ qui correspond exactement à la valeur expérimentale (285 nm). Ainsi, les transitions électroniques calculées vers les grandes énergies reproduisent correctement la bande située vers les faibles longueurs d'ondes. Un bon accord entre les forces d'oscillateur calculées et les absorbances mesurées du complexe 1:1 est aussi observé.

Tableau 14 – a)- Principales longueurs d'ondes calculées en nm (eV) des complexes formés avec $(\text{CH}_3)_2 \text{DHCA}^-$ et H_2DHCA^- , Seules les forces d'oscillateur (f) $\geq 0,05$ et les orbitales moléculaires (OM) ayant une contribution $\geq 15\%$ ont été reportées (H : HOMO et L : LUMO)

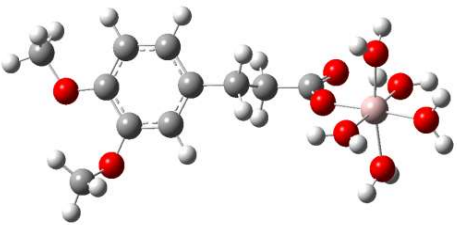
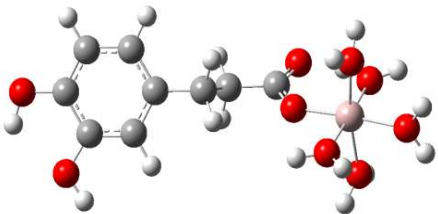
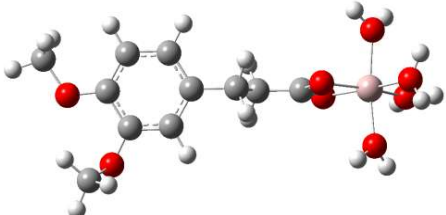
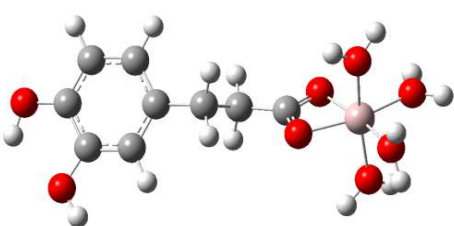
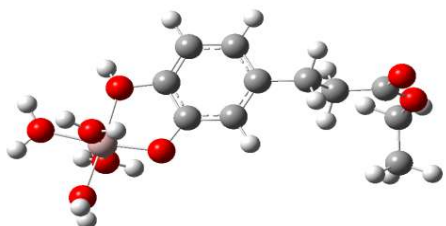
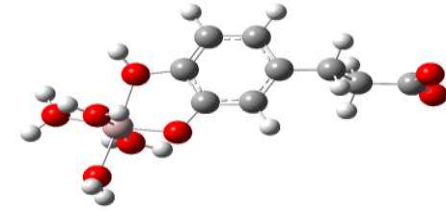
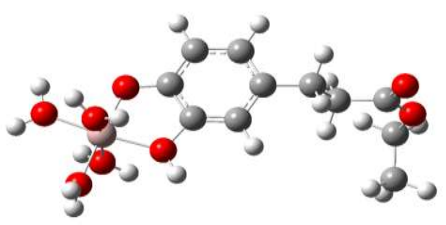
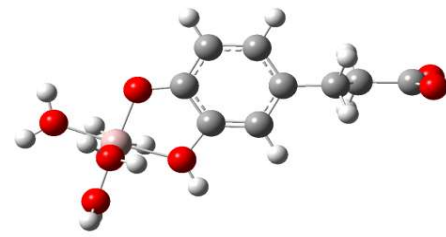
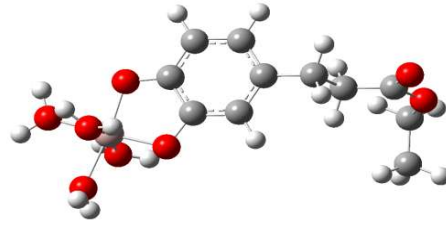
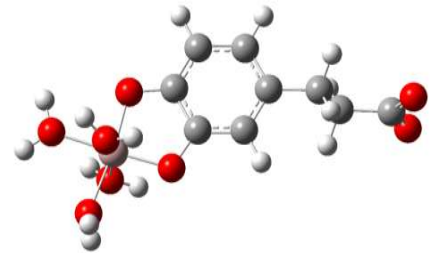
Hypothèses structurales sur la fonction carboxylate	Longueurs d'onde Calculées		
	λ (nm, eV)	O.M (contribution %)	
1:1 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{CH}_3)_2 \text{DHCA}]^{+2}$			
	260 (4,78)	0,06	HOMO->L+1 (79%)
	230 (5,40)	0,05	HOMO->L+4 (56%)
	217 (5,72)	0,08	H-1->L+1 (74%)
	203 (6,10)	0,13	H-2->L+1 (22%), H-2->L+2 (31%), H-1->L+2 (28%)
	201 (6,17)	0,05	HOMO->L+9 (78%)
	201 (6,17)	0,12	H-1->L+4 (56%)
1:1 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5 \text{H}_2\text{DHCA}]^{2+}$			
	263 (4,71)	0,08	HOMO->L+1 (85%)
	202 (6,15)	0,11	H-1->L+2 (54%), H-1->L+4 (20%)
	201 (6,16)	0,05	H-1->L+3 (80%)
1:1 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CH}_3)_2 \text{DHCA}]^{+2}$			
	252 (4,91)	0,05	H->L+2 (78%)
	229 (5,42)	0,07	H->L+3 (36%), H->L+4 (40%)
	223 (5,56)	0,07	H->L+5 (24%), H->L+6 (35%), H->L+7 (18%)
	201 (6,16)	0,12	H-2->L+1 (16%), H-1->L+2 (39%)
	200 (6,19)	0,08	H-2->L (48%), H-2->L+1 (20%)
1:1 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4 \text{H}_2\text{DHCA}]^{+2}$			
	254 (4,88)	0,05	HOMO->L+2 (74%)
	225 (5,51)	0,05	H->L+4 (41%), H->L+5 (31%)
	200 (6,20)	0,27	H-1->L+2 (57%), H->L+10 (16%)

Tableau 14 – b)- Principales longueurs d'ondes calculées en nm (eV) des complexes formés avec $(C_2H_5)H_2DHCA$ et H_2DHCA^- , Seules les forces d'oscillateur ($f \geq 0,05$) et les orbitales moléculaires (OM) ayant une contribution $\geq 15\%$ ont été reportées (H : HOMO et L : LUMO)

Hypothèses structurales sur la fonction catéchol	Longueurs d'onde Calculées		
	λ (nm, eV)	f	O.M (contribution %)
1:1 $[Al(H_2O)_5 H(C_2H_5)DHCA]^{+2}$			
	257 (4,83)	0,08	HOMO->L+1 (79%)
	215 (5,76)	0,06	H-2->L+1 (14%),H-2->L+2 (31%)
	206 (5,99)	0,16	H-1->L+2 (34%) ; H-1->L+4(16%) ; H-1->L+8 (20%)
	202 (6,14)	0,13	H-1->L+5 (36%) ; H-1->L+5 (36%)
1:1 $[Al(H_2O)_5 HDHCA]^+$			
	269 (4,61)	0,08	HOMO->L+1 (87%)
	230 (5,39)	0,09	H-2->L+2 (37%) ; H->L+5 (27%) ;
	222 (5,59)	0,06	H-4->L+3 (38%)
	212 (5,85)	0,10	H-4->L+3 (13%) ; ,H-2->L+5 (46%)
	205 (6,05)	0,06	H-4->L+4 (28%)
	200 (6,20)	0,13	H-4->L+4 (16%) ; ,H->L+11 (17%)
1:1 $[Al(H_2O)_5 H(C_2H_5)DHCA]^{+2}$			
	268 (4,63)	0,11	HOMO->L+1 (87%)
	217 (5,70)	0,09	H-1->L+1 (30%) ; H->L+6 (24%) ; H->L+7 (18%)
	210 (5,91)	0,08	H-1->L+2 (29%) ; ,H-1->L+3 (27%)
1:1 $[Al(H_2O)_5 HDHCA]^+$			
	269 (4,63)	0,08	HOMO->L+1 (88%)
	234 (5,30)	0,07	H-2->L+1 (46%) ; H->L+5 (39%) ;
	229 (5,41)	0,07	H-2->L+1 (32%), H->L+5 (26%)
	220 (5,64)	0,06	H-4->L+1 (32%) ; ,H-2->L+3 (34%)
	217 (5,71)	0,07	H-2->L+3 (15%) ; ,H-2->L+4 (18%)
	211 (6,17)	0,06	H-2->L+4 (22%) ; ,H-2->L+5 (25%)
	207 (6,00)	0,05	H-2->L+6 (27%) ; ,H->L+8 (18%)
	200 (6,20)	0,11	H-4->L+3 (22%) ; H-1->L+8 (34%)
1:1 $[Al(H_2O)_4 H_2(C_2H_5)DHCA]^{+3}$			
	212 (5,85)	0,07	H-1->L+1 (28%) HOMO->L+2 (55%)
1:1 $[Al(H_2O)_4 H_2 DHCA]^{+2}$			
	259 (4,79)	0,09	H-1->L+2 (98%)
	214 (5,79)	0,05	H-1->L+6 (72%)

1:1 [Al(H₂O)₄ H(C₂H₅)DHCA]⁺² 	254 (4,89) 0,08 HOMO->L+1 (82%) 203 (6,10) 0,17 H-1->L+1 (35%) H-1->L+3 (15%)
1:1 [Al(H₂O)₄ HDHCA]⁺ 	258 (4,80) 0,09 H-1->L+1 (39%), H->L+1 (41%) 228 (5,44) 0,15 H-1->L+4 (52%) 215 (5,76) 0,06 H-2->L+4 (35%) 203 (6,11) 0,06 H-4->L+1 (15%) 202 (6,15) 0,09 H-4->L+1 (16%), H-4->L+2 (22%)
1:1 [Al(H₂O)₄ H(C₂H₅)DHCA]⁺² 	257 (4,82) 0,07 HOMO->L+1 (86%) 223 (5,57) 0,11 HOMO->L+4 (46%)
1:1 [Al(H₂O)₄ H DHCA]⁺ 	264 (4,70) 0,07 HOMO->L+1 (85%) 231 (5,37) 0,17 H-1->L+2 (15%), H-1->L+4 (23%), HOMO->L+4 (37%) 200 (4,34) 0,10 H-4->L+2 (59%), H-4->L+1 (24%)
1:1 [Al(H₂O)₄ (C₂H₅) DHCA]⁺ 	281 (4,41) 0,08 HOMO->L+1 (91%) 224 (5,54) 0,07 H-1->L+1 (15%), H->L+9 (51%) 206 (6,02) 0,15 H-1->L+4 (19%), H-1->L+5 (25%), H-1->L+6 (28%) 204 (6,08) 0,08 H-1->L+6 (42%), H-1->L+7 (30%)
1:1 [Al(H₂O)₄ DHCA] 	285 (4,36) 0,07 HOMO->L+1 (97%) 231 (5,37) 0,05 H-2->L+1 (36%), H-1->L+1 (25%), HOMO->L+6 (19%) 223 (5,55) 0,07 H-2->L+2 (27%), H-2->L+3 (15%) , H-2->L+4 (27%) 214 (5,79) 0,05 H-3->L+4 (22%), H-2->L+5 (16%) 212 (5,84) 0,07 H-3->L+1 (26%), H-2->L+3 (33%) 207 (5,98) 0,05 H-1->L+6 (33%) 205 (6,05) 0,06 H-3->L+2 (40%) 204 (6,09) 0,22 H-2->L+6 (28%) 203 (6,11) 0,07 H-3->L+3 (17%), H-2->L+6 (27%)

Compte-tenu des résultats exposés précédemment sur le ligand libre pour lesquels un décalage était observé, il est surprenant d'obtenir une telle précision sur le calcul des transitions du complexe. En effet, on appréhendait à la même erreur systématique de 20 nm.

Deux explications sont alors envisageables : soit, pour des raisons difficilement explicables, le calcul est moins précis pour le ligand libre que pour le complexe, soit ce n'est pas la bonne structure du complexe 1 :1 formé en solution. Parmi les résultats expérimentaux les plus importants, on observe que le ligand absorbe à la même fréquence que le complexe 1 :1. Si on regarde bien les valeurs des transitions principales calculées pour ces hypothèses structurales où Al (III) est tétra-coordonné, il est plus probable que la structure monoprotonnée en O3' soit la bonne puisque c'est la structure (264 nm) qui donne des résultats les plus compatibles avec le ligand (260 nm).

En revanche, la structure totalement déprotonnée (en O3' et O4') ne permet pas de reproduire cette coïncidence entre absorption du ligand et l'absorption du complexe. Dans le cas des deux complexes "mono-dentate" où le cation métallique se fixe en O3' ou O4', la transition électronique principale calculée ne permet pas de reproduire la valeur expérimentale située vers les grandes longueurs d'ondes avec l'erreur systématique de 20 nm. Ces hypothèses structurales ont donc été écartées.

À ce stade de l'étude, des arguments expliquant la fixation sur les deux sites principaux sont donc apparus, ce qui empêche de conclure. D'habitude Al (III) déprotone complètement la fonction catéchol, ce résultat est confirmé par les précédents travaux trouvés dans la littérature sont réalisés par potentiométrie [F.Borges et al., 2005] ainsi que par spectroscopie UV-Visible [A.L. Petrou et al., 2004]. Et dans d'autres cas, Al(III) ne se fixe pas tout seul sur le site catéchol, ce qui explique pourquoi le cation métallique ne le déprotone pas complètement et dans ce cas on suppose deux hypothèses possibles.

Première hypothèse : on suppose qu'il existe une erreur systématique de 20 nm (0,34 eV) pour toutes les transitions calculées vers les grandes longueurs d'onde, ce qui privilégie la structure mono-protonnée sur O3' $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4 \text{H DHCA}]^+$. Cette erreur d'estimation de λ_{max} du spectre d'absorption UV-Vis calculée avec la fonctionnelle B3LYP/TD-DFT a été déjà observée dans les travaux de A. Pedone et al. (2010) de (0,31 eV) et [M. Melicherčík et al, 2012] de (0,3 eV) , mais le spectre est prédit d'une façon raisonnable.

Deuxième hypothèse : on suppose que la fonctionnelle B3LYP donne de bons résultats pour les transitions du complexe, malgré le calcul approximatif des transitions du ligand libre, auquel cas la structure totalement déprotonée $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{DHCA}]$ (285 nm calculés pour 285 nm mesurés).

Afin d'étudier l'état de protonation des molécules d'eau en première sphère de coordination de l'aluminium, nous avons également remplacé une molécule d'eau de la sphère de coordination par un groupement OH en positions "équatoriale" et "axiale", respectivement. En position équatoriale, la transition de plus basse énergie est aussi calculée à 285 nm avec une force d'oscillateur plus importante (0,09), tandis qu'en position axiale, la transition vers les basses énergies est calculée à 291 nm, ce qui pourrait correspondre à un épaulement observé à 300 nm, tandis qu'une seconde transition calculée à 273 nm pourrait correspondre à celle mesurée à 285 nm. Ainsi, pour les deux cas, les autres transitions, moins affectées par cette substitution, permettent de reproduire le spectre expérimental. Il ne nous est donc pas possible à ce stade de déterminer l'état de protonation des molécules de solvant impliqué dans la sphère de coordination, et donc de choisir entre les formules $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{DHCA}]$ et $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH}^-)\text{DHCA}]^-$. Néanmoins, une diminution du pH apparent lors de l'ajout d'Al(III) a été observée, ce qui laisse supposer que $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{DHCA}]$ est la structure la plus probable.

Finalement, il apparaît que la comparaison des longueurs d'ondes des transitions électroniques calculées des hypothèses structurales du complexe 1 :1 pour les ligands : libre et mono-site : $(\text{CH}_3)_2\text{DHCA}^-$ et $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{DHCA}$ avec Al (III) a permis de restreindre l'éventail des possibilités de complexation. Ainsi, le complexe formé par l'association de l'aluminium hexahydraté $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ et H_2DHCA^- , en solution aqueuse à pH =5,5, est un chélate dans lequel le métal se fixe sur la fonction catéchol soit en forme mono-déprotonée en O3' ou soit en forme totalement déprotonnée pour former les complexes $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{H DHCA}]^+$ ou $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{DHCA}]$.

V.2.1.2. Interprétation des spectres électroniques de $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{H DHCA}]^+$ et $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{DHCA}]$.

De manière globale, les intensités relatives des bandes d'absorption des complexes $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{H DHCA}]^+$ et $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{DHCA}]$ sont correctement reproduites et un bon accord entre les longueurs d'ondes des transitions électroniques ainsi que les forces d'oscillateur (reportées dans le tableau 15) est observé. En revanche, la transition électronique qui

correspond à l'épaule observée vers 300 nm n'a pas été étudiée puisque correspondant à une force d'oscillateur inférieure à 0,05. La transition électronique calculée à 264 nm vers les grandes longueurs d'onde dans le cas du complexe $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4 \text{HDHCA}]^+$ présente un déplacement de 21 nm (erreur systématique) vers le bleu par rapport à la valeur expérimentale mesurée à 285 nm (voir fig. 25 et tableau 15).

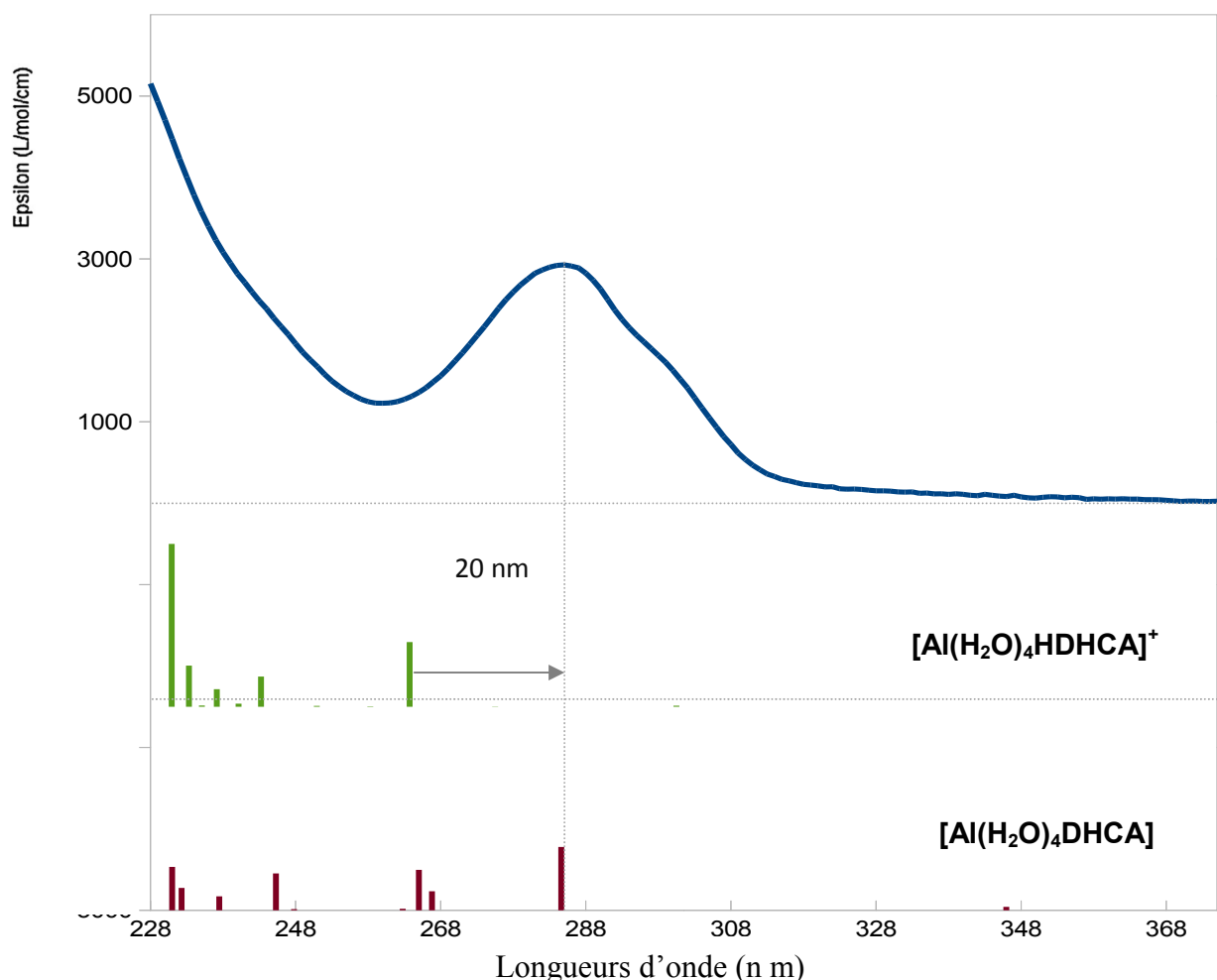


Figure 25 – Comparaison du spectre du complexe 1:1 obtenu à l'aide de méthodes chimométriques et des transitions calculées pour les complexes $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4 \text{HDHCA}]^+$ et $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4 \text{DHCA}]$.

Les orbitales moléculaires de $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4 \text{HDHCA}]^+$ (fig. 26) diffèrent peu de celles de HDHCA^- . Les orbitales frontières du ligand et son complexe possèdent la même forme, la transition principale HOMO $\rightarrow$ LUMO du ligand libre HDHCA^- est retrouvée sur le complexe $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4 \text{HDHCA}]^+$ sous forme d'une transition principale HOMO $\rightarrow$ LUMO+1. Ces orbitales sont toutes deux stabilisées lors de la complexation, néanmoins la stabilisation de l'orbitale LUMO +1 est plus importante que celle de l'orbitale HOMO (ce qui est cohérent avec le décalage vers le rouge observé expérimentalement).

Tableau 15 – Longueurs d'ondes expérimentales et calculées en nm (eV) des deux complexes formés avec AL(III), Seules les forces d'oscillateur (f) $\geq 0,05$ et les orbitales moléculaires (OM) ayant une contribution $\geq 15\%$ ont été reportées (H : HOMO et L : LUMO)

Complexe 1 :1	Exp.	Calculées		
	λ (nm,eV)	λ (nm,eV)	f	Contribution OM (%)
[Al(H₂O)₄HDHCA]⁺	300(4,13)	264 (4,70)	0,07	HOMO=>L+1 (85)
	285(4,35)	231 (5,37)	0,17	H-1=>L+4 (23); H=>L+4 (37)
		200 (6,20)	0,10	H-4=>L+1 (24), H-4=>L+2 (59)
[Al(H₂O)₄DHCA]	300(4,13)	285 (4,36)	0,07	HOMO->L+1 (97%)
	285(4,35)	231 (5,37)	0,05	H-2->L+1(36%), H-1->L+1(25%), HOMO->L+6 (19%)
		223 (5,55)	0,07	H-2->L+2 (27%), H-2->L+3 (15%), , H-2->L+4 (27%)
		214 (5,79)	0,05	H-3->L+4 (22%), H-2->L+5 (16%)
		212 (5,84)	0,07	H-3->L+1 (26%), H-2->L+3 (33%)
		207 (5,98)	0,05	H-1->L+6 (33%)
		205 (6,05)	0,06	H-3->L+2 (40%)
		204 (6,09)	0,22	H-2->L+6 (28%)
		203 (6,11)	0,07	H-3->L+3 (17%), H-3->L+4 (18%), H-2->L+6 (27%)

Les orbitales HOMO-4 et LUMO+2 du ligand libre ont une localisation similaire respectivement à celle des orbitales HOMO-4 et LUMO+4 du complexe, tandis que la HOMO-1 du complexe correspond à un transfert de la densité électronique du cycle aromatique vers la fonction carboxylate. Enfin, le reste des transitions électroniques situées vers les plus courtes longueurs d'onde vont intervenir dans ces orbitales.

Similairement, les orbitales du complexe [Al(H₂O)₄DHCA] sont semblables à celle du ligand. En revanche, la HOMO est correctement reproduite mais, à la différence de ce qui est constaté pour [Al(H₂O)₄HDHCA]⁺, la LUMO+1 reste assez semblable à la LUMO du ligand avec une contribution importante de la densité électronique sur les molécules d'eau de la sphère de coordination du cation métallique. Ainsi, une diminution de l'écart énergétique entre ces deux orbitales a pour conséquence un effet bathochrome de la transition $\pi\pi^*$ observée à 285 nm. Une transition principale HOMO $\rightarrow$ LUMO+3 correspondant exactement à la transition HOMO $\rightarrow$ LUMO du ligand libre est observée vers les grandes longueurs d'onde, mais n'a pas été prise en compte en raison de sa faible force d'oscillateur.

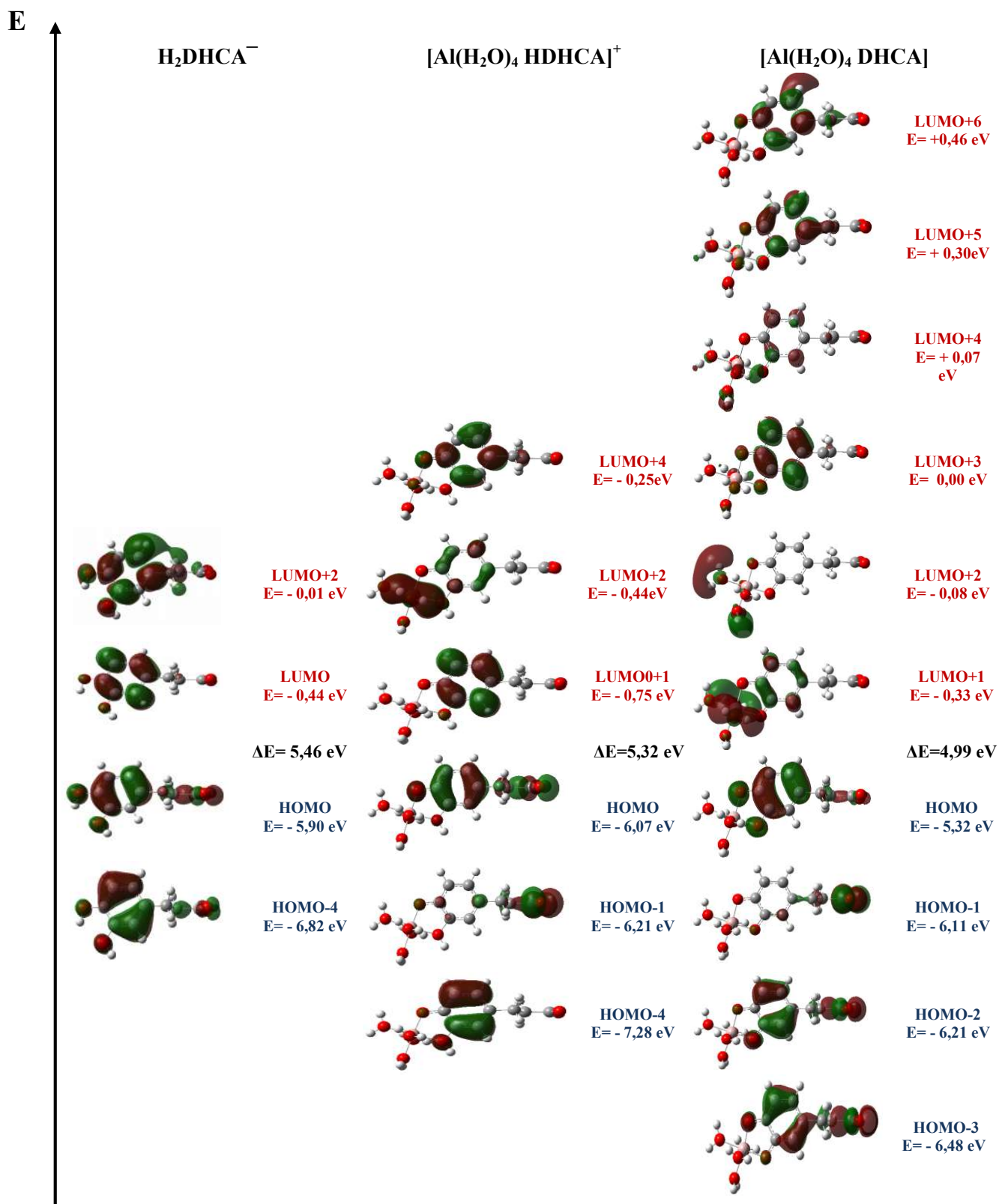


Figure 26 – Les orbitales moléculaires impliquées dans les transitions électroniques de H_2DHCA^- , $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{HDHCA}]^+$ et $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{DHCA}]$ ainsi que leurs énergies calculées.

V.2.1.3.. Étude structurale des $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4 \text{H DHCA}]^+$ et $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{DHCA}]$.

Les deux hypothèses structurales du complexe 1 :1 que forme l'Al(III) avec H_2DHCA^- en solution aqueuse à pH=5,5 étant définies, il est possible d'identifier les modifications structurales du ligand induites par la complexation. Les principaux paramètres géométriques de H_2DHCA^- ainsi que $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4 \text{H DHCA}]^+$ et $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{DHCA}]$, sont reportés dans le tableau 16. Dans un souci de clarté, les informations concernant les atomes d'hydrogène n'ont pas été reportées.

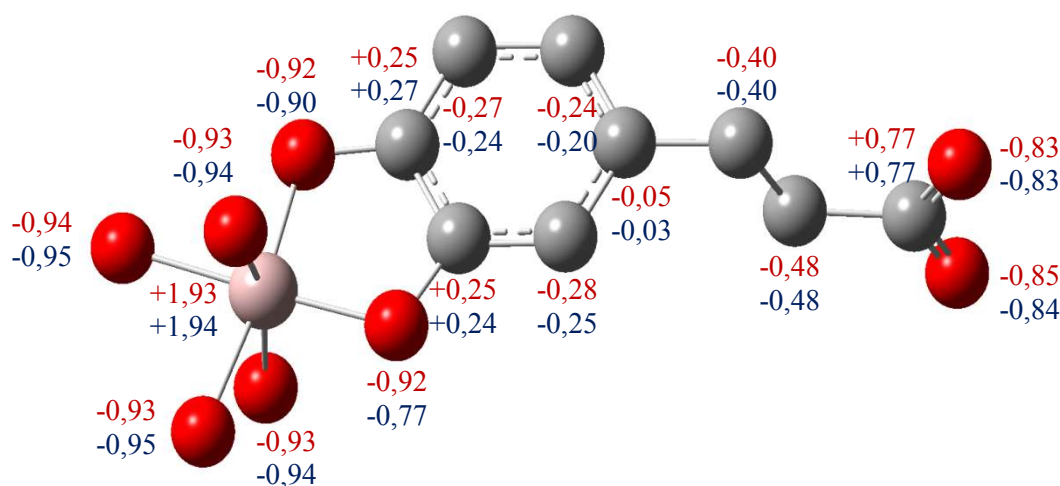
Tableau 16 – Longueur de liaisons (Å), angles de valence(°) et ordres de liaisons de H_2DHCA^- , $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{HDHCA}]^+$ et $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{DHCA}]$.

	Ligand libre		Complexe 1:1			
	H_2DHCA		$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{HDHCA}]^+$		$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{DHCA}]$	
	Géom.	O.L.	Géom.	O.L.	Géom.	O.L.
Liaisons						
Al—H ₂ O			1,938	0,28	1,977	0,26
O4'—Al	-	-	1,794	0,40	1,819	0,38
O3'—Al	-	-	1,955	0,26	1,816	0,38
C4'—O4'	1,371	1,01	1,349	1,06	1,358	1,05
C3'—O3'	1,376	1,00	1,423	0,96	1,361	1,05
C3'—C4'	1,401	1,30	1,398	1,31	1,419	1,25
C4'—C5'	1,389	1,41	1,393	1,37	1,389	1,40
C5'—C6'	1,396	1,42	1,397	1,43	1,404	1,40
C6'—C1'	1,398	1,41	1,400	1,41	1,397	1,42
C1'—C2'	1,402	1,38	1,405	1,37	1,408	1,37
C2'—C3'	1,390	1,40	1,377	1,44	1,390	1,41
C1'—C3	1,513	1,02	1,513	1,02	1,516	1,02
C3—C2	1,537	1,00	1,537	1,00	1,537	1,00
C2—C1	1,548	0,95	1,548	0,95	1,547	0,95
C1=O	1,259	1,46	1,259	1,47	1,259	1,46
C1—O	1,263	1,46	1,263	1,45	1,264	1,44
Angles						
C4'—O4'—Al	-	-	115,9	-	109,2	-
C3'—O3'—Al	-	-	111,2	-	109,2	-
O3'—Al—O4'	-	-	084,7	-	090,7	-
C3'—C4'—O4'	120,7	-	117,5	-	115,5	-
C4'—C3'—O3'	115,3	-	110,8	-	115,4	-
C1'—C3—C2	112,8	-	112,9	-	113,1	-
C3—C2—C1	116,1	-	115,9	-	116,4	-
C2—C1=O	118,6	-	118,5	-	118,6	-
C2—C1—O	115,4	-	115,4	-	115,5	-
O=C1—O	126,0	-	126,1	-	125,9	-
Angles dièdres						
Al—O3'—C3'—C4'	-	-	-0,2	-	0,0	-
Al—O4'—C4'—C3'	-	-	0,3	-	0,1	-
O3'—C3'—C4'—O4'	-0,1	-	-0,1	-	-0,1	-
C2'—C1'—C3—C2	85,2	-	86,0	-	82,5	-
C1'—C3—C2—C1	-179,9	-	-179,0	-	-179,8	-
C3—C2—C1—O	-179,8	-	-177,1	-	179,5	-

Les perturbations structurales observées dans le complexe $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{HDHCA}]^+$ sont principalement localisées à proximité du métal. La liaison $\text{C4}'\text{—O4}'$ se raccourcit (de 0,022 Å), tandis que la liaison $\text{C3}'\text{—O3}'$ s'allonge (de 0,047 Å). La pince catéchol se referme sur Al(III) via une diminution des angles $\text{C3}'\text{—C4}'\text{—O4}'$ et $\text{C4}'\text{—C3}'\text{—O3}'$ (de 3,2 et 4,5°). Néanmoins, il faut noter que la présence du proton sur $\text{O3}'$ du site de complexation induit une légère déformation du cycle aromatique, notamment, la liaison $\text{C2}'\text{—C3}'$ qui se raccourcit (de 0,013 Å), d'une part, et la liaison métallique $\text{O3}'\text{—Al}$ qui est en effet plus longue que $\text{O4}'\text{—Al}$ (de 0,161 Å), d'une autre part. Cela s'explique par le fait que le proton situé sur l'oxygène $\text{O3}'$ appauvrit ce dernier en électrons qui sont donc moins disponibles pour assurer la liaison avec l'ion Al(III).

À la différence du $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{HDHCA}]^+$, le site catéchol du ligand totalement déprotonné se déforme pour chélater l'aluminium : les liaisons $\text{C4}'\text{—O4}'$ et $\text{C3}'\text{—O3}'$ se raccourcissent (de 0,041 et 0,015 Å), tandis que la liaison $\text{C3}'\text{—C4}'$ s'allonge (de 0,018 Å). La pince catéchol se referme aussi sur le cation métallique par le biais d'une diminution de l'angle $\text{C3}'\text{—C4}'\text{—O4}'$ (de 5,2°), l'angle $\text{C4}'\text{—C3}'\text{—O3}'$ n'étant pas, quant à lui, modifié par la complexation. Pour stabiliser le cycle à cinq chaînons, les liaisons métalliques $\text{O3}'\text{—Al}$ et $\text{O4}'\text{—Al}$ se réajustent : ceci se traduit par une valeur équivalente de leurs indices de Wiberg (0,38) qui est en accord avec la littérature [Z. Su et al., 2011] , et par les valeurs identiques des angles $\text{C4}'\text{—O4}'\text{—Al}$ et $\text{C3}'\text{—O4}'\text{—Al}$ (109,2°).

Au niveau des charges atomiques (fig. 27), on peut noter que la charge positive du cation $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{HDHCA}]^+$ est délocalisée sur l'ensemble de la structure du complexe. En effet, la déprotonation complète du site catéchol par Al(III) se manifeste par une variation importante au niveau du cycle aromatique et du site de fixation du métal et, comme on peut s'y attendre, la variation la plus importante est observée pour l'atome $\text{O3}'$ (+0,15), la charge de l'atome d'aluminium ($\sim 1,94$) n'a pas été affectée par la déprotonation. Dans le complexe $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{DHCA}]$, la redistribution de charge qui a lieu avec la déprotonation complète du site catéchol est cohérente vis-à-vis des modifications structurales calculées. Par exemple, l'uniformisation des charges des atomes de la pince catéchol est en parfaite accord avec la stabilisation du cycle à cinq chaînons $\text{C3}'\text{—O3}'\text{—Al—O4}'\text{—C4}'$.



*H3' = 0,56

Figure 27 – Charges NBO dans les complexes 1 :1 [Al(H₂O)₃HDHCA]⁺ (bleu) et [Al(H₂O)₄DHCA] (rouge).

En conclusion, il a été démontré que la complexation de l'aluminium (III) par H₂DHCA⁻ se produit par le biais d'une chélation du cation métallique par le site catéchol, accompagnée d'une déprotonation partielle ou complète de ce site. Cette chélation conduit à des modifications structurales importantes notamment au niveau du site complexant. Ces dernières perturbent l'énergie des orbitales frontières de H₂DHCA⁻ dont la densité électronique est partiellement localisée sur le catéchol, induisant ainsi un décalage en longueur d'onde des transitions électroniques.

V.2.2. Détermination du complexe 2:1

V.2.2.1. Détermination de la structure du complexe 2:1

Lors de ce travail, nous avons confirmé que la fonction catéchol est le site préférentiel de complexation de l'aluminium sur H₂DHCA⁻ à pH=5,5, un gros excès d'aluminium doit être ajouté pour commencer à observer une complexation aisée sur le groupement carboxylate, deuxième site complexant de la molécule. Pour déterminer la structure du complexe 2 :1 que forme Al(III) à pH=5,5, une démarche identique à celle de l'étude du complexe 1 :1 a été appliquée et plusieurs hypothèses ont donc été envisagées. Tout d'abord, puisque l'on a démontré que le site préférentiel de fixation de Al(III) dans le complexe 1 :1 de H₂DHCA⁻ est la fonction catéchol en mode bidentate, les hypothèses structurales envisagées pour le complexe 2 :1 comportent ce motif. Ensuite, le deuxième cation métallique se fixe probablement sur la fonction carboxylate en mode mono- ou bi-dentate. Dans le but d'étudier l'état de protonation du complexe 2 :1, l'inclusion d'un hydroxyle dans la sphère de coordination du métal et l'hypothèse de la protonation totale ou partielle de la fonction catéchol sont aussi prises en

compte. Le spectre électronique du complexe 2:1 a donc été calculé en considérant les différentes possibilités de fixation du métal exposées ci-dessous sur ces deux sites.

Bi-dentate sur le site catéchol et mono-dentate sur le site carboxylate

$[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_9 \text{DHCA}]^{+3}$, catéchol totalement déprotonné,
 $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_9 \text{HDHCA}]^{+4}$, catéchol protonné en en O3' et O4',
 $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_9 \text{H}_2\text{DHCA}]^{+5}$, catéchol totalement protonné,
 $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OH}^-) \text{DHCA}]^{+2}$, catéchol totalement déprotonné,

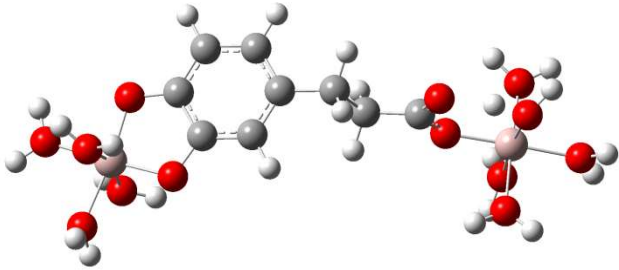
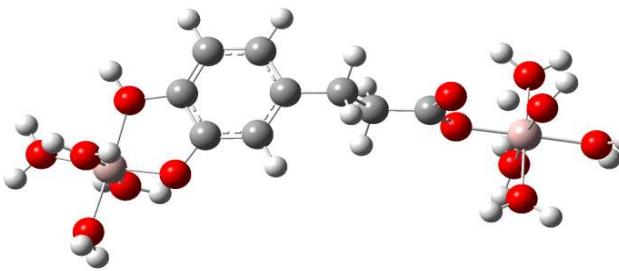
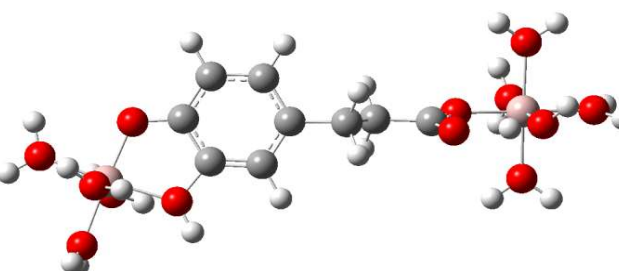
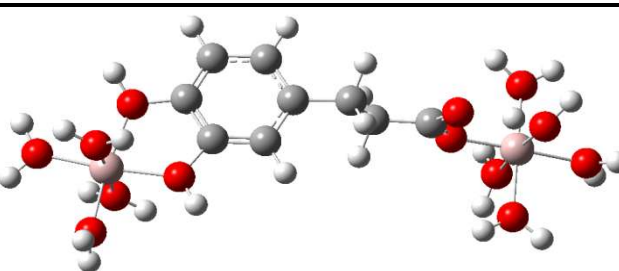
Bi-dentate sur les deux sites (catéchol et carboxylate)

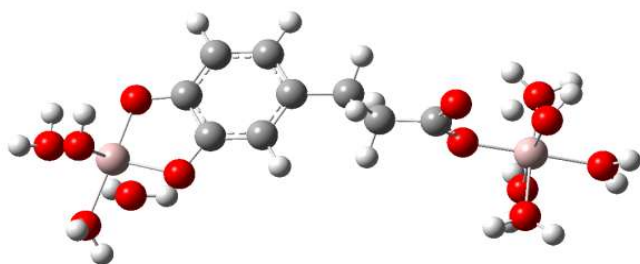
$[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_8 \text{DHCA}]^{+3}$, catéchol totalement déprotonné,
 $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OH}^-) \text{DHCA}]^{+2}$, catéchol totalement déprotonné ;

Les longueurs d'ondes expérimentales et les transitions électroniques calculées pour les différentes hypothèses structurales du complexe 2:1 sont reportées dans le tableau 17. Vu l'erreur systématique reproduite dans le calcul du spectre théorique, il est plus pertinent de rajouter 20 nm aux transitions calculées afin de les comparer avec les résultats expérimentaux. D'après les longueurs d'onde des transitions électroniques calculées, si l'on étudie dans un premier temps les différentes possibilités de protonation du site catéchol, on constate rapidement que l'hypothèse de la présence d'un proton sur le site catéchol en mode bi-dentate peut être écartée. En effet, la transition de la plus basse énergie, est calculée avec une longueur d'onde bien trop faible quelle que soit la position du proton : l'écart le plus faible entre longueur d'onde d'absorption observée et transition calculée (rencontré pour la position H3') est de 21 nm. Ce résultat était inattendu puisque l'atome O3' du site catéchol reste protonné lors de la formation du complexe 1:1. En outre, ces complexes ne présentent pas de transition susceptible de reproduire la bande située à 245 nm.

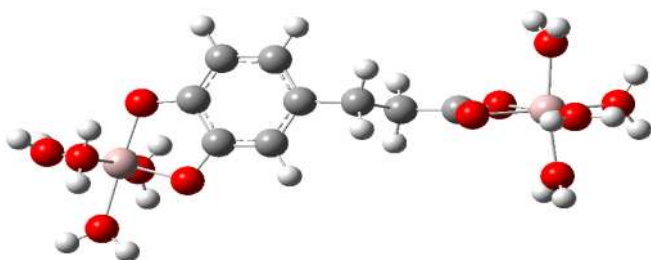
Dans le cas où Al(III) n'est entouré que du ligand et de molécules d'eau, on peut constater que les deux spectres électroniques calculés pour les deux complexes 2:1 où le deuxième cation métallique se fixe en mode mono-dentate $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_9 \text{DHCA}]^{+3}$ ou bi-dentate $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_8 \text{DHCA}]^{+3}$ sur le site carboxylate, reproduisent correctement le spectre expérimental en tenant compte de l'erreur systématique de 20 nm sur la transition vers les plus basses énergies. Il semble que les transitions calculées ne sont pas affectées par le mode de fixation du métal sur le site carboxylate. Cela semble raisonnable.

Tableau 17 – Principales longueurs d'ondes expérimentales et calculées en nm (eV) des hypothèses structurales du complexe 2 :1, Seules les forces d'oscillateur (f) $\geq 0,05$ ont été reportées.

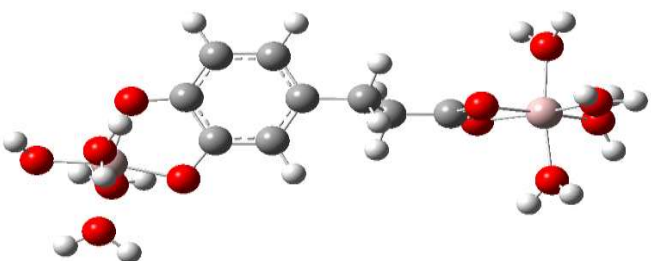
Hypothèses structurales pour le complexe 2 :1	Exp. λ (nm , eV)	Calculées λ (nm, eV)	f
[Al₂(H₂O)₉ DHCA]⁺³			
	(330)(3,75)	278 (4,46)	0,06
	300 (4,13)	236 (5,24)	0,05
	245 (5,06)	225 (5,50)	0,05
		205 (6,06)	0,21
[Al₂(H₂O)₉ HDHCA]⁺⁴			
		254 (4,89)	0,06
		202 (6,14)	0,13
[Al₂(H₂O)₉ HDHCA]⁺⁴			
		259	0,06
		223	0,10
		205	0,10
[Al₂(H₂O)₉ H₂DHCA]⁺⁵			
		211	0,07
		188	0.50



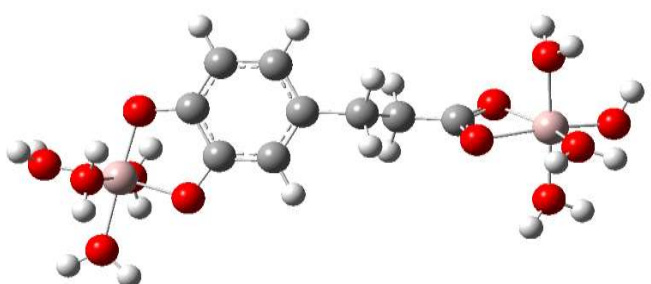
(330)(3,75)	282 (4,40)	0,08
300 (4,13)	244 (5,07)	0,05
245	220 (5,63)	0,06
(5,0	205 (6,04)	0,11
6)	203 (6,12)	0,42



277 (4,47)	0,07
237 (5,23)	0,07
224 (5,53)	0,06
206 (6,03)	0,06
204 (6,08)	0,17



285 (4,35)	0,07
244 (5,07)	0,05
208 (5,97)	0,16
203 (6,11)	0,17
201 (6,16)	0,18



277 (4,48)	0,05
224 (5,52)	0,06
205 (6,05)	0,17
201 (6,18)	0,15

Enfin, en ce qui concerne l'hypothèse de la présence d'un hydroxyle dans la sphère de coordination de l'aluminium fixé en bidentate sur le site catéchol dans les complexes $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH}^-)\text{DHCA}]^{+2}$ et $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OH}^-)\text{DHCA}]^{+2}$ est envisageable puisque les transitions calculées reproduisent de manière très satisfaisante le spectre expérimental. En revanche, la possibilité de la présence d'un hydroxyle dans la sphère de coordination de l'aluminium fixé sur le site carboxylate est écartée puisque la bande observée vers 245 nm n'est pas reproduite. Néanmoins, on peut constater qu'aucune de ces hypothèses ne reproduit l'épaule observée à 330 nm.

De même, il n'est donc pas possible à ce stade de déterminer le mode de fixation du métal sur le site carboxylate ni l'état de protonation, donc de choisir entre les structures : $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_9 \text{ DHCA}]^{+3}$, $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_8 \text{ DHCA}]^{+3}$, $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH}^-)\text{DHCA}]^{+2}$ et $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OH}^-)\text{DHCA}]^{+2}$.

D'un point de vue calcul, l'erreur de prédiction pour ces quatre complexes est comparable (moins de 6 nm de différence pour la transition observée à 300 nm), il n'est donc pas possible a priori de privilégier l'une de ces hypothèses. Si l'on essaie d'apporter des arguments plus fondés sur le sens chimique, la fixation en mode bi-dentate sur la fonction carboxylate reste une hypothèse peu probable puisque l'angle $\text{O}=\text{C}1-\text{O}$ (126°) doit se refermer d'environ 12° pour chélater l'atome d'aluminium par rapport à ($\sim 3^\circ$) pour le mode mono-dentate. De plus, à $\text{pH} = 5,5$ la présence d'un hydroxyle dans l'environnement du métal est peu probable. La possibilité qu'un tel complexe puisse se former de manière minoritaire ne peut être écartée, mais l'acidité du milieu laisse supposer que $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_9 \text{ DHCA}]^{+3}$ est la structure la plus probable.

Cependant, il est difficile de comparer ces résultats obtenus, dans la suite de cette étude seul le complexe 2 : 1 $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_9 \text{ DHCA}]^{+3}$ majoritairement formé à $\text{pH} = 5,5$ (selon les conditions expérimentales) : avec une fixation bi-dentate de l'Al (III) sur le site catéchol totalement déprotonné et une fixation mono-dentate de l'Al (III) sur le site carboxylate avec un environnement octaédrique exclusivement en molécule d'eau, sera étudié.

V.2.2.2. Interprétation des spectres électroniques de $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_9\text{DHCA}]^{+3}$

Le tableau 18 met en évidence l'accord entre les principales longueurs d'onde expérimentales et transitions électroniques calculées dans le cas de la structure $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_9\text{DHCA}]^{+3}$. Le spectre expérimental du complexe 2 : 1 (228-400nm) présente deux

bandes bien distinctes centrées sur les maxima 300 nm et 245 nm, respectivement ; l'intensité de la première bande est plus faible que la seconde (fig. 28).

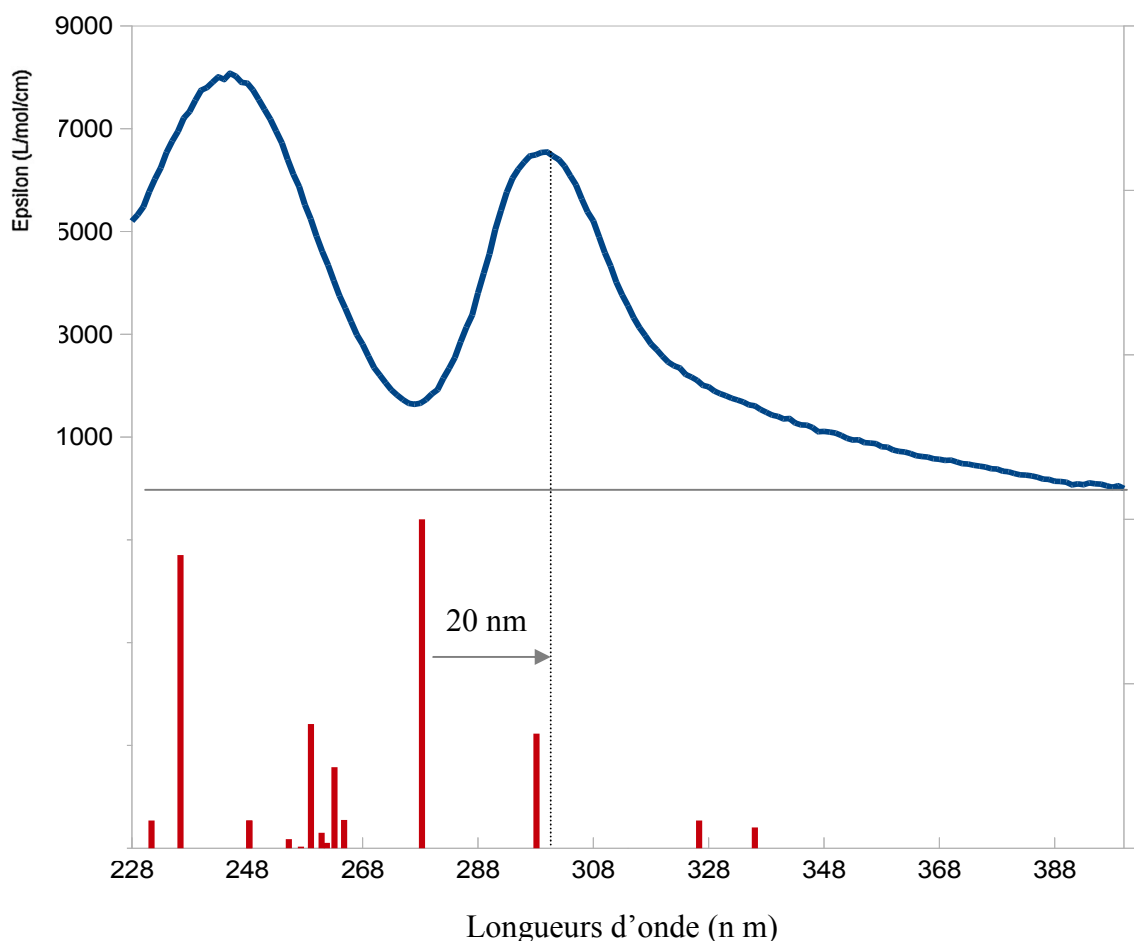


Figure 28 – Comparaison du spectre du complexe 2 :1 obtenu à l'aide de méthodes chimiométriques et des transitions calculées pour les complexes $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_9\text{DHCA}]^{+3}$.

Les transitions calculées sont en bon accord avec celles observées expérimentalement. En effet, l'erreur systématique (20 nm) de prédiction est comparable à celle du complexe 1 :1, la bande vers les plus basses énergie est reproduite avec quatre transitions dont la plus intense est calculée à 278 nm soit à 298 nm en tenant compte de l'erreur systématique tandis que la deuxième bande est reproduite avec plusieurs transitions dont la plus intense est calculée avec un déplacement vers le bleu de 9 nm. Les forces d'oscillateur pour ces deux transitions ne reproduisent pas exactement les absorbances observées, toutefois les intensités relatives sont respectées. Cela peut partiellement s'expliquer par la présence d'un grand nombre de transitions ayant de faibles forces d'oscillateur (inférieures à 0,05).

Les orbitales moléculaires intervenant dans les transitions électroniques de H_2DHCA^- , $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{DHCA}]$ et $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_9\text{DHCA}]^{+3}$ sont représentées dans la figure 29.

Tableau 18 – Longueurs d'ondes expérimentales et calculées en nm (eV) des deux complexes formés avec AL(III), Seules les forces d'oscillateur ($f \geq 0,05$) et les orbitales moléculaires (OM) ayant une contribution $\geq 15\%$ ont été reportées (H : HOMO et L : LUMO)

Complexe 2 :1	Exp.	Calculées		
	λ (nm,eV)	λ (nm,eV)	f	Contribution OM (%)
<u><u>[Al₂(H₂O)₉DHCA]⁺³</u></u>				
	(330) (3,75)	278 (4,46)	0,06	H=>L+3 (69); H=>L+4 (20)
	300 (4,13)	236 (5,24)	0,05	H=>L+10 (72)
	245 (5,06)	225 (5,50)	0,05	H-1=>L+3 (51), H-1=>L+4 (21)
		205 (6,06)	0,21	H-1=>L+8 (67)

D'une manière générale, les mêmes orbitales sont impliquées dans le complexe et son ligand libre. La transition principale HOMO → LUMO du ligand libre est bien reproduite sur le complexe 2 :1 sous forme d'une transition principale HOMO → LUMO+3, LUMO+4 dont la contribution la plus importante est pour la LUMO+3. On note tout de même que l'orbitale HOMO est sensiblement identique à celle du ligand libre, la LUMO+3 est assez semblable avec une faible contribution de la densité électronique sur les molécules d'eau de la sphère de coordination du métal sur les deux sites complexant et l'orbitale LUMO+4 correspond à un transfert de la densité électronique du cycle aromatique vers le deuxième site complexant : site carboxylate et les molécules d'eau autour du métal.

Ces orbitales sont toutes les deux stabilisées lors de la complexation, néanmoins la stabilisation de l'orbitale HOMO est plus importante que celle de l'orbitale LUMO+3 (ce qui est cohérent avec le décalage vers le rouge observé expérimentalement). Ainsi, la longueur d'onde calculée à 236 nm qui correspond à la transition HOMO → LUMO+10 est similaire à HOMO → LUMO+2 du ligand libre. Là encore, la principale transition (HOMO → LUMO+8) correspondant exactement à la transition HOMO → LUMO du ligand libre est observée vers les grandes longueurs d'onde, mais n'a pas été prise en compte en raison de sa faible force d'oscillateur.

Par ailleurs, si l'on compare les orbitales impliquées dans les transitions électroniques des deux complexes 1 :1 [Al(H₂O)₄ DHCA] et 2 :1 [Al₂(H₂O)₉DHCA]⁺³ de HDHCA⁻, il semble que l'implication du site carboxylate dans la complexation stabilise mieux ces derniers : la contribution partielle de densité électronique sur la chaîne aliphatique et les molécules d'eau n'est plus observée. Ainsi, on peut noter que la diminution de l'écart énergétique des orbitales frontières pour le ligand et ses deux complexes : 1 :1 et 2 :1 est en accord avec l'effet bathochrome observé sur les spectres expérimentaux (25 nm et 18 nm, respectivement).

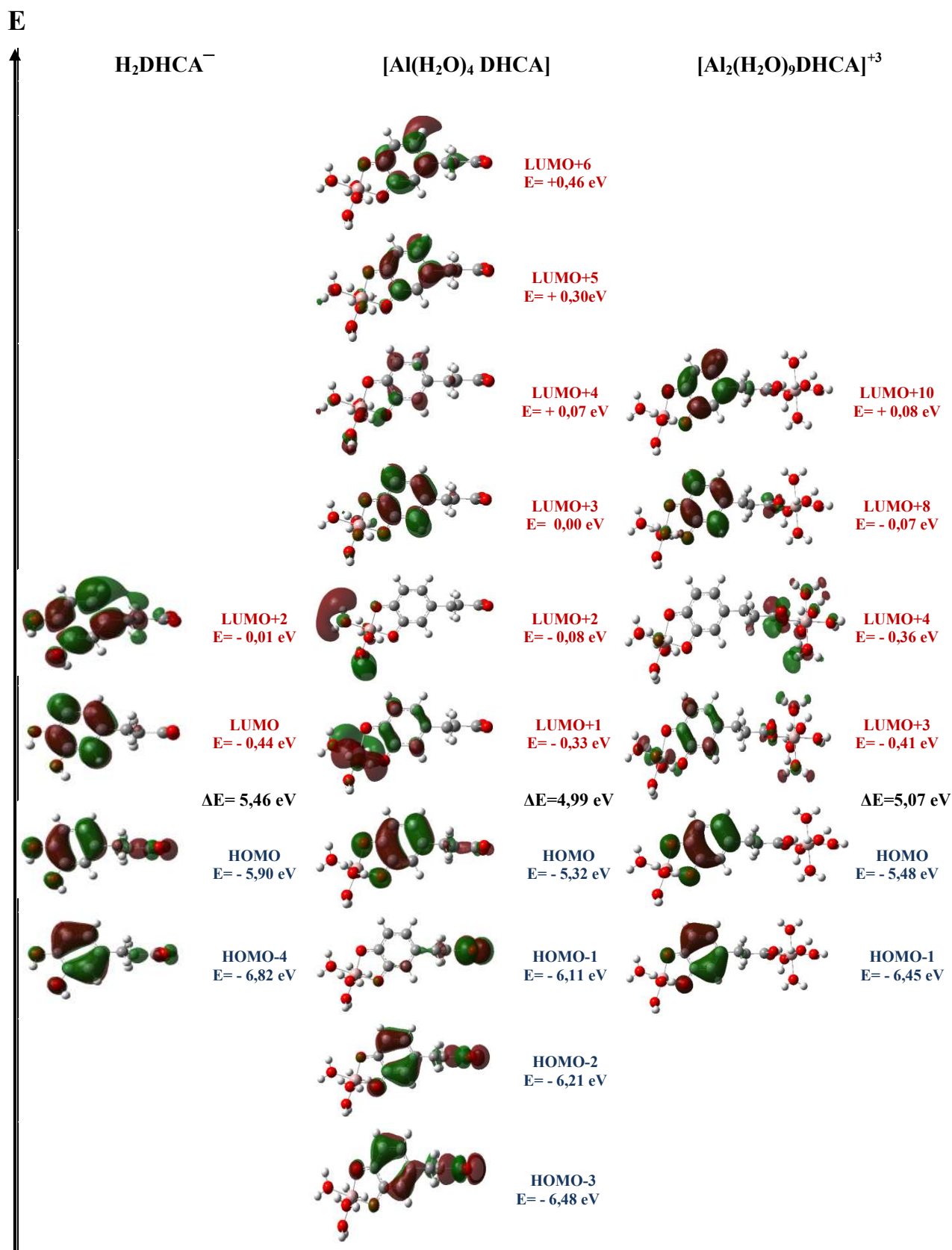


Figure 29 – Orbitales moléculaires impliquées dans les transitions électroniques du ligand libre H_2DHCA^- et ses complexes 1 :1 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4 \text{DHCA}]$ et 2 :1 $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_9 \text{DHCA}]^{+3}$ ainsi que leurs énergies calculées.

V.2.2.3. Étude structurale du complexe 2 : 1 $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_9\text{DHCA}]^{+3}$.

Les paramètres géométriques n'ont pas été reportés ici car l'étude structurale a montré que le complexe 2 : 1 est semblable au complexe 1 : 1 sur la partie catéchol (partie a priori la plus importante du point de vue de l'influence sur les propriétés spectroscopiques). D'un point de vue structural, l'aluminium est trop loin pour perturber la structure du complexe 1 : 1 puisqu'il se met dans le plan avec la fonction carboxylate.

Dans le complexe 2 : 1, l'aluminium se fixe sur l'un des oxygènes de la fonction carboxylate et diminue légèrement l'angle $\text{O}=\text{C}1-\text{O}$ (de 3°), cela peut être dû aux interactions avec les molécules d'eau de la sphère de coordination du cation métallique. Ainsi, on observe une distance $\text{O}1-\text{Al}$ de 1,826 Å équivalente à celle calculée pour $\text{O}4'-\text{Al}$ (1,821 Å) et $\text{O}3'-\text{Al}$ (1,817 Å). Ceci est confirmé par la valeur de l'indice de Wiberg calculé pour ces mêmes liaisons (0,36 pour $\text{O}1-\text{Al}$ et 0,38 pour ($\text{O}4'-\text{Al}$ et $\text{O}3'-\text{Al}$)). Ces valeurs concordent avec celles rencontrées dans la littérature (0,38) pour la liaison $\text{Al}-\text{O}$ [Z. Su et al., 2011] et indiquent un caractère ionique marqué de ces liaisons.

Comme déjà évoqué dans le paragraphe précédant, les principales perturbations structurales sont induites par la fixation de l'aluminium sur la fonction complexante du ligand : la délocalisation électronique sur la fonction carboxylate observée pour le ligand libre et son complexe 1 : 1 est considérablement réduite dans le complexe 2 : 1. En effet, la longueur de la liaison $\text{C}=\text{O}$ (1,242 Å) diminue par rapport à celle du H_2DHCA^- (1,259 Å), sans pour cela atteindre le caractère double (1,54 en indice de Wiberg) qu'elle présente dans l'acide (1,211 Å). À l'opposé, la longueur de la liaison $\text{C}1-\text{O}$ (1,309 Å) s'allonge (de 0,046 Å) par la fixation du cation métallique tout en restant plus courte que la liaison simple $\text{C}1-\text{O}$ (1,351 Å) de H_3DHCA . La liaison $\text{C}1-\text{O}$ qui présente un indice de Wiberg de 1,18 perd ainsi son caractère double. Enfin, on constate une diminution sensible de la longueur de la liaison $\text{C}2-\text{C}1$ (de 0,041 Å) sous l'effet de la fixation de l'Al (III) sur le site carboxylate et qui est à l'origine d'un transfert de la densité électronique localisée sur le site complexant et la chaîne aliphatique vers le cycle aromatique (voir fig.29).

Les charges NBO calculées sont reportées sur la figure 30. Par souci de clarté, les informations concernant les atomes d'hydrogène n'ont pas été reportées, de même, les molécules d'eau ainsi que l'hydroxyle entourant l'aluminium ont été retirés de la figure. On peut noter que la charge positive du $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_9\text{DHCA}]^{+3}$ est totalement délocalisée sur

l'ensemble de la structure. Comme on s'y attend, la fixation de Al(III) n'affecte que le site carboxylate, la variation la plus importante est observée pour l'atome O1 avec un déficit en charge de 0,15. Ainsi, la charge du métal fixé en mode mono-dentate sur le site carboxylate (+1,94) est sensiblement identique à celle du métal fixé en mode bi-dentate sur la fonction catéchol (+1,93). La redistribution de charge dans le complexe 2 : 1 est en parfaite accord avec les paramètres géométriques calculés. L'augmentation de la différence de la charge entre les atomes C1 (+0,87) et C2 (-0,47) quand on passe du $[Al(H_2O)_4 DHCA]$ à $[Al_2(H_2O)_9 DHCA]^{+3}$ est en accord avec la diminution de la longueur de la liaison correspondante.

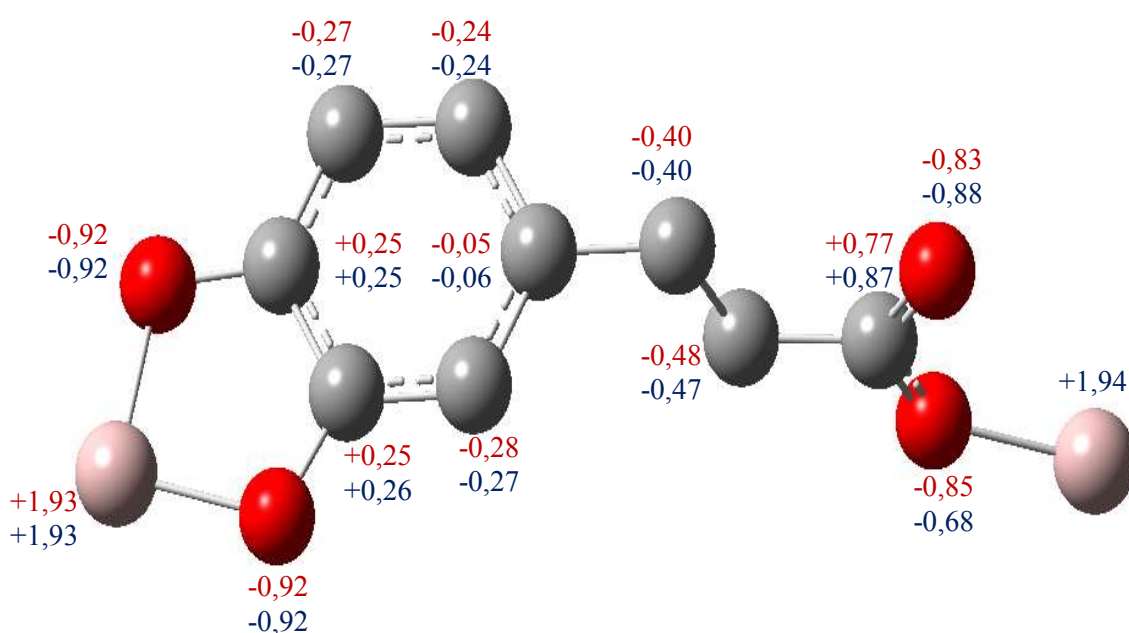


Figure 30 – Charges NBO des complexe1 :1 $[Al(H_2O)_4DHCA]$ (rouge).et le complexe 2 :1 $[Al_2(H_2O)_9DHCA]^{+3}$ (bleu).

En résumé, nous avons montré que, pour former un complexe de stoechiométrie 2:1, Al(III) est complexé par H_2DHCA^- par le biais des deux sites et que l'espèce formée est un complexe bi-dentate sur la fonction catéchol et mono-dentate sur la fonction carboxylate. La fixation du métal n'entraîne des perturbations géométriques qu'au voisinage des sites de complexation, ainsi qu'une réorganisation des orbitales du ligand avec pour conséquence une diminution de l'écart énergétique qui contribue à l'effet bathochrome observé sur le spectre expérimental.

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, la complexation de Al (III) par l'acide dihydrocaféique a été étudiée à une valeur fixe de pH (5,5), une valeur pour laquelle le ligand présente une déprotonation de la fonction carboxyle. Le suivi de la réaction de complexation par spectroscopie d'absorption électronique a montré que, des complexes de stœchiométrie 1 :1 ; 2 :1 sont formés.

Les complexes formés absorbent dans les mêmes longueurs d'onde que H_2DHCA^- et présentent des spectres pratiquement semblables, notamment dans le domaine des grandes longueurs d'onde, ceci rend l'identification du premier site impliqué dans la complexation et la structure des complexes formés très délicate. L'utilisation de deux ligands mono-site d'acide dihydrocaféique $(\text{CH}_3)_2\text{DHCA}^-$ et $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{DHCA}$ nous a permis d'identifier le premier site de fixation de Al (III). Il a été montré que le pouvoir complexant de la fonction catéchol vis-à-vis Al (III) est supérieur à celui de la fonction carboxylate.

Le calcul des spectres TD-DFT est cohérent avec les résultats expérimentaux et a permis de confirmer le premier site impliqué en comparant les hypothèses structurales proposées en considérant l'atome de l'Aluminium dans un environnement octaédrique.

Deux hypothèses structurales du complexe 1 :1 ont été mises en évidence avec deux états de protonation différente. : $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4 \text{HDHCA}]^+$ et $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{DHCA}]$. tandis qu'une seule hypothèse structurale a été déterminé pour le complexe 2 :1 $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_9\text{DHCA}]^{+3}$. Ainsi, la fixation du métal n'entraîne des perturbations géométriques qu'au voisinage des sites de complexation du ligand.

L'utilisation conjointe de la spectroscopie d'absorption UV-visible et des calculs de chimie quantique a montré son efficacité dans cette étude. En effet, il n'a été possible d'accéder à une information structurale uniquement à partir des bandes d'absorption soit du ligand libre, soit d'un complexe.

Bibliographie

- C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 110 (1999) 6158.
- M.L. Adams, B. O'Sullivan, A.J. Downard, K.J. Powell, *J. Chem. Eng. Data*, 47 (2002) 289.
- J. Améziane, M. Aplincourt, L. Dupont, F. Heirman, J.C. Pierrard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 133 (1996) 243.
- E. André, C. Lapouge, J.-P. Cornard, *J. Phys. Chem. A*, 112 (2008) 9829.
- E. André, Villeneuve d'Ascq, 2008.
- E.G. Bakalbassis, N. Nenadis and M. Tsimidou, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 80 (2003) 459.
- A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648.
- A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 38 (1988) 3098.
- A. D. Boese et N. C. Handy, *J. of Chemical Physics*, 116 (2002) 9559.
- F. Borges, C. Guimarães, J.L.F.C. Lima, I. Pinto, S. Reis, *Talanta*, 66 (2005) 670.
- K. Burke, J. P. Perdew, and Y. Wang, Ed. J. F. Dobson, G. Vignale, and M. P. Das (Plenum, 1998).
- J. D. Chai and M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (2008) 6615.
- A. Charaf-Eddin, A. Planchat, B. Mennucci, C. Adamo, and D. Jacquemin, *J. Chem. Theory Comput.*, 9 (2013) 2749.
- G. Chung, O. Kwon, et Y.Kwon. *Journal of Physical Chemistry A*, 101 (1997) 9415.
- T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. V. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.*, 4 (1983) 294.
- J. P. Cornard et C. Lapouge. *J. of physical chemistry A*, 110 (2006) 7159.
- J. P. Cornard, A. Caudron, J. C. Merlin, *Polyhedron*, 25 (2006) 2215.
- J. P. Cornard, C. Lapouge, C. Allet-Bodelot, *Chem. Phys. Lett.*, 489 (2010) 164.
- J. P. Cornard, C. Lapouge, L. Dangleterre, C. Allet-Bodelot, *J. Phys. Chem. A*, 112 (2008) 12475.
- J.P. Cornard, Rasmiwetti, et J.-C. Merlin. *Chemical Physics*, 309 (2005) 239.
- J.P. Cornard, C. Lapouge, *J. Phys. Chem. A*, 108 (2004) 4470.
- J.P. Cornard, J.C. Merlin, *J. Inorg. Biochem.*, 92 (2002) 19.
- J.P. Cornard, J.C. Merlin, *Polyhedron*, 21 (2002) 2801.
- J.A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill Professional ed., 1998.
- T. N Drebuschak, E. V. Boldyreva, K. Fucke, *J. of Structural Chemistry*, 54 (2013) 368.
- O. Fossgaard, Gropen, O. ; Corral Valero, M. ; Saue, T. *J. Chem. Phys.* 2003, 118, 10418.
- J.E. Gorton, R.F. Jameson, *J. Chem. Soc. Dalton*, 3 (1972) 304.
- Y.Z. Hamada, C. Rogers, *J. Coord. Chem.*, 60 (2007) 2149.
- J. N. Harvey, *Faraday Discuss.*, 145 (2010) 487.
- E. G. Hohenstein, S. T. Chill, C. D. Sherrill, *J. Chem. Theory Comput.*, 4 (2008) 1996.
- J. Huang, T. de Paulis, and J. M. May, *J. Nutr Biochem.*, 15 (2004) 722.
- H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, 115 (2001) 3540.
- D. Jacquemin, E.A. Perpète, I. Ciofini, C. Adamo, R. Valero, Y. Zhao, et al., *J. Chem. Theory Comput.* 6 (2010) 2071.

- J. Joseph-Charles, M. Bertucat, P. Levillain *Bull., Soc. Pharm. Bordeaux*, 136 (1997) 56.
- J.A. Kennedy, H.K.J. Powell, *Aust. J. Chem.*, 38 (1985) 659.
- C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37 (1988) 785.
- AE. Martell and RM. Smith, *Critical Stability Constants*, Plenum Press, New York, (1977–1989).
- M. Melichercík, L. F. Pasteka, P. Neogrady, and M. Urban, *J. Phys. Chem. A*, 116 (2012) 2343.
- B. Miehlisch, A. Savin, H. Stoll, and H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.*, 157 (1989) 200.
- J. H. Moon and J. Terao, *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 46 (1998) 5062.
- B. Moore, A. Charaf-Eddin, A. Planchat, C. Adamo, J. Autschbach, and D. Jacquemin, *J. Chem. Theory Comput.*, 10 (2014) 4599.
- M. Y. Moridani, H. Scobie, A. Jamshidzadeh, P. Salehi and P. J. O'Brien, *Drug Metabolism And Disposition*, 29 (2001) 1432.
- A. Pedone, J. Bloino, S. Monti, G. Prampolini et V. Barone, *Phys. Chem.*, 12 (2010) 1000.
- J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77 (1996) 3865.
- J. P. Perdew, in *Electronic Structure of Solids '91*, Ed. P. Ziesche and H. Eschrig (Akademie Verlag, Berlin, 1991) 11.
- Perdew J. P., J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*, 46 (1992) 6671.
- J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*, 48 (1993) 4978.
- J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 78 (1997) 1396.
- J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 54 (1996) 33.
- R. Peverati et D. G. Truhlar, *Phil. Trans. R. Soc. A*, 2014, 372.
- V. Riffet, D. Jacquemin, E. Cauet and G. Frison, *J. Chem. Theory Comput.*, 10 (2014) 3308.
- L. Simon; Goodman J. M., *Org. Biomol. Chem.*, 9 (2011) 689.
- S.F. Sousa, P.A. Fernandes et M.J. Ramos, *J. Phys. Chem. A*, 111 (2007) 10439.
- Z. Su, H.W. Lee, C.K. Kim, *Org. Biomol. Chem.*, 9 (2011) 6402.
- J. M. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.*, 91 (2003) 146.
- N. Türkel, M. Berker, U. Özer, *Chem. Pharm. Bull.*, 52 (2004) 929.
- T. Van Voorhis and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 109 (1998) 400.
- K. B. Wiberg, *J. of Organic chemistry*, 67 (2002) 4787.
- T. Yanai, D. Tew, and N. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, 393 (2004) 51.
- F. Zhang, S. Bi, J. Liu, X. Wang, X. Yang, L. Yang, Q. Yu, J. Hu, Z. Bai, *Anal. Lett.*, 35 (2002) 135.
- Y. Zhao and D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.*, 120 (2008) 215.

CHAPITRE V :
COMPLEXATION DE L'ALUMINIUM (III)
PAR L'ACIDE DOPACÉTIQUE

CHAPITRE V : COMPLEXATION DE L'ALUMINIUM (III) PAR L'ACIDE DOPACÉTIQUE

I. Introduction	175
II. Ligand libre	176
II.1. Conformation de l'acide dopacétique et sa base conjuguée (dopacétate)	176
II.2. Spectre d'absorption UV-visible du ligand libre : Dopacétate	177
II.3. Interprétation du spectre électronique de H_2DOPAC^-	178
II.4. Étude structurale de H_2DOPAC^-	181
III. Complexation d'Al(III) par l'acide dopacétique	183
III. 1. Suivi de la complexation de H_2DOPAC par spectroscopie UV-Visible	183
III. 2. Présentation des hypothèses structurales des complexes 1:1 et 2:1 formés	186
III. 3. Étude électronique et structurale des complexes 1 :1 formés [Al(H ₂ O) ₄ HDOPAC] ⁺ et [Al(H ₂ O) ₄ DOPAC].....	188
III. 4. Étude structurale des [Al(H ₂ O) ₄ HDOPAC] ⁺ et [Al(H ₂ O) ₄ DOPAC]	193
III. 5. Étude électronique et structurale du complexe 2 :1 formé [Al ₂ (H ₂ O) ₉ DOPAC] ⁺³ ..	194
III. 5. Étude structurale du complexe 2 :1 [Al ₂ (H ₂ O) ₉ DHCA] ⁺³	199
IV. Conclusion	200
Bibliographie	201

I. Introduction

L'acide dopacétique ($C_8H_8O_4$, Acide 3,4-dihydroxyphénylacétique) communément appelé DOPAC, a une structure se différenciant de celle de l'acide dihydrocaféique par une chaîne carbonée plus courte. Connu pour être l'un des métabolites les plus importants de la dopamine [S. Roffler-Tarlov et al., 1971, J. Wagner et al., 1982]. Malgré le rôle qu'il joue dans divers mécanismes moléculaires d'importance biochimique [J. Laranjinha et al. 2002, C. Nunes et al. 2008 ; K.S. Zafar et al., 2006], aucune étude théorique de ses propriétés complexantes n'a été décrite dans la littérature.

Dans le chapitre précédent, l'étude de la complexation de l'aluminium (III) par l'acide dihydrocaféique a permis de déterminer le site et le mode de fixation du cation métallique dans le complexe 1 :1 ainsi que le complexe 2 :1. Notamment, il a été montré que la structure des complexes formés dépend de la valeur du pH dans laquelle se déroule la réaction. L'acide dopacétique possède des caractéristiques physico-chimiques très semblables à celles de l'acide dihydrocaféique, il est donc très probable de montrer un comportement semblable avec celui-ci lors de la complexation avec l'aluminium (III).

L'objectif de ce chapitre est de mettre en évidence la complexation de l'acide dopacétique et de déterminer la structure des complexes formés à $pH = 5,5$. Pour ce faire, la réaction de complexation sera suivie par spectroscopie d'absorption UV-Visible, les spectres d'absorption des espèces pures en solution seront comparés aux positions des transitions électroniques calculées en TD-DFT pour les hypothèses structurales les plus probables des complexes formés.

Il a été montré dans le chapitre précédent que la fonctionnelle B3LYP est la plus adaptée au calcul des longueurs d'onde des transitions électroniques verticales de l'acide dihydrocaféique et ses complexes. Malgré cela, nous avons réalisé une étude comparative pour tester la capacité de la fonctionnelle B3LYP à reproduire d'une manière correcte le spectre UV-visible de l'acide dopacétique vis-à-vis des différentes familles de fonctionnelles reportées dans tableau 6 du précédent chapitre. Les résultats montrent que les transitions électroniques sont calculées avec une précision comparable à celle de l'acide dihydrocaféique. C'est pour cette raison que le calcul des transitions électroniques verticales de l'acide dopacétique et de ses complexes sera effectué au même niveau de théorie que l'acide dihydrocaféique.

II. Ligand libre

II.1. Conformation de l'acide dopacétique et sa base conjuguée (dopacétate)

La structure de l'acide 3,4-dihydroxyphénylacétique, communément appelé comme acide dopacétique (qui sera noté H₃DOPAC par la suite), est représenté sur la Fig. 1. Il est constitué par un cycle aromatique portant une chaîne latérale proche de l'acide acétique sur un côté et deux groupes hydroxyle vicinaux sur l'autre côté. Par conséquent, H₃DOPAC peut être considéré comme un cycle catéchol (ortho-dihydroxyphényl) avec une chaîne latérale acide ou, alternativement, comme un acide phénylacétique augmenté avec deux groupements hydroxyle.

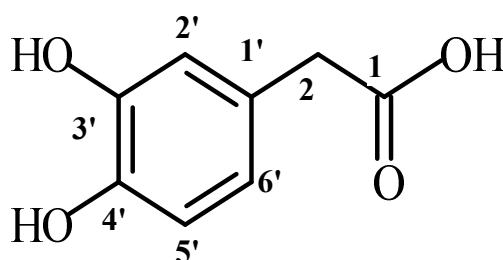


Figure 1 – Structure et numérotation atomique de l'acide dopacétique

Lors du suivi de la réaction de complexation de l'aluminium (III) avec H₃DOPAC à pH=5,5 par la spectroscopie UV-visible, le groupement acide carboxylique sera déprotoné H₂DOPAC⁻ en raison du pK_a de l'acide carboxylique (pK_a=4,18) [F.Borges et al., 2005].

Pour calculer correctement le spectre UV-visible de H₂DOPAC⁻ et de ses complexes, il est important de connaître sa conformation la plus stable. Par exemple, une étude de l'espace conformationnel de (H₃DOPAC) en phase gazeuse, a été très récemment publié par A.J.Lopes Jesus et al (2015), en utilisant des méthodes de chimie quantique (B3LYP et MP2, avec la base 6-311G++(d,p). L'analyse des surfaces d'énergie potentielle de la molécule a permis d'identifier treize conformères. En utilisant comme critère la différence d'enthalpie libre, les cinq conformères les plus stables constituent 99,7% du mélange conformationnel à 298,15 K en phase gazeuse. La conformation la plus stable est représentée dans la figure 2.

Afin de minimiser les répulsions stériques et de maximiser la conjugaison, la conformation la plus stable est caractérisée par une valeur de 90° ou 60° de l'angle dièdre reliant la chaîne latérale et le cycle aromatique. De plus, l'orientation des deux hydroxyles vers le groupement carbonyle, favorise la formation de la liaison hydrogène intramoléculaire

en milieu aqueux, cette orientation préférentielle a été déjà mise en évidence pour l'acide m-hydroxybenzoïque en phase gazeuse [K.B.Wiberg et al, 2002]. Cette étude est en accord avec notre étude conformationnelle de l'acide dihydrocaféique avec effet de solvant (Chapitre IV).

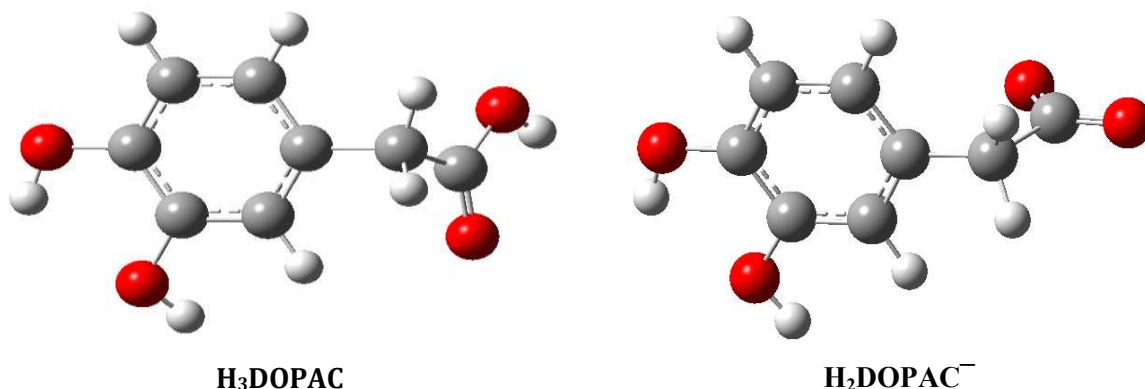


Figure 2 – Conformères les plus stables de H₃DOPAC selon A.J.Lopes Jesus (2015) et H₂DOPAC⁻.

Dans le chapitre précédent, on a montré que la déprotonation de la forme protonée ne perturbe que la fonction carboxylate sans altérer le reste de la structure ou la stabilité de la molécule que ce soit avec ou sans effet de solvant, ce résultat est en accord avec les travaux de E. André (2007) sur l'acide protocatéchuïque. Pour obtenir la forme déprotonée optimisée, la structure protonée représentée dans la figure (2) est déprotonnée au niveau de la fonction acide carboxylique, puis optimisée (au niveau de théorie DFT/B3lyp/6-311+G (d,p)/IEFPCM dans l'eau) afin de conserver la conformation. Un calcul de fréquences a ensuite été réalisé pour confirmer qu'il s'agissait bien d'un minimum d'énergie. Ensuite, les énergies d'excitation verticale sont calculées pour les 40 premiers états excités, pour reproduire le spectre expérimental d'absorption UV-visible du H₂DOPAC⁻.

II.2. Spectre d'absorption UV-visible du ligand libre : Dopacétate

Le spectre électronique de l'acide dopacétique a été enregistré dans l'eau (fig.3). Le pKa associé à la fonction acide étant égal à 4,18 [F. Borges et al., 2005], le pH a été fixé à 5,5 pour l'enregistrement du spectre H₂DOPAC⁻, de manière à s'assurer de la présence d'une seule espèce en solution.

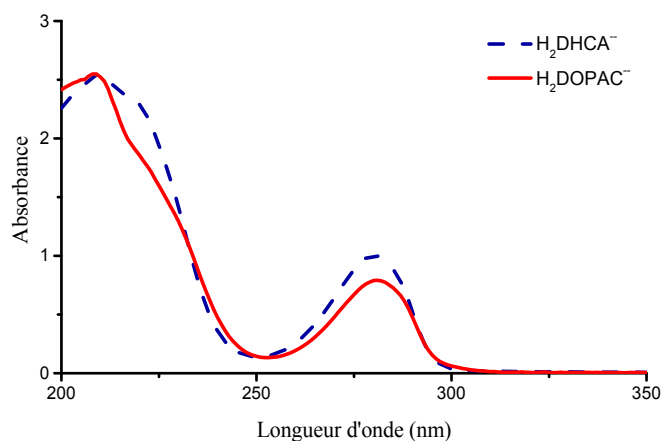


Figure 3 – Spectres d’absorption UV-visible de H_2DOPAC^- (rouge) et de H_2DHCA^- (bleu) ($3,5 \cdot 10^{-4}$ M) en solution aqueuse à pH 5,5, respectivement.

Les deux spectres ont la même allure et sont quasiment superposés l’un sur l’autre, ce résultat montre que les deux ligands absorbent dans les mêmes longueurs d’onde notamment vers les basses énergies. Il apparaît que la structure électronique des deux ligands est peu perturbée par la longueur de la chaîne aliphatique entre la fonction acide et le cycle aromatique. Le spectre d’absorption électronique de H_2DOPAC^- se caractérise aussi par la présence de deux bandes principales à 281 et 209 avec un épaulement vers 216 nm. On observe un effet hypochrome sur la bande vers les grandes longueurs d’onde par rapport au spectre de H_2DHCA^- .

II.3. Interprétation du spectre électronique de H_2DOPAC^-

L’accord entre le spectre expérimental de H_2DOPAC^- et les transitions calculées est plutôt satisfaisant (fig.4), la longueur d’onde de la bande principale observée à 281 nm est reproduite avec un effet hypsochrome de 18 nm (0,3 eV). La deuxième bande d’absorption située aux plus faibles longueurs d’onde est décrite par quatre transitions électroniques. Les forces d’oscillateur sont en accord moins bien satisfaisant avec les absorbances mesurées : la force d’oscillateur calculée (0,08) pour la première bande est bien en accord l’absorbance mesurée, tandis que celles calculées pour la deuxième bande ont une intensité comparable et par conséquent, ils ne reproduisent pas correctement l’absorbance de la bande qui est 3 fois plus intense que la première.

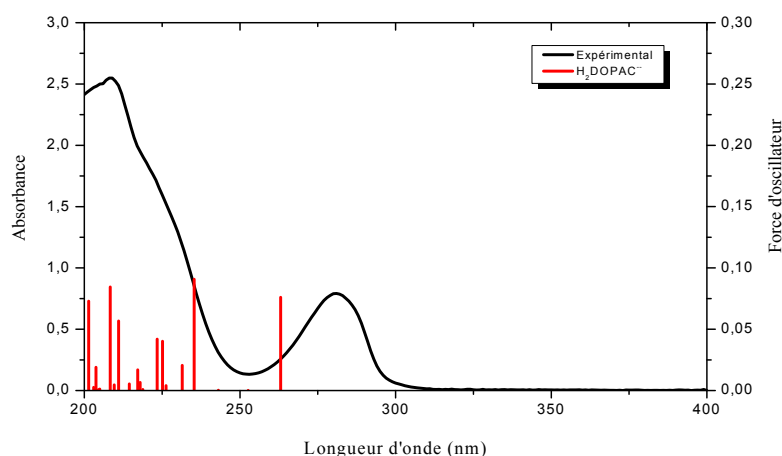


Figure 4 – Spectre d’absorption UV-visible expérimental du H_2DOPAC^- et les positions des transitions électroniques verticales calculées

Les longueurs d’ondes d’absorption de H_2DOPAC^- (expérimentales et calculées), ainsi que la nature des principales orbitales moléculaires mises en jeu dans les différentes transitions électroniques, sont reportées dans le tableau 1.

Tableau 1 – Principales longueurs d’ondes de H_2DOPAC^- expérimentales et calculées en nm (eV), Seules les forces d’oscillateur (f) $\geq 0,05$ et les orbitales moléculaires (OM) ayant une contribution $> 10\%$ ont été reportées (H : HOMO et L : LUMO).

	Exp.	Calculées		
	λ (nm,eV)	λ (nm,eV)	f	Contribution OM (%)
H_2DOPAC^-	281 (4,41)	263(4,71)	0,08	HOMO=>LUMO (86)
	(216)(5,74)	235(5,28)	0,09	H-2=>L (21),H=>L+2 (62)
	209 (5,93)	211(5,88)	0,06	H-4=>L (25), H-2=>L+2(54)
		208(5,96)	0,08	H-2=>L+3 (35), H=>L+5 (38)
		201(6,17)	0,07	H-4=>L+1 (18),H-2=>L+3 (18)

Les orbitales frontières impliquées dans les différentes transitions électroniques de H_2DOPAC^- sont représentées sur la figure 5. Les orbitales HOMO-LUMO de H_2DOPAC^- sont similaires à celles de H_2DHCA^- (voir figure 5). En particulier, les orbitales HOMO présentent globalement un caractère π délocalisé sur l’ensemble du ligand alors que les orbitales LUMO présentent un caractère π^* localisé principalement sur le cycle benzénique.

La transition principale HOMO =>LUMO présente un caractère $\pi\pi^*$ marqué, une concentration de la densité électronique sur le cycle aromatique est observée dans l’orbitale

LUMO dû à un transfert de la densité électronique de l'anion acétate vers le cycle aromatique dans l'orbital HOMO. Le reste des orbitales se manifeste dans les transitions électroniques de la bande large observée vers les courtes longueurs d'onde.

Au final, on peut confirmer que les orbitales moléculaires des deux ligands ont la même forme générale. Ces analogies, qui reflètent la similarité entre les structures moléculaires, nous conduisent à proposer un comportement similaire à celui du chapitre précédent ; l'acide dopacétique se lie probablement à l'aluminium en mode bi-dentate sur la fonction catéchol et mono-dentate sur la fonction carboxylate.

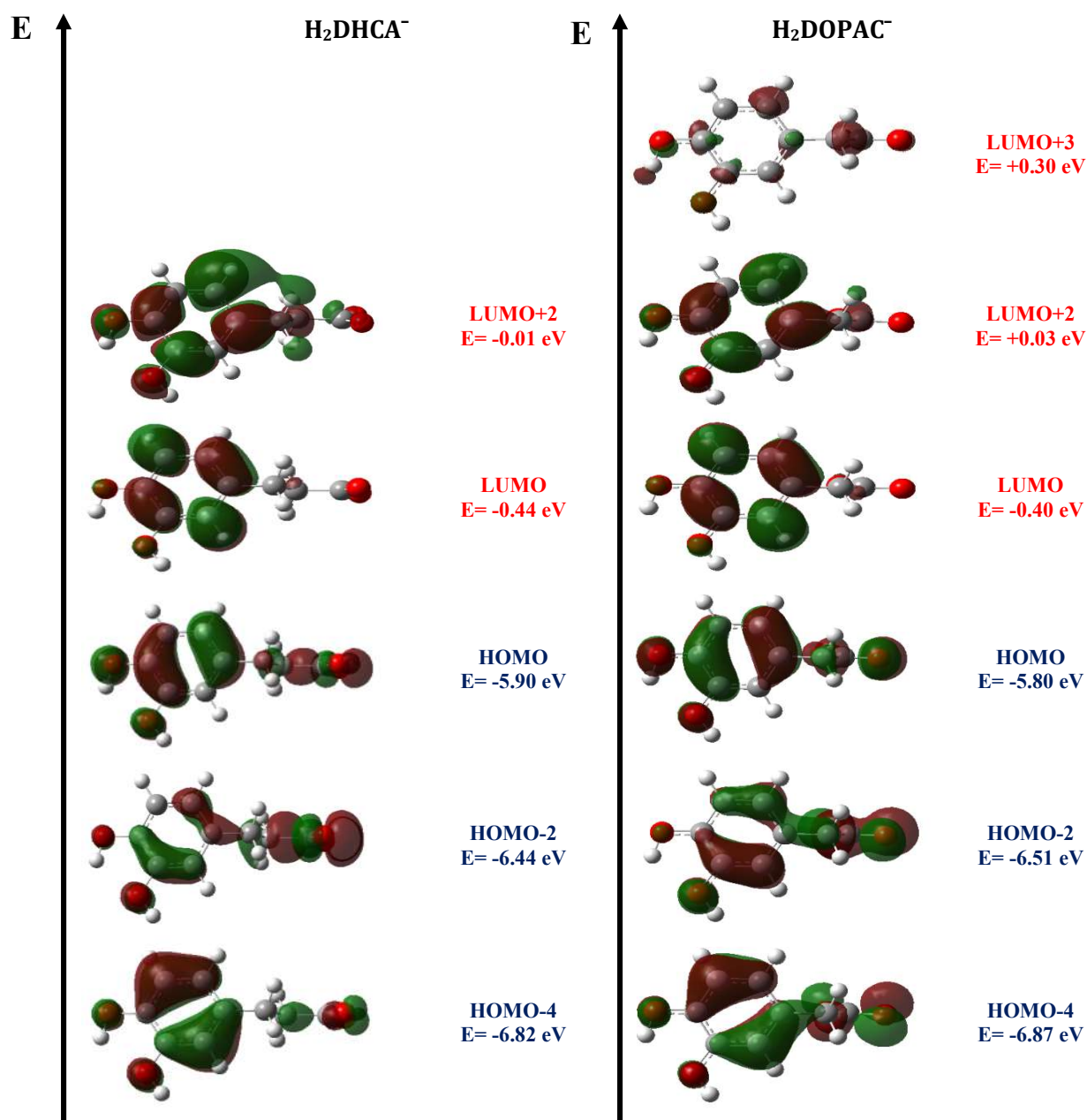


Figure 5 – Comparaison entre les orbitales moléculaires impliquées dans les transitions électroniques de H_2DHCA^- et H_2DOPAC^- et leurs les énergies calculées

II.4. Étude structurale de H_2DOPAC^-

Dans le but d'étudier les différences structurales entre H_2DOPAC^- et H_2DHCA^- , les paramètres géométriques calculés en milieu aqueux au niveau de théorie B3LYP/6-311G+(d,p), sont reportés dans le tableau 2. La structure du H_2DOPAC^- numérotée est rappelée en bas du tableau. Comme attendu, la comparaison des paramètres géométriques montre que la réduction de la longueur de la chaîne aliphatique n'affecte pas le reste de la molécule. En particulier, les paramètres structuraux de la pince catéchol et du cycle aromatique restent inchangés. Cette tendance est confirmée par la nature des transitions et les orbitales moléculaires impliquées (fig.5).

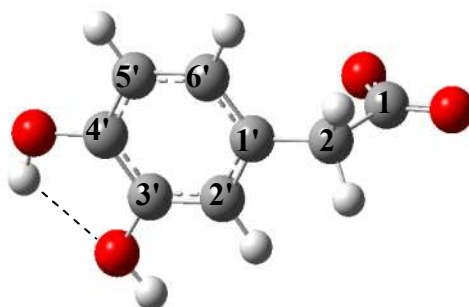
Il ressort de cette comparaison que les grandeurs électroniques et structurales des deux ligands H_2DOPAC^- et H_2DHCA^- en solution aqueuse à pH= 5,5 sont très proches, le comportement du cation aluminium vis à vis de l'acide dopacétique sera donc similaire à celui de l'acide dihydrocaféique. Pour ces raisons, dans la suite de ce chapitre, on va se limiter à l'étude du spectre UV-visible de certains complexes de l'acide dopacétique construits à partir des hypothèses structurales les plus probables en fonction de ce qui a déjà été déduit dans le cas de l'acide dihydrocaféique.

Au final, il ressort de cette étude complète sur le ligand H_2DOPAC^- , que la complexation de Al(III) par H_2DOPAC^- nous permettra de reproduire les spectres théorique UV-vis avec une précision comparable à celle obtenue avec H_2DHCA^- . Donc le processus de complexation est donc peu affecté par la longueur de la chaîne aliphatique entre la fonction carboxylate et le cycle aromatique. Pour ces raisons, seules les hypothèses structurales validées lors de la complexation avec l'acide dihydrocaféique seront étudiées avec l'acide dopacétique.

Tableau 2 – Longueurs de liaisons (Å), angles de valence(°) et ordres de liaisons de H₂DHCA⁻ H₂DOPAC⁻.

	H ₂ DHCA ⁻	H ₂ DOPAC ⁻
	Géom.	Géom.
Liaisons		
O4'—H	0,967	0,967
O3'—H	0,964	0,964
O—C4'	1,371	1,372
O—C3'	1,376	1,376
C3'—C4'	1,401	1,401
C4'—C5'	1,389	1,389
C5'—C6'	1,396	1,396
C6'—C1'	1,398	1,398
C1'—C2'	1,402	1,402
C2'—C3'	1,390	1,390
C1'—C3*	1,513	1,507
C3—C2	1,537	-
C2—C1	1,548	1,562
C1=O	1,259	1,256
C1—O	1,263	1,261
O3'—H4'	2,161	2,162
Angles		
C3'-C4'-O	120,7	120,7
C4'-C3'-O	115,3	115,3
C1'-C3*-C2*	112,8	117,0
C3-C2-C1	116,1	-
C2-C1=O1	118,6	118,9
C2-C1-O	115,4	114,5
O=C1-O	126,0	126,5
Angles dièdres		
O-C3'-C4'-O	-0,1	-0,2
C2'-C1'-C3*-C2*	85,2	87,6
C1'-C3-C2-C1	-179,9	-
C1'-C2-C1-O	-	-178,2
C1'-C2-C1=O	-	2,03
C3-C2-C1-O—H	-179,8	-

C3*≡C2 et C2*≡C1



III. Complexation de Al (III) par l'acide dopacétique

III. 1. Suivi de la complexation de H_2DOPAC^- par spectroscopie UV-Visible

La complexation du chlorure d'aluminium (AlCl_3) par H_2DOPAC^- en solution aqueuse à pH 5,5 à des concentrations $3,5 \cdot 10^{-2}$ et $3 \cdot 10^{-4}$ M, respectivement, a été suivie par spectroscopie d'absorption UV-visible dans les conditions expérimentales définies dans le paragraphe (II-1.7). Le faisceau de spectres a été enregistré en augmentant le rapport molaire $R = \frac{[\text{Al(III)}]}{[\text{H}_2\text{DOPAC}^-]}$, de 0 à 3, est représenté sur la figure 6. Comme pour la complexation de l'acide dihydrocaféique, le faisceau de spectres sort du domaine de linéarité entre l'absorbance et les courtes longueurs d'onde, seules les longueurs d'onde $228\text{nm} \leq \lambda \leq 400\text{ nm}$ ont été exploitées.

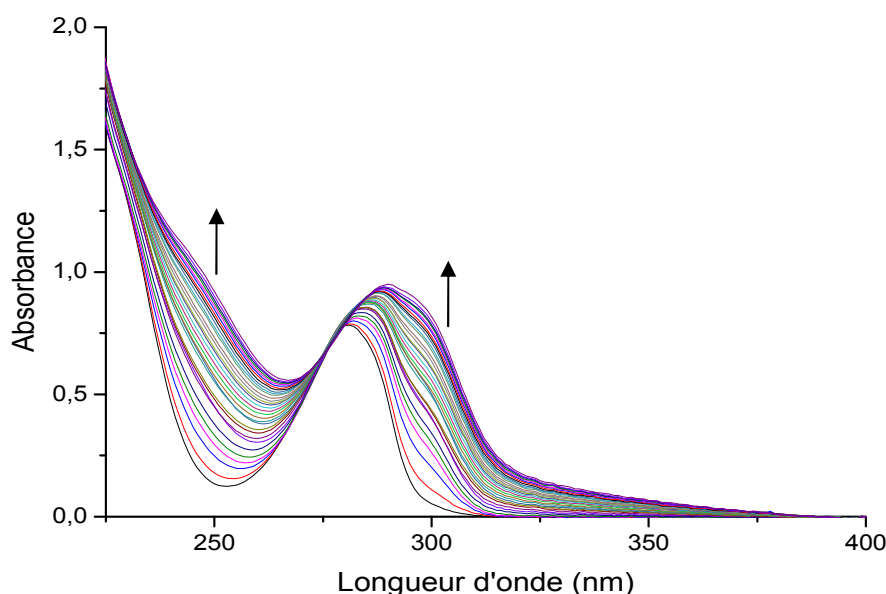


Figure 6 – Évolution des spectres d'absorption UV-visible lors de la complexation Al (III) par l'acide dopacétique ($3 \cdot 10^{-4}$ M) à pH 5,5 pour des rapports molaires variant de 0 à 3 [S. Say-Liang-Fat, 2012].

Le même cas de figure avec l'acide dihydrocaféique est obtenu, on voit que le faisceau de spectres enregistrés montre une grande similarité avec le spectre du ligand libre (fig.3, p. 178). On observe une augmentation de l'absorbance sur l'ensemble des spectres d'absorption électronique mesurés lors de l'ajout d'aluminium, en particulier dans la région de 250 à 300 nm. Ceci peut être expliqué par le fait que les spectres des différentes espèces présentes en solution sont relativement proches. Il convient de noter que, les modifications spectrales observées sont bien liées au phénomène de complexation puisque Al (III) n'absorbe pas dans le domaine spectral étudié.

La présence d'un point isosbestique, observé à 276 nm, est mis en évidence à un rapport molaire $R=0,3$, sur l'ensemble du faisceau indique l'existence d'un seul équilibre entre les formes libre et complexée de H_2DOPAC^- et que les spectres des différentes espèces sont assez proches.

La méthode des rapports molaire appliquée au faisceau de spectres enregistrés, montre la formation de deux complexes de stœchiométrie 1:1 et 2:1[métal : ligand]. (fig.7).

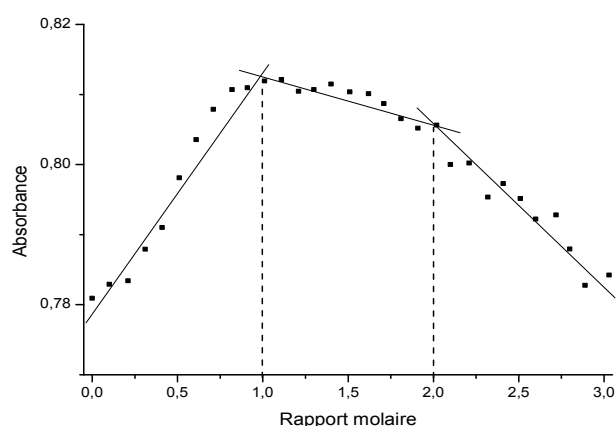


Figure 7 – Méthode des rapports molaire appliquée à 280 nm dans la complexation d'Al (III) par l'acide dopacétique ($3 \cdot 10^{-4}$ M) à pH 5,5 pour des rapports molaire variant de 0 à 3 [S. Say-Liang-Fat, 2012].

Le faisceau de spectres a été traité avec le logiciel « Reactlab Equilibrea » d'une façon à déterminer le nombre d'espèces absorbantes et le spectre d'absorption de chacune des espèces pures présents en solution (voir fig. 8).

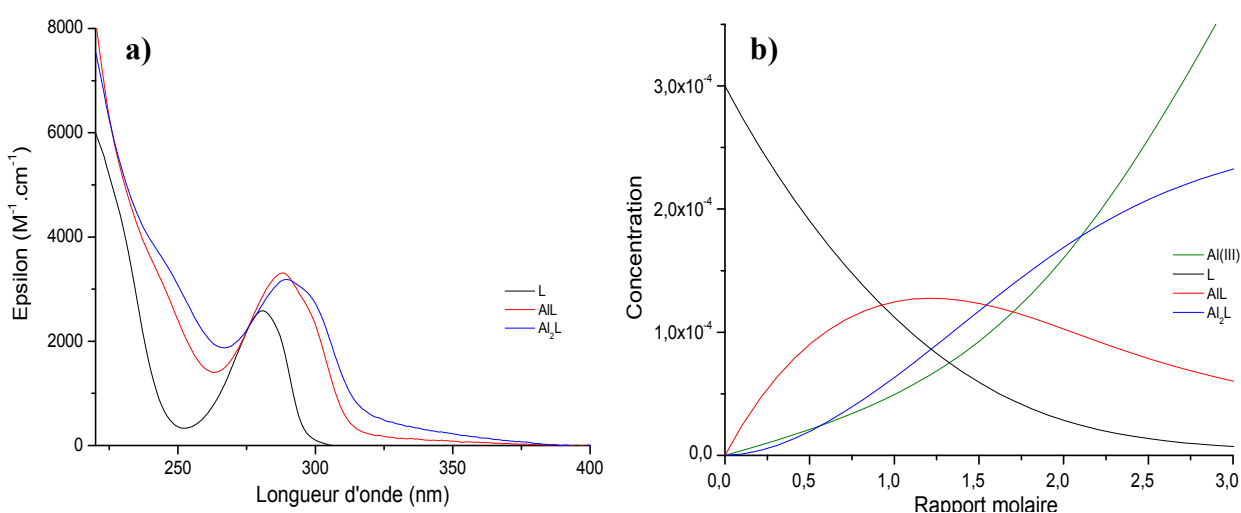


Figure 8 – Spectres d'absorption UV-visible (a) Évolution des concentrations (b) Différentes espèces présentes en solution au cours du dosage de l'acide dopacétique par $AlCl_3$ à pH 5,5 pour des rapports molaire variant de 0 à 3 [S. Say-Liang-Fat, 2012].

D'après la figure (8.a), les spectres des trois espèces pures, obtenues via les méthodes chimiométriques, absorbent dans la même région (tableau 3) avec des allures spectrales très semblables. La bande principale du ligand libre est mesurée à 281 nm, un déplacement bathochrome (de 7 nm) accompagné d'un effet hyperchrome lors de la formation du complexe 1 :1. Quant au complexe 2:1, il présente une bande à 290 nm avec un épaulement à 298 nm, ce dernier indique probablement que le complexe 2:1 se forme lentement.

Tableau 3 - Principales longueurs d'onde d'absorption (en nm) de l'acide dopacétique libre et de ses complexes 1:1 et 2:1 formés avec Al(III) à pH=5,5. Les valeurs entre parenthèses correspondent à des épaulements.

	Ligand libre	Complexe 1:1	Complexe 2:1
Acide dopacétique	281	(243) 288	(245) 290 (298)

L'analyse des profils de concentration indique une concentration maximale ($1,27 \cdot 10^{-4}$ M) en complexe 1:1 formé pour un rapport molaire $R = 1,21$ (Fig.8b). On constate également un début de formation du complexe 2:1 dès $R = 0,1$, ce qui montre que les deux complexes se forment d'une façon simultanée dès les premiers ajouts de Al(III) et coexistent en solution, ce qui suggère que les deux sites impliqués ont des pouvoirs similaires. C'est pourquoi le second site est engagé dès le début dans la complexation avec Al(III), quoiqu'à ce rapport molaire le ligand se trouve majoritairement sous forme libre et qu'un très faible pourcentage du premier site impliqué dans la complexation n'est occupé. À la moitié du dosage ($R = 1,55$) on constate une quantité équivalente ($1,23 \cdot 10^{-4}$ M) des complexes 1 :1 et 2 :1. À la fin de la complexation ($R = 3$), 97,5 % du ligand est consommé (2,5 % restant), la quantité du complexe 2 :1 (77,5%) est environ quatre fois plus importante que celle du complexe 1 :1 (20 %), ceci peut être en partie expliqué par l'implication du deuxième site complexant de quelques molécules du complexe 1 :1 pour former le complexe 2 :1. À titre de comparaison, pour un rapport molaire $R = 3$, la quantité du complexe 1 :1 était environ 4 fois plus importante que celle du complexe 2 :1 lors de la complexation de l'Al(III) avec l'acide dihydrocaféique.

Quant aux valeurs des constantes de stabilité des complexes que forme l'aluminium (III) avec H_2DOPAC^- , le traitement des spectres par la méthode chimiométrique a permis de calculer les constantes conditionnelles de stabilité $\log \beta_{1:1} = 4,35 \pm 0,22$ et $\log \beta_{2:1} = 8,36 \pm 0,25$. Ce résultat confirme que la formation du complexe 2 :1 dans le milieu est plus aisée que le complexe 1 :1. Le contraire est observé si on les compare avec les valeurs des

constantes de stabilité obtenues avec l'acide dihydrocaféique dans la même gamme de pH ($\log\beta_{1:1} = 4,76 \pm 0,06$ et $\log\beta_{2:1} = 7,41 \pm 0,08$).

En résumé, les résultats montrent que les spectres des complexes formés sont assez proches : les spectres sont quasiment identiques sur l'ensemble de la région spectrale (200-400 nm) sous forme de deux bandes larges avec des épaulements, le déplacement bathochrome observé pour le complexe 2 :1 est de seulement 2 nm. Ces résultats compliquent encore une fois le traitement chimométrique à partir du faisceau de spectres UV-visible et l'interprétation des résultats obtenus. Nous avons également constaté qu'à la fin de la réaction (R=3) le complexe 2 :1 est l'espèce majoritaire en solution. L'identification du premier site impliqué et la structure moléculaire des complexes formés par les méthodes de chimie quantique est très délicate en raison de cette faible différence entre les spectres mesurés.

III. 2. Présentation des hypothèses structurales des complexes 1:1 et 2:1 formés

Dans la partie ligand on a démontré que les deux ligands : H_2DHCA^- et H_2DOPAC^- sont très proches. La longueur de la chaîne n'a donc qu'une très faible influence sur les propriétés structurales et électroniques, notamment, les longueurs d'ondes des transitions électroniques calculées. En conséquence, les spectres électroniques calculés des complexes formés (1:1 et 2:1) avec H_2DOPAC^- devraient être obtenus avec une précision comparable à celle du chapitre précédent.

Les hypothèses structurales des complexes que forme l'aluminium (III) avec l'acide dopacétique à pH=5,5 en solution aqueuse (voir fig. 9) sont présentées comme suit :

Pour le complexe 1 :1

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4 \text{HDOPAC}]^+$, bidentate sur le site catéchol protoné en O3'

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4 \text{DOPAC}]$, bidentate sur le site catéchol totalement déprotoné ;

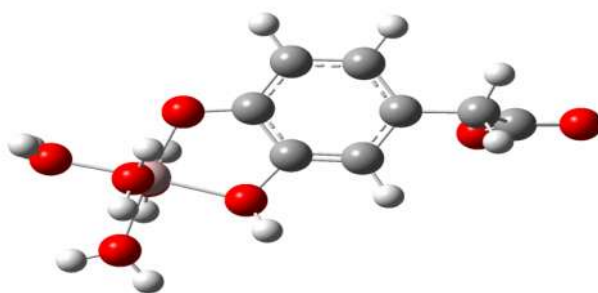
Pour le complexe 2 :1

$[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_9 \text{DHCA}]^{+3}$, bidentate sur le site catéchol totalement déprotoné et mono-dentate sur le site acétate,

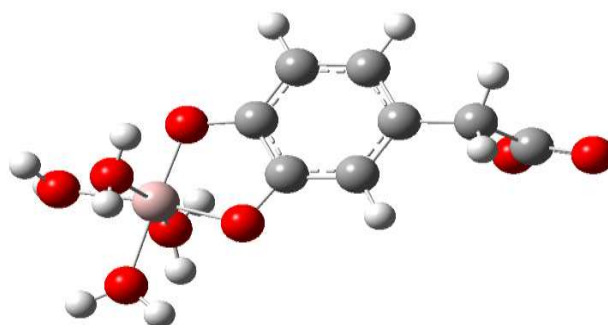
Une démarche identique à celle de l'étude des complexes formés dans le cas de H_2DHCA^- a été appliquée. Un nombre adéquat de molécules d'eau a été ajouté à la sphère de coordination d'Al(III) de manière à obtenir un environnement octaédrique et conserver la valence du métal. Une optimisation suivie d'un calcul de fréquence et d'un calcul des transitions électroniques

verticales au niveau de théorie DFT/TD-DFT/B3LYP/6-311G+(d,p)/IEF-PCM dans l'eau.

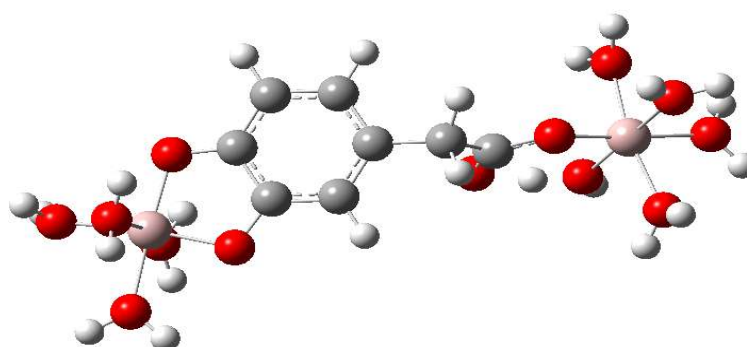
À titre comparatif, on a testé l'hypothèse de fixation du métal en mode mono-dentate sur le site acétate, cette hypothèse est rapidement écartée, dans la mesure où la longueur d'onde mesurée à 288 nm est sous-estimée de plus de 60 nm du moment que les forces d'oscillateur calculées vers les grandes longueurs d'onde sont très faibles, ce résultat confirme notre méthodologie d'étude



1 : 1 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{HDOPAC}]^+$



1 : 1 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{DOPAC}]$



2 : 1 $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_9\text{DOPAC}]^{+3}$

Figure 9 – Hypothèses structurales des complexes formés lors de la complexation de l'acide dopacétique avec l'Al(III) à pH=5,5 en solution aqueuse.

III. 3. Étude électronique et structurale des complexes 1:1 formés $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{HDOPAC}]^+$ et $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{DOPAC}]$.

Le spectre expérimental et les transitions calculées pour les complexes 1:1 formés lors de la complexation de l'acide dopacétique avec Al(III) sont représentés dans la figure 10 et le tableau 4.

Pour la forme protonée $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{HDOPAC}]^+$, la première bande reproduit la transition la moins énergétique observée à 288 nm est calculée avec un effet hypsochrome de 20 nm environ (même erreur systématique que pour l'acide dihydrocaféique). Les intensités des absorbance mesurées des deux bandes caractéristiques du complexes 1:1 sont correctement reproduites mais d'une façon moins bien satisfaisante : les valeurs des forces d'oscillateur calculées sont comparables allant de 0,05 à 0,08. La deuxième bande d'absorption observée vers les courtes longueurs d'onde correspond à trois transitions (calculées à 237, 231 et 200 nm) d'intensité comparable. L'épaule observée à 243 nm (tableau 4) peut correspondre à deux transitions électroniques calculées respectivement à 237 et 231 nm.

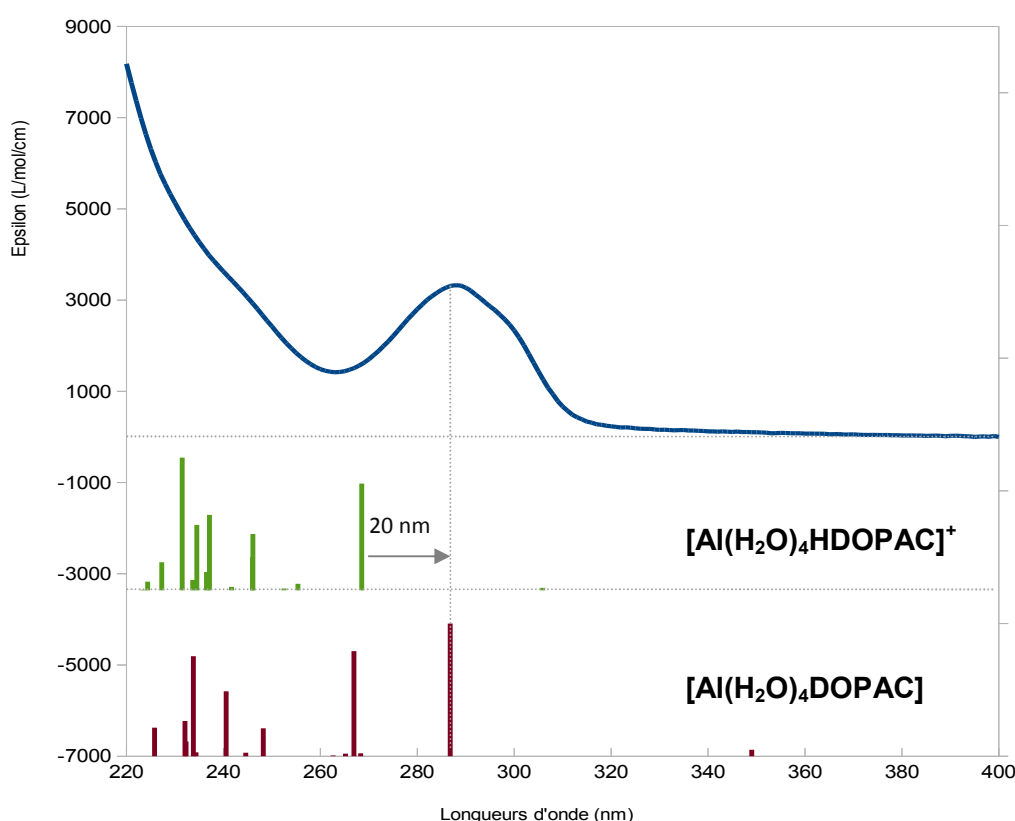


Figure 10 – Comparaison du spectre du complexe 1:1 obtenu à l'aide de méthodes chimométriques et des transitions calculées pour les complexes $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{HDOPAC}]^+$ et $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{DOPAC}]$.

En ce qui concerne la forme déprotonée $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{DOPAC}]$, le spectre expérimental est en parfait accord avec les transitions calculées. La transition principale est calculée à 287 nm pour 288 nm observé. Une seconde transition calculée à 266 nm, possédant une force d'oscillateur plus faible, contribue à un léger élargissement de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'onde dans le spectre expérimental. Ainsi, l'épaule observée à 243 nm est sous estimée de 9 nm (234 nm). Enfin, le centre de la bande d'absorption très intense observée au dessous de 220 nm (aux alentours de 209 nm), est la résultante de trois transitions proches en énergie, calculées respectivement à 212, 208 et 203 nm, dont la valeur de la force la plus élevée est de 0,32 pour la transition moyenne calculée à 208 nm.

Donc, il en résulte de cette comparaison que le spectre théorique du complexe 1:1 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{DOPAC}]$ est le plus proche du spectre expérimental et par conséquent son hypothèse structurale est la plus favorable en solution.

Tableau 4 – Longueurs d'ondes expérimentales et calculées en nm (eV) de $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{HDOPAC}]^+$ et $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{DOPAC}]$ avec AL(III), Seules les forces d'oscillateur ($f \geq 0,05$) et les orbitales moléculaires (OM) ayant une contribution $\geq 15\%$ ont été reportées (H : HOMO et L : LUMO)

Complexe 1 :1	Exp.	Calculées		
	$\lambda(\text{nm}, \text{eV})$	$\lambda(\text{nm}, \text{eV})$	f	Contribution OM (%)
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{HDOPAC}]^+$				
	288(4,30)	269 (4,70)	0,06	HOMO=>L+1 (91)
	(243)(5,10)	237 (5,37)	0,05	H-4=>L (17); H-2=>L+1 (16)
				H=>L+4 (42)
		231 (5,37)	0,8	H-2=>L+1 (49), H=>L+4 (29)
		200(6,20)	0,6	H-4=>L+2 (40), H-2=>L+5 (16)
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{DOPAC}]$				
	288(4,30)	287 (4,32)	0,07	HOMO=>L+1 (97)
	(243)(5,10)	266 (4,66)	0,05	HOMO=>L+3(88)
		234 (5,28)	0,05	H-1=>L+1(60)
		212 (5,85)	0,05	H-2=>L+5 (19), H-1=>L+5 (24)
		208 (5,96)	0,30	H-4=>L+1 (49), H-2=>L+6 (15)
				H-1=>L+6 (18)
		203 (6,11)	0,10	H-3=>L+3 (21), H=>L+12 (16)

L'ensemble des orbitales moléculaires du ligand libre et ses complexes sont reportés dans la figure 11. En comparant les trois ensembles d'orbitales, il apparaît que toutes les orbitales du ligand sont retrouvées dans les complexes $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4 \text{HDOPAC}]^+$ et $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4 \text{DOPAC}]$.

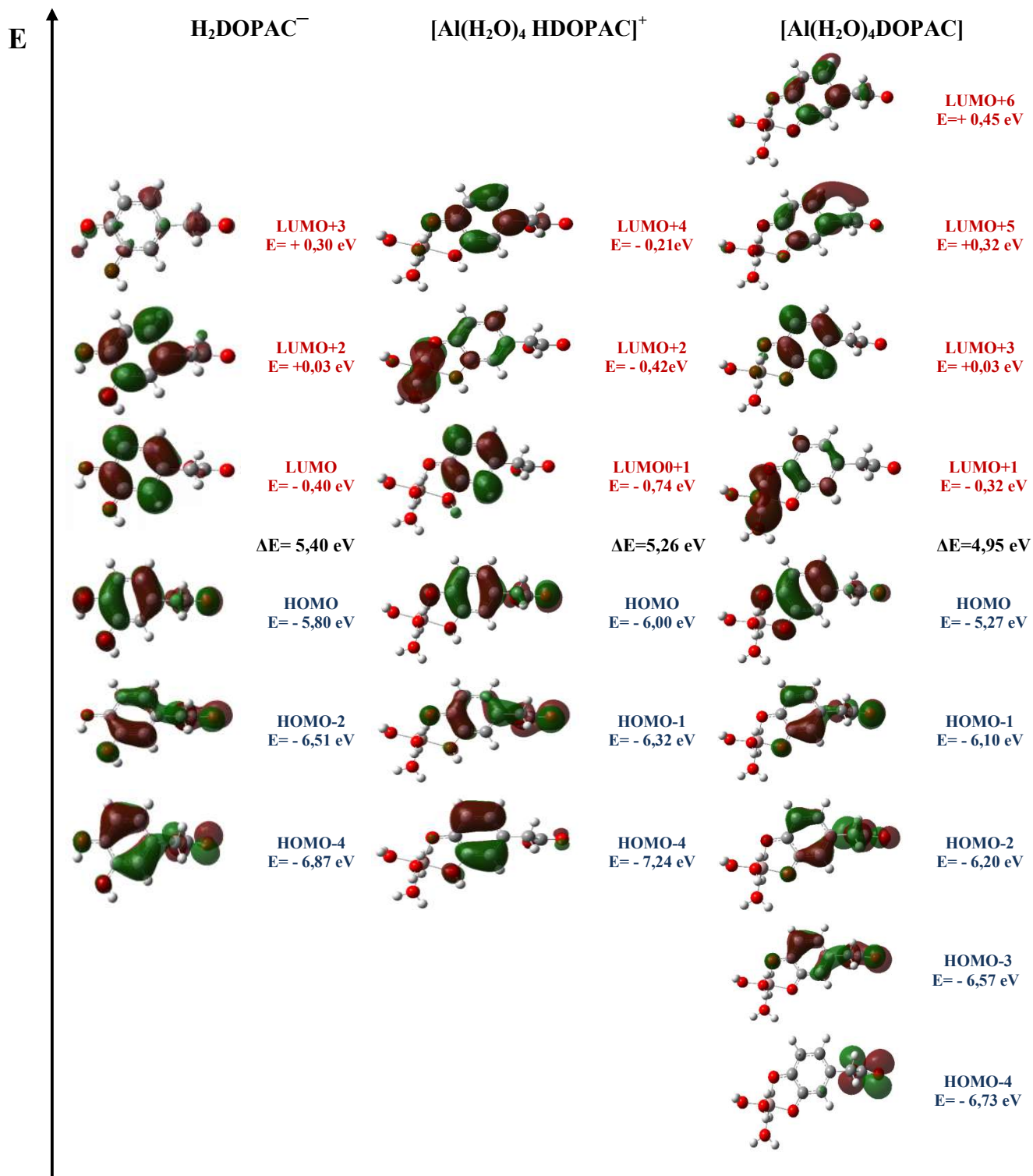


Figure 11 – Orbitales moléculaires impliquées dans les transitions électroniques de H_2DOPAC^- , $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4 \text{HDOPAC}]^+$ et $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4 \text{DOPAC}]$ ainsi que leurs énergies calculées.

Comme il fallait s'y attendre, les orbitales moléculaires de $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{HDOPAC}]^+$ sont identiques à celles de $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{HDHCA}]^+$ (Fig.12) avec la même distribution des orbitales hormis pour la l'orbitale HOMO -1, qui représente une orbitale HOMO-2 du ligand dans le cas du $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{HDOPAC}]^+$, d'une part et un transfert total de densité électronique du cycle aromatique vers la fonction acétate, d'une autre part.

La transition principale HOMO $\rightarrow$ LUMO des deux ligands est reproduite sous forme d'une transition principale HOMO $\rightarrow$ LUMO+1. Les orbitales HOMO-4, LUMO+2 et LUMO+4 correspondent à une concentration de la densité électronique sur le cycle aromatique avec une contribution de cette dernière sur les molécules d'eau de la sphère de coordination du métal exclusivement pour l'orbitale LUMO+2.

À la différence des complexes formés avec une protonation de la fonction catéchol au niveau de l'oxygène O3', un réarrangement a été observé dans les orbitales moléculaires des complexes $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{DOPAC}]$ et $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{DHCA}]$ (Fig.12).

La transition principale HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 correspond exactement à une transition HOMO $\rightarrow$ LUMO+2 (non reportée) dans le cas de la forme protonée des complexes. Ainsi, l'ensemble des orbitales observé pour $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{DOPAC}]$ est reproduit dans celui du $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{DHCA}]$ hormis les orbitales LUMO+2 et LUMO+4 qui présentent des densités électroniques diffuses, réparties respectivement, sur les molécules d'eau pour la première, et sur le cycle aromatique, l'oxygène de la fonction catéchol et les molécules d'eau pour la seconde. L'orbitale non liante HOMO-4 qui correspond à une densité électronique localisée sur la fonction carboxylate est reproduite sous forme d'orbitale HOMO-1 dans $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{DHCA}]$.

Il en résulte de cette comparaison que la diminution de l'écart énergétique des orbitales frontières pour le ligand et ses deux complexes 1:1 est en accord avec l'effet bathochrome sur les transitions principales calculées. Ainsi, on peut noter que les ensembles des orbitales des complexes 1 :1 de des deux ligands : H_2DOPAC^- et H_2DHCA^- présente la même tendance et correspondent majoritairement à des transitions de type HOMO $\rightarrow$ LUMO avec un caractère $\pi\pi^*$ marqué, correspondant à un transfert de densité électronique des fonctions catéchol et acétate vers le cycle aromatique.

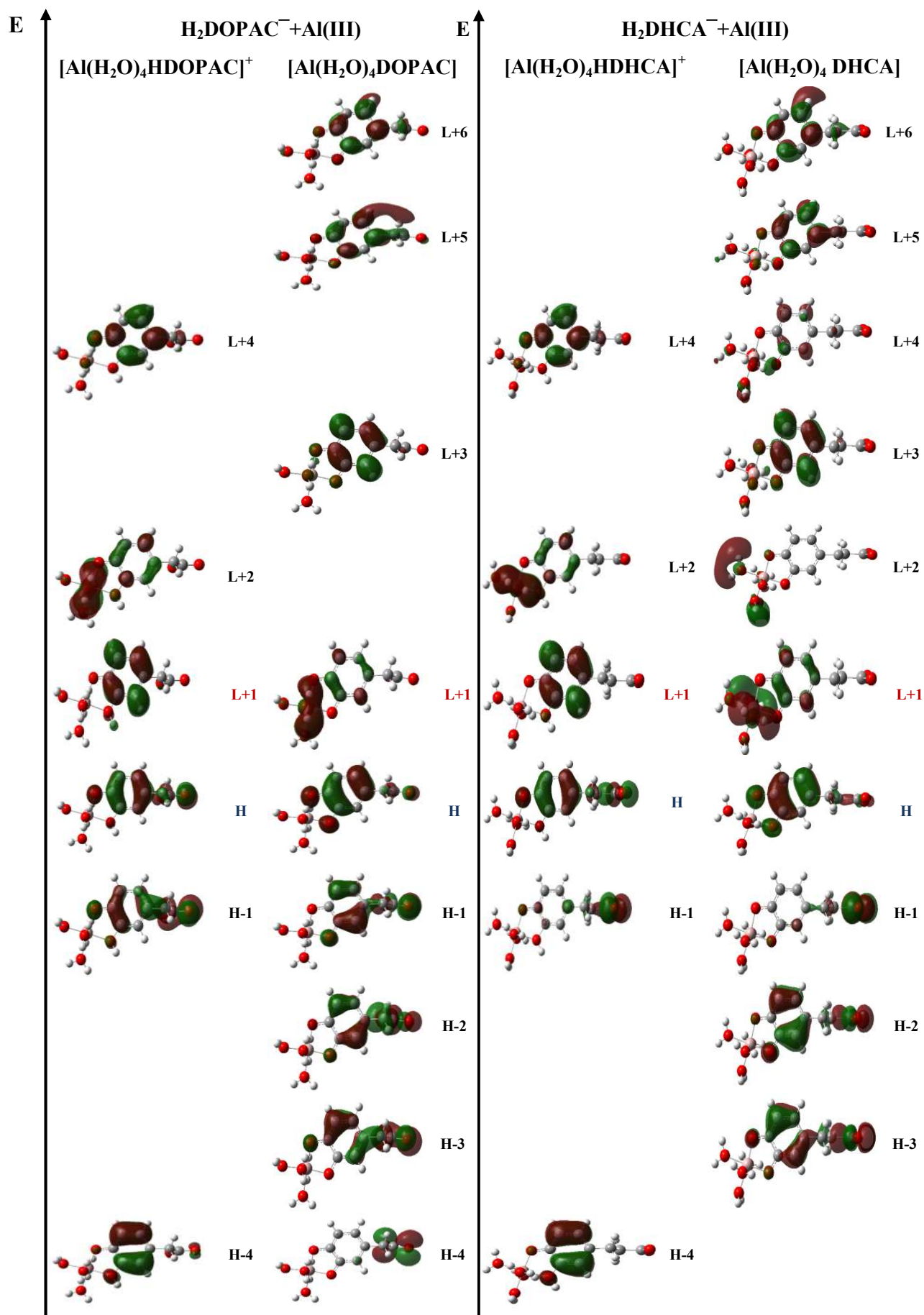


Figure 12 – Comparaison des orbitales moléculaires des complexes 1 :1 formés avec les systèmes $\text{H}_2\text{DOPAC}^- + \text{Al(III)}$ et $\text{H}_2\text{DHCA}^- + \text{Al(III)}$, respectivement.

III. 4. Étude structurale des $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{HDOPAC}]^+$ et $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{DOPAC}]$

Les principaux paramètres géométrique des complexes formés $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{HDOPAC}]^+$ et $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{DOPAC}]$ calculés au niveau de théorie : B3LYP/6-311+G(d,p)/IEFPCM (eau) sont reportés sur la figure 13. Dans un souci de clarté, les informations concernant les atomes d'hydrogène et les molécules d'eau n'ont pas été reportées.

Lors de la chélation par H_2DOPAC^- de l'aluminium (III) pour former le complexe $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{HDOPAC}]^+$, la liaison $\text{C4}'\text{—O4}'$ se raccourcit (de 0,019 Å), tandis que la liaison $\text{C3}'\text{—O3}'$ s'allonge (de 0,046 Å). La pince catéchol se referme sur Al(III) via une diminution des angles $\text{C3}'\text{—C4}'\text{—O4}'$ et $\text{C4}'\text{—C3}'\text{—O3}'$ (de 3,2 et 3,8°) et sort légèrement du plan avec un angle ($\text{Al—O4}'\text{—C4}'\text{—O3}'$) de 176,8° (-3,2°) Ceci est peut être expliqué par le faite que la liaison $\text{O3}'\text{—Al}$ est plus longue que la liaison $\text{O4}'\text{—Al}$ (de 0,191 Å). Une légère déformation a été constatée au niveau du cycle aromatique où la variation la plus importante est observée pour la longueur de la liaison $\text{C2}'\text{—C3}'$: se raccourcis (de 0,012 Å).

La déprotonation totale du site catéchol pour former le complexe $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{DOPAC}]$ altère davantage la structure. Au niveau du cycle aromatique, les liaisons $\text{C2}'\text{—C3}'$ et $\text{C5}'\text{—C6}'$ s'allongent (de 0,01 et 0,007 Å), et la liaison $\text{C4}'\text{—C5}'$ se raccourcis (de 0,004 Å). Au niveau du cycle à cinq chaînons : Les liaisons $\text{Al—O4}'$, $\text{C4}'\text{—O4}'$ et $\text{C4}'\text{—C3}'$ s'allongent (de 0,024, 0,01 et 0,022 Å), tandis que les liaisons $\text{Al—O3}'$ et $\text{O3}'\text{—C3}'$ se raccourcissent (de 0,016 et 0,065 Å). Ces perturbations ont pour effet de stabiliser le cycle à cinq chaînons : Les liaisons $\text{O3}'\text{—Al}$ et $\text{O4}'\text{—Al}$ se réajustent et présentent un caractère ionique marqué (indice de wiberg 0,36) [Z. Su et al., 2011] et l'aluminium (III) retourne dans le plan de la molécule, ce qui est confirmé par la valeur nulle des angles dièdres $\text{Al—O4}'\text{—C4}'\text{—C3}$ et $\text{O3}'\text{—C3}'\text{—C4}'\text{—O3}'$.

Enfin, il apparaît que les informations électroniques des complexes 1:1 formés avec l'acide dihydrocaféique et dopacétique sont très proches, et que le même résultat est obtenu en comparant les paramètres structuraux, dont la variation la plus importante est observée au niveau de la liaison $\text{O3}'\text{—Al}$, faiblement affectée (de 0,026 Å) dans $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{HDOPAC}]^+$.

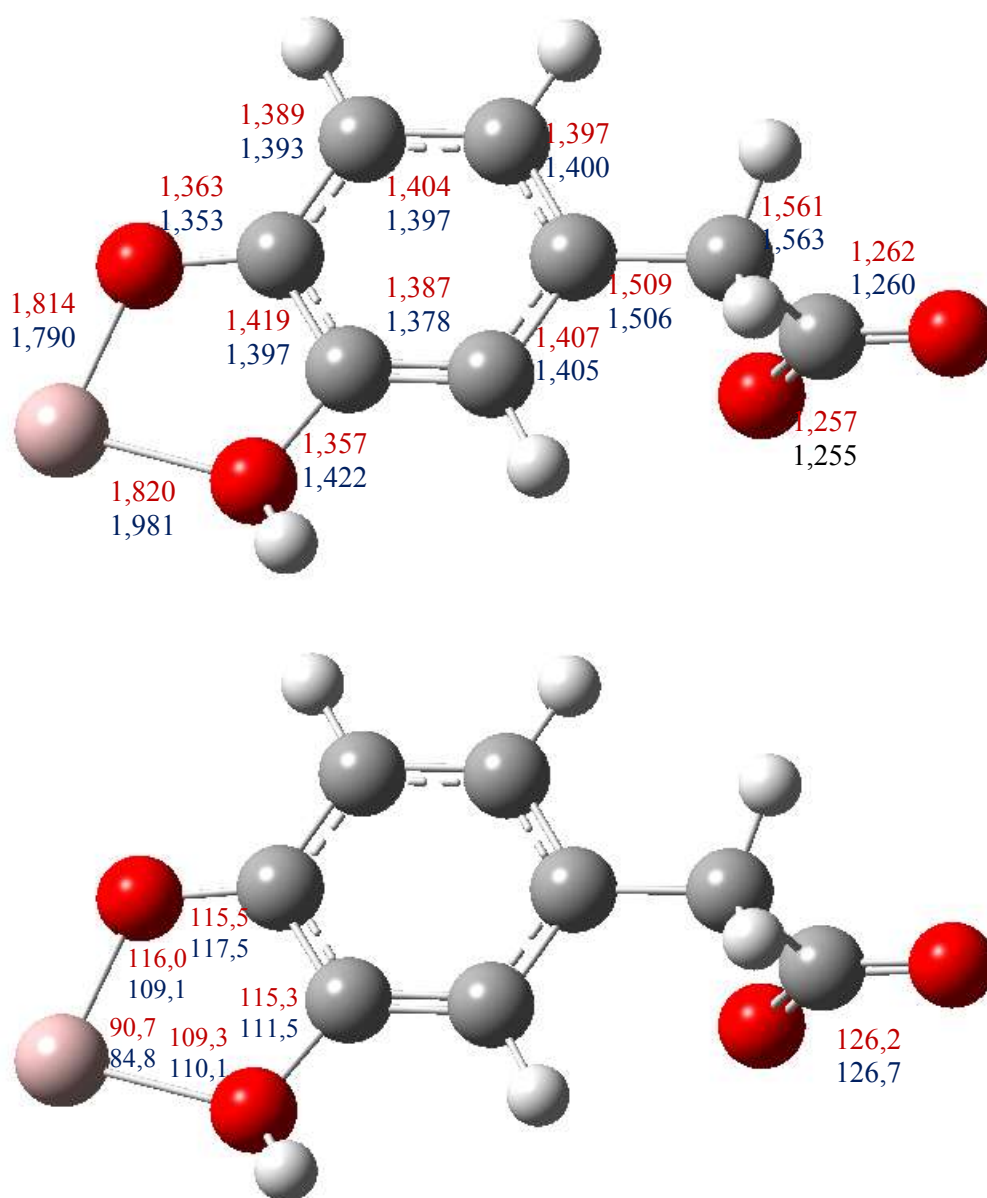


Figure 13 – Longueurs de liaisons (Å) et principaux angles de valence (°) calculés pour les complexes $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3\text{HDOPAC}]^+$ (bleu) et $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{DOPAC}]$ (rouge).

III. 5. Étude électronique et structurale du complexe 2 :1 formé $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_9\text{DOPAC}]^{+3}$

Les positions des transitions électroniques calculées pour le complexe 2 :1 lors de la complexation de l'acide dopacétique avec Al(III) à pH=5,5 en solution aqueuse, sont comparées au spectre d'absorption UV-visible expérimental obtenu par les méthodes chimométriques dans la région 220 à 400 nm sur la figure 14.

La première bande vers les plus basses énergies, observée expérimentalement à 290 nm avec un épaulement à 298 nm est correctement reproduite. Pour comparer les deux hypothèses faites avec cette valeur, l'écart avec la modélisation serait : i) soit une sous-estimation de 15 nm (0,23 eV) de la longueur d'onde, valeur en accord avec l'exactitude de la méthode TD-DFT ; ii) soit une sur-estimation de 5 nm (0,07 eV), que l'on peut ramener à 295 nm en considérant l'erreur systématique de 20 nm produite par la méthode de calcul au niveau de théorie : TD-DFT/B3LYP/6-311+G(d,p) dans le cas de cette catégorie de ligand (acide dihydrocaféique et acide dopacétique).

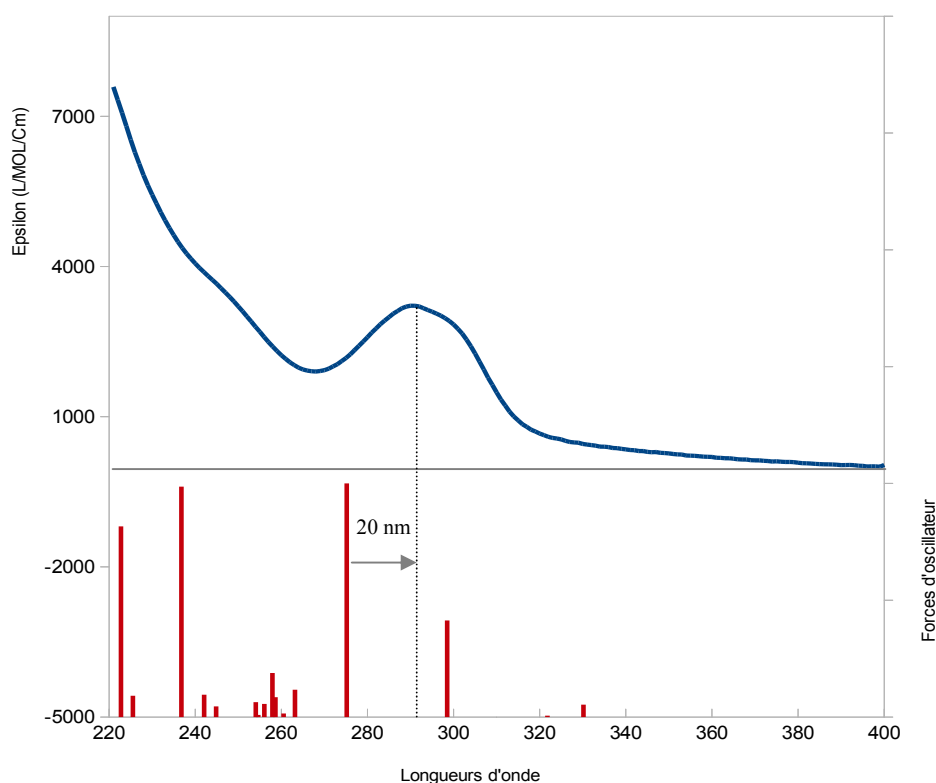


Figure 14 – Comparaison du spectre du complexe 2 :1 obtenu à l'aide de méthodes chimométriques et des transitions calculées pour les complexes $[Al_2(H_2O)_9DOPAC]^{+3}$.

Néanmoins, la transition électronique qui correspond à l'épaulement observé à 298 nm est calculée avec une force d'oscillateur très faible ($f \ll 0,05$), donc par la suite, elle ne sera pas considérée (voir tableau 5). La deuxième bande large, vers les plus hautes énergies, qui est trois fois plus intense que la première, correspond à quatre transitions calculées à 236, 223, 204 et 200 nm avec des forces d'oscillateur correspondant à l'absorbance mesurée : la plus intense est calculée à 200 nm avec une force d'oscillateur de 0,32. L'épaulement observé à 245 nm est calculé à 236 nm soit un déplacement de 9 nm vers le bleu.

Le tableau ci-dessous (5) met en évidence l'accord entre les principales longueurs d'onde expérimentales et les transitions électroniques verticales calculées ainsi que les orbitales moléculaires impliquées dans ces dernières dans le cas du complexe 2:1 $[Al_2(H_2O)_9DOPAC]^{+3}$.

Tableau 5 – Longueurs d'ondes expérimentales et calculées en nm (eV) des deux complexes formés avec AL(III), Seules les forces d'oscillateur ($f \geq 0,05$) et les orbitales moléculaires (OM) ayant une contribution $\geq 15\%$ ont été reportées (H : HOMO et L : LUMO)

Complexe 2 :1	Exp.	Calculées		
	λ (nm,eV)	λ (nm,eV)	f	Contribution OM (%)
$[Al_2(H_2O)_9DOPAC]^{+3}$				
	(298) (4,16)	275 (4,50)	0,07	H=>L+3 (62); H=>L+4 (23)
	290 (4,27)	236 (5,25)	0,06	H=>L+9 (72)
	(245)(5,06)	223(5,56)	0,05	H-1=>L+3(36), H-1=>L+4 (22)
		204 (6,08)	0,14	H-1=>L+8 (59)
		200(6,20)	0,32	H-1=>L+9 (67)

L'implication du site acétate dans la complexation pour former le complexe 2:1 $[Al_2(H_2O)_9DOPAC]^{+3}$, conduit une réduction et un réarrangement de l'ensemble des orbitales moléculaires impliquées. (fig. 15)

Tout d'abord, on voit clairement que les orbitales du H_2DOPAC^- sont bien reproduites dans son complexe 2:1 à l'exception de l'orbitale HOMO-2. On peut noter que l'orbitale diffuse LUMO+3 apparaît finalement dans le complexe 2:1 sous forme LUMO+4 qui correspond à un transfert de densité électronique du cycle aromatique vers le deuxième site complexant : carboxylate et les molécules d'eau. En outre, la transition HOMO $\rightarrow$ LUMO de H_2DOPAC^- correspond exactement à la transition HOMO $\rightarrow$ LUMO+8 de $[Al_2(H_2O)_9DOPAC]^{+3}$ impliquée vers les plus basses énergies, mais elle n'a pas été reportée dans le tableau (5) car sa force d'oscillateur est trop faible ($f \ll 0,05$).

En suite, la transition principale HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 du complexe 1:1 $[Al(H_2O)_4DOPAC]$ est reproduite dans le complexe 2:1 sous forme d'une double transition principale HOMO $\rightarrow$ LUMO+3/LUMO+4 dont la contribution majoritaire (62%) est pour l'orbitale LUMO+3. On peut aussi signaler que l'implication du deuxième site stabilise mieux cette dernière puisque la contribution importante de la densité électronique sur les molécules d'eau autour du métal dans le site catéchol n'est plus observée dans le complexe 2:1. En revanche, l'orbitale HOMO est sensiblement identique.

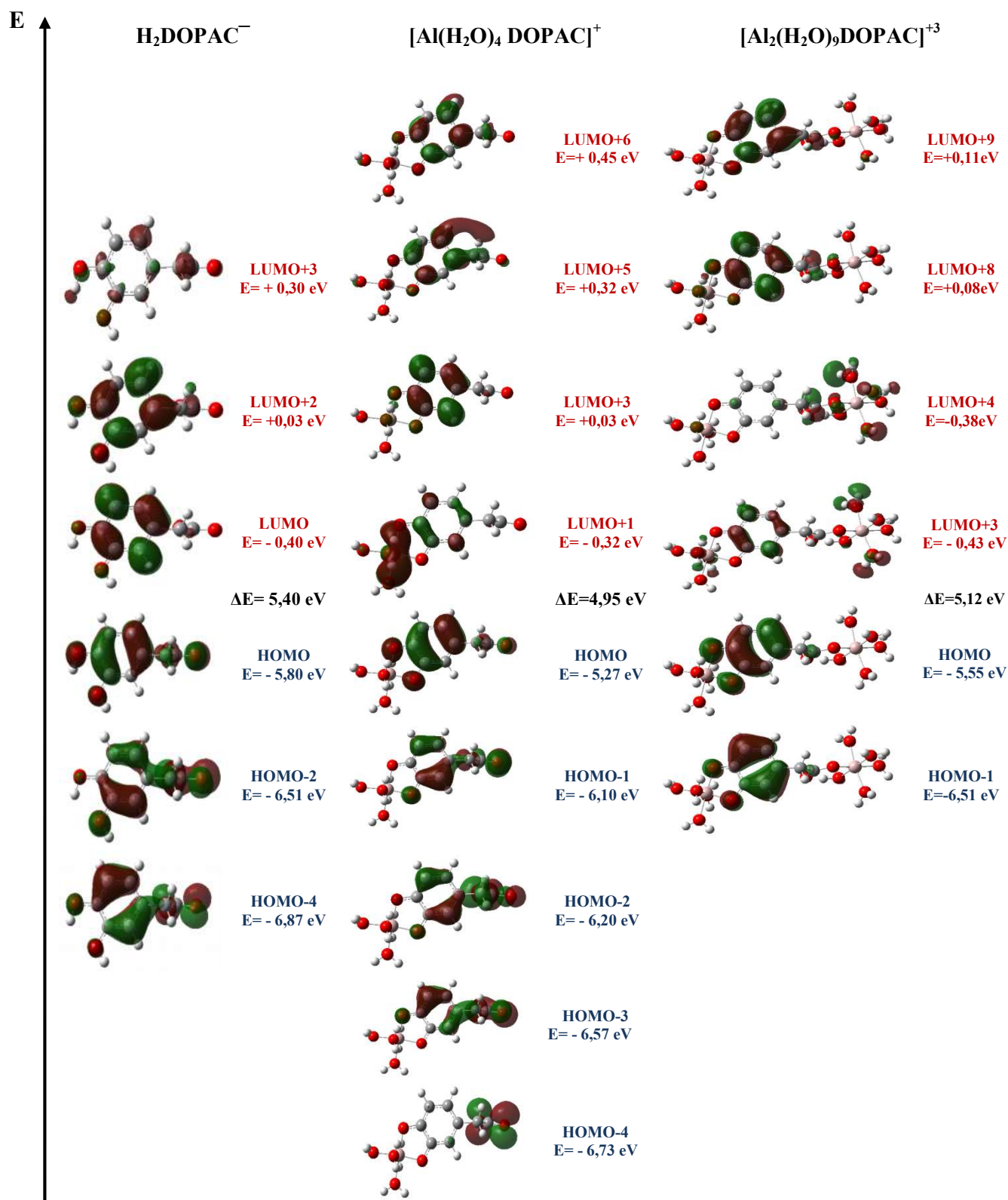


Figure 15 – Orbitales moléculaires impliquées dans les transitions électroniques du ligand libre H_2DHCA^- et ces complexes 1 :1 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4 \text{DHCA}]$ et 2 :1 $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_9 \text{DHCA}]^{+3}$ ainsi que leurs énergies calculées.

Enfin, hormis quelques différences secondaires observées dans la comparaison des ensembles d'orbitales des complexes 1 :1 de l'acide dopacétique et l'acide dihydrocaféique sur le site catéchol totalement déprotoné (fig. 12), alors que dans le cas des complexes 2 :1 de ces deux derniers aucune différence n'est observée (fig. 16). Les ensembles d'orbitales moléculaires sont quasiment identiques, ils représentent la même forme, énergie et redistribution. , la seule différence qu'on peut tirer de cette comparaison est que l'orbitale LUMO+9 dans $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_9\text{DOPAC}]^{+3}$ est à la place de l'orbitale LUMO+10 dans $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_9\text{DHCA}]^{+3}$. Ces deux orbitales, localisées exclusivement sur le cycle aromatique, interviennent dans deux transitions partant toutes les deux de l'orbitale HOMO, correspondant à l'épaule observé à 245 nm et calculées à 236 nm. Tandis que, la bande observée vers les courtes longueurs d'onde est dûe à quatre transitions partant toutes de l'orbitale HOMO-1.

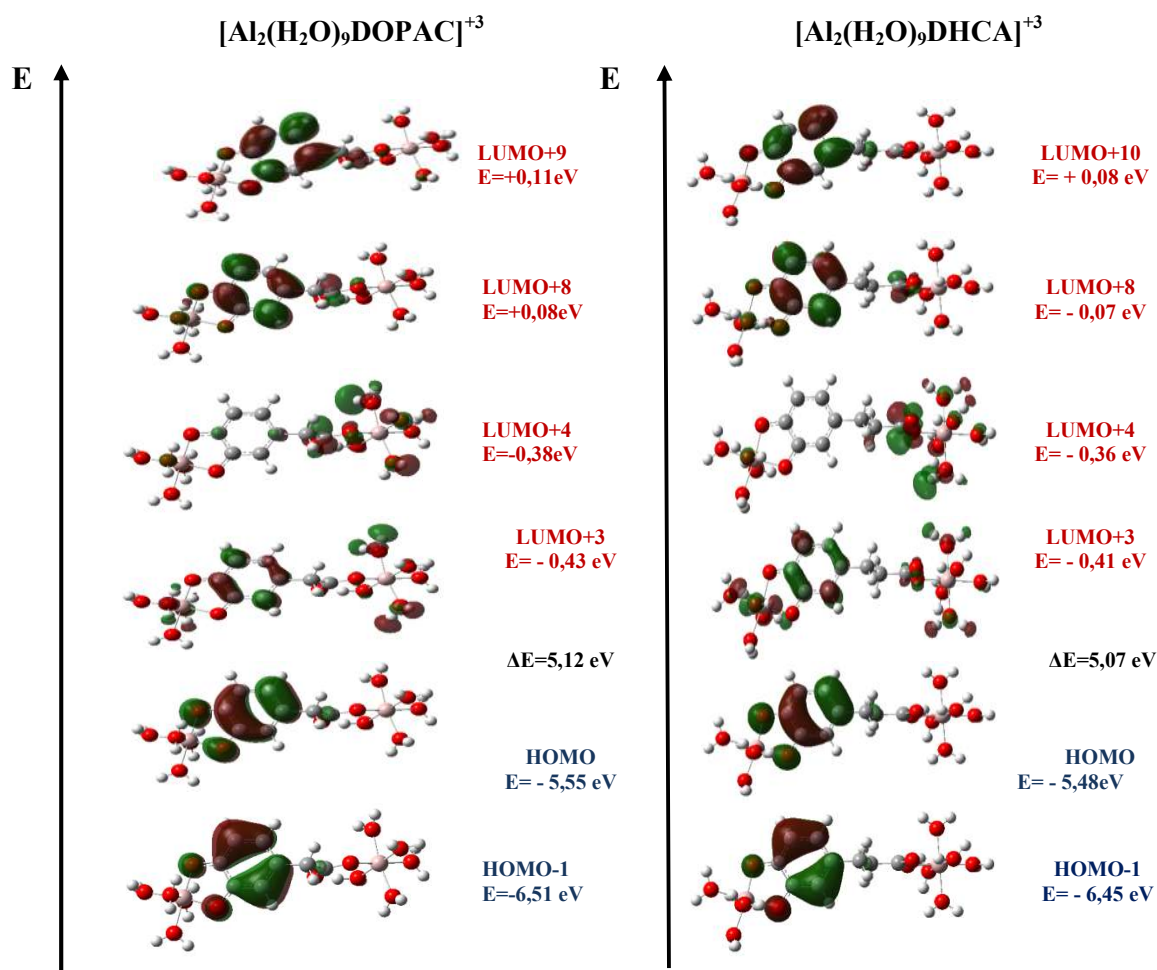


Figure 16 – Comparaison entre les orbitales moléculaires impliquées dans les transitions électronique du ligand libre H_2DOPAC^- et son complexes 2 :1 $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_9\text{DOPAC}]^{+3}$ avec le complexe 2 :1 $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_9\text{DHCA}]^{+3}$ ainsi que leurs énergies calculées

III. 5. Étude structurale du complexe 2 :1 $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_9\text{DHCA}]^{+3}$

L'étude structurale a montré que le complexe 2 :1 que forme l'aluminium (III) avec l'acide dopacétique présente la même tendance structurale que celui formé avec l'acide dihydrocaféique. La structure du complexe est quasiment similaire à celle du complexe 1 :1 sur la partie catéchol. Pour cette raison, seules les modifications structurales induites par la fixation du deuxième cation métallique seront discutées.

Dans $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_9\text{DOPAC}]^{+3}$, l'aluminium se fixe sur l'un des oxygènes de la fonction carboxylate (en mode mono-dentate) avec une distance O1—Al (de 1,835 Å) en diminuant l'angle O=C1—O (de 3,4°) sous l'effet des interactions avec les molécules d'eau dans l'environnement du métal. La fonction acétate a été affectée par la complexation : les liaisons C1—C2 et C=O se raccourcissent (de 0,045 Å et 0,014 Å) et la liaison C1—O s'allonge (de 0,04 Å). À l'opposé de ce qui a été observé dans le complexe $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_9\text{DOPAC}]^{3+}$, la liaison O4'—Al (1,817 Å) est ici plus courte de (0,04 Å) tandis que la liaison O3'—Al (1,823 Å) est plus longue (de 0,006 Å).

En conclusion, le complexe 2 :1 $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_9\text{DOPAC}]^{+3}$ que forme l'aluminium (III) avec le ligand dopacétate via deux sites de fixation en mode bi-dentate sur la fonction catéchol et mono-dentate sur le site acétate est de structure comparable avec $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_9\text{DHCA}]^{+3}$ malgré cette légère modification structurale due à la réduction de la longueur de la chaîne aliphatique.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, la complexation Al (III) par l'acide dopacétique, un ligand qui représente les mêmes sites complexant et possède une structure se différenciant de celle de l'acide dihydrocaféique par une chaîne carbonée plus courte, a été également étudiée à une valeur fixe de pH (5,5), une valeur pour laquelle ce ligand présente une déprotonation de la fonction carboxyle. Le suivi de la réaction de complexation par spectroscopie d'absorption électronique a montré la formation de deux complexes de stœchiométrie 1:1 ; 2:1.

Il a été montré que le ligand H_2DOPAC^- présente la même allure spectrale et absorbe au même endroit que H_2DHCA^- et par conséquent la complexation de Al (III) par H_2DOPAC^- s'est avérée très semblable à celle du H_2DHCA^- et présente des spectres d'absorption UV-Visible très semblables en particulier dans le domaine des grandes longueurs d'onde.

La simulation des spectres UV-Vis par la méthode TD-DFT est cohérente avec les résultats expérimentaux et a permis de valider l'application des hypothèses structurales retenues pour les complexes 1 :1 et 2 :1 de H_2DHCA^- à H_2DOPAC^- .

Deux hypothèses structurales du complexe 1 :1 ont été mises en évidence avec deux états de protonation différentes. : $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4 \text{HDOPAC}]^+$ et $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4 \text{DOPAC}]$. : fixation bi-dentate sur le site catéchol, tandis que une seule hypothèse structurale a été déterminé pour le complexe 2 :1 $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_9 \text{DOPAC}]^{+3}$: fixation bi-dentate sur le site catéchol et mono-dentate sur le site carboxylate.

Enfin, il a été montré que la réduction de la longueur de la chaîne carbonée ne présente pas un impact considérable sur les propriétés électroniques (la position des transitions calculées, orbitales moléculaires) ou structurales (paramètres géométrique, charges atomique) des complexes formés. Les petites variations qui ont eu lieu ont été décelées au voisinage de la chaîne carbonée.

Bibliographie

- E. André, C. Lapouge, J. P. Cornard, *J. of Molecular Structure: THEOCHEM*, 806 (2007) 131.
- F. Borges, C. Guimarães, J.L.F.C. Lima, I. Pinto, S. Reis, *Talanta*, 66 (2005) 670.
- J. Laranjinha, E. Cadenas, *J. Neurochem*, 81 (2002) 892.
- C. Nunes , L. Almeida, J. Laranjinha, *Neurotoxicology*, 29 (2008) 998.
- S. Roffler-Tarlov, D.F. Sharman, P. Tegerdine, *Br. J. Pharmacol.*, 42 (1971) 343.
- S. Say-Liang-Fat, Villeneuve d'Ascq, 2012.
- Z. Su, H.W. Lee, C.K. Kim, *Org. Biomol. Chem.*, 9 (2011) 6402.
- J. Wagner, P. Vitali, M.G. Palfreyman, M. Zraika, S. Huot, *J. Neurochem.*, 38 (1982) 1241.
- K. B. Wiberg, *J. of Organic chemistry*, 67 (2002) 4787.
- K.S. Zafar, D. Siegel, D. Ross, *Mol. Pharmacol.* 70 (2006) 1079.

CHAPITRE VI :
EFFET DE L'ENVIRONNEMENT
SUR LA COMPLEXATION DE AL(III)
PAR H₃CA ET H₃DHCA

CHAPITRE VI : EFFET DE L'ENVIRONNEMENT SUR LA COMPLEXATION DE AL(III) PAR H₃CA ET H₃DHCA

I. Introduction	204
II. Spectre UV-visible de l'acide dihydrocaféique et sa base conjuguée	204
III. Effet de la nature de la liaison C3C2 dans les complexes 1 :1 [Al(H ₂ O) ₄ HDHCA] ⁺ et [Al(H ₂ O) ₄ DHCA].	205
III.1. Sur la structure	205
III.2. Sur le spectre UV-vis expérimental et théorique	208
IV. Conclusion	211
Bibliographie	212

I. Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'évaluer l'influence de la nature de la liaison C2C3 de la chaîne carbonée reliant la fonction acide carboxylique au cycle aromatique, sur les propriétés structurales et électroniques des complexes formés avec l'aluminium (III). Pour ce faire, une étude comparative entre deux complexes 1 : 1 des acides dihydrocaféique et caféique a été effectuée. La structure de ces deux ligands est rappelée dans la figure 1.

Les deux ligands ont fait l'objet de nombreuses études scientifiques puisqu'ils partagent des propriétés chimiques et structurales communes : ils possèdent les mêmes propriétés antioxydantes [E. G. Bakalbassis *et al.*, 2003 ; N. Nenadis *et al.*, 2003 ; A. Fujimoto *et al.*, 2013] et les mêmes fonctions chimiques susceptibles d'interagir avec les métaux [A.L. Petrou *et al.*, 2004 , T. N. Drebuschak *et al.*, 2013]. Toutefois, chacune de ces molécules se distingue par des propriétés particulières et des utilisations différentes. Ainsi, l'acide dihydrocaféique est un métabolite de l'acide caféique. Malgré le vif intérêt de ces deux molécules, à notre connaissance, aucune étude de complexation comparative n'a été publiée.

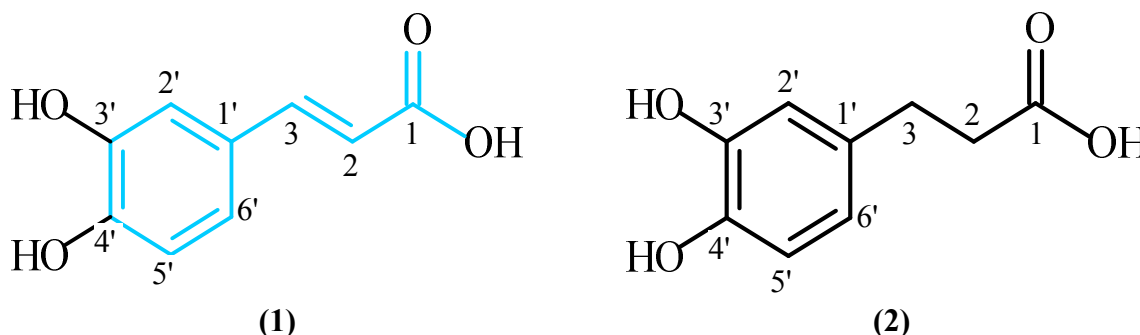


Figure 1 – Structures chimiques de l'acide caféique (1) et l'acide dihydrocaféique (2).

II. Spectre UV-visible de l'acide dihydrocaféique et sa base conjuguée

Dans le chapitre (IV), nous avons montré que l'état de protonation de l'acide dihydrocaféique n'affecte pas vraiment sa structure électronique. L'allure des deux spectres mesurés est quasiment la même (fig. 2 (a)), au cours de la déprotonation, seul un déplacement vers le bleu de 3 nm a été observé pour la bande située dans les grandes longueurs d'onde. L'état de protonation de l'acide dihydrocaféique a donc une influence négligeable sur son spectre électronique.

En revanche, des modifications spectrales importantes sont observées entre l'acide caféique et sa base conjuguée (fig. 2 (b)): caféate [J.P.Cornard *et al.*, 2006]. Les deux bandes principales mesurées à 321 et 292 nm pour l'acide ont été observées à 309 et 283 nm pour sa base conjuguée soit un déplacement vers le bleu de 12 et 9 nm, respectivement.

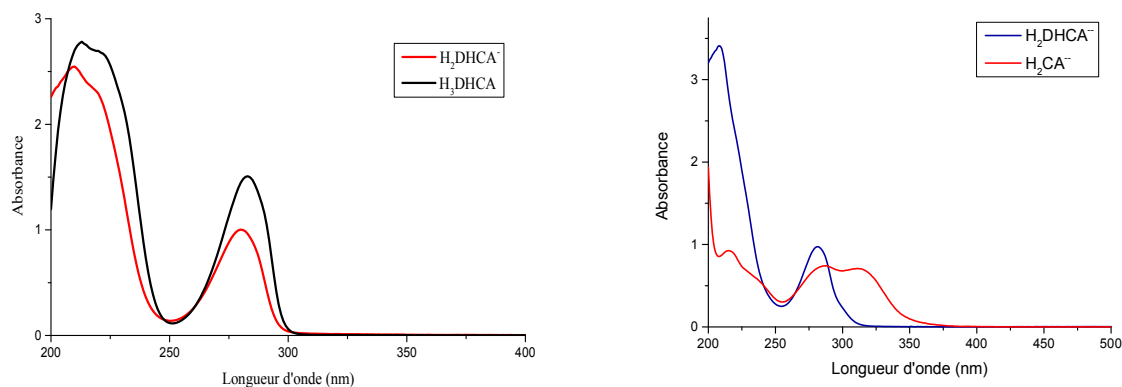


Figure 2 –Spectres d’absorption UV-Visible de (a) H₃DHCA et H₂DHCA⁻.et (b) H₃CA et H₂DHCA⁻.

III. Effet de la nature de la liaison C3C2 dans les complexes 1 :1 [Al(H₂O)₄ HCA]⁺ et [Al(H₂O)₄DHCA].

III. 1. Sur la structure

Le but de cette partie est d'identifier les modifications structurales dues à la nature de la liaison C3C2 dans les deux complexes 1 :1 que forme l'aluminium (III) avec l'acide caféique et l'acide dihydrocaféique en solution aqueuse, validés dans le chapitre III et IV, respectivement. Les principaux paramètres géométriques de [Al(H₂O)₄CA], [Al(H₂O)₄HCA]⁺ et [Al(H₂O)₄DHCA] sont reportés dans le tableau 1. Les charges atomiques NBO calculées pour [Al(H₂O)₄HCA]⁺ et [Al(H₂O)₄DHCA] sont montrées dans la figure 3. Dans un souci de clarté, les informations concernant les atomes d'hydrogène n'ont pas été reportées.

Pour des raisons de cohérence entre les conditions de calcul, la géométrie de la forme protonée du complexe 1 :1 de l'acide caféique [Al(H₂O)₄HCA]⁺ a d'abord été comparée avec celle de la forme déprotonée (caféate) [Al(H₂O)₄CA] pour identifier précisément les variations structurales dues à la déprotonation de la fonction carboxyle, calculées avec la base 6-31G(d,p)//6-31G+(d,p). L'emploi de fonctions diffuses a été nécessaire pour décrire correctement le nuage électronique, plus étendu, de la forme déprotonée (caféate) et obtenir ainsi une description satisfaisante de la géométrie, même si le calcul des divers paramètres

structuraux avec l'emploi de fonctions diffuses varie peu par rapport au calcul précédant. Les variations structurales induites par l'absence de la double liaison C3=C2 dans le complexe [Al(H₂O)₄DHCA] pourront être ensuite décelées rigoureusement, bien que ce dernier est calculé avec la base 6-311+G(d,p).

Tableau 1 – Longueurs de liaisons (Å), angles de valence(°) de [Al(H₂O)₄CA], [Al(H₂O)₄HCA]⁺ (B3LYP/6-31+G(d,p)//6-31G(d,p)) et [Al(H₂O)₄DHCA]. (B3LYP/6-311+G(d,p)).

Complexe1:1	[Al(H ₂ O) ₄ CA]	[Al(H ₂ O) ₄ HCA] ⁺	[Al(H ₂ O) ₄ DHCA]
Liaisons			
Al—H ₂ O	1,985	1,976	1,977
O4'—Al	1,818	1,821	1,819
O3'—Al	1,814	1,814	1,816
C4'—O4'	1,356	1,348	1,358
C3'—O3'	1,360	1,353	1,361
C3'—C4'	1,427	1,430	1,419
C4'—C5'	1,393	1,394	1,389
C5'—C6'	1,402	1,396	1,404
C6'—C1'	1,407	1,408	1,397
C1'—C2'	1,417	1,419	1,408
C2'—C3'	1,427	1,408	1,390
C1'—C3	1,467	1,451	1,516
C3—C2*	1,349*	1,354*	1,537
C2—C1	1,509	1,463	1,547
C1=O	1,269	1,225	1,259
C1—O**	1,273	1,360*	1,264
O—H		0,972	
Angles			
C4'—O4'—Al	108,8	109,1	109,2
C3'—O3'—Al	109,0	109,2	109,2
O3'—Al—O4'	091,2	090,8	090,7
C3'—C4'—O4'	115,7	115,6	115,5
C4'—C3'—O3'	115,3	115,3	115,4
C1'—C3—C2	128,3	128,3	113,1
C3—C2—C1	123,8	120,4	116,4
C2—C1=O	118,9	126,8	118,6
C2—C1—O	115,7	111,8	115,5
O=C1—O*	125,5	121,5	125,9
Angles dièdres			
Al—O3'—C3'—C4'	- 0,2	0,0	0,0
Al—O4'—C4'—C3'	- 0,4	0,1	0,1
O3'—C3'—C4'—O4'	0,5	-0,1	-0,1
C2'—C1'—C3—C2	0,8	0,2	82,5
C1'—C3—C2—C1	-180,0	180,0	-179,8
C3—C2—C1—O	-179,7	-180,0	179,5

(*) C3=C2

(**) C1—OH

Tout d'abord, il faut noter que la déprotonation du complexe $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{HCA}]^+$ a globalement le même effet que celle de la déprotonation du ligand H₃CA, les modifications structurales se manifestent essentiellement sur le site carboxylate et la chaîne carbonée. On constate qu'au niveau de la fonction carboxylique : la liaison C1—O se raccourcit (de 0,087 Å) et la liaison C1=O s'allonge (de 0,044 Å) pour s'uniformiser avec une légère ouverture de l'angle O=C1—O, quant au niveau de la chaîne carbonée : les liaisons C1—C2 et C1'—C3 s'allongent (de 0,046 et 0,016 Å) et la liaison C2=C3 se raccourcit (de 0,005 Å). Néanmoins, on observe aussi une légère déformation sur le cycle aromatique : les liaisons C2'—C3' et C5'—C6' qui s'allongent (de 0,019 et 0,008 Å) ainsi sur le groupement catéchol : les liaisons C4'—O4' et C3'—O3' s'allongent (de ~ 0,008 Å) pour stabiliser le cycle à cinq chaînons.

La comparaison des paramètres structuraux de $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{HCA}]^+$ et $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{DHCA}]$ montre que seul l'environnement de la chaîne carbonée est affecté par la nature de la liaison C2C3. On constate que les liaisons de la chaîne C1—C2, C2—C3 et C1'—C3 s'allongent (de ~ 0,038 ; 0,183 et 0,049 Å) et s'accompagnent d'une fermeture des angles C3—C2—C1 et C1'—C3—C2 (de ~ 7,4° et 15,2°). Toutefois, on constate aussi une légère diminution de l'aromaticité du cycle. En fait, l'angle dièdre C2'—C1'—C3—C2 sort du plan avec un angle de 82°.

Comme attendu, même au niveau des charges atomiques (fig.3), le passage d'une double liaison C3=C2 dans $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{HCA}]^+$ à une simple liaison C3—C2 dans $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{DHCA}]$ se traduit principalement par une perturbation importante de charge des atomes de carbone de la chaîne carbonée. La variation de charge la plus importante est observée pour les atomes de la liaison en question C3 (-0,27) et C2 (-0,09).

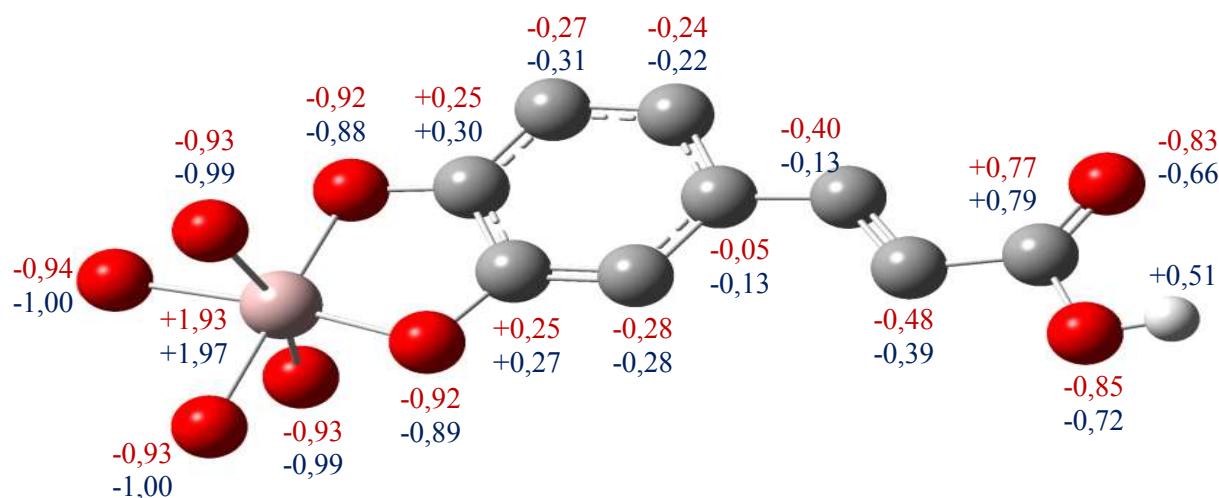


Figure 3 – Charges NBO des complexes 1:1 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{HCA}]^+$ (B3LYP/6-31G(d,p)) (bleu) et $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{DHCA}]$ (B3LYP/6-311+G(d,p)) (rouge).

Il ressort de cette étude structurale comparative des deux complexes $[Al(H_2O)_4HDHCA]^+$ et $[Al(H_2O)_4DHCA]$ formés via une chélation du cation métallique sur le site catéchol que la nature de la liaison C2C3 n'affecte principalement que la chaîne carbonée reliant la fonction acide carboxylique et le cycle aromatique. Ceci peut être expliqué par le fait que le site catéchol est du point de vue structural éloigné par rapport à la liaison C2C3.

III. 2. Sur le spectre UV-vis expérimental et théorique

Dans le chapitre (IV), nous avons montré que le complexes 1 :1 que forme l'aluminium (III) avec l'acide dihydrocaféique présente la même allure spectrale et absorbe aux mêmes longueurs d'onde que le ligand libre. Tandis que la complexation de l'aluminium (III) par l'acide caféique entraîne des modifications spectrales importantes : une diminution de l'intensité des bandes du ligand libre et l'apparition d'une nouvelle bande attribuée à la formation du complexe (fig. 4-a).

En outre, les intensités relatives des bandes d'absorption du complexe $[Al(H_2O)_4HCA]^+$ sont correctement reproduites : un très bon accord est observé entre les longueurs d'ondes des transitions électroniques et les forces d'oscillateur qui sont calculées avec un ordre de grandeur allant de 0,1 à 0,6 (reportées dans le tableau 2). En revanche, dans le cas du $[Al(H_2O)_4DHCA]$, les longueurs d'onde des transitions électroniques verticales sont calculées avec des forces d'oscillateur assez faibles bien que les absorbances sont trois fois plus importantes en intensité (fig. 4-b).

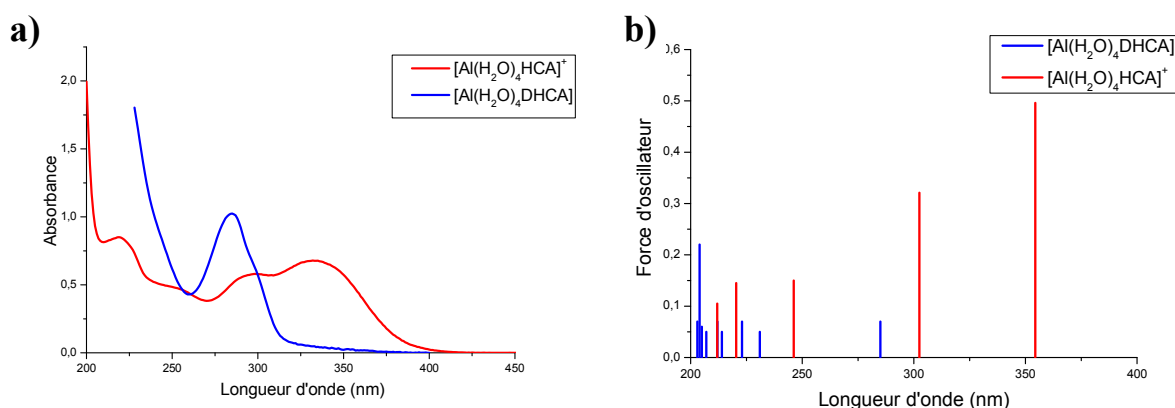


Figure 4 – a). Spectres expérimentaux des complexes 1:1 $[Al(H_2O)_4HCA]^+$ et $[Al(H_2O)_4DHCA]$ obtenus à l'aide de méthodes chimiométriques. **b).** Transitions électroniques calculées pour les complexes 1:1 $[Al(H_2O)_4HCA]^+$ (B3LYP(6-31G+(d,p)) et $[Al(H_2O)_4DHCA]$ (B3LYP(6-311G+(d,p)).

D'un autre coté, dans le cas des complexes formés avec l'acide caféique, les longueurs d'onde d'absorption mesurées sont toutes reproduites avec des forces d'oscillateur importantes (tableau 2), tandis que dans le cas des complexes formés avec l'acide dihydrocaféique, les forces d'oscillateur calculées sont assez faibles, l'épaulement observé vers 300 nm n'a pas été pris en compte puisque la force d'oscillateur calculée est très faible (inférieure à 0,05).

Tableau 2 – Longueurs d'ondes expérimentales et calculées en nm (eV) du [Al(H₂O)₄CA], [Al(H₂O)₄CA]⁺ (B3LYP/6-31+G(d,p)//6-31G(d,p)) et [Al(H₂O)₄DHCA]. (B3LYP/6-31+G(d,p)), Seules les forces d'oscillateur (f) $\geq 0,05$ et les orbitales moléculaires (OM) ayant une contribution $\geq 15\%$ ont été reportées (H : HOMO et L : LUMO)

Complexe 1 :1	Exp.	Calculées		
	$\lambda(\text{nm,eV})$	$\lambda(\text{nm,eV})$	f	Contribution OM (%)
[Al(H₂O)₄HCA]⁺				
	333(3,72)	353 (3,51)	0,50	HOMO=>L (94)
	299(4,15)	302 (4,10)	0,32	H-1=>LUMO (90)
	250(4,96)	246 (5,04)	0,15	HOMO=>L+2 (78)
	218(5,69)	220 (5,63)	0,15	H-3=>LUMO (76)
		212 (5,85)	0,11	H-1=>L+2 (25), HOMO=>L+4 (70)
[Al(H₂O)₄CA]				
	333(3,72)	325 (3,82)	0,58	HOMO=>L (88)
	299(4,15)	282 (4,39)	0,16	H-2=>LUMO (64); HOMO=>L+2(24)
	250(4,96)	255 (4,86)	0,05	H-4=>LUMO (84)
	218(5,69)	251 (4,94)	0,06	H-2=>LUMO (18), HOMO=>L+4(61)
		228 (5,43)	0,13	H-2=>L+2 (93)
		220 (5,63)	0,08	H-5=>LUMO (18), HOMO=>L+8(58)
		215 (5,77)	0,26	H-3=>L (25), H-5=>L+1 (24), H-2=>L+4 (24)
		207 (6,00)	0,12	H-3=>L+5 (21), H-3=>L+6 (32)
[Al(H₂O)₄DHCA]				
	(300)(4,13)	285 (4,36)	0,07	HOMO->L+1 (97%)
	285(4,35)	231 (5,37)	0,05	H-2->L+1(36%), H-1->L+1(25%), HOMO->L+6 (19%)
		223 (5,55)	0,07	H-2->L+2 (27%), H-2->L+3 (15%), H-2->L+4 (27%)
		214 (5,79)	0,05	H-3->L+4 (22%), H-2->L+5 (16%)
		212 (5,84)	0,07	H-3->L+1 (26%), H-2->L+3 (33%)
		207 (5,98)	0,05	H-1->L+6 (33%)
		205 (6,05)	0,06	H-3->L+2 (40%)
		204 (6,09)	0,22	H-2->L+6 (28%)
		203 (6,11)	0,07	H-3->L+3 (17%), H-3->L+4 (18%), H-2->L+6 (27%)

Expérimentalement, l'absence de la double liaison $C3=C2$ dans l'acide dihydrocaféique induit un effet hypsochrome de plus de 40 nm de la bande correspondant à la transition de plus faible énergie. Cet effet est bien reproduit d'un point de vue théorique. Les transitions principales $HOMO \rightarrow LUMO$ et $H-1 \rightarrow LUMO$ calculées à 353 et 302 nm, respectivement, pour l'acide caféique se transforment en une transition principale $HOMO \rightarrow L+1$ calculée à 285 nm pour l'acide dihydrocaféique.

Les orbitales frontières de $[Al(H_2O)_4DHCA]$ ont la même forme que celles de $[Al(H_2O)_4HCA]^+$ sur le cycle aromatique et sur la fonction catéchol mais diffèrent sur la chaîne carbonée et la fonction acide carboxylique (fig.5).

La transition principale $HOMO \rightarrow LUMO$ dans $[Al(H_2O)_4HCA]^+$ représente un caractère $\pi\pi^*$ très marqué délocalisé sur l'ensemble de la partie ligand. Tandis que, la transition principale $HOMO \rightarrow LUMO+1$ de $[Al(H_2O)_4DHCA]$ présente un caractère $\pi\pi^*$ moins marqué à cause d'une contribution importante de la densité électronique sur les molécules d'eau de la sphère de coordination du cation métallique sur l'orbitale $LUMO+1$.

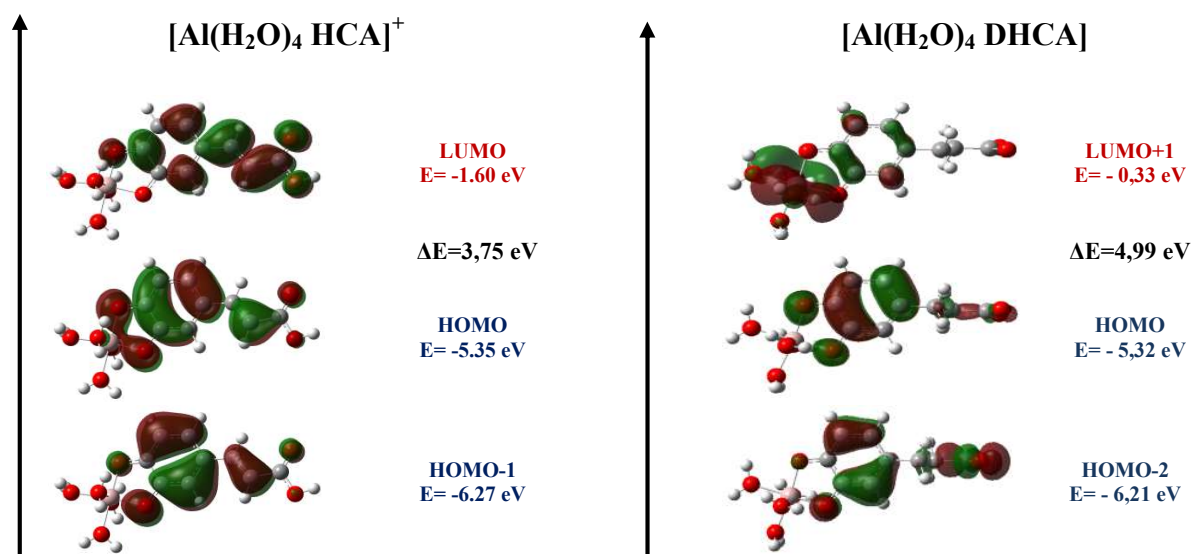


Figure 5 – Orbitales frontières impliquées dans les transitions électronique verticales de $[Al(H_2O)_4HCA]^+$ et $[Al(H_2O)_4DHCA]$.

IV.CONCLUSION

Ce chapitre se présente comme une comparaison des résultats obtenus dans les chapitres III et IV, les complexations de l'aluminium (III) par l'acide dihydrocaféique et l'acide caféique ont été comparées que pour le complexe 1 :1 formé. Dans le chapitre précédent, on a illustré l'effet de la longueur de la chaîne carbonée ente l'acide dihydrocaféique et l'acide dopacétique et aussi pour leurs complexes formés, dans ce chapitre on a comparé la nature de la liaison C2C3.

Expérimentalement, la présence de la double liaison C3=C2 dans l'acide dihydrocaféique présente une délocalisation électronique entre le cycle benzénique et la chaîne carbonée, lord de la complexation d'Al(III) par ce ligand entraîne des modifications spectrales importantes: une diminution de l'intensité des bandes du ligand libre et l'apparition de bandes attribuées à la formation de complexes. Au contraire, l'absence de la double liaison C3=C2 dans l'acide dihydrocaféique induit un effet hypsochrome (déplacement vers le bleu) de plus de 40 nm de la bande correspondant à la transition de plus faible énergie lors des réactions et une augmentation de l'absorbance est observée sur l'ensemble du spectre et plus particulièrement autour de 250 nm et 300 nm.

Structuralement, la nature de la liaison C2C3 dans les complexes [Al(H₂O)₄ HDHCA]⁺ et [Al(H₂O)₄DHCA] formés n'affecte principalement que la chaine carbonée reliant la fonction acide carboxylique et le cycle aromatique, le fait que le site catéchol est, du point de vue structural, éloigné par rapport à la liaison C3C2.

Sur les longueurs d'onde calculées, l'effet de la délocalisation électronique induit par la présence de la double liaison C3=C2 est bien reproduit d'un point de vue théorique. Les transitions principales HOMO → LUMO et H-1 → LUMO calculées à 353 et 302 nm, respectivement, pour l'acide cafféique se transforment en une transition principale HOMO → L+1 calculée à 285 nm pour l'acide dihydrocaféique.

Bibliographie

- E. G. Bakalbassis, N. Nenadis and M. Tsimidou, J. Amer. Oil Chem. Soc., 80 (2003) 459.
- J. P. Cornard, C. Lapouge, J. Phys. Chem. A. 110 (2006) 7159–7166.
- T. N Drebuschak, E. V. Boldyreva, K. Fucke, J. of Structural Chemistry, 54 (2013) 368.
- A. Fujimoto, M. Inai, T. Masuda, J. of Food Chemistry 138 (2013) 1483.
- N. Nenadis, I. Zafiropoulou, M. Tsimidou, J. of Food Chemistry, 82(2003) 403.
- A. L Petrou, P. Paraskevopoulou, M. Chrysikopoulou, J. of Inorganic Biochemistry, 98 (2004) 123.

CONCLUSION GÉNÉRALE

La contamination actuelle des sols par les métaux nous amène à s'interroger davantage sur les interactions à l'origine de la rétention de ces derniers, à savoir les interactions métallo-humiques. L'objectif principal de cette étude est d'améliorer la connaissance des interactions métallo-humiques en déterminant la structure des complexes formés en solution et le mode de fixation du cation métallique par la matière organique des sols. Afin d'apporter des réponses à cette problématique environnementale, ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR), dans l'axe de recherche « complexation métallique par des modèles de substances humiques », et a fait l'objet d'une publication.

Pour ce faire le problème a été abordé par le biais de l'étude de molécules qui présentent des fonctions complexantes caractéristiques des substances humiques. Le choix des modèles s'est porté sur l'acide caféique, l'acide dihydrocaféique et l'acide dopacétique : trois molécules dérivées de l'acide cinnamique "précurseurs" des acides humiques qui possèdent les deux types de fonctions complexantes les plus récurrentes au sein des Acide Humique (polyphénolique et acide carboxylique), tandis que le choix du polluant s'est porté sur un ion aux caractéristiques physico-chimiques simples et le plus abondant : l'aluminium (III). Les objectifs de cette étude ont été de :

- ❖ Déterminer les spectres électroniques, les stœchiométries des complexes formés entre les différentes molécules modèles.
- ❖ Comparer le pouvoir complexant du cation métallique d'une molécule à une autre
- ❖ Juger l'influence des paramètres structuraux (délocalisation électronique, longueur de la chaîne carbonnée).
- ❖ Déterminer le site préférentiel et le mode de fixation des cations métalliques

La stratégie adoptée pour répondre aux buts fixés s'est appuyée sur les deux approches distinctes et complémentaires. Le calcul des transitions électroniques en TD-DFT a été utilisé comme moyen pour déterminer la structure des complexes formés avec Al(III) et les ligands dérivés de l'acide cinnamiques et les propriétés complexantes des deux sites en compétition à partir de leur spectres d'absorption UV-Visible. Une telle démarche est à notre connaissance originale, dans la mesure où le calcul des transitions électroniques par TD-DFT est habituellement employé dans le seul but d'interpréter les spectres d'absorption électronique.

Les informations apportées par ces deux approches sont complémentaires : ainsi lorsque deux espèces chimiques possèdent des spectres électroniques trop proches pour être différenciés, l'utilisation des ligands mono-sites à la place des ligands multi-sites permet de déterminer laquelle se forme préférentiellement.

La représentation de l'effet de l'environnement dans les complexes formés a été étudiée avec le complexe métallique Al-HCA dans un solvant de coordination où les interactions métal—ligand et métal—solvant sont principalement ioniques. avec de nouveaux modèles structuraux spécifiques jamais reportés dans la littérature, cette démarche a aidé à déterminer la méthode de solvation (approche mixte) et déterminer la nature des interactions dans la microsolvatation du cation métallique.

Les réactions de complexation de l'aluminium (III) par l'acide dihydrocaféique et l'acide dopacétique ont été suivies en solution aqueuse pour une valeur fixe de pH (5,5), une valeur pour laquelle les ligands présentent une déprotonation de la fonction acide, et ont permis de mettre en évidence certains comportements généraux :

- la formation de deux complexes de stœchiométries 1:1 et 2:1, impliquant donc les deux fonctions complexantes, pour Al(III)
- Le calcul des transitions électroniques des complexes formés a permis d'écarter un grand nombre d'hypothèses concernant l'environnement du métal ;
- le site préférentiel de fixation serait la fonction catéchol protonée et totalement déprotonée dans les ligands étudiés en mode bi-dentate ;
- Le mode préférentiel de fixation dans le complexe 2 :1 est mono-dentate sur la fonction carboxylate

Au final, il faut noter que le phénomène de complexation de ces deux ligands est encore méconnu. En effet, à notre connaissance aucune étude, théorique ou expérimentale, portant sur le sujet n'est disponible dans la littérature. Ainsi, les résultats apportés par cette étude contribuent à améliorer l'état des connaissances sur ce sujet.

Cette étude réalisée sur des ligands simple, ne présentant que deux fonctions complexantes en compétition, montre toutes les difficultés rencontrées pour comprendre les structures des complexes formés en solution diluée, notamment lorsqu'il s'agit de l'Al (III). Elle laisse entrevoir les obstacles rencontrés qui pourraient être rencontrés lors de l'étude de systèmes de grande complexité telles que les substances humiques. C'est pourquoi, il est absolument nécessaire d'obtenir un maximum d'informations pertinentes à partir de modèles sur les sites de complexation et l'influence de leur environnement afin de permettre, par

extrapolation, une meilleure exploitation des "observables" issues de systèmes complexes. Cette étude sera donc poursuivie avec d'autres métaux polluants Cu (II) et Pb (II).de manière, d'une part à comparer les résultats obtenus, et d'autre part à compléter le panel des métaux polluants susceptibles de se fixer dans les substances humiques.

Titre : Effet de solvant sur les dérivés de l'acide cinnamique. Étude quantique

Résumé :

La complexation est le principal phénomène de la rétention des métaux dans les sols. Il implique majoritairement les substances humiques (SH) dont les propriétés complexantes sont essentiellement dues à des groupes fonctionnels tels que les groupements phénoliques et carboxyliques. La compréhension des interactions métal-humiques reste néanmoins limitée par la taille de la polyfonctionnalité des SH. L'utilisation de molécules modèles dérivées de l'acide cinnamique de faible poids moléculaire, présentant des sites de fixation en compétition similaires à ceux rencontrés dans les SH, permet de mieux appréhender le phénomène de complexation. Cette étude porte sur la complexation de trois ligands : acide caféique, acide dihydrocaféique, acide dopacétique par l'Al(III) avec effet de solvant en utilisant une approche mixte de solvation.

Les méthodes de chimie quantique combinées à la spectroscopie électronique ont permis de caractériser les structures des complexes formés, le premier site de fixation, l'effet de la délocalisation électronique ainsi que l'effet de la longueur de la chaîne carbonée.

Mots clés : Substances Humiques, Effet de solvant, dérivés de l'acide cinnamique, méthodes quantiques, complexation, Aluminium (III).

Title: Solvent effect on derivatives of cinnamic acid. Quantum Study

Abstract:

Complexation is the main phenomenon responsible of metal retention in soils. Humic substances (HS) are the major components implied. Their complexing properties are due to functional groups such as phenolic and carboxylic functions. Nevertheless the study of metallo-humic interactions is limited by the size and polyfunctionality of HS. The use of low molecular sized model molecules of some cinnamic acid derivatives, having similar fixation sites in competition as those met in HS, enables to gain more insight into the complexation phenomenon. The complexation of three ligands : caffeic acid, dihydrocaffeic acid, dopacitic acid by Al (III) with solvent effect by using mixed salvation approach, was studied.

Quantum chemistry methods combined to electronic spectroscopy have enabled to characterize the structures of formed complexes, the first site of fixation, effect of the electronic delocalization thus the effect of carbonic chain length.

Keys words: Humic substances, solvent effect, derivatives of cinnamic acid, quantum methods, complexation, Aluminium (III).

العنوان : تأثير المذيب على مشتقات حمض السيناميك. دراسة كمية

الملخص

التعقيد (la complexation) هي الظاهرة الأساسية في تخزين المعادن في التربة. و إجمالاً تخص المركبات الهيميكية (SH) اين تكون الخصائص التعقيدية راجعة الى مجموعة الوظائف الكيميائية مثل الوظيفة الفينولية و الكربوكسيلية. هذه التفاعلات المعدنية - الهيميكية تبقى لحد الان غامضة لحجم و تعدد الوظائف الكيميائية لهذه الاخيرة. استخدام جزيئات نموذجية من مشتقات حمض السيناميك التي تحمل نفس مواقع التثبيت المنافسة بالمماثلة مع المركبات الهيميكية, تسمح بفهم افضل لظاهرة التعقيد. هذه الدراسة تشمل ثلاثة روابط حمض الكافيك, حمض ثنائي هيدروكسيد الكافيك حمض الدوباسيتيك مع الاليمينيوم (III) مع تأثير المذيب باستعمال نهج الادابة المختلطة.

اساليب و نظم كيمياء الكم بالتوافق مع الالكترونيك الطيفية سمحت بتحديد التركيبات الكيميائية للمعقدات المتكونة, موقع التثبيت الاول, تأثير تغير المواقع الالكترونية اضافة الى تأثير طول السلسلة الكربونية.

الكلمات المفتاحية : المركبات الهيميكية, تأثير المذيب, مشتقات حمض السيناميك, نظم كيمياء الكم, التعقيد, الاليمينيوم (III).

Adresse : Université Djillali Liabes – Faculté des sciences exactes – B.P 89, Sidi Bel Abbès 22000

Email : boumendil_sonia@yahoo.fr
