

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 Mai 1945 Guelma



Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département Sciences de la Matière

THÈSE

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTORAT EN SCIENCES

Filière : Chimie
Option : sciences chimiques
Présentée par

AMRANI Salma

Intitulée

**Détermination des interactions dans les systèmes
moléculaire à base de bipyridine**

Soutenue le : 27/03/2022

Devant le Jury composé de :

Mr Merdes Rachid	Professeur	Univ. 08 Mai 45 Guelma.	Président
Mme Madi Fatiha	Professeur	Univ. 08 Mai 45 Guelma	Rapporteur
Mme Nouar leila	Professeur	Univ. 08 Mai 45 Guelma	Co-encadreur
Mme Berredjem Yamina	Professeur	Univ. Med Cherif Messaadia, Souk Ahras.	Examineur
Mr Bouhadiba Abd Aziz	MCA	Univ. 20 Aout 1955 Skikda	Examineur

Année : 2021-2022

A la Mémoire de Mon cher Noureddine

A mon Père

A ma mère

A mes enfants

A toute Ma Famille

Je dédie Ce Travail

Remerciements

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à ma directrice de thèse, Madame la Professeur **MADI Fatiha** à l'université 08 Mai 45 Guelma de m'avoir encadrée, orientée, aidée et surtout conseillée. Je tiens à lui exprimer mes chaleureux remerciements pour sa qualité humaine tout au long des années de travail de cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à Madame **NOUAR Leila** Professeur à l'université de Guelma et directrice du laboratoire de recherche de Chimie Computationnelle et Nanostructures (LCCN), pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de Co-encadrer ce travail de thèse et de m'avoir accepté au laboratoire.

Mes remerciements vont également à : Monsieur, **MERDES Rachid**, Professeur à l'université 08 Mai 45 Guelma, pour l'honneur qu'il me fait pour avoir accepté de présider le jury d'examination de ce travail de thèse.

Mes remerciements vont aussi à Madame **BERREDJEM Yamina**, Professeur à l'université Med Cherif Messaadia, Souk Ahras et à Monsieur, **BOUHADIBA Aziz**, maître de conférences à l'université 20 Aout 1955 de Skikda, qui je tiens à exprimer ma reconnaissance pour le temps qu'ils ont consacré à l'examination de cette thèse et l'honneur d'accepter de juger ce travail.

SOMMAIRE

ملخص	I
Abstract	II
Résumé	III
Liste des figures	IV
Liste des tableaux	V
Liste des abréviations	VI
Préambule	VII

Introduction générale

Introduction générale	1
	2
	3

Chapitre I: Chimie supramoléculaire: complexe d'inclusion- molécule Hôte et invitée

I.1 Introduction	5
I.2 Historique	5
I.3 Les Interactions dans la Chimie Supramoléculaire	6
I.3.1 Les Forces de Van der Waals	6
I.3.2 La liaison hydrogène	6
I.3.3 L'effet hydrophobe	6
I.4 Les cyclodextrines (CDs)	7
I.4.1. Historique des CDs	7
I.4.2 Structures des cyclodextrines	7
I.4.3 Caractéristiques physicochimiques des cyclodextrines	9
I.5. Complexe d'inclusion	12
I.5.1 Principe de formation du complexe d'inclusion	12
I.5.2 Conséquences de la complexation	13
I.5.3 Mise en œuvre des Cyclodextrines	13
I.6. Molécule invitée : 2,2 Bipyridine	14
I.6.1 Historique des bipyridines	14
I.6.2 La découverte du Bipyridine	15
I.6.3 Notions fondamentales	18
a. Nomenclature	18
b. Structure	18
I.6.4 Synthèse	19
Ø Dimérisation avec des métaux électropositifs	19
Ø Couplage réducteur d'une pyridine 2-fonctionnalisée	19
Ø Oxydation et déshydrogénation des pyridines et bipyridines	19

Chapitre II: Technique de la modélisation moléculaire

II.1 Introduction	22
-------------------	----

II.2 L'équation de Schrödinger	22
II-3- Méthodes quantiques utilisées	22
II-3-1 Méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité	22
II. 2.3.1 Les fonctionnels hybrides	23
Ø La fonctionnelle B3LYP	24
Ø La fonctionnelle wB97xD	24
II.4 Les bases d'orbitales atomiques	25
II.5 Méthodes d'analyses de la densité électronique	27
II.5.1 Les orbitales frontières: HOMO-LUMO	27
II.5.2 Les descripteurs de réactivité globaux	27
II.5.3 L'analyse NBO (Natural Bond Orbital)	28
II.5.4 L'analyse de populations de Mulliken	29
II.5.6 Analyse des interactions non covalentes (NCI)	29
II.5.7 L'analyse de décomposition de l'énergie (EDA)	30
II.5.8 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT)	30
II.5.9 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	31

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1 Introduction	33
III.2 Construction des molécules de départ	33
III.2.1 Structure du complexe d'inclusion 2,2'-Bpy et 2,2'-Bpy@ β -CD:	34
III.3. Profil énergétique :	35
III.3.1. Analyse de décomposition de l'énergie	35
III.3.2. paramètres géométriques	36
III.3.3. Paramètres thermodynamique	36
III.3.4. Charges atomiques de Mulliken	37
III.4. Spectres d'absorption et d'émission	38
III.4.1. Spectres d'absorption	38
III.4.2 Spectres d'émission	39
III.5. Transitions électroniques	43
III. 6. Orbitales moléculaires	48
III.7. Analyse du NBO	51
III.8 Analyse NCI	54
III.9 Potentiel électrostatique moléculaire	56
Conclusion :	59

Références bibliographiques

Conclusion générale

Annexe

ملخص

في هذا العمل قمنا باستعمال طريقتين: DFT / B3LYP / 6-31G (d) و TD-DFT / B3LYP / 6-31G (d) لدراسة تأثير المذيب في خصائص الامتصاص والانبعث لمركب Bpy-2,2 و Bpy-2,2 @ β -CD. تم الفحص في ثلاث فئات من المذيب: مذيب قطبي غير قطبي، قطبي غير بروتوني، ومذيب قطبي بروتوني. من خلال الطريقة TD-DFT / B3LYP / 6-31G (d) تحققنا أن الانتقال الرئيسي على الأطياف المرئية للأشعة فوق البنفسجية لـ Bpy-2,2 حدث بين $\pi \rightarrow \pi^*$ ويتأثر بشكل كبير بقطبية المذيب. يعدل وجود β -CD الخصائص الطيفية إلى حد كبير بالإضافة إلى الانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ ، حدث $n \rightarrow \pi^*$ وتغيرت البيئة الدقيقة لـ Bpy-2,2 إلى حد كبير. أخيراً، يشير تحليل NBO و NCI و MEP إلى أن التفاعلات غير التساهمية مثل روابط الهيدروجين وتفاعلات Van der Waals تؤثر بشكل كبير على أطياف الامتصاص والانبعث لـ Bpy-2,2 عند تكوين معقد للتضمين 1:1 في تجويف β -CD.

الكلمات الدالة: Bpy-2,2 @ β -CD، الامتصاص، الانبعث و TD-DFT

Abstract

In the present work, DFT/B3LYP/6-31G(d) and TD-DFT/B3LYP/6-31G(d) study of effect of solvent in absorption and emission properties of 2,2'-Bpy and 2,2'Bpy@ β -CD (1:1) have been investigation in three categories of solvent : non polar, aprotic polar and protic polar solvent. The TD-DFT/B3LYP/6-31(d) investigation gives that the major transition on UV-visible spectra of free 2,2'-Bpy is occurred between $\pi \rightarrow \pi^*$ and it is greatly affected by the polarity of the solvent. The presence of β -CD modify largely spectroscopic properties in addition to $\pi \rightarrow \pi^*$ transition, the $n \rightarrow \pi^*$ one is occurred and the micro environment of 2,2'-Bpy is largely changed. Finally, NBO, NCI and MEP analysis suggest that non covalent interactions such as hydrogen bonds and Van der Waals interactions influence greatly absorption and emission spectra of 2,2'-Byp upon 1 :1 inclusion complex formation into β -CD cavity.

Keywords: 2,2'-Bpy, 2,2'-Bpy@ β -CD, absorption, emission and TD-DFT.

Résumé

Dans le présent travail, les méthodes : DFT/B3LYP/6-31G(d) et TD-DFT/B3LYP/6-31G(d) sont sélectionnées pour étudier l'effet du solvant (non polaire, polaire aprotique et polaire protique) sur les propriétés spectrales d'absorption et d'émission de la 2,2'-Bpy et la 2,2'-Bpy complexée dans β -Cyclodextrine (β -CD). L'étude TD-DFT/B3LYP/6-31G(d) montre que la transition majeure sur les spectres UV-visible du 2,2'-Bpy libre se produit entre $\pi \rightarrow \pi^*$ et qu'elle est fortement affectée par la polarité du solvant. La présence de β -CD modifie largement les propriétés spectroscopiques en plus de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, la transition $n \rightarrow \pi^*$ se produit et le micro-environnement du 2,2'-Bpy est largement modifié. Enfin, les analyses NBO, NCI et MEP suggèrent que les interactions non covalentes telles que les liaisons hydrogène et les interactions de Van der Waals influencent fortement les spectres d'absorption et d'émission de 2,2'-Bpy lors de la formation du complexe d'inclusion (1:1) dans la cavité β -CD.

Mots-clés : 2,2'-Bpy, 2,2'-Bpy@ β -CD, absorption, émission et TD-DFT.

Liste des Figures

	Titre	Page
Figure I.1	a) schéma général de la dégradation enzymatique de l'amidon b) structure chimique et c) structure tridimensionnelle montrant la forme en cône de la cyclodextrine.	8
Figure I.2	La forme structurale des cyclodextrines natives	9
Figure I.3	Propriétés structurale et forme tridimensionnel des cyclodextrines natives	10
Figure I.4	Représentation schématique de la formation d'un complexe d'inclusion	12
Figure I.5	Les structures de la 2,2'-bipyridine (1) et de certains composés apparentés	15
Figure I.6	Fritz Blau a d'abord préparé la 2,2'-bipyridine par distillation sèche de cuivre(II) pyridine-2-carboxylate	17
Figure I.7	La structure cristalline à l'état solide de Bpy montre que les molécules de 2,2'-bipyridine sont planes et posséder une trans-conformation ; (b) les molécules de 1 présentent un empilement face à face dans le réseau cristallin	18
Figure I.8	La préparation de 2,2'-bipyridine utilisant la réaction d'Ullmann a été introduite par Wibaut en 1928 (Hal = Br ou Cl)	19
Figure I.9	Les structures des premiers dérivés de la 2,2'-bipyridine à décrire ; composé 12 a été obtenu à partir de la pyrolyse de la 2-méthylpyridine	20
Figure I.10	La préparation de 2,2'-bipyridine par la réaction de la pyridine avec FeCl ₃ à des températures ont fourni un accès pratique au ligand avec un rendement de 52 %, bien que le traitement ait été parfois difficile en raison des grandes quantités de sels métalliques	20
Figure III.1	Inclusion du 2,2'Bpy dans la β-CD	34
Figure III.2	Structures optimisées (a) 2,2'-Bpy (b) 2,2'Bpy@β-CD par la méthode B3LYP/6-31G.	35
Figure III.3	Spectres d'absorption et d'émission simulés de (a) absorption de 2,2'-Bpy (b) émission de 2,2'-Bpy.	41
Figure III.4	Spectres d'absorption et d'émission simulés du (c) absorption de 2,2'-Bpy@β-CD et (d) émission de 2,2'-Bpy@β-CD	42
Figure III.5	Gap énergétique ΔE (HOMO-LUMO) de 2,2'-Bpy et 2,2'-Bpy@ β-CD	47
Figure III.6	Les tracés des surfaces de contours orbitaux de 2,2'-Bpy	49
Figure III.7	Les tracés des surfaces de contours orbitaux de 2,2'-Bpy@β-CD	50
Figure III.8	Isosurface NCI et tracé du gradient de densité réduite (RDG) en fonction du sign λ2.ρ(r) du complexe d'inclusion 2,2'-Bpy@β-CD	55
Figure III.9	Carte de la surface de potentiel électrostatique moléculaire pour le complexe d'inclusion 2,2'-Bpy et 2,2'-Bpy@β-CD calculée au niveau B3LYP/6-31G(d)	56

Lise des tableaux

N°	Titre du tableau	page
Tableau I.1	Liaisons faibles et énergies de liaisons correspondantes	6
Tableau I.2	Caractéristiques physicochimiques des cyclodextrines natives.	11
Tableau II.1	Caractéristiques principales des orbitales NBO	28
Tableau III.1	Contribution énergétique par analyse de décomposition de l'énergie (EDA)	35
Tableau III.2	Paramètres géométriques du 2,2'-Bpy avant et après complexation au niveau théorique wB97xD/6-31G et B3LYP/6-31G.	36
Tableau III.3	Paramètres thermodynamique pour la 2,2'-Bpy libre et le complexe 2,2'-Bpy@β-CD par la méthode wB97xD/6-31G	37
Tableau III.4	Les déplacements chimiques des hydrogènes avant et après interactions avec la β-CD	37
Tableau III.5	Charges atomiques de Mulliken de la 2,2'-Bpy et du complexe 2,2'-Bpy@β-CD par la méthode wB97xD/6-31G	38
Tableau III.6	Absorption, emission and Stocks shifts of 2,2'-Bpy and 2,2'-Bpy@β-CD inclusion complex	43
Tableau III.7	Les propriétés d'absorption du 2,2'-Bpy dans divers solvants	44
Tableau III.8	Interactions donneur-accepteur dans le complexe d'inclusion 2,2'-Bpy@β-CD (calculs wB97xD/6-31G(d))	51

Liste des abréviations

α -*CD* : Alpha-Cyclodextrine.

β -*CD*: Beta-Cyclodextrine.

γ -*CD*: Gamma- Cyclodextrine.

AIM: atoms-in-molecules.

B3LYP: Becke - 3 paramètres - Lee, Yang, Parr.

BPY: Bipyridine

CD: Cyclodextrine.

CGTase: Cyclodextrine Glycosyl Transférase

CNDO: Négligence complète du chevauchement différentiel

DFT: Density functional Theory (Théorie de la Fonctionnelle de la densité).

HF: Hartree Fock.

HOMO: Orbitale Moléculaire Occupée la Plus Élevée.

INDO: Négligence Intermédiaire de Chevauchement Différentiel.

UICPA: Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée

IR : Infrarouge

LUMO: Orbitale moléculaire inoccupée la plus basse

MEP: potentiel électrostatique moléculaire

NBO: Orbitale de liaison naturelle

VdW: Van der Waals.

Préambule

Le travail rapporté dans cette thèse, en vue de l'obtention du titre de Docteur en science de l'université 08 mai 45 Guelma, a donné lieu à la publication suivante (annexe):

Titre: Effect of solvent on absorption and emission spectra of 2,2'-Bipyridine and its inclusion complex into β -cyclodextrin: DFT and TD-DFT study

Ref: Amrani Salma, Madi Fatiha and Nouar Leila. Journal : Computational & Theoretical Chemistry

Introduction générale

Introduction générale :

La chimie supramoléculaire constitue un domaine scientifique largement interdisciplinaire, incluant les propriétés chimiques, physiques et biologiques d'espèces chimiques plus complexes que les molécules elles-mêmes, dont l'objectif est de mettre en œuvre et de contrôler la liaison intermoléculaire non-covalente.

La chimie hôte-invité est la subdivision la plus importante de la chimie supramoléculaire. Dans la chimie hôte-invité un complexe se forme lorsque deux ou plusieurs molécules ou ions sont maintenus ensemble dans une relation structurale unique à travers des forces intermoléculaires comme l'appariement d'ions, les liaisons hydrogène, forces de van der Waals et/ou interactions hydrophobes.

Un complexe « hôte-invité » est produit lorsqu'une molécule (hôte) a tendance à se lier à une autre molécule (invitée). Les interactions entre elle se révèlent non covalentes ; l'hôte est normalement une grosse molécule ou un agrégat tel qu'un composé cyclique synthétique ou une enzyme avec un trou ou une cavité de taille appropriée.

Parmi tous les hôtes potentiels, la cyclodextrine (CD) semble être la plus importante. Les cyclodextrines aussi appelées cycloamyloses, dextrines de Schardinger ou les cycloglycopyranoses sont des oligosaccharides cycliques dans lesquels les unités glucose sont liées par alpha 1-4 liaisons glucosidiques [1].

Les principaux intérêts des CD sont leur capacité à former des complexes inclusions avec un grand nombre de composés. Ainsi ces molécules présentent extérieur hydrophile dissous dans l'eau et une cavité apolaire peut fournir un matrice hydrophobe qui est décrite comme un environnement micro hétérogène [2].

L'utilisation des méthodes théoriques pour l'obtention des modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les propriétés et les interactions intermoléculaires est connue sous le nom de « **Modélisation Moléculaire** ». Celle-ci permet de fournir des informations qui ne sont pas disponibles par l'expérience et joue donc un rôle complémentaire à celui de la chimie expérimentale [3].

La 2,2'-Bipyridine (2,2'-Bpy) est l'une des plus ligands couramment utilisés et les plus facilement identifiés en chimie de coordination. Elle se trouve dans des produits naturels comme les collismycines ou cérulomycines [2].

L'étude des complexes d'inclusions par la modélisation moléculaire nous permet de bien déterminer les interactions intermoléculaires qui se produisent lors la complexation.

La coordination de composés incorporant la 2,2'-Bpy ont joué un rôle crucial dans le développement de notre compréhension de la thermodynamique et cinétique de complexation des ions métalliques, le collage, la photochimie, photophysique et électrochimie des complexes métalliques. En tant que domaine de liaison au métal bidenté, 2,2'-Bpy a également trouvé une application répandue comme échafaudage dans supramoléculaire et métallosupramoléculaire chimie.

D'autre part, il a été prouvé que les caractéristiques physico-chimiques (solubilité, stabilité....) de la molécule Invitée peuvent être améliorées par encapsulation ainsi que leurs biodisponibilités et leurs propriétés hydrophobes. Les résultats obtenus ne peuvent pas expliquer d'une manière parfaite la nature des liaisons intermoléculaires qui peuvent être présentes au cours du processus d'inclusion et qui assurent la stabilité de la molécule Invitée au sein de la cavité de la molécule Hôte [2].

Dans une étude expérimentale, Periasamy *et al* [3] ont proposé un modèle d'inclusion du complexe 2,2'-Bpy@ β -Cyclodextrin. Selon cette étude basée sur des observations de l'absorption et la fluorescence spectroscopique ; Les auteurs ont confirmé la formation du complexe d'inclusion avec une stoechiométrie 1 :1.

Ces travaux ont attiré notre attention, nous nous sommes proposés donc, d'envisager une étude théorique du complexe ,2'-Bpy@ β -Cyclodextrin en utilisant un ensemble de méthodes de calculs de la chimie computationnelle, pour déterminer la structure géométrique optimale du complexe et caractériser la nature des interactions intermoléculaires entre les molécules Hôtes et Invitées. Ces méthodes sont également utilisées pour décrire les changements structurales du 2,2'-Bpy après complexation, et prédire leurs propriétés électroniques et thermodynamiques.

Dans le présente travail, nous avons mis en œuvre une étude théorique basée sur des calculs DFT et TD-DFT et les propriétés spectroscopiques UV-visible du complexe d'inclusion libre 2,2'-Bpy et 2,2'-Bpy@ β -CD dans différents solvants.

La présente thèse est structurée en trois chapitres :

- **Chapitre I :** nous avons exposé les propriétés des deux molécules Hôte (β -CD) et Invitée (2,2'-Bpy) ainsi que leurs caractéristiques et différents domaines d'application, avec un rappel bibliographiques sur la chimie supramoléculaire, des notions sur la 2,2'-Bpy et les cyclodextrines ainsi que les complexes d'inclusion. Aussi nous détaillerons les concepts théoriques utilisés dans notre étude. Une attention particulière sera apportée à la description de la méthode DFT et TD-DFT.

- **Chapitre II**: nous avons exposé les différentes techniques de la modélisation moléculaire.
- **Chapitre III**: nous avons exposé les protocoles de calcul suivies pour analyser les propriétés spectroscopiques UV-visible de la 2,2'-Bpy libre et son complexe d'inclusion 2,2'Bpy@ β -CD dans différents solvants, la méthode DFT et TD-DFT basant sur les fonctionnelles B3LYP et wB97xD avec la base 6-31G(d). Les interactions intermoléculaires entre 2,2'-Bpy et β -CD ont également été étudiées pour donner plus d'informations sur le changement de comportement des propriétés d'absorption et d'émission de 2,2'Bpy après la formation d'un complexe d'inclusion avec β -CD.

Enfin, nous clôturons notre manuscrit par une Conclusion Générale et perspective.

Chapitre I :
Chimie Supramoléculaire :
Complexes d'Inclusion- Molécule
Hôte et invitée

Chapitre I : Chimie Supramoléculaire : Complexes d'Inclusion- Molécule Hôte et invitée

I.1 Introduction

La chimie supramoléculaire est définie comme « *la chimie des assemblages de molécules et des liaisons intermoléculaires* » ou « *la chimie au-delà de la molécule individuelle* » ; cette définition bien adaptée a été donnée par Jean-Marie Lehn [3] l'un des premiers chimistes qui s'orienta vers ce domaine.

La chimie supramoléculaire a connu un essor considérable au cours de ces deux dernières décennies, elle est située aux interfaces de la chimie, de la physique et de la biologie ; [3].

Elle est une discipline qui consiste à générer des architectures supramoléculaires par assemblage planifié de composants moléculaires, en basant sur les caractéristiques physicochimiques des forces intermoléculaires (non covalentes) entre deux ou plusieurs entités.

I.2. Historique :

Le terme « *chimie supramoléculaire* » est apparu en 1970, mais les études sur les interactions faibles entre les molécules ont commencé à la fin du 19^{ème} siècle.

En 1893, *Werner* introduit le concept de coordination lors de ses recherches sur les complexes de type $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. L'année suivante, Fischer introduit le terme de « *reconnaissance moléculaire* » suite à ses travaux sur les interactions enzyme-substrat [4]. Il propose ainsi le modèle « *clef-serrure* » et démontre que des substrats peuvent avoir des affinités sélectives avec des enzymes. [4].

En 1906, Ehrlich généralise le concept de Fischer et introduit la notion d'interaction substrat-récepteur « *la molécule n'agit pas si elle ne fixe pas* » par ces travaux sur les interactions existant entre les antigènes et les anticorps [5].

En 1950, Watson et Crick mettent en exergue le rôle clé joué par les forces intermoléculaires dans l'assemblage en double hélice la structure de l'ADN.

En 1978, Jean-Marie Lehn introduit le terme et le concept de « chimie supramoléculaire ».

En 1978 aussi, J.Pedersen et Donald J.Cramont démontrent la possibilité de fixer sélectivement les cations alcalins sur des ligands macrocycliques et ont introduit la chimie « hôte-invité » [5,6]

En 1978 toujours ; Charles J.Pedersen, Donald J. Cram et Jean-Marie Lehn deviennent colauréats du prix Nobel de chimie. A partir de cette date ; la chimie supramoléculaire prend une dimension internationale et les recherche sont toujours aussi active jusqu'à ce jours. [6]

I.3. Les Interactions dans la Chimie Supramoléculaire

Comme déjà définit en haut ; la chimie supramoléculaire est la cohésion des assemblages supramoléculaires constitués de différentes entités est assurée par des liaisons non-covalentes.

Dans cette partie, nous allons décrire les différentes interactions fréquemment rencontrées en chimie supramoléculaire qui sont des interactions non-covalentes telle que les forces de van der Waals, les liaisons hydrogène, les interactions hydrophobes et les interactions π - π . Les énergies de rupture ces interactions sont plus faibles que les liaisons covalentes [7,8].

Tableau I.1 : Liaisons faibles et énergies de liaisons correspondantes

Interaction	Energie de liaison (kJ/mole)
Interaction de Van der Waals	1-5
Interaction π - π	7-20
Liaison hydrogène	10-20
interaction hydrophobe	12-15
Liaison ionique	12-20
Liaison covalente de coordination	40-120
Liaison covalente	150-1000

I.3.1 Les Forces de Van der Waals:

Elles comportent les trois composantes suivantes: les forces de Keesom, de Debye et de London. Ce sont des interactions entre molécules possédant une polarité et leur énergie mise en jeu est de l'ordre de 0,05 à 1kJ/mol

I.3.2 La liaison hydrogène:

Résulte d'une interaction électrostatique entre deux atomes, l'un est électronégatif (avec un doublet non liant cédé d'une façon réversible) et l'autre est un atome d'hydrogène lié à un hétéroatome, l'énergie correspondante peut atteindre 40kJ/mol.

I.3.3 L'effet hydrophobe:

Résulte de l'auto-association de composés non polaires dans un milieu aqueux.

I.4 Les cyclodextrines (CDs)

I.4.1. Historique des CDs :

Les premières indications relatives à la cyclodextrine remontent à la fin du 19^{ème} siècle (Villiers 1891). Au début du 20^{ème} siècle, Schardinger découvre le microorganisme responsable de la transformation de l'amidon en cyclodextrine : il le nomme « *Bacillus-Macerans* ». S'ensuit toute une série de travaux menant à l'identification chimique exacte et à la découverte des propriétés « d'inclusion » de la cyclodextrine qui sont entre-temps devenues « les cyclodextrines ». Effectivement, les cyclodextrines (CDs) sont une famille d'oligomères cycliques du glucose issu de la dégradation enzymatique de l'amidon (forme amylose) par la Cycloglycosyl Transférase (CGTase). Les cyclodextrines sont également appelées cycloglucanes, cyclomaltoosides, cycloamyloses ou dextrines de Schardinger. Elles sont produites aujourd'hui à l'échelle industrielle à raison de plusieurs milliers de tonnes par an par les sociétés Wacker Chemie, Cerestar et Roquette. Une lettre grecque indique le nombre d'unités glucoses entrant dans la composition des cyclodextrines : α pour 6, β pour 7, γ pour 8, δ pour 9 et ainsi de suite jusqu'à μ pour 12. L' α -CD, le β -CD et le γ -CD sont les plus connues et les plus utilisées. Elles sont cristallines, homogènes et constituées par l'assemblage d'unités glucopyranoses reliées par des liaisons α -1,4.

Le β -CD est largement utilisé parce que la taille de sa cavité est convenable aux invités avec des poids moléculaires entre 200 et 800 g/mol et aussi en raison de sa disponibilité et de son prix raisonnable. Les cyclodextrines sont largement utilisées dans l'industrie pharmaceutique dans le but d'augmenter la solubilité des médicaments dans les solutés, et réduisant la toxicité. Le β -CD est la CD la plus utilisée dans les applications pharmaceutiques puisque beaucoup d'études toxicologiques montrent qu'il n'est pas dangereux pour la consommation humaine. [4,6]

I.4.2 Structures des cyclodextrines

Les cyclodextrines noté (CDs) sont des oligosaccharides issus de la dégradation enzymatique de l'amidon, plus précisément de l'amylose. L'enzyme impliquée est la *cyclodextrine glycosyl transférase* (CGTase) [4] qui est produite par différents bacilles, notamment le *Bacillus Macerans*. La structure hélicoïdale de la macromolécule est détruite au profit d'une structure cyclique. **Figure I.1.** Les spires que forme naturellement l'amidon en solution aqueuse sont reliées par transfert de liaisons pour donner des oligosaccharides couronnés. Plus précisément, les CDs sont l'une des familles d'oligosaccharides cycliques, composés de sous-unités α -D-glucopyranose en configuration chaise reliées entre elles par des liaisons osidique α -(1-4), où les formes les plus abondantes sont les α -, β - ou γ -cyclodextrine. La différence réside dans le nombre des sous-unités 6, 7 ou 8 respectivement.

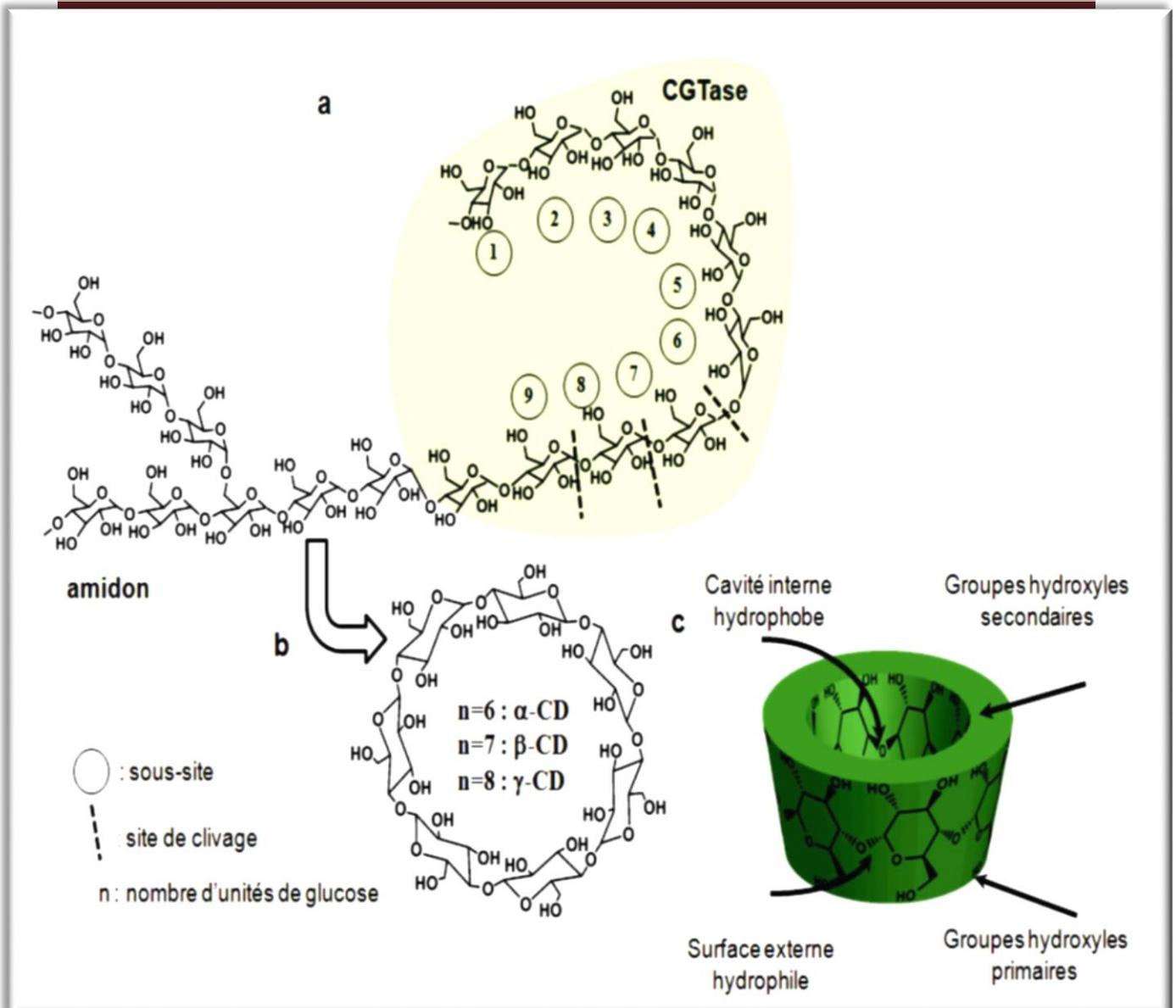


Figure I.1 : a) schéma général de la dégradation enzymatique de l'amidon b) structure chimique et c) structure tridimensionnelle montrant la forme en cône de la cyclodextrine.[7]

Chapitre I : Chimie Supramoléculaire : Complexes d'Inclusion- Molécule Hôte et invitée

Leur structure en trois dimensions apparaît sous la forme d'un cône tronqué à l'extérieur duquel se trouvent les groupements hydroxyles (OH). La partie extérieure est donc hautement hydrophile. Cette structure toroïdale tronconique est constituée, à l'extérieur, de groupes hydroxyles primaires portés par les carbones C6 bordant le petit diamètre (A) et secondaires portés par les carbones C2 et C3 bordant le grand diamètre (B) **Figure I.2**, et dans la partie interne des atomes d'hydrogène, de carbone et des liaisons étheroxydes. La présence de ces groupements hydroxyles sur les deux bords de la couronne confère à la partie extérieure de la CD un caractère hydrophile (surface en contact avec le solvant).

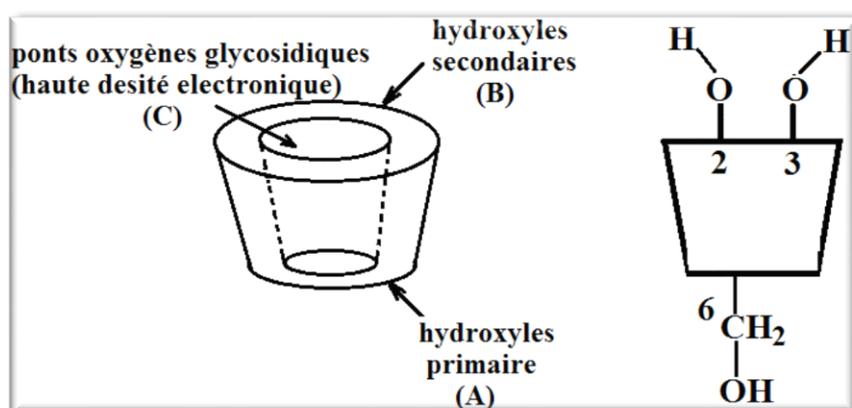


Figure I.2 : La forme structurale des cyclodextrines natives. [8]

De cette structure en couronne découlent toute la particularité de cette molécule et ses propriétés : l'intérieure de la cavité est tapissée par des hydrogènes liés aux C3 et C5 et des oxygènes glycosidiques, elle apparaît essentiellement hydrophobe (surface en contact avec la molécule invitée). De plus, les paires d'électrons non liantes des oxygènes inter-glycosidiques sont dirigées vers l'intérieur de la cavité, y produisant une densité électronique élevée et conférant à la cavité un caractère de *Base de Lewis*. La conformation de la CD est stabilisée par des liaisons hydrogènes entre deux hydroxyles voisins de deux unités α -D-glycopyranose adjacentes.

I.4.3 Caractéristiques physicochimiques des cyclodextrines

Quelques caractéristiques structurales et physico-chimiques de l' α -, la β - et la γ -CD sont regroupées dans le tableau ci-dessous le **Tableau I.2**.

Il est à remarquer la faible solubilité de la β -CD en comparaison de celles de α et la γ -CD. Cette perte de solubilité, dont les causes n'ont pas été totalement éclaircies, semble due au réseau de liaisons hydrogènes particulièrement fortes dans le cas de CD à 7 unités.

Chapitre I : Chimie Supramoléculaire : Complexes d'Inclusion- Molécule Hôte et invitée

Dans une β -CD, ces liaisons hydrogènes forment une ceinture au périphérique de la face secondaire, ce qui lui confère une structure rigide et une moins bonne solubilité dans des matrices aqueuses. Cette dernière peut être améliorée en modifiant la β -CD.

Lors de synthèses de β -CD modifiées, mono- ou poly-modifications, les solubilités obtenues sont alors très largement augmentées par rapport à la CD naturelle, y compris après greffage de groupements relativement hydrophobes, renforçant l'hypothèse du réseau stabilisant. Dans le cas de l' α -CD, cette ceinture de liaisons hydrogènes est incomplète, l'une des unités étant dans une position distordue, il n'y a donc que 4 liaisons formées (au lieu des 6 prévues). Pour celle qui est des CD de taille supérieure, celles-ci se présentent sous forme de cylindre non régulier, effondré en leur centre, de ce fait, leur cavité se trouve être plus petite que celle de la γ -CD. C'est le caractère amphiphile lié à leur structure tridimensionnelle qui donne aux cyclodextrines leur propriété la plus intéressante, celle de former des complexes supramoléculaires en solution aqueuse avec une (des) molécule(s) invitée(s) **Figure I.3.**

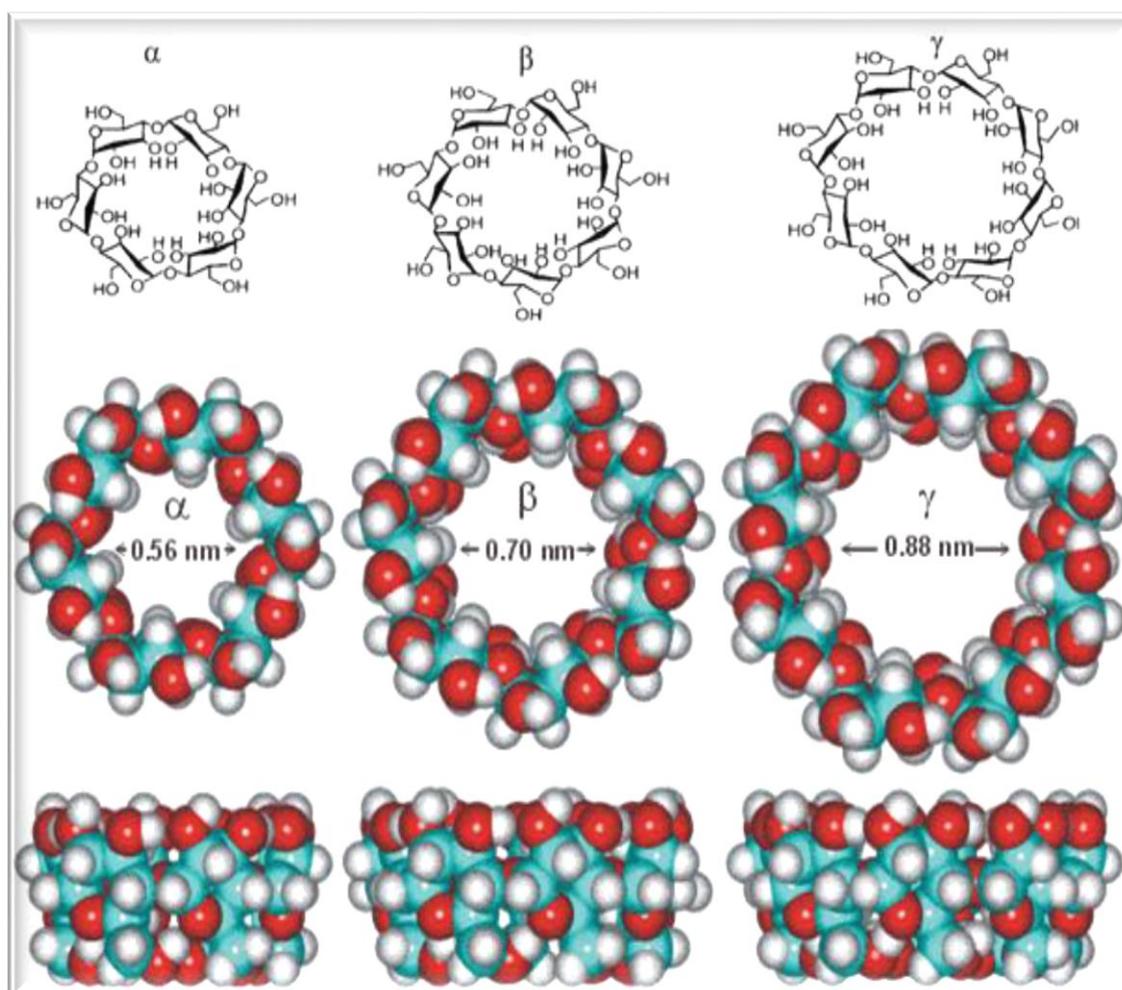


Figure I.3 : Propriétés structurales et formes tridimensionnelles des cyclodextrines natives.[8]

Tableau I.2 Caractéristiques physicochimiques des cyclodextrines natives.[8]

Structure tridimensionnelle	α -CD	β -CD	γ -CD
Nombre d'unités glucopyranose	6	7	8
Formule brute	C ₃₆ H ₆₀ O ₃₀	C ₄₂ H ₇₀ O ₃₅	C ₄₈ H ₈₀ O ₄₀
Carbones asymétriques	30	35	40
Masse molaire (g/mol)	972	1135	1297
Diamètre de la cavité (nm)	0,47 – 0,57	0,60 – 0,78	0,75 – 0,95
Diamètre externe (nm)	1,46 ± 0,04	1,54 ± 0,04	1,75 ± 0,04
Hauteur (nm)	0,79 ± 0,01	0,79 ± 0,01	0,79 ± 0,01
Solubilité dans l'eau (g/L à 25°C)	145	18,5	232
Nombre de molécules d'eau retenues dans la cavité	6 – 8	11-12	13-17
Volume approximatif de la cavité (Å ³)	174	262	427
pKa à 25°C	12.3	12.2	12.1
Température de fusion (°C)	275	280	275
Pouvoir rotatoire [α] _D à 25°C	+150 ± 0,5	+162,5 ± 0,5	+177,4 ± 0,5
LogP à 25°C	-13	-14	-17
Constante de diffusion à 40 °C	3.4	3	3.2
H donneur	18	21	24
H accepteur	30	35	40
Hydrolyse par les amylases digestives	négligeable	lent	Rapide

I.5 Complexe d'inclusion

La propriété la plus caractéristique des cyclodextrines est leur aptitude à former des *complexes d'inclusion* en solution aqueuse avec des molécules dont la taille et l'hydrophobicité correspond à celle de leur cavité. Cette propriété a été mise en évidence dans les années 1930. Le terme « complexe d'inclusion » a été présenté en 1950.

Un *complexe d'inclusion* est une association moléculaire entre une ou plusieurs molécules dont l'une est l'hôte (le récepteur) et l'autre l'invitée (le substrat), sous l'effet d'interactions faibles. Donc, aucune liaison covalente n'est créée, ce qui permet une dissociation aisée du complexe formé. La molécule « invitée » est alors encapsulée de façon totale ou partielle, le récepteur jouant le rôle de molécule « hôte ». Les tailles respectives de la cyclodextrine et du substrat conditionnent généralement la stoechiométrie du complexe [10].

I.5.1 Principe de formation du complexe d'inclusion

Les CD peuvent donc se comporter comme des molécules « refuges » capables d'inviter dans leur espace interne, de façon réversible, des molécules et donner ainsi des complexes d'inclusion. Le phénomène de complexation est la résultante d'une multitude d'interactions (substrat/solvant, solvant/solvant et CD/solvant), qui conduisent à l'état thermodynamique le plus stable. La cavité apolaire de la CD est occupée par des molécules d'eau, énergétiquement défavorables (interactions polaire / apolaire). Ces molécules d'eau pourront donc être facilement substituées par une « molécule invitée » appropriée, moins polaire que l'eau **Figure I.4**.

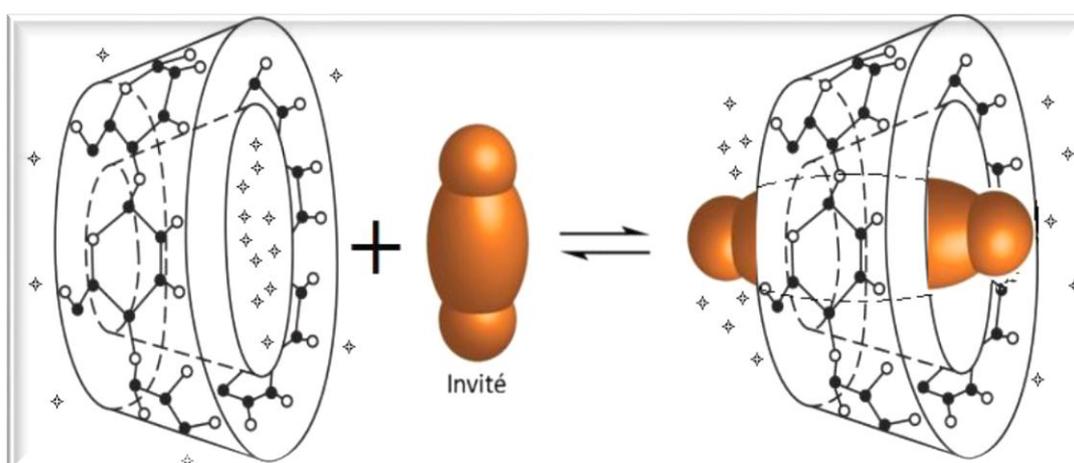


Figure I.4 : Représentation schématique de la formation d'un complexe d'inclusion

I.5.2 Conséquences de la complexation

Les avantages qui en découlent de cette encapsulation moléculaire sont multiples :

- ✓ L'invité peut bénéficier d'une protection contre la dégradation thermique ou photochimique, l'oxydation, l'hydrolyse ou la sublimation. Protéger les molécules encapsulées des interactions potentielles avec le milieu extérieur, sauf avec les hydroxyles de cyclodextrine.
- ✓ La diminution de la réactivité de la molécule invitée (devient plus stable).
- ✓ Amélioration de la biodisponibilité des principes actifs et de leur re-largage.
- ✓ La micro-encapsulation peut diminuer la volatilité des produits en augmentant le point d'ébullition.
- ✓ Augmenter la solubilité de nombreuses substances naturellement insolubles dans l'eau.
- ✓ La molécule invitée (hydrophobe) devient un complexe hydrophile, avec une mobilité chromatographique changée.
- ✓ Modification des propriétés biologiques (par exemple, le caractère hémolytique).
- ✓ Libérer progressivement le produit encapsulé sous l'effet d'une action mécanique, de la chaleur, de radiation ou de simple diffusion à travers les parois microporeuse.

I.5.3 Mise en œuvre des Cyclodextrines

Depuis les années 50, on assiste à une progression exponentielle du développement de la technique de microcapsulation et de ces applications industrielles, des dizaines de procédés différents sont utilisés pour des domaines aussi divers que la chimie, la pharmacie, l'agroalimentaire, la médecine ou le phytosanitaire..... Grace à leur toxicité nulle, le champ d'utilisation des cyclodextrines est très large. Les cyclodextrines ont des caractéristiques (hydrosolubles, formation de complexes d'inclusion, biocompatibles) qui leurs permettent d'être exploitées dans divers domaines.

En pharmacologie, les cyclodextrines sont utilisées comme excipient dans les médicaments. La formation de complexe d'inclusion avec certain principe actif permet de mieux contrôler la diffusion de ces derniers, donc l'utilisation de doses de matières actives moindres (une persistance plus longue du produit dans le milieu à traiter et une efficacité optimale). Elle est également énormément utilisée dans l'industrie agroalimentaire en tant qu'exhausteur de goût. Elle permet ainsi une plus longue durées gustative de certain chewing-gums par exemple. Outre ces exemples, les cyclodextrines ont montré leur importance en chimie analytique, dans l'industrie cosmétique ou textile et surtout en catalyse. [6-10]

I.6. Molécule invitée : 2,2 Bipyridine :

Les bipyridines sont une famille de composés chimiques organique, hétérocyclique, de formule brute $(C_5H_4N)_2$, formés à partir de deux pyridines couplées. Il se trouve dans des produits naturels comme les collismycines ou cérulomycines [10,11]. Depuis la découverte, le BPY est largement utilisé dans la complexation des ions métalliques. Les complexes Ru et Os des bipyridines sont assez attractifs car ils sont chimiquement, thermiquement et photochimiquement stables et présentent souvent une fluorescence. Deux unités BPY ou plus sont utilisés comme ligands et ils agissent comme des ponts pour interconnecter des centres métalliques dans un espace spatial bien défini.

I.6.1 Historique des bipyridines:

La 2,2'-Bipyridine (bpy, 1, Figure 1) a célébré son 131e anniversaire en 2019 et est l'une des plus ligands couramment utilisés et les plus facilement identifiés en chimie de coordination. Coordination composés incorporant 1 ont joué un rôle crucial dans le développement de notre compréhension de la thermodynamique et cinétique de complexation des ions métalliques, le collage, la photochimie, photophysique et électrochimie des complexes métalliques. En tant que domaine de liaison au métal bidenté, bpy a également trouvé une application répandue comme échafaudage dans supramoléculaire et métallosupramoléculaire chimie. En effet, au tournant du millénaire, la 2,2'-bipyridine a été décrite comme « la plus répandue ligand utilisé" un statut qui a peu changé au cours des deux décennies qui ont suivi.

Sans surprise, ce type de ligand couramment utilisé, ainsi que les oligopyridines supérieures et les espèces étroitement apparentées La 1,10-phénanthroline, 2 (Figure 1), a fait l'objet de plusieurs revues depuis la première revue de leur chimie de coordination en 1954. La 2,2'-bipyridine est le premier membre d'une série de des oligopyridines supérieures, qui peuvent également agir comme ligands polydentés pour les centres métalliques. Cette revue vise à présenter un aperçu complet des 50 premières années de la chimie de 1 et de ses dérivés simples jusqu'en 1939; la littérature sur les brevets n'est pas incluse dans l'enquête et la chimie des oligopyridines supérieures et les 1,10-phénanthrolines ne sont pas couvertes en détail. Le matériel est présenté de manière chronologique avec l'intention de souligner comment les développements et les tendances de la science chimique étaient parallèles aux progrès techniques et aux besoins et demandes de la société. Un accent supplémentaire est mis sur la chimie de coordination et les observations que de nombreux "simples" les composés rapportés dans cette première période se sont par la suite avérés avoir des structures plus complexes.

Chapitre I : Chimie Supramoléculaire : Complexes d'Inclusion- Molécule Hôte et invitée

Aucune référence explicite n'est citée pour les composés pour lesquels des données structurales ont été déposées auprès du Cambridge Structural Database mais non publiée autrement. [10,11]

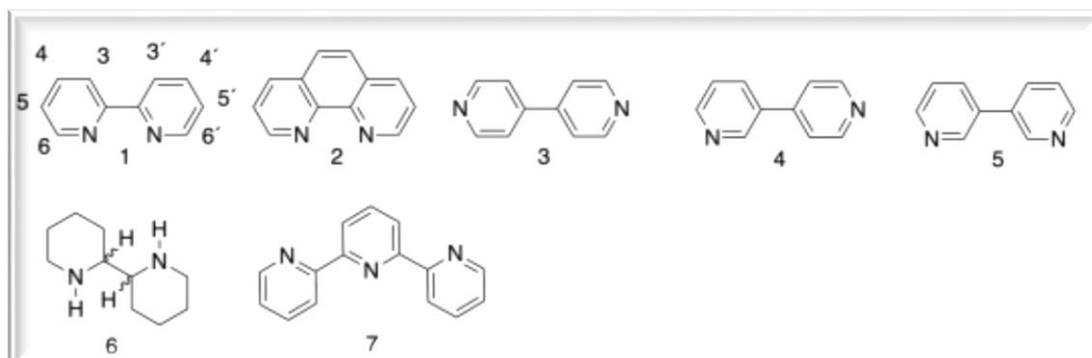


Figure I.5 : Les structures de la 2,2'-bipyridine (1) et de certains composés apparentés.[1]

Le schéma de numérotation pour le composé parent, la 2,2'-bipyridine est indiquée. La chimie de coordination de 1,10-la phénanthroline (2) est très similaire à celle de 1. Les composés 3, 4 et 5 sont les isomères 4,4'-bipyridine, 3,4-bipyridine et 3,3'-bipyridine. Le composé 6, 2,2'-bipiperidine, est l'un des produits de 1. L'oligopyridine 2,2':6',2''-terpyridine, 7 qui suit Blau décrit en 1889.

I.6.2 La découverte du Bipyridine

Fritz Blau a décrit la distillation sèche du cuivre(II) pyridine-2-carboxylate en 1888 et a rapporté la perte de gaz dont le cyanure d'hydrogène et la formation d'un distillat contenant de la pyridine et une nouvelle base avec un point de fusion de 70 °C (Figure 2). Ce dernier composé a donné une couleur rouge intense avec FeSO₄ [16]. Il a attribué la structure correcte de 1 à le nouveau composé qu'il a décrit comme α - α -Dipyridyl et a noté que l'on pouvait obtenir des isomères Dipyridyle en distillant soit des mélanges de pyridine-2-carboxylate, pyridine-3-carboxylate et les sels de pyridine-4-carboxylate ou les sels mixtes contenant ces anions. Un commentaire que fait Blau est pas si facile à comprendre "La substance avec un point de fusion de 70° provoque la réaction du fer à s'affaiblit d'autant plus qu'elle est pure, sans que la coloration soit complètement supprimée. Le rendement en 2,2'-bipyridine est typiquement inférieur à 20 %.

Il semble probable que Weidel avait obtenu plus tôt la 2,2'-bipyridine par distillation d'un mélange de pyridine-2-carboxylate de calcium et oxyde de calcium, bien qu'il identifie son

Chapitre I : Chimie Supramoléculaire : Complexes d'Inclusion- Molécule Hôte et invitée

produit avec le « dipyridine » isolée par Anderson à partir de la réaction de la pyridine avec le sodium [1,10].

Le premier produit de la réaction du sodium avec la pyridine est un bleu "dipyridine de sodium". Le grand isolé le produit de cette réaction, après traitement oxydatif et hydrolytique, s'est révélé plus tard par Weidel être 4,4'-bipyridine (γ -Dipyridyl), 3.

Cependant, la réaction du sodium avec la pyridine complexe et les principaux produits isolés sont généralement 1 et 2, avec l'isomère 4,4', 3 (Figure 1) dominant.

Conditions modifiées pour la réaction du sodium avec la pyridine suivie d'une oxydation subséquente avec l'air sec ou humide a donné non seulement 1 et 2, mais aussi la 3,4-bipyridine (4, figure 1); chauffer la réaction mélange avant oxydation a donné la 3,3'-bipyridine (5, Figure 1) parmi les produits [11].

Dans une publication en 1885, Hartley rapporte les spectres d'absorption d'une série de composés aromatiques et hétéroaromatiques composés, y compris une "dipyridine" non identifiée qu'il avait obtenue d'un Dr Ramsay à Bristol, mais il s'agissait probablement de la « dipyridine » d'Anderson. Heuser et Stoehr ont étendu les études de la réaction avec le sodium en 2-méthylpyridine et rapportent l'isolement d'un composé qu'ils décrit comme $\alpha\alpha$ -Diméthylbipyridyle et qui peut être identifié avec confiance comme 2,2'-diméthyl-4,4'-bipyridine.

Blau a publié un article supplémentaire décrivant la distillation sèche du cuivre (II) pyridine-2- carboxylate. Dans ces publications, il a confirmé la formation d'une coloration rouge intense lorsque bpy a réagi avec des sels de fer (II), a décrit la formation d'un sel d'hexacyanoferrate (IV) insoluble de le ligand libre, et a rapporté diverses réactions de bpy. La quaternisation a donné du N,N'-diméthyl-2,2'-l'iodure de bipyridinium sous forme de solide jaune qui n'a pas donné la réaction colorée typique avec le fer (II). La réduction avec du sodium et du 3-méthylbutanol a donné la 2,2'-bipipéridine (6, figure 1). Un aspect du travail de Blau qui semble être passé inaperçu est sa description d'un produit moins volatil de la distillation de cuivre(II)pyridine-2-carboxylate. Ce composé donne une coloration pourpre intense au fer(II) sels et a une constitution élémentaire très similaire à bpy.

Blau a proposé qu'il ait « plus de deux cycles pyridine ». Bien que Blau mentionne les tétrapyrindyles, ce composé ne peut en réalité être rien autre que la 2,2':6',2''-terpyridine (7, Figure 1), dont la première préparation est normalement attribuée à Morgan et Burstall.

Blau a également utilisé bpy comme l'une des substances de test pour sa publication détaillée sur méthodes d'analyse de la combustion, également publié en 1889 [1,10,11].

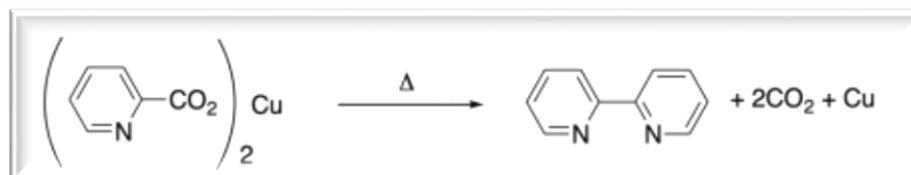


Figure I.6 : Fritz Blau a d'abord préparé la 2,2'-bipyridine par distillation sèche de cuivre(II) pyridine-2-carboxylate [1].

Une dizaine d'années plus tard, Blau a publié un nouvel article - À propos des nouveaux composés organiques métalliques-*Über neue organische Metallverbindungen*(À propos des nouveaux composés organiques métalliques) dans dont il décrit plusieurs des caractéristiques qui définissent la chimie de coordination de bpy.

Blau a établi la stoechiométrie 3:1 bpy-fer pour le composé rouge (qui contient le cation que nous avons maintenant formuler comme [Fe(bpy)₃]²⁺) et, en s'appuyant sur la vision de 1893 de Werner , un changement de paradigme, formulé les composés Sels ferreux tridipyridyliques).

Il rapporte également que des complexes de cuivre(II), de cadmium(II) et de chrome(III) pourraient se former mais a noté qu'il ne pouvait pas obtenir de composés avec des sels de manganèse, de plomb ou d'aluminium. Il identifie également clairement les défis associés à la stabilité cinétique ou thermodynamique inhérente à la chimie de coordination « Si, au contraire, une solution de dipyridyle contient une quantité suffisante quantité d'un sel de zinc ou de cadmium, le ferrosulfate [FeSO₄] ne produit aucune coloration, considérant que la solution rouge d'un sel de tridipyridylferro n'est pas altérée par l'addition ultérieure de l'un des sels ci-dessus, de sorte qu'il n'est en aucun cas la même chose si une solution de dipyridyle est d'abord traitée avec fer et ensuite zinc vitriol, ou d'abord zinc et ensuite fer vitriol ».

Blau n'a pas publié d'autres travaux importants en chimie de coordination, mais a commencé à travailler à Auer à Berlin en 1902. Il est devenu le conseiller en chef de la recherche d'Osram après sa fondation en 1919, avec la responsabilité du service des brevets, du service de recherche et de la recherche Société d'éclairage électrique, occupant ce dernier poste jusqu'à sa mort en 1929 [1,11]. Bien qu'il n'a publié aucun autre article de recherche en chimie, il était un innovateur prolifique et est l'initiateur de quelque 185 brevets dans un large éventail de domaines. Compte tenu de l'importance de bpy et de ses dérivés dans une vaste gamme de matériaux photoniques et photoactifs utilisés, entre autres, pour l'éclairage et d'autres applications technologiques, j'aime à penser que Fritz Blau serait fier de son héritage.

I.6.3 Notions fondamentales :

➤ Nomenclature :

La Bipy a un nom PIN (nomenclature IUPAC préférée) de 2,2'-bipyridine et un abréviation recommandée comme ligand de bpy [8]. Au fil des ans, la Bipy a avait une variété d'autres noms, y compris 2,2'-dipyridyle, α,α' -dipyridyle, α,α' -dipyridyle, 2,2'-dipyridine, 2,2'-dipyridène, 2,2'-dipyridine, bipyridyle, 2,2'-bipyridyle, 2,2-bipyridyle, 2,2,-bipyridyle, 2,2'-bipyridyle, bipyridine, 2,6'-bipyridine, α' -bipyridine, 2,2'-bipyridinyle, α,α' -bipyridyle, les abréviations bpy, dpy et dipy ont également été utilisés.

➤ Structure :

La Cambridge Structural Database (CSD) contient 319 composés contenant une molécule de 2,2'-bipyridine non coordonnée (CSD consulté le 8 août 2019), mais dans la majorité d'entre eux, les molécules de Bipy sont impliquées dans une liaison hydrogène supplémentaire, un transfert de charge, un hôte-invité ou interactions aromatiques-aromatiques. Néanmoins, il existe également un certain nombre de structures cristallines à l'état solide de la Bipy lui-même. A l'état solide, les molécules de bipy sont strictement planes avec une trans-conformation sur la liaison C-C interannulaire et présentent à la fois C-H... π et face à face (3,518 Å, **Figure 4b**) interactions. Aucun polymorphe de bpy n'a été caractérisé structurellement.

Etudes théoriques de la conformation et des caractères des orbitales moléculaires de bpy ont été effectuées à différents niveaux de calcul et une excellente vue d'ensemble, ainsi que des calculs DFT de pointe ont été présentés par Alkorta et al.

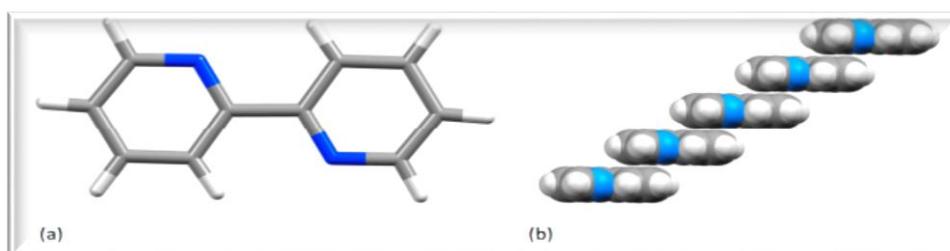


Figure I.7 : (a) La structure cristalline à l'état solide de Bpy montre que les molécules de 2,2'-bipyridine sont planes et posséder une trans-conformation ; (b) les molécules de 1 présentent un empilement face à face dans le réseau cristallin.[1]

I.6.4 Synthèse :

La préparation des bipyridines a fait l'objet d'études plus poussées au cours de cette période, en particulier dans les laboratoires établis d'Europe continentale, et à mesure que l'intérêt pour les 2,2'-bipyridines augmentait lentement, de nouvelles méthodes de synthèse spécifiques ont été développées.

Ceux-ci se répartissent en trois principales catégories :

- (i) dimérisation d'un dérivé de pyridine avec un métal électropositif et oxydation de la tétrahydrobipyridine résultante.
- (ii) couplage réducteur d'une pyridine 2-fonctionnalisée avec un métal de transition.
- (iii) l'oxydation d'une pyridine.

➤ Dimérisation avec des métaux électropositifs :

Il s'agit de la réaction de la pyridine avec le sodium métallique pour générer du "sodium bleu dipyridine" et l'oxydation ultérieure de celle-ci en un mélange de bipyridines, principalement le 4,4'- isomère, bien qu'il soit rapporté que les six isomères possibles sont présents en quantités variables.

➤ Couplage réducteur d'une pyridine 2-fonctionnalisée :

En 1928, Wibaut a utilisé la réaction d'Ullmann pour la préparation de 2,2'-bipyridine à partir de la réaction de la 2-bromopyridine ou de la 2-chloropyridine avec du cuivre métallique dans le 1-méthyl-4-(propane-2-yl)benzène (Figure 7), il a obtenu la 2,2'-bipyridine à 60%.

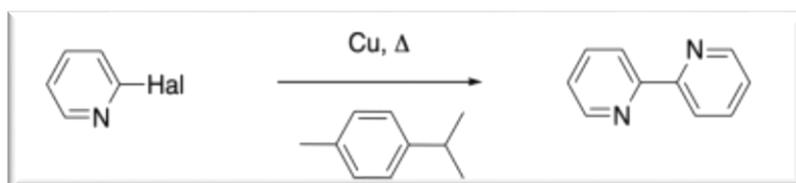


Figure I.8 : La préparation de 2,2'-bipyridine utilisant la réaction d'Ullmann a été introduite par Wibaut en 1928 (Hal = Br ou Cl).[1]

➤ Oxydation et déshydrogénation des pyridines et bipéridines :

Le chauffage de la pyridine à une température comprise entre 700 °C et 800 °C dans un tube scellé donne bpy comme le produit de condensation majeur, conjointement avec la 2,3'-bipyridine et la 2,4'-bipyridine; quand 2-la méthylpyridine a été traitée de la même manière, la 6,6'-diméthyl-2,2'-bipyridine, 12, a été isolée, ce qui en fait la première 2,2'-bipyridine substituée à être préparée (Figure 8). Wibaut a confirmé la formation de traces de bpy à partir du pyrolyse de la pyridine et dans une réaction étroitement apparentée, Sabatier a

Chapitre I : Chimie Supramoléculaire : Complexes d'Inclusion- Molécule Hôte et invitée

montré que la déshydrogénation de vapeur de pipéridine sur MnO ou nickel à des températures élevées a donné un mélange de pyridine et de bipy [12].

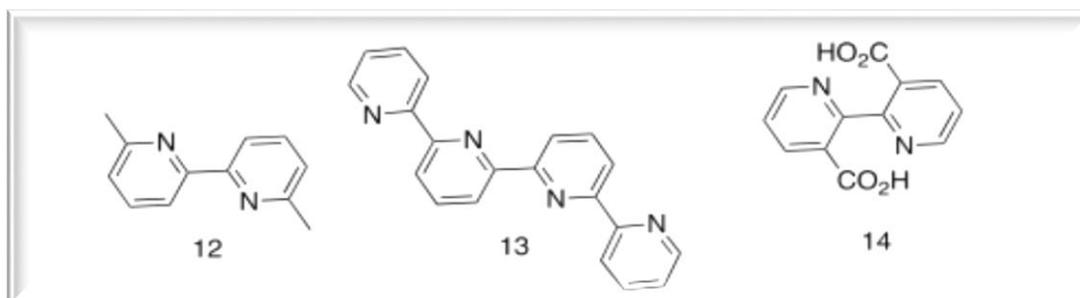


Figure I.9 : Les structures des premiers dérivés de la 2,2'-bipyridine à décrire ; composé 12 a été obtenu à partir de la pyrolyse de la 2-méthylpyridine.[1]

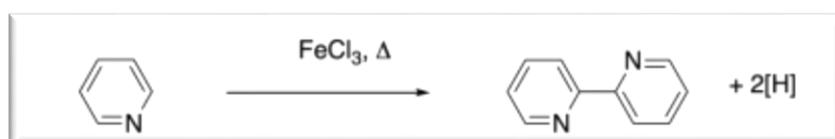


Figure I.10 : La préparation de 2,2'-bipyridine par la réaction de la pyridine avec FeCl₃ à des températures ont fourni un accès pratique au ligand avec un rendement de 52 %, bien que le traitement ait été parfois difficile en raison des grandes quantités de sels métalliques.[1]

Chapitre II
Technique de la modélisation
moléculaire

II.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons des notions concernant les techniques de la modélisation moléculaire que nous avons utilisées pour modéliser les complexes d'inclusion au cours de notre travail.

II.2 L'équation de Schrödinger

Les méthodes de calculs basées sur la mécanique quantique, présentées par la suite, reposent toutes sur la résolution de l'équation de Schrödinger [8] afin de déterminer l'énergie et la fonction d'onde du système. L'équation de Schrödinger indépendante du temps pour une molécule s'écrit :

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

Avec :

E est l'énergie totale de la molécule

Ψ sa fonction d'onde (fonction propre)

H son hamiltonien

L'opérateur hamiltonien total de la molécule, H est composé de cinq contributions, s'écrit comme la somme des énergies cinétiques et potentielles des noyaux et des électrons. [8]

L'hamiltonien exact résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons, noyaux, ... etc.)

$$H = T_{el} + T_{noy} + V_{noy-noy} + V_{noy-el} + V_{el-el} \quad (\text{II.2})$$

Où :

T_{el} et T_{noy} : l'énergie cinétique de répulsion des électrons et noyaux respectivement.

$V_{noy-noy}$, V_{el-el} : l'énergie potentielle de répulsion entre noyaux, électrons

V_{noy-el} : l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.[6]

II-3- Méthodes quantiques utilisées

II-3-1 Méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT « Density Functional Theory », est une méthode de la chimie quantique, elle est apparue au cours des dernières décennies comme une méthodologie puissante pour la simulation de systèmes chimiques. Elle offre une nouvelle alternative à la description basée sur la fonction d'onde $\Psi(r)$ en la remplaçant par la densité électronique $\rho(r)$ [9] qui est fonction seulement de 3 variables (x, y, z); ce qui réduit considérablement les temps de calculs et permet d'étudier des systèmes de grandes tailles.

Basée essentiellement sur deux théorèmes, le premier exprime l'énergie totale du système $E[\rho(r)]$ comme une fonctionnelle de la densité électronique qui s'exprime par :

$$E_e[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{en}[\rho(r)] + J[\rho(r)] + Q[\rho(r)] \quad (\text{II.3})$$

Avec $V_{en}[\rho(r)]$ est l'énergie d'attraction électron-noyau, donnée par l'équation:

$$V_{en}[\rho(r)] = - \sum_{A=1}^M \int \frac{Z_A}{|r-R_A|} \rho(r) dr \quad (\text{II.4})$$

$J[\rho(r)]$ est le terme classique de l'énergie de répulsion électron-électron, donnée par

$$\text{l'équation: } J[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (\text{II.5})$$

$Q[\rho(r)]$ est le terme quantique (non classique) de l'énergie d'interaction électron-électron et $T[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique des électrons qui est le terme inconnu le plus important.

Le deuxième théorème stipule que l'état fondamental représente le minimum de la fonctionnelle énergie par l'utilisation de multiplicateurs de Lagrange.

$$\frac{\partial E[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = 0 \quad (\text{II.6})$$

Kohn et Sham (KS) ont démontré que l'énergie cinétique pouvait être approximée avec précision par un seul déterminant de Slater (des orbitales $\phi\{i\}$) décrivant un système fictif d'électrons non en interaction ayant la même densité que la fonction d'onde électronique exact et définit l'énergie cinétique non en interaction:

$$T_s[\{\phi_i\}] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \phi_i^*(r) \nabla^2 \phi_i(r) dr \quad (\text{II.7})$$

$T_s[\{\phi_i\}]$ n'est pas égal à $T[\rho(r)]$ la différence entre ces deux termes est combinée à $Q[\rho(r)]$ pour définir l'énergie de corrélation et d'échange, par l'équation:

$$E_{xc}[\rho(r)] = T[\rho(r)] - T_s[\{\phi_i\}] + Q[\rho(r)] \quad (\text{II.8})$$

Le terme $E_{xc}(\rho)$ comprend à la fois, l'énergie d'échange due au spin électronique et l'énergie de corrélation dynamique induite par le mouvement des électrons individuels, l'équation (IV.6) est réécrite comme suit:

$$E_{xc}[\rho(r)] = E_x[\rho(r)] + E_c[\rho(r)] \quad (\text{II.9})$$

Depuis, plusieurs approximations pour la résolution de l'équation (III.8) ont été développées comme LDA, GGA, Méta-GGA et les fonctionnels hybrides que nous détaillerons dans ce qui suit.[6-8]

II. 2.3.1 Les fonctionnels hybrides

Afin d'améliorer les performances des fonctionnelles précitées une nouvelle génération a été développée pour laquelle un certain pourcentage d'échange Hartree-Fock est introduit dans la fonctionnelle d'échange. la dénomination de *fonctionnelles hybride* fait référence à

l'utilisation combinée de l'énergie d'échange exacte du modèle Hartree-Fock et de l'énergie d'échange-corrélation au niveau DFT, celles-ci peuvent être construites à partir de fonctionnelles GGA et méta-GGA. On parle alors de fonctionnelle hybride GGA comme B3LYP, de fonctionnelle hybride méta-GGA comme M06-2X. Les fonctionnelles utilisées dans nos calculs sont des fonctionnelles hybrides dans ce qui suit, on présente de brefs aperçus de leurs fondements, leurs points forts et éventuellement leurs points faibles.

➤ **La fonctionnelle B3LYP**

La fonctionnelle B3LYP est une fonctionnelle hybride GGA, c'est une combinaison entre la fonctionnelle d'échange B88 proposée par Becke en 1988 et la fonctionnelle de corrélation LYP développée par Lee, Yang et Parr d'où l'acronyme BLYP. Plus tard en s'appuyant sur le principe de la fonctionnelle hybride, Stephens et coll. proposent la fonctionnelle B3LYP qui inclut 20% de l'énergie Hartree-Fock dans la fonctionnelle d'échange. B3LYP signifie Becke- 3 paramètres – Lee Yang Parr, et est décrite comme suit:

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + (E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + a_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \quad (\text{II.10})$$

Avec: $a_0 = 0,20$, $a_x = 0,72$ et $a_c = 0,81$, sont des coefficients optimisés pour adhérer à des données expérimentales de systèmes standards servant de tests.

L'expression de la fonctionnelle hybride B3LYP intégrée dans le logiciel Gaussian 09 est de la forme suivante :

$$E_{B3LYP}^{xc} = E_{B3LYP}^x + E_{B3LYP}^c = 0.2E_{HF}^x + (1 - 0.2)E_{LSDA}^x + 0.72\Delta E_{B88}^x + 0.81E_{LYP}^c + (1 - 0.81)E_{VWN}^c \quad (\text{II.11})$$

La fonctionnelle B3LYP est la plus largement utilisée, son point fort est la prédiction des propriétés électroniques des systèmes moléculaires, néanmoins elle présente des limitations: elle sous-estime les hauteurs de barrière énergétique et les interactions à longue portée, comme les interactions van der Waals.[6-8]

➤ **La fonctionnelle WB97XD**

La fonctionnelle WB97XD est une fonctionnelle DFT corrigée à longue portée avec des corrections de dispersion. Elle résulte de la ré-optimisation d'une fonctionnelle de densité hybride corrigée à longue portée (LC), avec des corrections de dispersion empiriques. Chai a introduit une correction de dispersion empirique dans la fonctionnelle wB97X afin de fournir les éléments manquants des interactions de Van der Waals à longue portée [9]. L'équation suivante représente l'énergie totale,

$$E_{DIFF-D} = E_{KS-DFT} + E_{dis} \quad (\text{II.12})$$

L'approximation wB97X est utilisée pour évaluer le terme E_{KS-DFT} et le terme E_{dis} est donné par Grimme qui a développé des méthodes de correction de la dispersion (appelées «DFT-D», D pour dispersion) applicables aux différentes fonctionnelles tel que:

$$E_{disp} = - \sum_{i=1}^{Nat-1} \sum_{j=i+1}^{Nat} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{damp}(R_{ij}) \quad (\text{II.13})$$

avec C_6^{ij} est le coefficient de dispersion pour les atomes i, j . R_{ij} est la distance interatomique et Nat est le nombre des atomes dans le système,

f_{damp} est une fonction d'amortissement qui est de la forme suivante:

$$f_{damp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-\alpha_6 \left(\frac{R_{ij}}{R_{vdw}} - 1 \right)}} \quad (\text{II.14})$$

R_{vdw} : est la somme des rayons de van der Waals des atomes i et j et $\alpha_6 = 20$.

La fonctionnelle wB97xD s'avère nettement supérieure pour les interactions non liées et de performances très similaires pour les interactions liées.[9]

II.4 Les bases d'orbitales atomiques

Selon la méthode de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO) les orbitales moléculaires φ_i sont exprimées comme des développements linéaire sur une base des orbitales atomiques χ_j :

$$\varphi_i = \sum_{j=1}^N C_{ji} \chi_j \quad (\text{II.15})$$

Où C_{ji} : sont des coefficients de développement.

Les orbitales atomiques χ_j sont définies à partir de fonctions de base qui se divisent en deux grandes familles: les orbitales de type Slater STO(Slater-Type Orbitals) et les orbitales Gaussiennes GTO(Gaussian-Type Orbitals) .

• Les orbitales de type Slater [20] s'écrivent:

$$\chi_{nlm}^{STO}(r, \theta, \phi) = N Y_{lm}(\theta, \phi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (\text{II.16})$$

Les orbitales de type Slater sont peu utilisé à cause de la difficulté de calcul des intégrales malgré qu'elles ont un bon comportement physique à courte et longue portée du noyau.

• Les orbitales de type Gaussiennes [21] s'écrivent:

$$\chi_{nlm}^{GTO}(r, \theta, \phi) = N Y_{lm}(\theta, \phi) r^{2n-l-2} e^{-\alpha r^2} \quad (\text{II.17})$$

L'avantage des orbitales GTO réside dans le calcul des intégrales multicentriques qui se ramène à une intégrale monocentrique facilement calculable, leur inconvénient est qu'elles

sont incapables de décrire la partie radiale des atomes. Une combinaison linéaire est indispensable pour se rapprocher de la qualité des STO, ainsi l'équation ci-dessous est retenue.

$$\chi^{GC} = \sum_k d_k \chi_k^{GTO} \quad (\text{II.18})$$

Où, χ^{GC} sont les Gaussiennes contractées et χ_k^{GTO} sont les Gaussiennes primitives. [9]

- **Les bases minimales (minimal basis set):** sont les bases les plus simples et sont nommées STO-nG, où n est le nombre de Gaussiennes contractées. Elles sont moins coûteuse en temps de calcul mais elles sont moins précise pour l'étude de la thermodynamique et la spectroscopie.
- **Les bases étendues :** en séparant les électrons de cœur des électrons de valence qui participent effectivement à la liaison chimique
- **Les bases à valences séparées:** introduites par Pople, les orbitales atomiques de cœur sont décrites par une seule contraction Gaussienne primitive alors que les orbitales atomiques de valence sont décrite par un nombre de contraction supérieur ou égale à 2.
- **Les fonctions de polarisation :** introduite pour la description de la polarisation lors de la création d'une liaison chimique. On ajoute à la couche de valence les fonctions l (nombre quantique azimutal) supérieures (p: pour l'hydrogène, d, pour la deuxième et troisième période et f pour les métaux de transition). En termes de nomenclature, on ajoute ** au symbole de la base utilisée ou la nature des orbitales ajoutées (p, d, f, ...). Exemple : 6-31G** = 6-31G(d, p).
- **Les fonctions diffuses:** introduites pour mieux décrire les modifications de la distribution électronique à longue portée (p ou d) où l'exposant α tend vers 0 lorsque le rayon tend vers l'infini. Elles sont en particulier utilisées dans le cas des anions et des composés chimiques présentant plusieurs doublets électroniques libres. En termes de nomenclature, elles sont indiquées par un (ou deux) signe(s) + s'ajoutant au symbole de la base utilisée.
- **Base 6-311 G(d, p) et 6-311 G⁺⁺(d, p):** Les électrons de cœur sont décrites par **6** Gaussiennes primitives pour représenter l'orbitale **1s** (ce qui correspond à une contraction), les électrons de valence sont décrites par une combinaison de trois contractions: une contenant **3** Gaussiennes primitives pour représenter l'orbitale **2s** et les deux autres contenant chacune **1** Gaussienne primitive pour représenter respectivement les orbitales **2p** et **3s**. en plus des fonctions de polarisation **p** qui signifie qu'un jeu de fonction a été ajouté pour l'hydrogène et **d** comme pour notre cas pour les atomes de carbones et d'oxygènes (lourds). les signes ⁺⁺ pour rajouter les fonctions diffuses.[9-16]

II.5 Méthodes d'analyses de la densité électronique

II.5.1 Les orbitales frontières: HOMO-LUMO

En 1952, K. Fukui a montré l'existence d'une corrélation entre la densité électronique des orbitales moléculaires frontières et la réactivité chimique des hydrocarbures aromatiques.. En 1970, il s'intéressait au déroulement des réactions chimiques, il visualise le rôle des orbitales frontières en décrivant les diagrammes de leur transformation.

D'après Fukui, les premières orbitales concernées dans une interaction chimique sont la dernière orbitale occupée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbitals) et la première orbitale inoccupée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbitals). Ainsi une orbitale HOMO traduit le caractère électro-donneur (nucléophile) de la molécule. Alors qu'une orbitale LUMO traduit le caractère électro-accepteur (électrophile) de la molécule.

Un réactif nucléophile réagit par sa HOMO alors qu'un réactif électrophile réagit par sa LUMO. Plus la différence d'énergie entre la HOMO d'un des réactifs et la LUMO de l'autre est petite ; plus les interactions frontières seront stabilisantes et une réactivité chimique est plus élevée. [16]

II.5.2 Les descripteurs de réactivité globaux

En se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, la minimisation de l'énergie est introduite par la méthode de multiplicateur de Lagrange le potentiel chimique électronique, notée μ est la dérivée partielle de l'énergie E par rapport au nombre d'électrons n à un potentiel externe constant $v(r)$ qui n'est autre que le contraire de l'électronégativité :

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial n} \right)_{v(r)} = \frac{1}{2} (E_{HOMO} + E_{LUMO}) \quad (\text{II.19})$$

μ est relié à l'électronégativité χ proposée initialement en 1961 par Iczkowski et Margrave [27], puis par Parr [28].

$$\mu = -\chi \quad (\text{II.20})$$

Le potentiel chimique électronique μ et l'électronégativité χ incarnent la tendance d'une entité chimique à attirer les électrons. Une extension quantitative de la théorie HSAB a été formulée par Parr et Pearson en 1983 : la dureté absolue (*Hardness*) η d'un atome ou d'une molécule neutre ou chargée correspond à la dérivée seconde de l'énergie par rapport au nombre d'électrons n :

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial n^2} \right)_{v(r)} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_{v(r)} = \frac{1}{2} (E_{LUMO} - E_{HOMO}) \quad (\text{II.21})$$

La mollesse S (*softness*) se définit comme l'inverse de la dureté η .

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (\text{II.22})$$

La dureté η et la mollesse S exprime la capacité d'une entité chimique à recevoir ou à donner des électrons.

L'indice d'électrophilicité (ω) est définie par la capacité d'une molécule à se lier fortement à une entité nucléophile par un transfert d'électron tout en les gagnant pour se stabiliser. Selon Parr et al est donné par la formule suivante et le définissent comme une mesure de la capacité d'espèce d'accepter un nombre arbitraire d'électrons:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (\text{II.23}) [17]$$

II.5.3 L'analyse NBO (Natural Bond Orbital)

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 [17]. Ainsi la densité est décrite sur et entre les atomes avec des doublets de cœur (CR), des doublets non-liants (LP), des doublets de liaison (BD) résultant de la mise en commun par deux atomes de deux électrons dans des orbitales hybridées. Le tableau (IV.1) récapitule les caractéristiques des orbitales naturelles liantes NBO.

Tableau II.1 Caractéristiques principales des orbitales NBO

Type NBO	Centre	Couche	L/NL	Symbole
Coeur c_A	1-c	Cœur	L	CR
Non-lié (doublet libre) n_A	1-c	Valence	L	LP
Liant Ω_{AB}	2-c	Valence	L	BD
Anti-liant Ω_{AB}^*	2-c	Valence	NL	BD*
Rydberg r_A	1-c	Rydberg	NL	RY*

NL: Non liante, L: liante, 1-c: monocentrique, 2-c: bicentrique.

L'estimation de leurs énergies est faite par la théorie de perturbation de deuxième ordre. Pour chaque NBO(i) donneur et NBO(j) accepteur, l'énergie de stabilisation est liée à la délocalisation de i vers j, donnée par l'équation:

$$E^{(2)} = \Delta E_{ij} = q_i \frac{F(i,j)^2}{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (\text{II.24})$$

Où q_i est l'occupation de l'orbitale donneur, $F(i, j)$ est l'opérateur de Fock et ϵ_i, ϵ_j sont les énergies des orbitales NBO.

II.5.4 L'analyse de populations de Mulliken

En 1955 Mulliken propose une méthode de partition de la population électronique entre les atomes d'un système chimique qui se base sur les orbitales moléculaires. Malgré sa simplicité numérique la méthode reste des plus utilisées, la charge de Mulliken, q_i porté par l'atome i est donnée par la formule:

$$q_i = Z_i \left[\sum_{\mu \in i} (DS)_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{v \neq \mu} (DS)_{\mu v} \right] \quad (\text{II.25})$$

Avec: S : est la matrice de recouvrement, D : la matrice de densité, μ : désigne une fonction de base quelconque (la somme des fonctions $\mu \in i$ correspond à la base décrivant l'atome i).

L'analyse de population de Mulliken conduit à des résultats similaires quel que soit la méthode utilisée (Hartree-Fock, B3LYP, MP2, QCISD).

Dans le volet des inconvénients de la méthode on cite: la forte dépendance de la méthode sur les bases utilisées pour la description des orbitales atomiques, la répartition arbitraire des électrons dans les orbitales moléculaires ainsi plus la base est étendue moins la méthode est fiable ainsi que pour les composés à liaisons ioniques.

II.5.6 Analyse des interactions non covalentes (NCI)

La méthode d'analyse NCI (non covalent analysis) est parmi les conséquences de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [16,17], en utilisant d'une part la densité électronique du système, ρ qui est la quantité clé à partir de laquelle toutes les propriétés chimiques peuvent en principe être obtenue et d'autre part le gradient de la densité réduit (DRG); $s(\rho)$ utilisé pour analyser la nature de ces interactions, tel que:

$$s(\rho) = \frac{|\nabla\rho|}{2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}\rho^{\frac{4}{3}}} \quad (\text{II.26})$$

Deux situations se présentent:

- $s(\rho) \rightarrow \infty$ pour lequel ρ est prédominante par rapport à $\nabla\rho$ ($\rho \rightarrow 0$), cette situation correspond à des régions de faible densité.
- $s(\rho) \rightarrow 0$ dont $\nabla\rho \rightarrow 0$ est prédominant par rapport à ρ , c'est à dire que même pour des valeurs élevées de ρ , le gradient réduit reste relativement très faible. Les points de l'espace concernés correspondant à cette situation, sont généralement les points critiques de liaisons (BCP).

Les liaisons non covalentes correspondent à l'espace de faible densité et afin de déterminer leurs types, la méthode NCI utilise le Laplacien de la densité $\nabla^2\rho$ qui est décomposé en la somme de trois valeurs propres de la matrice Hessienne de la densité électronique selon les trois axes principaux de la variation maximale, tel que:

$$\nabla^2 \rho = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (\text{II.27})$$

λ_2 caractérise la variation de la densité dans un plan perpendiculaire à l'axe internucléaire et elle peut être positive ou négative, c'est cette grandeur qui est utilisée dans la méthode NCI. Les types d'interaction peuvent être mieux compris par les valeurs de ρ ainsi que le signe de λ_2 , on distingue trois types d'interactions NCI.

II.5.7 L'analyse de décomposition de l'énergie (EDA)

L'analyse de décomposition en énergie (EDA) est une méthode quantitative puissante permettant de décrire les différents types d'interactions intervenant dans le système. Elle a été formulée par Kitaura et Morokuma puis par Ziegler et Rauk. La méthode consiste à décortiquer les interactions qui constituent une liaison chimique entre des fragments d'une molécule. En EDA, l'énergie de liaison totale ($\Delta E_{\text{bonding}}$) est décomposée en quatre termes, énergie électrostatique ($\Delta E_{\text{electrostatic}}$), énergie cinétique ($\Delta E_{\text{kinetic}}$), énergie de Coulomb ($\Delta E_{\text{coulomb}}$) et énergie de dispersion ($\Delta E_{\text{dispersion}}$)

$$\Delta E_{\text{bonding}} = \Delta E_{\text{elct}} + \Delta E_{\text{kinetic}} + \Delta E_{\text{coulomb}} + \Delta E_{\text{dispersion}} \quad (\text{II.28})$$

ΔE_{elct} : correspond à l'énergie d'interaction entre les différentes distributions de charge non perturbées des fragments.

$\Delta E_{\text{kinetic}}$: c'est le terme d'énergie cinétique.

$\Delta E_{\text{coulomb}}$: contient les contributions énergétique stérique et orbitaire.

$\Delta E_{\text{dispersion}}$: est le terme de dispersion provenant de la correction de Grimme.

II.5.8 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT)

La DFT est consacrée essentiellement à l'étude des propriétés indépendante du temps (stationnaire), par contre la théorie TD-DFT traite les propriétés des états d'excitation à partir d'un état de référence stationnaire comme les spectres d'absorption électronique (UV-Visible), les énergies de transition électroniques, propriétés optiques, etc..

La théorie TD-DFT est basée sur le théorème de Runge-Gross et ensuite de son application aux systèmes moléculaires par Van Leeuwen.

Le principe repose sur le principe que la réponse de l'état du système perturbé (Ψ_{pert}) suite à l'application d'un champ électrique oscillant $V_{\text{pert}}(t)$ est une combinaison linéaire des fonctions d'onde de l'état fondamental (Ψ_1) et de l'état électronique excité (Ψ_2) ou formulé autrement comme une combinaison linéaire de monoexcitations entre les orbitales (KS) occupées vers les orbitales (KS) virtuelles de l'état fondamental [20].

Le formalisme qui permet d'obtenir les énergies d'excitation verticales est assez complexe, on se limite à présenter son équation sous sa forme finale:

$$a_1(t)V_{pert}(t)\psi_1 + a_2(t)V_{pert}(t)\psi_2 = i\frac{\hbar}{2\pi}\frac{da_1}{dt}\psi_1 + i\frac{\hbar}{2\pi}\frac{da_2}{dt}\psi_2 \quad (\text{II.29})$$

En modélisation moléculaire, la théorie TD-DFT permet de procéder aux calculs des énergies de transfert de charge et l'identification des orbitales HOMO-LUMO responsable de ce transfert ainsi que la visualisation des spectres correspondants. En particulier comme dans notre cas la spectroscopie UV/Vis.

II.5.9 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectrophotométrie FTIR est utilisée depuis de nombreuses années pour identifier directement la formation de complexes d'inclusion CD/invité, en comparant le spectre du complexe à ceux de l'invité et de la CD avant complexation [21].

Généralement, les bandes de CD ne subissent qu'un simple changement suite à la complexation, alors que les bandes correspondant à la partie de l'invité transloquée dans la cavité de la CD seront facilement masquées ou altérées par celles du spectre de la CD [21]. Ces modifications sont indicatives de l'inclusion et sont dues à la perte de la vibration et de la transition de l'invité à cause du changement de son environnement et de ses interactions avec la CD. Aussi, la disparition ainsi que la modification de l'intensité ou le déplacement des bandes caractéristiques indiquent que ces derniers sont bien inclus à l'intérieur de la cavité de la CD [21].

Chapitre III

Résultats et Discussion

III.1 Introduction

Parmi les méthodes quantiques fréquemment utilisées pour l'étude des systèmes moléculaires de taille importante telle que les complexes de type Hôte-Invité, nous avons fait recours à la théorie de la fonctionnelle de densité DFT et TD-DFT en utilisant deux fonctionnelles : B3LYP et wB97xD avec la base moyenne 6-31G(d).[22]

Dans la présente étude, nous focalisons notre travail sur l'étude des différentes propriétés spectroscopiques UV-visible de la 2,2'-Bpy et son complexe d'inclusion 2,2'-Bpy@ β -CD dans différents solvants. Les interactions intermoléculaires entre 2,2'-Bpy et β -CD ont également été étudiées pour donner plus d'informations sur le changement de comportement des propriétés d'absorption et d'émission de la 2,2'-Bpy après la formation du complexe d'inclusion avec la β -CD.[23]

III.2 Construction et optimisation des molécules du départ

Nous avons commencé par la construction de la structure moléculaire approchée de la molécule invitée 2,2'-Bpy à l'aide de l'interface graphique GaussView version 5.0 [24]. Le programme assigne des données standards à la structure dessinée (angle, longueur, charge,...) et la transforme en une molécule à trois dimensions en donnant les coordonnées (par exemple cartésiennes) de tous les atomes.

Alors que la structure de la β -CD (Hôte), elle a été extraite du logiciel ChemOffice 3D Ultra (version 10, Cambridge Software) [25], en se basant sur les différentes données cristallographiques fournies par les auteurs.

Ensuite, les deux géométries 2,2'-Byp et β -CD ont été optimisées par les deux fonctionnelles hybride B3LYP et wB97xD avec la base 6-31G(d) (**Figure III.2**), afin d'obtenir des structures de départ présentant une géométrie et une conformation plus stables. Les calculs ont été effectués avec le logiciel Gaussian 09W [26].

le complexe d'inclusion 2,2'-Bpy@ β -CD est construit à partir des structures optimisées des deux molécules hôte et invitée ; en premier les oxygènes interglucosidiques de la β -CD ont été placés sur le plan xy tandis que la molécule invitée est orientée parallèlement à l'axe oz. Ensuite elle a été translaté manuellement selon l'axe oz en maintenant son centre de masse sur l'origine des axes x, y et z, le complexe d'inclusion 2,2'-Bpy@ β -CD est formé et est soumis à différent types de calculs.

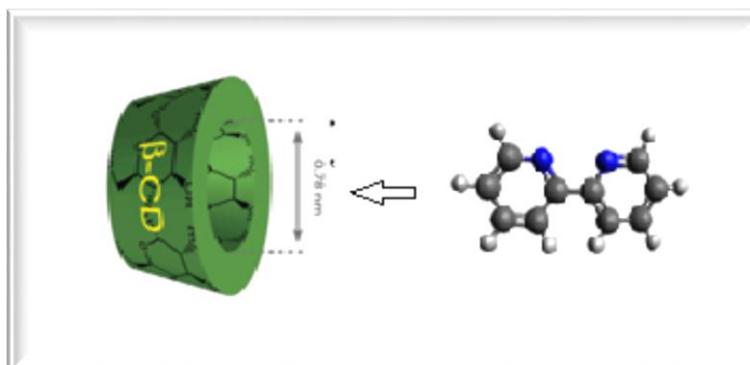


Figure III.1 : Inclusion du 2,2'-Bpy dans la β -CD.

L'optimisation de la géométrie du complexe d'inclusion 2,2'-Bpy@ β -CD a été réalisée par les deux méthodes wB97xD/6-31G(d) et B3LYP/6-31G(d) respectivement. Le minimum global a été confirmé par des calculs de fréquences montrant l'absence de fréquences imaginaires.[27]

Différentes analyses structurales et électroniques ont été effectuées sur la structure optimisée de la 2,2'-Bpy et de son complexe d'inclusion 2,2'-Bpy@ β -CD ; i) L'analyse NBO a été calculée pour déterminer le transfert de charge entre les orbitales moléculaires des deux molécules 2,2'-Bpy et β -CD.[28] ii) Les propriétés spectroscopiques d'absorptions et d'émission de chacune des molécules 2,2'-Bpy et son complexe d'inclusion 2,2'-Bpy@ β -CD ont été profondément traités dans différents solvants par la méthode TD-DFT. iii) l'analyse NCI a été aussi appliquée sur le complexe d'inclusion formé pour illustrer les différentes interactions produites entre la 2,2'-Bpy et la β -CD. iv) Enfin, l'analyse MEP a été utilisé pour déterminer les sites riches et pauvres en électrons [29].

A mentionner que ces différentes analyses ont été réalisées par les logiciels ADF [30], MWF et VMD [32].

III.2.1 Structure du complexe d'inclusion 2,2'-Bpy@ β -CD

D'après la structure illustrée sur la figure ci-dessous du complexe d'inclusion 2,2'-Bpy@ β -CD dans le vide, il est bien clair que la molécule invitée 2,2'-Bpy est insérée dans la cavité de la β -CD permettant l'établissement d'un grand nombre d'interactions intermoléculaires. Les deux atomes d'azotes sont dirigés vers les hydrogènes internes et les hydrogènes des hydroxyles primaires de la β -CD. Tandis que le premier cycle est inclus dans la cavité hydrophobe et le deuxième cycle est proche aux hydroxyles primaires assurant la formation de différents types d'interactions (dispersion, liaisons hydrogènes et interactions de VDW).

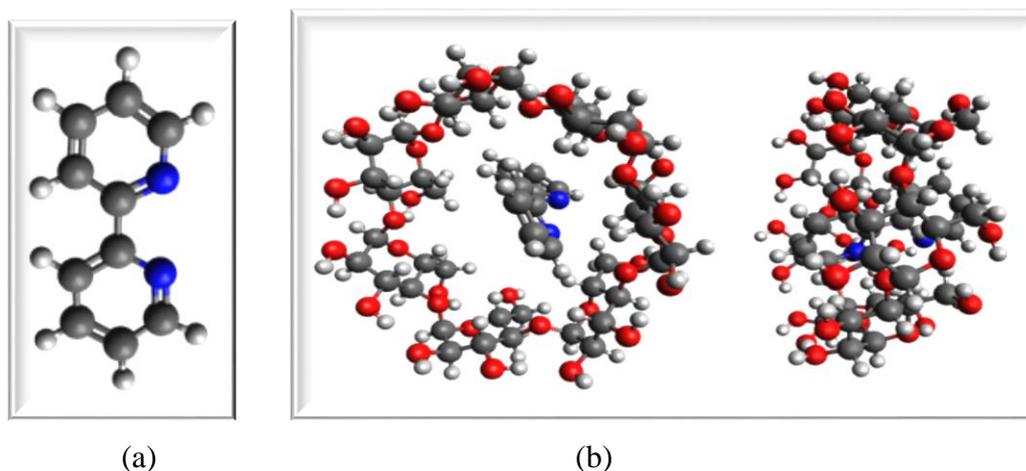


Figure III.2: Structures optimisées (a) 2,2'-Bpy (b) 2,2'Bpy@ β -CD par la méthode B3Lyp/6-31G.

III.3.Profil énergétique

III.3.1. Analyse de décomposition de l'énergie

L'analyse de décomposition d'énergie (EDA) est une méthode puissante pour décortiquer les interactions qui constituent une liaison chimique entre des fragments d'une molécule [30]. En EDA, l'énergie de liaison totale ($\Delta E_{\text{bonding}}$) est décomposée en quatre termes, énergie électrostatique ($\Delta E_{\text{electrostatic}}$), énergie cinétique ($\Delta E_{\text{kinetic}}$), énergie de Coulomb ($\Delta E_{\text{coulomb}}$) et énergie de dispersion ($\Delta E_{\text{dispersion}}$).

Pour effectuer une analyse EDA, la molécule 2,2-Bpy est considérée comme un fragment et la β -CD comme l'autre fragment. Les analyses EDA ont été obtenues sur des géométries optimisées par calcul ω B97xD / 6-31G.

Les analyses de l'EDA présentées dans le tableau III.1 indiquent que l'énergie totale de recouvrement est négative. Les contributions majeures à cette énergie de recouvrement totale sont les énergies de dispersion et les énergies électrostatiques.

Tableau III.1 : Contribution énergétique par analyse de décomposition de l'énergie (EDA).

Energies	Valeurs en Kcal/mol
Energie électrostatique	-18025.32
Energie cinétique	16325.70
Energie de Coulomb (stérique+orbital interaction)	1099.83
Energie de Dispersion	-22925.73
Energie totale (bondingenergy)	-47051.04

III.3.2. Paramètres géométriques

Suite à la formation du complexe d'inclusion 2,2'-Bpy@ β -CD, les différentes propriétés électroniques et structurales ont été modifiées à cause de l'interaction entre les atomes des deux molécules hôte et invitée.

Tableau III.2: Longueurs de liaisons du 2,2'-Bpy avant et après complexation au niveau théorique wB97xD/6-31G et B3LYP/6-31G.

(Å)	2,2'-Bpy			2,2'-Bpy@ β -CD	
	Exp [31]	wB97xD/6-31G	B3LYP/6-31G	wB97xD/6-31G	B3LYP/6-31G
C158-C159	1.373	1.344	1.399	1.394	1.398
C158-C157	1.379	1.393	1.397	1.392	1.396
C156-C157	1.389	1.393	1.396	1.394	1.397
C156-C154	1.381	1.402	1.408	1.399	1.405
C154-N155	1.389	1.349	1.356	1.349	1.356
C154-C151	1.482	1.492	1.492	1.483	1.487
C151-C150	/	1.402	1.408	1.400	1.405
C150-C149	/	1.393	1.396	1.393	1.397
C149-C148	/	1.393	1.397	1.393	1.397
C148-C153	/	1.394	1.399	1.394	1.398
C153-C152	/	1.341	1.345	1.344	1.351
C152-C151	/	1.349	1.356	1.349	1.356
C159-N155	1.352	1.341	1.345	1.343	1.353

Le tableau ci-dessus récapitule les longueurs de liaisons en angström (Å) de la 2,2'-Bpy avant et après complexation dans la β -CD. Il est clair d'après ce tableau que toutes les longueurs de liaisons ont subi une modification après interaction avec la β -CD montrant que la déformation de la structure de l'invitée est l'un des facteurs stabilisants ce type de complexe. Par exemple la liaison C158-C159 est de 1.344 et 1.399Å pour les deux méthodes wB97xD/6-31G et B3LYP/6-31G respectivement avant complexation. Alors qu'elle est devenue 1.394 et 1.398Å après complexation pour les deux méthodes wB97xD/6-31G et B3LYP/6-31G respectivement.

III.3.3. Paramètres thermodynamique

Afin d'évaluer la variation d'énergie libre (ΔG°), de l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°); des calculs en été effectués sur la 2,2'-Bpy libre, la β -CD et le complexe 2,2'-Bpy@ β -CD par la méthode wB97xD/6-31G, les résultats sont reportés dans le tableau suivant :

Tableau III.3 : Paramètres thermodynamique pour la 2,2'-Bpy libre et le complexe 2,2'-Bpy@ β -CD par la méthode ω B97xD/6-31G

	2,2'-Bpy	β -CD	2,2'-Bpy@ β -CD	Réaction
ΔG° (KCal/Mol)	-310573,511	-2680420,452	-2991030,220	-36,250
ΔH° (KCal/Mol)	-310547,378	-2680316,010	-2990906,094	-42,700
ΔS° (KCal/Mol)	87,6480	350,304	416,423	-21,529

III.3.4. Charges atomiques de Mulliken

Le transfert de charge est l'un des facteurs déterminant gouvernant la formation d'un complexe d'inclusion ; puisqu'ils affectent les propriétés moléculaires comme le moment dipolaire, la polarisabilité moléculaire, la structure électronique ainsi que d'autres propriétés des systèmes moléculaires.[32,33]

Le tableau III.4 présente les charges atomiques partielles de Mulliken calculées par la méthode DFT au niveau théorique w B97xD/6-31G(d).

Tableau III.4:Charges atomiques de Mulliken de la 2,2'-Bpy libre et après formation du complexe 2,2'-Bpy@ β -CD par la méthode w B97xD/6-31G(d).

	w B97xD/6-31G	
	2,2'-Bpy	2,2'-Bpy@ β -CD
C 148	-0.005677	0.029715
C 149	0.026839	0.022661
C 150	0.025070	0.064974
C 151	0.139569	0.127557
N 152	-0.388095	-0.394673
C 153	0.202171	0.183882
C 154	0.139681	0.150249
N 155	-0.387922	-0.418175
C 156	0.024988	0.049187
C 157	0.026864	0.006504
C 158	-0.005620	0.032223
C 159	0.202133	0.200370

Après formation du complexe d'inclusion 2,2'-Bpy@ β -CD, les charges atomiques des deux molécules 2,2'-Bpy et β -CD sont modifiées. La modification est importante sur les atomes de la molécule invitée ; i) les deux azotes de la 2,2'-Bpy N152 et N155 ont des charges de -0.388 et -0.387 sont devenues après complexation -0.394 et -0.418 respectivement. ii) les charges atomiques des deux carbones C157 et C158 sont 0.0268 et -0.0056 ont subi une large modification (0.0065 et 0.0322 respectivement).

III.4. Résonance magnétique nucléaire du proton

Après formation du complexe d'inclusion 2,2'-Bpy@ β -CD, tous les atomes de la molécule invitée sont maintenus en interaction mutuelle avec les atomes de la molécule hôte et les hydrogènes de la 2,2'-Bpy sont les plus affectés par ce phénomène. Pour montrer la sensibilité des hydrogènes de la 2,2'-Bpy au phénomène de complexation nous avons calculé les déplacements chimiques des hydrogènes avant et après interactions avec la β -CD.

Tableau III.5. Les déplacements chimiques des hydrogènes avant et après interactions avec la β -CD

	2,2'-Bpy	2,2'-Bpy expérimental [1]	2,2'-Bpy@ β -CD
H160	7.80	7.45	7.82
H161	8.55	8.48	8.21
H162	8.26	7.96	8.50
H163	9.28	8.71	9.43
H164	8.55	8.48	8.21
H165	8.26	7.96	7.56
H166	7.80	7.45	7.82
H167	9.28	8.71	9.21

Les déplacements chimiques récapitulés dans le tableau ci-dessous sont calculés par la méthode GIAO/wB97xD/6-31G dans l'eau deuterie selon l'équation suivante :

$$\delta = \delta_H - \delta_{TMS}$$

Il est clair d'après ce tableau que tous les déplacements de la 2,2'-Bpy ont subi une modification après complexation dans la β -CD (voir section NBO). Par exemple le déplacement chimique du H160 est de 7.8082 dans la 2,2'-Bpy qui est devenu 7.8265 après interaction avec la β -CD.

II.3. Spectres d'absorption et d'émission

II.3.1. Spectres d'absorption

Les calculs TD-DFT ont été utilisés avec succès pour donner plus d'informations sur les propriétés des spectres UV-visible et l'excitation électronique verticale [37,38].

Les figures 2(a) et 2(b) illustrent les bandes d'absorption du 2,2'-Bpy et de son complexe d'inclusion 2,2'-Bpy@ β -CD dans des solvants sélectionnés. L'analyse des spectres d'absorption montre que le 2,2'-Bpy présente des bandes d'absorption similaires pour tous les solvants avec une petite différence en epsilon accompagnée d'un décalage bathochromique qui est significatif de 9,29 à 11,52 nm pour l'eau et le méthanol respectivement. Ce décalage

spectral de λ_{\max} se produit en raison des interactions intermoléculaires entre la 2,2'-Bpy et le solvant ; cela inclut les interactions dipôle-dipôle et les liaisons hydrogène (HB).

À partir du tableau 1, nous pouvons voir que la longueur d'onde d'absorption de la 2,2'-Bpy libre suit l'ordre :

$\lambda_{\text{abs}}(\text{water}) > \lambda_{\text{abs}}(\text{methanol}) > \lambda_{\text{abs}}(\text{DMSO}) > \lambda_{\text{abs}}(\text{Acetonitril}) > \lambda_{\text{abs}}(\text{ethanol}) > \lambda_{\text{abs}}(\text{Acétone}) > \lambda_{\text{abs}}(\text{Toluène}) > \lambda_{\text{abs}}(\text{Benzène})$.

- λ_{abs} de la 2,2'-Bpy libre dans l'eau (le solvant le plus polaire) est la longueur d'onde d'absorption la plus élevée ($\lambda_{\text{abs max}} = 266,27 \text{ nm}$), et λ_{abs} dans le Benzène (apolaire) a la plus faible longueur d'onde d'absorption ($\lambda_{\text{abs max}} = 254,75 \text{ nm}$).
- Dans le complexe d'inclusion 2,2'-Bpy@ β -CD, nous pouvons voir que les spectres d'absorption du 2,2'-Bpy dans différents solvants se superposent principalement avec une petite différence dans les valeurs de epsilon (λ_{max} autour de 260 nm). Cela indique une forte interaction entre les deux molécules hôte et invités et par conséquent, un impact significatif sur les orbitales moléculaires correspondantes.
- l'ordre d'absorption de la 2,2'-Bpy est inversé en présence de la β -CD, le max est observé dans le benzène tandis que le $\lambda_{\text{abs min}}$ est obtenu dans l'eau. Ceci, peut s'expliquer par le changement du comportement externe du 2,2'-Bpy dans la cavité β -CD.
- En analysant les spectres d'émission de 2,2'-Bpy, en nous observant deux ensembles de bandes d'émission, le premier ensemble présente des bandes d'émission de la 2,2'-Bpy dans le benzène et le toluène avec λ_{em} de 287 nm. Alors que la deuxième série, représente les bandes d'émission 2,2'-Bpy dans les solvants polaires, λ_{em} est comprise entre 294 et 299 nm avec une valeur significative de epsilon par rapport à la première série.

II.3.2 Spectres d'émission

- Le rang de l'énergie d'émission verticale calculée de 2,2'-Bpy était dans l'ordre suivant : $\lambda_{\text{em}}(\text{acétonitrile}) > \lambda_{\text{em}}(\text{méthanol}) > \lambda_{\text{em}}(\text{acétone}) > \lambda_{\text{em}}(\text{éthanol}) > \lambda_{\text{em}}(\text{DMSO}) > \lambda_{\text{em}}(\text{eau}) > \lambda_{\text{em}}(\text{Toluène}) > \lambda_{\text{em}}(\text{Benzène})$. λ_{em} dans l'acétonitrile est la longueur d'onde la plus élevée qui est de 299,21 nm. Nous observons que la différence entre les valeurs de longueur d'onde d'émission de 2,2'-Bpy dans différents solvants est plus significative que la différence entre celles d'absorption.
- Le spectre d'émission de 2,2'-Bpy@ β -CD est complètement différent de l'émission de 2,2'-Bpy libre. Cela est dû à la modification du premier état excité de la 2,2'-Bpy lors

de la formation du complexe d'inclusion avec la β -CD. Il est observé à partir de la figure.2(d) que les valeurs λ_{em} et epsilon les plus faibles ont été observées pour le solvant non polaire. Dans le cas d'un solvant polaire, λ_{em} est décalé vers le rouge avec l'augmentation des valeurs d'epsilon.

- Dans l'eau, la 2,2'-Bpy présente un grand décalage bathochromique de son spectre d'émission en présence de β -CD qui est bien en accord avec les résultats expérimentaux [25]. Les effets causés par l'ajout de β -CD sur les spectres d'émission de la 2,2'-Bpy dans une solution aqueuse sont plus prononcés que les effets correspondants sur les spectres d'absorption. Il convient de noter que la différence significative dans les caractéristiques des différents solvants de spectre d'absorption et d'émission peut être attribuée au fait que l'orbitale frontière LUMO, vers lequel la plupart des transitions électroniques sont dirigées, est de nature différente entre la 2,2'-Bpy libre et son complexe d'inclusion.
- Selon les longueurs d'ondes d'émission, on remarque une distinction significative dans la fluorescence de la 2,2'-Bpy et son complexe d'inclusion avec le β -CD.

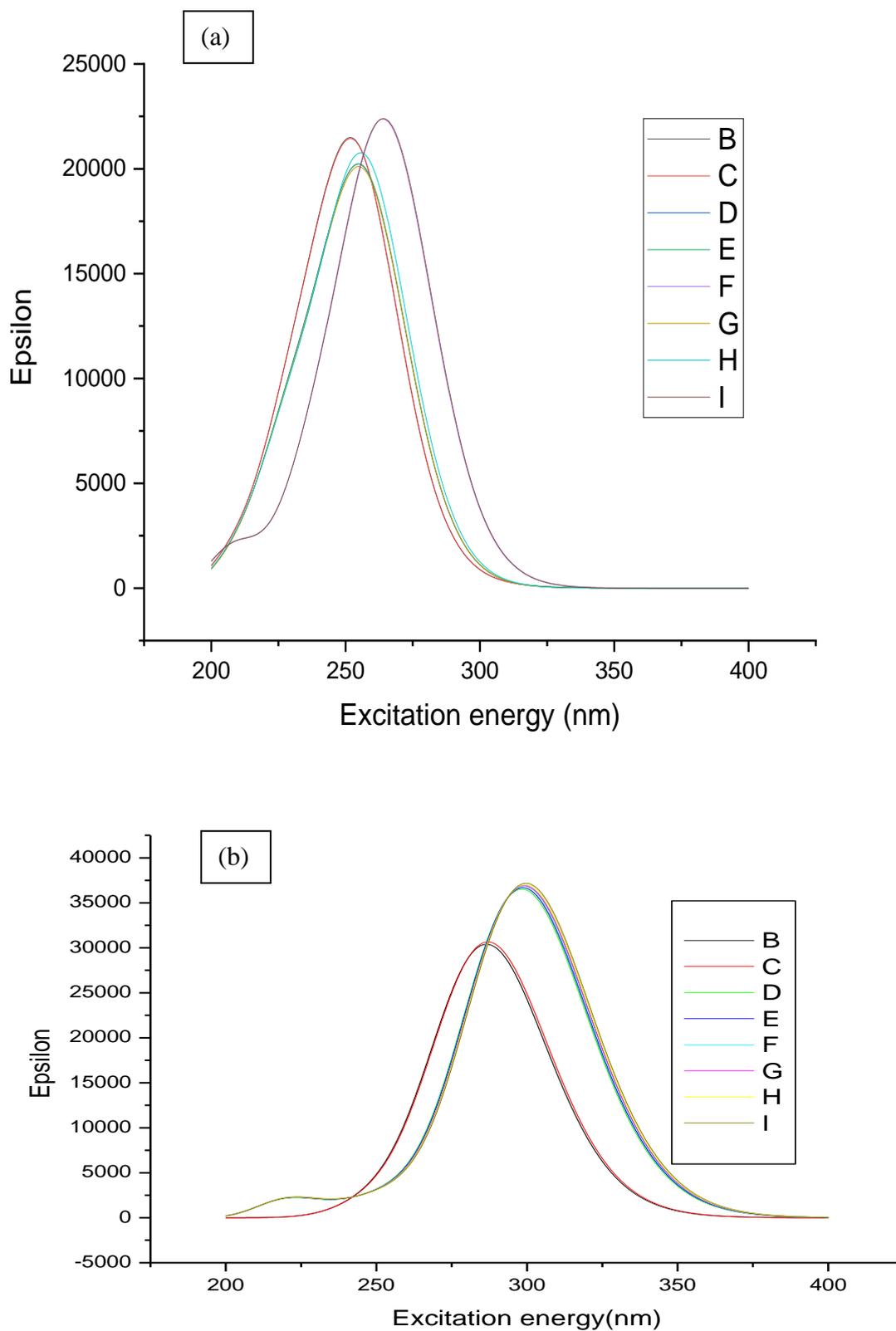


Figure III.3:spectres d'absorption et d'émission simulés de (a) absorption de 2,2'-Bpy (b) émission de 2,2'-Bpy.

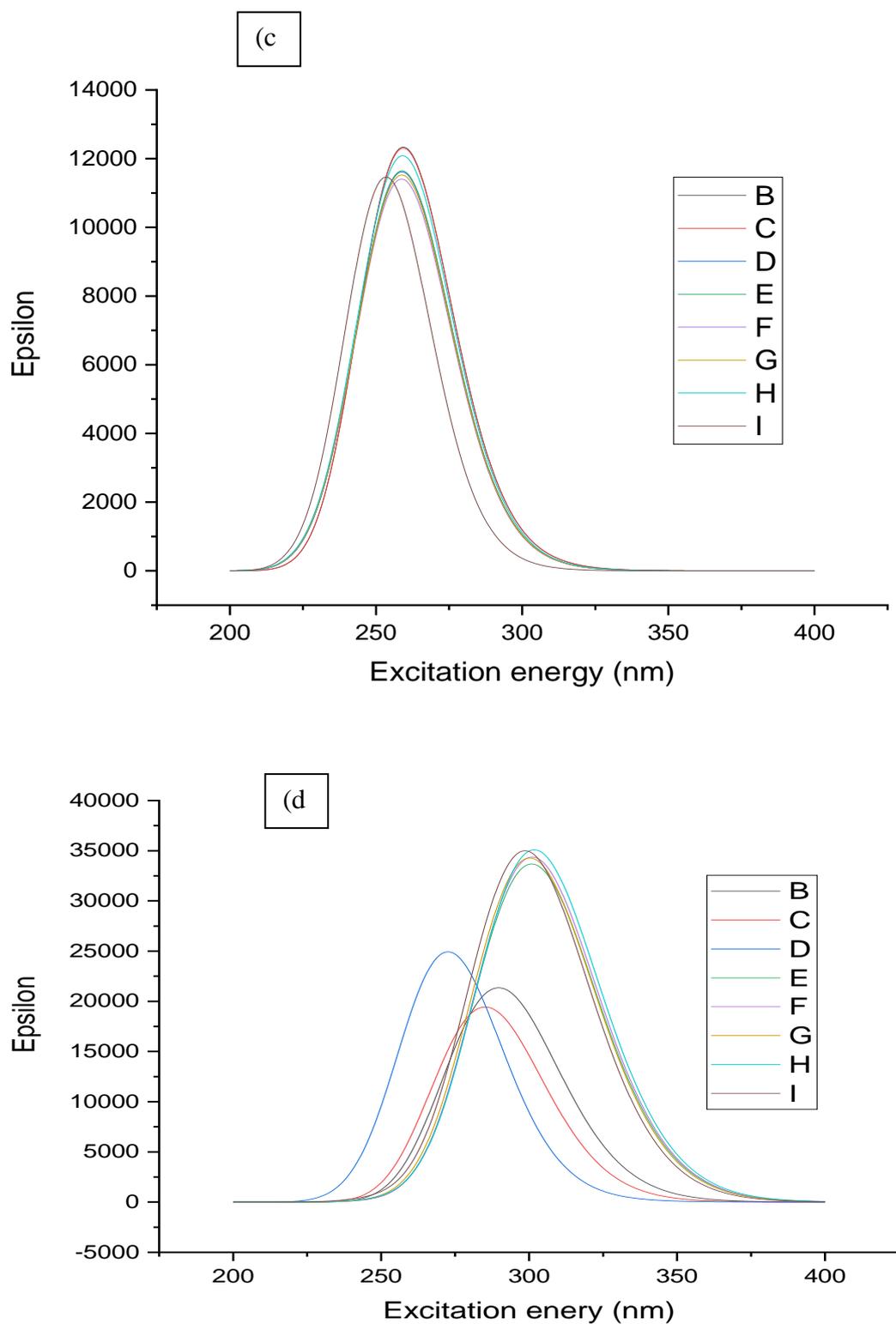


Figure III.4: spectres d'absorption et d'émission simulés de (c) absorption de 2,2'-Bpy@β-CD et (d) émission de 2,2'-Bpy@β-CD

Pour cette raison, on peut dire que la spectroscopie de fluorescence est un bon outil pour caractériser les environnements moléculaires, ce qui est plus délicat que la grande majorité des autres techniques spectroscopiques. Elle est utilisée en raison de sa particularité, de sa sélectivité élevée.

Tableau III.6: absorption, émission et déplacements de Stocks du complexe d'inclusion 2,2'-Bpy et 2,2'-Bpy@ β -CD

	λ_{abs}	λ_{em}	Stokes shifts	λ_{abs}	λ_{em}	Stokes shifts
	2,2'-Bpy			2,2'-Bpy@ β -CD		
<i>Benzene</i>	254.75	286.99	32.24	260.06	289.56	29.50
<i>Toluene</i>	254.82	287.44	32.62	260.04	285.33	25.29
<i>Acetone</i>	257.34	296.16	38.82	259.70	273.11	13.41
<i>Ethanol</i>	257.40	295.89	38.49	259.72	300.83	41.11
<i>Methanol</i>	266.04	299.10	33.06	259.61	301.06	41.45
<i>Acetonitrile</i>	257.43	299.21	41.78	259.67	300.30	40.63
<i>DMSO</i>	257.99	295.22	37.23	259.94	301.76	41.82
<i>Water</i>	266.27	294.92	28.65	259.65	298.65	39.00

le déplacement de Stokes de la 2,2'-Bpy et son complexe d'inclusion 2,2'-Bpy@ β -CD est calculé en prenant la différence de longueur d'onde entre les λ_{abs} de l'absorption et le λ_{em} de l'émission. Les valeurs relativement élevées de décalage de Stokes sont obtenues pour 2,2'-Bpy (41.78nm) dans le solvant acétonitrile et les valeurs faibles sont obtenues pour 2,2'-Bpy (28.65nm) dans l'eau. En présence de la β -CD, la valeur la plus élevée du déplacement de Stokes est observée pour le complexe d'inclusion 2,2'-Bpy@ β -CD dans le DMSO (41.82nm) et la plus faible est observée pour 2,2'-Bpy@ β -CD dans le solvant acétone. Ainsi, nous pouvons conclure qu'il existe une faible réorganisation conformationnelle entre les états fondamentaux et excité du complexe 2,2'-Bpy@ β -CD dans le solvant acétone.

II.4 Transitions électroniques

Les calculs TD-DFT ont été effectués dans différents solvants au niveau B3LYP/6-31G(d). La longueur d'onde d'absorption résultante, la force de l'oscillateur (f), l'énergie de transition et les contributions en pourcentage de la 2,2'-Bpy et du complexe d'inclusion 2,2'-Bpy@ β -CD dans divers solvants sont indiqués dans le tableau .2.

Tableau III.7: Les propriétés d'absorption du 2,2'-Bpy dans divers solvants.

	<i>Transitions</i>	<i>Mos-contributions (%)</i>	<i>E(eV)</i>	<i>f</i>		<i>transitions</i>	<i>Mos-contributions (%)</i>	<i>E(eV)</i>	<i>f</i>
<i>Benzene</i>					<i>Toluene</i>				
<i>ES (1)</i>	H→L	98.03	4.1212	0.0007	<i>ES (1)</i>	H→L	98.04	4.1243	0.0007
<i>ES (2)</i>	H-2→L	96.25	4.3472	0.0056	<i>ES (2)</i>	H-2→L	96.24	4.3517	0.0056
<i>ES (3)</i>	H→L+1	75.32	4.7357	0.0002	<i>ES (3)</i>	H→L+1	75.45	4.7401	0.0002
<i>ES (4)</i>	H→L+2	57.72	4.7804	0.0145	<i>ES (4)</i>	H→L+2	57.63	4.7852	0.0160
<i>ES (5)</i>	H-1→L	82.65	4.8669	0.4595	<i>ES (5)</i>	H-1→L	82.33	4.8656	0.4575
<i>ES (6)</i>	H-1→L+2	58.25	5.2755	0.0065	<i>ES (6)</i>	H-1→L+2	58.35	5.2754	0.0065
<i>ES (7)</i>	H-2→L H→L+2	43.85 29.66	5.3233	0.0022	<i>ES (7)</i>	H-2→L+1	39.87	5.3268	0.0068
<i>ES (8)</i>	H-1→L+1	50.60	5.3536	0.1986	<i>ES (8)</i>	H-1→L+1	45.88	5.3547	0.1937
<i>ES (9)</i>	H-2→L+2 H→L+1	74.36 23.22	5.3710	0.0006	<i>ES (9)</i>	H-2→L+2	74.59	5.3765	0.0006
<i>ES (10)</i>	H-3→L H-1→L+2	50.65 25.01	5.8801	0.0458	<i>ES (10)</i>	H-3→L	50.62	5.8796	0.0456
<i>Acétone</i>					<i>éthanol</i>				
<i>ES (1)</i>	H-1→L	98.15	4.9183	0.0006	<i>ES (1)</i>	H-1→L	98.15	4.2020	0.0006
<i>ES (2)</i>	H-2→L	96.01	4.4723	0.0060	<i>ES (2)</i>	H-2→L	96.00	4.4764	0.0061
<i>ES (3)</i>	H→L	84.46	4.8179	0.4451	<i>ES (3)</i>	H→L	84.63	4.8168	0.4466
<i>ES (4)</i>	H-1→L+1	79.12	4.8541	0.0001	<i>ES (4)</i>	H-1→L+1	79.12	4.8584	0.0001
<i>ES (5)</i>	H-1→L+2	57.84	4.9226	0.0131	<i>ES (5)</i>	H-1→L+2	58.01	4.9268	0.0125
<i>ES (6)</i>	H→L+2	58.78	5.2731	0.0061	<i>ES (6)</i>	H→L+2	58.82	5.2732	0.0061
<i>ES (7)</i>	H→L+1	66.65	5.3332	0.1543	<i>ES (7)</i>	H→L+1	66.75	5.3336	0.1545
<i>ES (8)</i>	H-2→L+1 H-1→L+2	58.32 37.77	5.4710	0.0369	<i>ES (8)</i>	H-2→L+1 H-1→L+2	58.41 37.73	5.4754	0.0364
<i>ES (9)</i>	H-2→L+2 H-1→L+1	78.85 19.61	5.5299	0.0006	<i>ES (9)</i>	H-2→L+2 H-1→L+1	78.85 19.60	5.5343	0.0006

<i>ES(10)</i>	H-3→L H→L+1	49.53	5.8679	0.0399	<i>ES (10)</i>	H-3→L H→L+2	49.57 24.53	5.8673	0.0398
Méthanol					acétonitrile				
<i>ES (1)</i>	H→L	98.92	3.9044	0.0000	<i>ES (1)</i>	H-1→L	98.16	4.2048	0.0006
<i>ES (2)</i>	H-2→L	97.06	4.4277	0.0051	<i>ES (2)</i>	H-2→L	95.99	4.4818	0.0061
<i>ES (3)</i>	H-1→L	85.94	4.6592	0.5057	<i>ES (3)</i>	H→L	84.62	4.8163	0.4442
<i>ES (4)</i>	H→L+1	91.35	4.6604	0.0000	<i>ES (4)</i>	H-1→L+1	79.30	4.8628	0.0001
<i>ES (5)</i>	H→L+2	62.77	4.9021	0.0063	<i>ES (5)</i>	H-2 →L+1 H-2 →L+2	37.84 58.22	4.9324	0.0118
<i>ES (6)</i>	H-1→L+1	66.96	5.1535	0.1577	<i>ES (6)</i>	H →L+2	58.81	5.2733	0.0060
<i>ES (7)</i>	H-1→L+2 H-4→L	51.28 42.16	5.2701	0.0020	<i>ES (7)</i>	H→L+1	66.75	5.3332	0.1546
<i>ES (8)</i>	H-2→L+1 H→L+2	62.75 35.74	5.4546	0.0001	<i>ES (8)</i>	H-2 ->L+1	58.52	5.4814	0.358
<i>ES (9)</i>	H-2→L+2	91.60	5.6807	0.0000	<i>ES (9)</i>	H-2 →L+2	79.02	5.5413	0.0006
<i>ES (10)</i>	H-4→L	39.35	5.9185	0.0520	<i>ES (10)</i>	H-3→L	49.45	5.8675	0.0392
DMSO					water				
<i>ES (1)</i>	H-1→L	98.15	4.2061	0.0006	<i>ES (1)</i>	H-1→L	98.17	4.2108	0.0005
<i>ES (2)</i>	H-2→L	95.95	4.4838	0.0062	<i>ES (2)</i>	H-2→L	95.98	4.8153	0.4429
<i>ES (3)</i>	H→L	85.58	4.8057	0.4632	<i>ES (3)</i>	H→L	84.73	4.8153	0.4429
<i>ES (4)</i>	H-1→L+1	79.36	4.8652	0.0001	<i>ES (4)</i>	H-1→L+1	79.41	4.8705	0.0001
<i>ES (5)</i>	H-1→L+2	58.46	4.9348	0.0107	<i>ES (5)</i>	H-1→L+2	58.44	4.9406	0.0108
<i>ES (6)</i>	H-3→L H→L+2	32.89 58.93	5.2724	0.0064	<i>ES (6)</i>	H→L+2 H-3→L	58.82 32.92	5.2736	0.0060
<i>ES (7)</i>	H→L+1	67.38	5.3290	0.1556	<i>ES (7)</i>	H→L+1	66.80	5.3340	0.0000
<i>ES (8)</i>	H-2→L+1 H-1→L+2	58.70 37.69	5.4842	0.0339	<i>ES (8)</i>	H-2→L+1 H-1→L+2	58.61 37.58	5.4896	0.0347
<i>ES (9)</i>	H-2→L+2	79.09	5.5453	0.0006	<i>ES (9)</i>	H-2→L+2	79.12	5.5502	0.0006
<i>ES(10)</i>	H-3→L	49.69	5.8654	0.0417	<i>ES (10)</i>	49.41	5.8669	0.0387	

La force de l'oscillateur calculée, l'énergie des transitions verticales entre les états fondamentaux aux états excités (singulet) de la 2,2'-Bpy et du complexe d'inclusion 2,2'-Bpy@ β -CD dans divers solvants sont présentés dans les tableaux 2 et 3 respectivement.

- En analysant les transitions verticales observées lors de l'excitation UV de la 2,2'-Bpy dans différents solvants, nous pouvons voir que le premier état excité est observé de l'orbitale moléculaire HOMO à l'orbitale LUMO dans le solvant benzène, toluène et méthanol. Alors que dans l'acétone, l'éthanol, l'acétonitrile, le DMSO et l'eau, la transition entre HOMO-1 et LUMO est observée.
- Pour les spectres d'absorption du complexe d'inclusion 2,2'-Bpy @ β -CD, les natures de transition calculées ont indiqué que la transition $H \rightarrow L$ a contribué de manière dominante à la transition $S_0 \rightarrow S_1$. La force de l'oscillateur f qui représente la probabilité de transition est plus importante dans les solvants polaires que dans les solvants non polaires.
- Les premières transitions d'excitation verticales de la 2,2'-Bpy libre ont été observées à partir de $H \rightarrow L$ pour le benzène, le toluène et le méthanol avec une force d'oscillateur faible de 0,0007. Alors que dans les autres solvants, des transitions $H-1 \rightarrow L$ se sont produites avec une force d'oscillateur importante, qui est de 0,0005 pour les solvants polaires DMSO et l'eau et de 0,0006 pour l'acétone, l'éthanol et l'acétonitrile.
- La valeur la plus forte de la force de l'oscillateur de la 2,2'-Bpy libre avec les transitions verticales correspondantes était la suivante : i) benzène ; $f=0,4595$ pour la transition $H-1 \rightarrow L$. ii) toluène : $f=0,4575$ pour la transition $H-1 \rightarrow L$. iii) acétone : $f=0,1543$ pour la transition $H \rightarrow L+1$. iv) Ethanol : $f= 0,1545$ pour la transition $H \rightarrow L+1$. v) Méthanol : $f = 0,1577$ pour la transition $H-1 \rightarrow L+1$. vi) acétonitrile ; $f=0,1546$ pour la transition $H \rightarrow L+1$. vii) DMSO : $f=0.4663$ pour la transition $H \rightarrow L$. viii) eau : $f=0.4429$ pour les transitions $H \rightarrow L$ et $H-2 \rightarrow L$. Ainsi, la distinction entre les transitions verticales et la force de l'oscillateur est due essentiellement à l'effet de la polarité du solvant sur l'hyper conjugaison de 2,2'-Bpy.
- Dans le cas du complexe d'inclusion 2,2'-Bpy@ β -CD, la première transition verticale d'excitation est observée entre $H \rightarrow L$ pour les solvants non polaires Benzène et toluène et entre $H-1 \rightarrow L$ pour les autres solvants. La force de l'oscillateur est de 0,0008 pour toutes ces transitions.
- La force de l'oscillateur des différentes transitions dans le complexe d'inclusion 2,2'-Bpy@ β -CD est inférieure à celles observées avec le 2,2'Bpy libre. La valeur la plus

élevée est observée pour le benzène et le toluène qui est égale à 0,2725 tandis que la plus faible est observée pour le méthanol ($f=0,2558$). Ainsi, l'engagement de la liaison π avec le β -CD pour stabiliser le 2,2'-Bpy@ β -CD influence les différentes transitions électroniques.

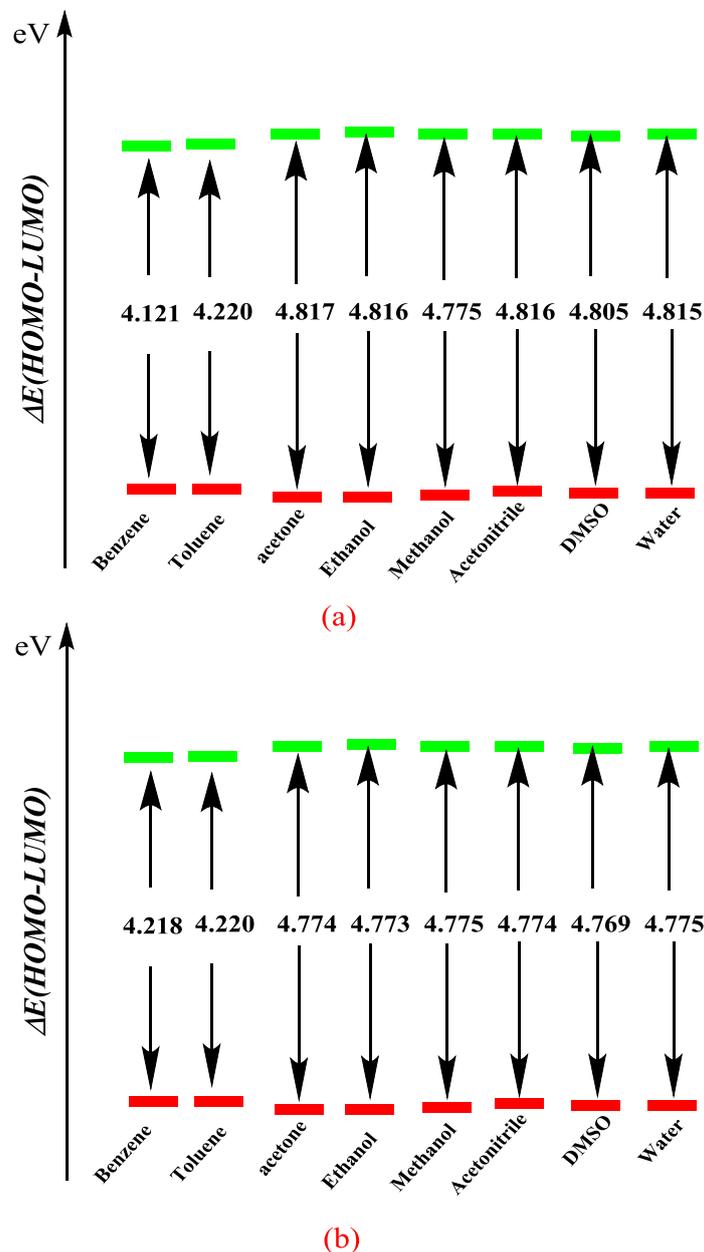


Figure III.5. Gap énergétique $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$ de 2,2'-Bpy et 2,2'-Bpy@ β -CD

La transition électronique de l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO) vers l'orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie (LUMO) correspond à la transition verticale de l'état fondamental au premier état excité [40]. L'écart énergétique entre

HOMO et LUMO est une indication de la stabilité de la molécule et de sa résistivité au rayonnement lumineux [41,42]. A partir de la figure 3, l'écart énergétique de 2,2'-Bpy et son complexe d'inclusion 2,2'-Bpy@ β -CD ont été donnés et sont compris entre 4,121 et 4,816eV, ce qui signifie que 2,2'-Bpy est plus stable dans le solvant éthanol.

II. 5 Orbitales moléculaires

Afin de mieux comprendre l'effet de la complexation par inclusion sur les propriétés moléculaires du 2,2'-Bpy, il est nécessaire d'étudier la nature des orbitales moléculaires (MOs) du 2,2'Bpy avant et après la complexation.[43]

- L'analyse des orbitales moléculaires (MO) qui apportent la contribution majeure à ces transitions a montré que la plupart d'entre elles sont des transitions π - π^* .
- A partir de la figure 4, il est clairement montré que HOMO de la 2,2'-Bpy libre est l'orbitale moléculaire de C=C, N=C et les doublets libres des deux azotes. Pour l'orbitale moléculaire LUMO, les orbitales π^* des cycles aromatiques sont le premier état excité pendant le processus d'absorption.
- Pour le complexe d'inclusion 2,2'-Bpy@ β -CD, les doublets libres des atomes d'oxygènes de la β -CD contribuent fortement à donner des électrons aux orbitales moléculaires π^* de la 2,2'-Bpy. Ainsi, la transition $n \rightarrow \pi^*$ se produit dans le complexe d'inclusion 2,2'-Bpy@ β -CD (figure 5). Les orbitales moléculaires HOMO, HOMO-1, HOMO-10 sont les doublets libres des atomes d'oxygènes des hydroxyles primaires, secondaires et les oxygène interglucosidique de la β -CD, les orbitales moléculaires LUMO sont les orbitales π^* de la 2,2'-Bpy.

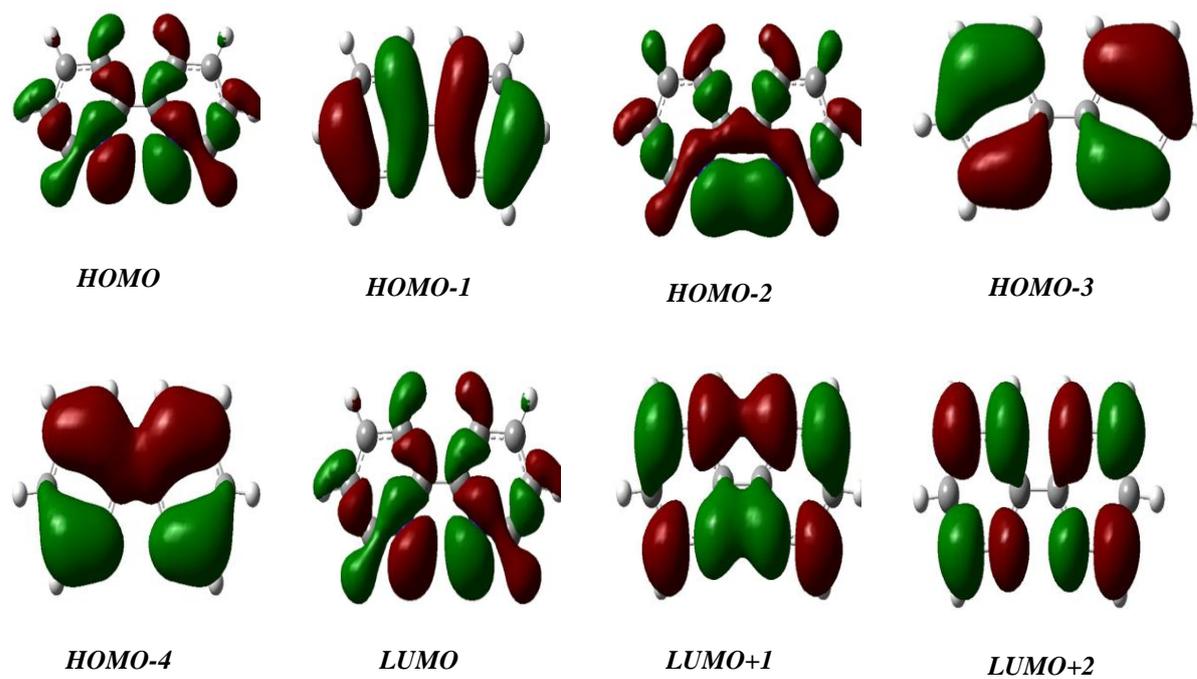


Figure III.6. les tracés des surfaces de contours orbitaux de 2,2'-Bpy

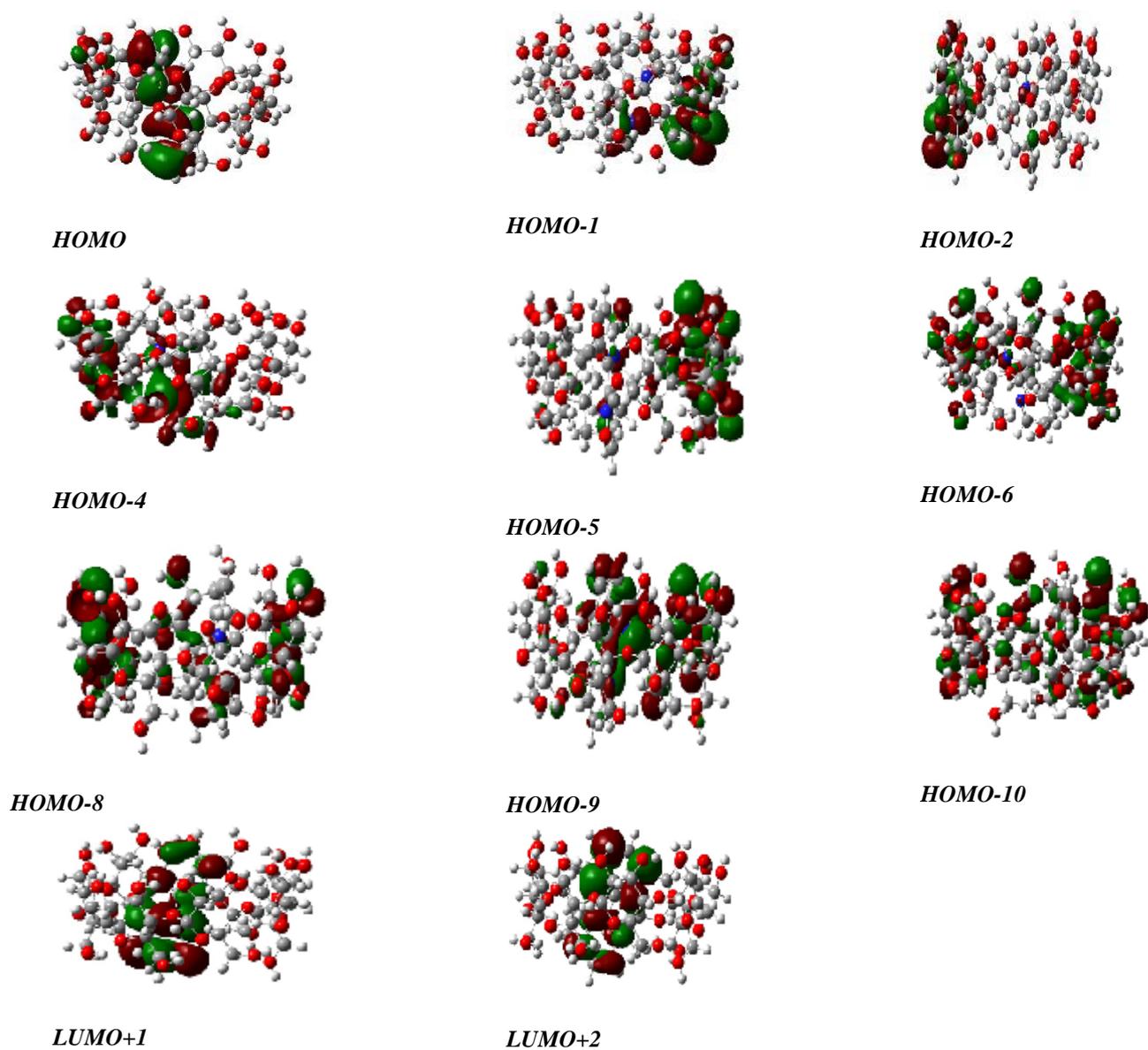


Figure III.7. les tracés des surfaces de contours orbitaux de 2,2'-Bpy@ β -CD

II.5 Analyse du NBO

L'analyse des orbitales des liaisons naturelles a été appliquée avec succès pour identifier les interactions donneur-accepteur au sein des molécules et des systèmes moléculaires [44,45]. Les résultats obtenus résumés sur le tableau 4, démontrent clairement qu'un grand nombre d'interactions donneur-accepteur est établi pour stabiliser le complexe d'inclusion 2,2'-Bpy@ β -CD.

Tableau III.8 : Interactions donneur-accepteur dans le complexe d'inclusion 2,2'-Bpy@ β -CD (calculs wB97xD/6-31G(d))

	Donneur	Accepteur	E ⁽²⁾ kcal/mol
Du β-CD au 2,2'-Bpy			
1	BD (1) C 3 - H 81	BD*(2) C 148 - C 149	0,17
2	BD (1) C 3 - H 81	BD*(2) C 150 - C 151	0,23
3	BD (1) C 5 - H 83	BD*(2) C 154 - C 156	0,06
4	BD (1) C 9 - H 88	RY*(3) C 153	0,06
5	BD (1) C 9 - H 88	BD*(2) C 148 - C 149	0,05
6	BD (1) C 9 - H 88	BD*(2) N 152 - C 153	0,43
7	BD (1) C 11 - H 90	RY*(3) N 152	0,06
8	BD (1) C 11 - H 90	BD*(2) N 152 - C 153	0,11
9	BD (1) C 12 - H 52	RY*(1) N 155	0,14
10	BD (1) C 12 - H 52	RY*(3) N 155	0,09
11	BD (1) C 12 - H 52	BD*(2) N 155 - C 159	0,10
12	BD (1) C 14 - C 15	RY*(1) H 163	0,06
13	BD (1) C 15 - C 16	BD*(1) C 153 - H 163	0,07
14	BD (1) C 15 - H 93	RY*(1) H 163	0,27
15	BD (1) C 15 - H 93	BD*(1) C 153 - H 163	0,75
16	BD (1) C 17 - H 95	RY*(1) N 152	0,11
17	BD (1) C 18 - H 96	RY*(1) N 155	0,05
18	BD (1) C 35 - C 36	RY*(3) C 157	0,05
19	BD (1) C 35 - C 36	RY*(1) H 165	0,06
20	BD (1) C 35 - H 116	RY*(1) H 164	0,06
21	BD (1) C 35 - H 116	RY*(1) H 165	0,05
22	BD (1) C 35 - H 116	BD*(2) C 154 - C 156	0,14
23	BD (1) C 35 - H 116	BD*(1) C 156 - H 164	0,16
24	BD (1) C 36 - H 117	RY*(3) C 157	0,05
25	BD (1) C 36 - H 118	BD*(1) C 157 - H 165	0,06
26	BD (1) C 37 - O 45	RY*(1) H 162	0,08
27	BD (1) C 39 - H 121	RY*(1) H 162	0,16
28	BD (1) C 39 - H 121	BD*(1) C 150 - H 162	0,49
29	BD (1) C 41 - C 42	RY*(1) H 165	0,06
30	BD (1) C 41 - H 123	BD*(2) C 154 - C 156	0,28
31	BD (1) C 41 - H 123	BD*(2) C 157 - C 158	0,09
32	BD (1) C 42 - H 124	RY*(1) H 165	0,09

33	BD (1) C 42 - H 124	BD*(1) C 157 - H 165	0,05
34	BD (1) O 78 - H 146	BD*(1) C 157 - H 165	0,13
35	LP (1) O 45	BD*(1) C 150 - H 162	1,65
36	LP (1) O 47	RY*(3) C 159	0,10
37	LP (1) O 47	BD*(2) N 155 - C 159	0,13
38	LP (1) O 56	BD*(1) C 148 - C 153	0,07
39	LP (1) O 56	BD*(2) N 152 - C 153	0,11
40	LP (1) O 56	BD*(1) C 153 - H 163	0,51
41	LP (2) O 72	RY*(1) H 165	0,06
42	LP (2) O 72	BD*(1) C 157 - H 165	0,10
43	LP (1) O 76	BD*(1) C 156 - H 164	0,86
44	LP (2) O 76	BD*(1) C 156 - H 164	0,30
45	LP (1) O 78	RY*(1) H 165	0,08
46	LP (1) O 78	BD*(1) C 157 - H 165	0,21
Du 2,2'-Bpy au β-CD			
1	BD (2) C 148 - C 149	BD*(1) C 3 - H 81	0,22
2	BD (2) C 148 - C 149	BD*(1) C 9 - H 88	0,09
3	BD (1) C 148 - C 153	RY*(1) H 88	0,49
4	BD (1) C 149 - C 150	RY*(4) C 3	0,05
5	BD (1) C 149 - C 150	RY*(1) H 81	0,61
6	BD (1) C 149 - C 150	BD*(1) C 39 - H 121	0,07
7	BD (1) C 149 - H 161	RY*(1) H 81	0,28
8	BD (1) C 149 - H 161	BD*(1) C 3 - H 81	0,12
9	BD (1) C 150 - C 151	RY*(1) H 83	0,14
10	BD (2) C 150 - C 151	RY*(1) H 81	0,05
11	BD (2) C 150 - C 151	BD*(1) C 3 - H 81	0,29
12	BD (2) C 150 - C 151	BD*(1) C 5 - H 83	0,32
13	BD (1) C 150 - H 162	RY*(1) H 81	0,25
14	BD (1) C 150 - H 162	RY*(1) H 83	0,06
15	BD (1) C 150 - H 162	RY*(1) H 121	0,27
16	BD (1) C 150 - H 162	BD*(1) C 3 - H 81	0,15
17	BD (1) C 150 - H 162	BD*(1) C 39 - H 121	0,39
18	BD (1) C 151 - N 152	RY*(1) H 90	0,18
19	BD (1) C 151 - N 152	RY*(1) H 95	0,07
20	BD (1) C 151 - C 154	RY*(1) H 83	0,22
21	BD (1) N 152 - C 153	RY*(1) H 90	0,18
22	BD (2) N 152 - C 153	RY*(1) C 11	0,06
23	BD (2) N 152 - C 153	RY*(1) H 88	0,11
24	BD (2) N 152 - C 153	RY*(1) H 90	0,43
25	BD (2) N 152 - C 153	BD*(1) C 9 - H 88	0,60
26	BD (2) N 152 - C 153	BD*(1) C 11 - H 90	0,98
27	BD (1) C 153 - H 163	RY*(2) O 56	0,08
28	BD (1) C 153 - H 163	RY*(1) H 88	0,35
29	BD (1) C 153 - H 163	RY*(1) H 93	0,21
30	BD (1) C 153 - H 163	BD*(1) C 9 - H 88	0,22

31	BD (1) C 153 - H 163	BD*(1) C 15 - H 93	0,43
32	BD (1) C 154 - N 155	RY*(1) H 96	0,06
33	BD (2) C 154 - C 156	BD*(1) C 5 - H 83	0,16
34	BD (2) C 154 - C 156	BD*(1) C 35 - H 116	0,21
35	BD (2) C 154 - C 156	BD*(1) C 41 - H 123	0,48
36	BD (1) N 155 - C 159	RY*(1) H 52	0,29
37	BD (1) N 155 - C 159	RY*(1) H 90	0,06
38	BD (2) N 155 - C 159	RY*(1) H 52	0,51
39	BD (2) N 155 - C 159	BD*(1) C 12 - H 52	1,21
40	BD (2) N 155 - C 159	BD*(1) C 12 - O 53	0,05
41	BD (2) N 155 - C 159	BD*(1) C 18 - H 96	0,08
42	BD (1) C 156 - C 157	RY*(3) C 35	0,06
43	BD (1) C 156 - C 157	RY*(2) C 41	0,07
44	BD (1) C 156 - C 157	RY*(1) H 116	0,22
45	BD (1) C 156 - C 157	RY*(1) H 123	0,44
46	BD (1) C 156 - H 164	RY*(4) C 35	0,06
47	BD (1) C 156 - H 164	RY*(1) H 116	0,63
48	BD (1) C 156 - H 164	RY*(1) H 123	0,51
49	BD (1) C 156 - H 164	BD*(1) C 35 - H 116	0,59
50	BD (1) C 156 - H 164	BD*(1) C 41 - H 123	0,37
51	BD (2) C 157 - C 158	BD*(1) C 36 - O 73	0,06
52	BD (2) C 157 - C 158	BD*(1) C 42 - H 124	0,06
53	BD (1) C 157 - H 165	RY*(3) C 35	0,06
54	BD (1) C 157 - H 165	RY*(1) H 123	0,09
55	BD (1) C 157 - H 165	BD*(1) C 36 - O 73	0,06
56	BD (1) C 157 - H 165	BD*(1) O 78 - H 146	0,21
57	BD (1) C 159 - H 167	RY*(1) H 52	0,12
58	LP (1) N 152	BD*(1) C 11 - H 90	1,49
59	LP (1) N 152	BD*(1) C 17 - O 57	0,13
60	LP (1) N 152	BD*(1) C 17 - H 95	0,73
61	LP (1) N 152	BD*(1) C 18 - H 96	0,13
62	LP (1) N 155	RY*(3) C 11	0,05
63	LP (1) N 155	RY*(1) C 12	0,06
64	LP (1) N 155	BD*(1) C 11 - H 90	0,42
65	LP (1) N 155	BD*(1) C 12 - H 52	1,44
66	LP (1) N 155	BD*(1) C 12 - O 53	0,32
67	LP (1) N 155	BD*(1) C 18 - H 96	1,82
68	BD*(2) C 148 - C 149	BD*(1) C 3 - H 81	0,29
69	BD*(2) C 148 - C 149	BD*(1) C 9 - H 88	0,08
70	BD*(2) C 150 - C 151	BD*(1) C 3 - H 81	0,32
71	BD*(2) N 152 - C 153	RY*(1) H 88	0,06
72	BD*(2) N 152 - C 153	BD*(1) C 9 - H 88	0,58
73	BD*(2) N 152 - C 153	BD*(1) C 11 - H 90	0,27
74	BD*(2) C 154 - C 156	BD*(1) C 5 - H 83	0,12
75	BD*(2) C 154 - C 156	BD*(1) C 35 - H 116	0,27

76	BD*(2) C 154 - C 156	BD*(1) C 41 - H 123	0,49
77	BD*(2) N 155 - C 159	BD*(1) C 12 - H 52	0,11
78	BD*(2) C 157 - C 158	BD*(1) C 41 - H 123	0,09

Deux types d'orbitales moléculaires occupées donnant des électrons aux orbitales moléculaires vacantes : les orbitales BD* et RY* avec l'énergie de stabilisation allant de 0,05 à 1,82 kcal/mol. Lorsque la β -CD agit comme donneur d'électrons la somme de de l'énergie de stabilisation est de 9,05 kcal/mol, tandis que dans le cas où la 2,2'-Bpy joue le rôle de donneur d'électrons, l'énergie de stabilisation est de 23,96 kcal/mol suggérant que la 2,2'-Bpy est plus donneur d'électrons que la β -CD. En analysant la nature des orbitales de liaison, nous observons que la liaison π et les doublets libres de N152 et N155 sont responsables du don d'électrons.

II.6 Analyse NCI

L'analyse NCI a été largement appliquée pour illustrer la présentation graphique des interactions intermoléculaires [44,45]. D'après l'analyse NCI (figure.6), la zone d'interactions intermoléculaires entre la 2,2'-Bpy et la β -CD présente une couleur verte et turquoise indiquant l'établissement d'interactions de Vdw et des liaisons hydrogènes (HBs). L'impact de cette liaison hydrogène s'est directement reflété sur les orbitales moléculaires frontières et par conséquent sur les spectres d'absorptions et d'émission du complexe d'inclusion 2,2'-Bpy@ β -CD.

Les groupes d'atomes d'azote de 2,2'-Bpy interagissent fortement avec C-H d'unités glucosidiques de β -CD pour stabiliser le complexe d'inclusion 2,2'-Bpy@ β -CD. De plus, les groupes C-H de 2,2'-Bpy sont proches aux oxygènes interglucosidique et C-H de β -CD augmentant les contacts de Vdw. La couleur rouge est également présente entre les C-H des unités glucosidiques de la β -CD.

Les pics d'interactions de Vdw et des liaisons hydrogènes (HBs) ont été révélés dans le graphe RDG versus $\text{signe } \lambda 2.\rho(r)$, le pic HB est observé entre $-0,05 < \text{signe } \lambda 2.\rho(r) < -0,02$ tandis que les pics Vdw se situent entre $-0,02 < \text{signe } \lambda 2.\rho(r) < -0,005$.

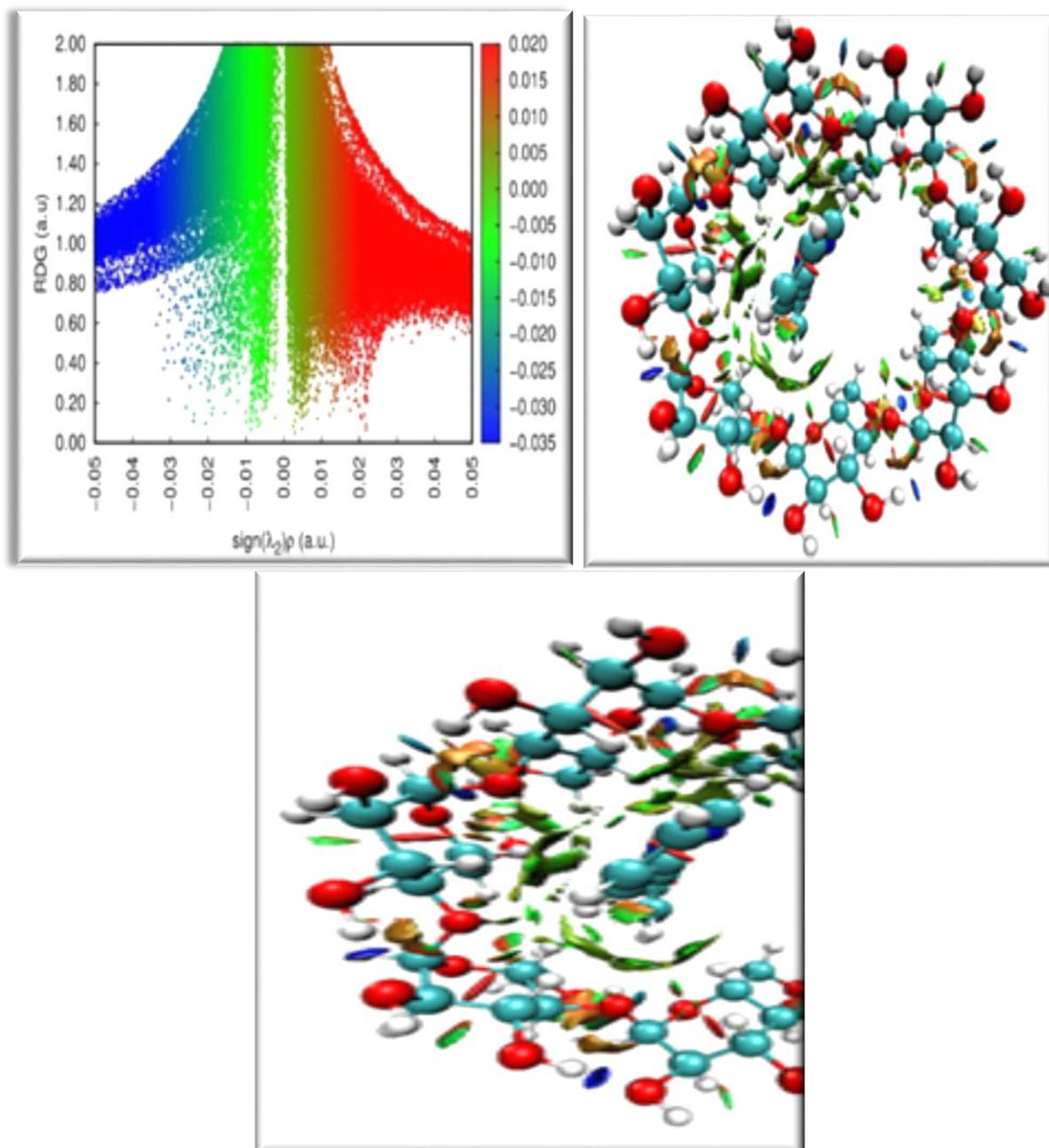


Figure III.8. Isosurface NCI et tracé du gradient de densité réduite (RDG) en fonction du $\text{sign} \lambda_2\rho(r)$ du complexe d'inclusion 2,2'-Bpy@β-CD

II.7 Potentiel électrostatique moléculaire

Le potentiel électrostatique moléculaire MEP peut donner une illustration importante en couleur sur la région des attaques nucléophiles et électrophiles. La couleur bleue indique des attaques nucléophiles (région pauvre en électrons), tandis que la couleur rouge indique des attaques électrophiles qui sont une région riche en électrons.[45]

D'après la figure.7, la 2,2'-Bpy libre est dominés par la couleur bleue à l'exception des deux atomes d'azote qui sont entourés par la couleur rouge et jaune, mais en présence de la β -CD, les couleurs rouge et jaune entourent tous les atomes d'oxygène de la β -CD indiquant qu'une interaction donneur-accepteur mutuelle s'est produite entre la 2,2-Bpy et la β -CD.

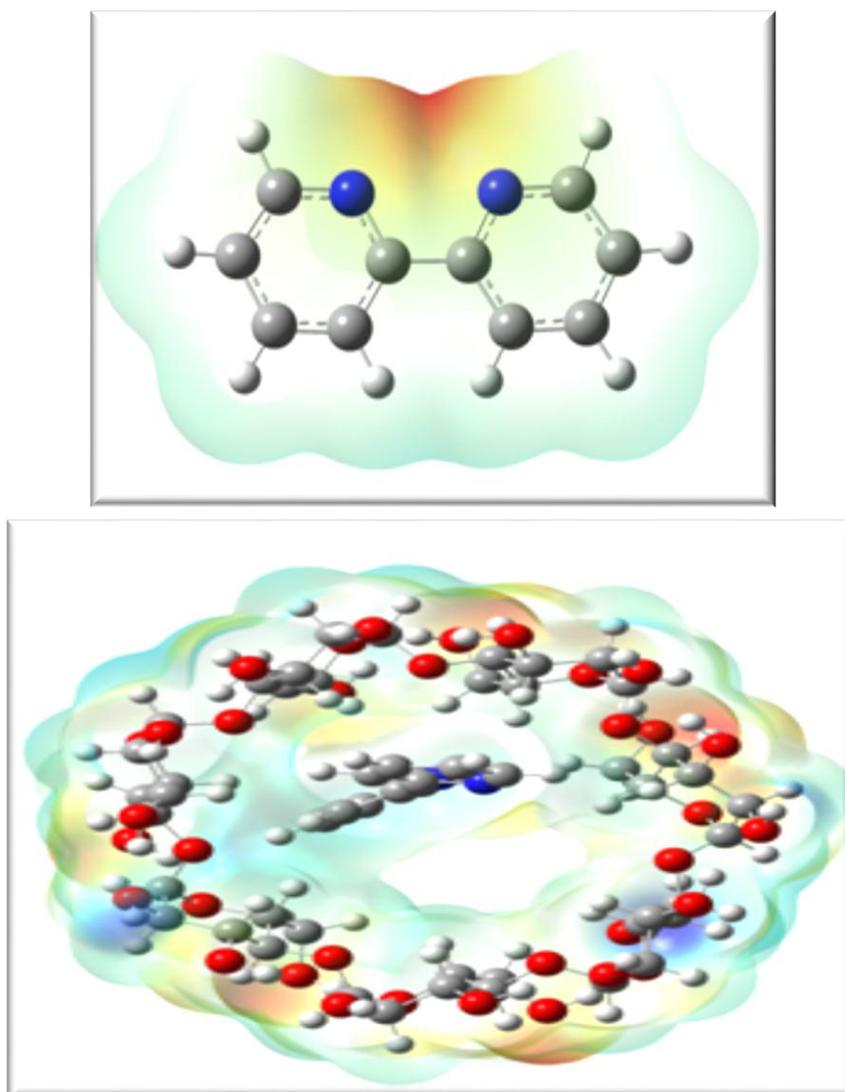


Figure III.9. Carte de la surface de potentiel électrostatique moléculaire de la 2,2'-Bpy et son complexe d'inclusion 2,2'-Bpy@ β -CD calculée au niveau wB97xD/6-31G(d).

Les couleurs représentent la densité électronique : rouge, riche en électrons ; région jaune légèrement riche en électrons ; vert, neutre; bleu clair, léger déficit en électrons; bleu, déficit en électrons ; l'isovaleur est de 0,02.

Conclusion :

Des calculs DFT et TD-DFT avec les niveaux de théorie wB97xD/6-31G(d) et B3LYP/6-31G ont été effectués pour étudier les propriétés spectroscopiques UV-visible de la 2,2'-Byp et son complexe d'inclusion 2,2'-Bpy@ β -CD. Les résultats importants sont :

-L'absorption maximale du 2,2'-Bpy qui est due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ augmente avec la polarité du solvant mais en présence de β -CD l'apparition de la transition $n \rightarrow \pi^*$ en plus de celle $\pi \rightarrow \pi^*$ a inversé l'ordre d'absorption maximale observé dans le benzène et le toluène.

-Dans chaque solvant, 2,2'-Bpy présente une bande d'émission avec une largeur et une intensité caractéristiques. Cette différence de caractère est importante en présence de β -CD qui établit avec le 2,2'-Bpy un grand nombre d'interactions telles que les liaisons hydrogène et les forces de Van der waals.

Conclusion Générales

Conclusion générale

Conclusion générale

Le présent travail a traité théoriquement l'inclusion de 2,2'-Bipyridine dans β -Cyclodextrine dans différents solvants organiques en se basant sur la modification des propriétés spectroscopiques de l'absorption et l'émission de la molécule invitée 2,2'-Bpy après formation du complexe d'inclusion 2,2'-Bpy@ β -CD.

Les structures des complexes d'inclusions obtenues après optimisation de géométrie par les méthodes wB97xD/6-31G(d) et B3Lyp/6-31G ont montré que la 2,2'-Bipyridine est totalement encapsulée dans la cavité de β -Cyclodextrine.

L'adaptation entre les deux partenaires 2,2'-Bpy et β -CD est renforcée par l'établissement d'un grand nombre d'interactions intermoléculaires de types liaisons hydrogènes et interactions de Van der Waals.

Les différentes analyses NCI et NBO ont confirmés la formation de ces liaisons non covalentes.

Les calculs TD-DFT réalisés dans différent solvant ont montrés que :

- L'absorption maximale du 2,2'-Bpy qui est due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ augmente avec la polarité du solvant mais en présence de β -CD l'apparition de la transition $n \rightarrow \pi^*$ en plus de celle $\pi \rightarrow \pi^*$ a inversé l'ordre d'absorption maximale observé dans le benzène et le toluène.
- Dans chaque solvant, 2,2'-Bpy présente une bande d'émission avec une largeur et une intensité caractéristiques. Cette différence de caractère est importante en présence de β -CD qui établit avec le 2,2'-Bpy un grand nombre d'interactions telles que les liaisons hydrogène et les forces de Van der waals.

En conclusion, on peut dire que la spectroscopie de fluorescence est un bon outil pour caractériser les environnements moléculaires, ce qui est plus délicat que la grande majorité des autres techniques spectroscopiques. Il est utilisé en raison de sa particularité, de sa sélectivité élevée et de ses faibles limites de reconnaissance.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Formalisation et implementation des gradients analytique pour les méthodes mixtes sr-DFT/fr-WFT et leurs application à quelques critiques DFT : Silvain Chabbal 2010.
- [2] The Early Years of 2,2'-Bipyridine — A Ligand in Its Own Lifetime
Edwin C. Constable * and Catherine E. Housecroft
- [3] La chimie supramoléculaire: Concepts et perspectives Jean-Marie Lehn ., 1997. 1-3.
- [4] Hans-Jürgen Buchmann and Eckhard Schollmeyer, Applications of cyclodextrins in cosmetic products: A review, *J. Cosmet. Sci.*, 2002. 53. 185-191.
- [5] Chimie moléculaire et supramoléculaire des sucres - Introduction chimique aux glycosciences Serge David ., 2012 . 312.
- [6] T. Vandamme, D. Poncelet, P. Subra-Paternault, Microencapsulation, *Ed. TEC&DOC*, O. Lavoisier., 2007. 28
- [7] J. Szejtli, *Pure Appl. Chem.*, 2004. 76. 1825.
Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes (2e édition) Jean-Louis Rivail., 2012 . 460.
- [8] Doucet, J.P.; Weber, J. Computer-aided molecular design: Theory and applications, Academic Press, London., 1996.266.
- [9] A hybrid MP2/DFT scheme for N-Nitroso-N-(2-chloroethyl)-N'- sulfamoylprolinate/ β -cyclodextrin supramolecular structure: AIM, NBO analysis A. Bouzitouna et al., *Computational and Theoretical Chemistry* 1100 (2017) 18–27
- [10] F. Trécourt, B. Gervais, O. Mongin, C. Le Gal, F. Mongin, G. Quéguiner, First Syntheses of Caerulomycin E and Collismycins A and C. A New Synthesis of Caerulomycin A, *J. Org. Chem.* 63 (9) (1998) 2892–2897, [https://doi.org/ 10.1021/jo972022i](https://doi.org/10.1021/jo972022i).
- [11] F. Mongin, F. Trécourt, B. Gervais, O. Mongin, G. Quéguiner, First synthesis of caerulomycin B. A new synthesis of caerulomycin C, *J. Org. Chem.* 67 (10) (2002) 3272–3276, <https://doi.org/10.1021/jo010913r>.
- [12] E- V. Shchegolkov et al, Copper (II) and cobalt (II) complexes based on methyl trifluorosalicylate and bipyridine-type ligands: Synthesis and their antimicrobial activity, *j.poly.*194 (2021) 114900. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114900>.
- [13] H- M.Gençkal, New heterolepticCu (II) complexes of chrysin with 2,2ebipyridine and substituted 1,10ephenanthrolines: Synthesis, characterization, thermal stability and antioxidant activity, *j.molstruc.*1209 (2020) 127917. [https://doi.org/ 10.1016/j.molstruc.2020.127917](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.127917).
- [14] K.aKot , G. Oczko, M. Puchalska, P. Starynowicz, Relationships between structural and spectroscopic properties of complexes of o-phenanthroline and 2,20 -bipyridine with lanthanide (Ln = Sm, Eu) thiocyanates, *j.poly.*190 (2020) 114770. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114770>.
- [15] I.IYilmaz et al, Spectroscopic, structural and DFT studies of luminescent Pt (II) and Ag (I) complexes with an asymmetric 2,2-bipyridine
- [16] W-. Zhou, Quasi three-dimensional lead iodide perovskite using pyridine-2,5- diamine and 4,40 -bipyridine with tunable electronic structure, carrier transport, optical absorption properties,

Références bibliographiques

- J. Jallcom 856 (2021), 157391, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157391>.
- [17] R. Bodapati, G.-R. Dey, G.-R. Ramteke, K.- Naga, S.V. Krishnakanth, K.V. Rao, S- . Jovan Jose, K. Das, Carbazole-Based π -Conjugated 2,2'-Bipyridines, a New Class of Organic Chromophores: Photophysical, Ultrafast Nonlinear Optical and Computational Studies, *J. Dyepig.* 185 (2021), 108932, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108932>.
- [18] K.F. Chan , H.N. Lim, H. Ahmad, N.S.K. Gowthaman, Photovoltaic performance of bipyridine and dipyrindophenazine ligands anchored ruthenium complex sensitizers for efficient dye-sensitized solar cells, *j.solidstatescience*.107 (2020) 106368. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106368>.
- [19] T.-D. Moseev, et al., Direct CeH/CeLi coupling of 1,2,4-triazines with C6F5Li followed by aza Diels-Alder reaction as a pot, atom, and step economy (PASE) approach towards novel fluorinated 2,2' -bipyridine fluorophores, *J. Jfluchem.* 224 (2019) 89–99, <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.05.008>.
- [20] M- F.Nezhad, Synthesis, characterization, structural studies, DNA interaction, and cytotoxic studies of palladium (II) mixed-ligand complexes containing 2,2' - bipyridine, 5,6-dimethyl-1,10-phenanthroline and tetrazole-5-thiol ligands, *j.ica.* 514 (2021) 119953. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119953>.
- [21] N. Marangoci, Low Toxicity β -Cyclodextrin-Caged 4,4' -Bipyridinium-bis (siloxane) : Synthesis and Evaluation, *Chem. Res. Toxicol.* 27 (2014) 546–557. [dx.doi.org/10.1021/tx400407e](https://doi.org/10.1021/tx400407e).
- [22] Antony Paulraj Bella, Rajadurai Vijay Solomon, Swaminathan Angeline Vedha, Johnson Princy Merlin, Enhanced luminescence efficiency of structurally tailored new coumarin-based heterocyclic organic materials: a DFT/TD-DFT study, *Theor. Chem. Acc.* 138 (4) (2019), <https://doi.org/10.1007/s00214-019-2448-8>.
- [23] N. Siddiqui, S.Javed , Quantum computational, spectroscopic investigations on ampyra (4-aminopyridine) by dft/td-dft with different solvents and molecular docking studies, *j.molstruc.*1224 (2021) 129021. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129021>. Roy Dennington, Todd Keith and John Millam GaussView, Version 5, Semichem Inc., Shawnee Mission KS, 2009.
- [24] Chem-Office 3D ultra, Version 10, Cambridge Software 2006.
- [25] Gaussian 09, revision A.01, 2013.
- [26] Yan-Hong Cui, Yongzheng Tong, Liang Han, Jianrong Gao, Ji-Kang Feng, Design and photoelectric properties of D-A- π -A carbazole dyes with different π -spacers and acceptors for use in solar cells: a DFT and TD-DFT investigation, *J. Mol. Model* 25 (8) (2019), <https://doi.org/10.1007/s00894-019-4101-9>.
- [27] Y. Zhang, P. Liu, Y. Li, R. Zhan, Z.Huang, H. Lin, Study on fluorescence spectroscopy of PAHs with different molecular structures using laser-induced fluorescence (LIF) measurement and TD-DFT calculation, *j.saa*.224 (2020) 117450. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117450>.
- [28] A-Bani-Yaseen, The supramolecular host-guest complexation of Vemurafenib with β -cyclodextrin and cucurbit[7]uril as drug photoprotecting systems: A DFT/TD-DFT study, *j.comptc.* 1191 (2020) 113026. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2020.113026>.
- [29] ADF (density functional program). Baerends EJ, Ellis DE, Ros P (1973) *Chem. Phys.* 2: 41;

Références bibliographiques

- Versluis L, Ziegler T (1988) *J. Chem. Phys.* 88: 322; te Velde G, Baerends EJ (1992) *J. Comput. Phys.* 99: 84; Fonseca Guerre C, Snijders JG, G. Velde G, Baerends EJ (1998) *Theor. Chem. Acc.* 99: 391
- [31] Kahina Bakhouch, Zoubeida Dhaouadi, Souad Lahmar, Dalila Hammout`ene, TDDFT prediction of UV–vis absorption and emission spectra of tocopherols in different media, *J. Mol. Model* 21 (6) (2015), <https://doi.org/10.1007/s00894-015-2706-1>.
- [32] R. Periasamy, S. Kothainayaki, K. Sivakumar, Preparation, physicochemical analysis and molecular modeling investigation of 2,2'- Bipyridine:β-Cyclodextrin inclusion complex in solution and solid state, *J. Mol. Struct.* <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.07.026>.
- [34] X. Zheng et al, Hydrogen bonded-directed pure organic frameworks based on TTFtetrabenzoic acid and bipyridine base, *j.synthmet.* 263 (2020) 116365. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116365>.
- [35] E. Lewars, Computational chemistry: introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics, Klumer Academy Publishers New York, 2003, pp. 1–471.
- [36] N. Mardirossian, M. Head-Gordon, xB97X-V: a 10-parameter, range-separated hybrid, generalized gradient approximation density functional with nonlocal correlation, designed by a survival-of-the-fittest strategy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 9904–9924.
- [37] C. Kremer, G. Schnakenburg, A. Lutzen, Towards allosteric receptors - synthesis of β-cyclodextrin-functionalised 2,2'-bipyridines and their metal complexes, *J. Org. Chem.* 10 (2014) 814, <https://doi.org/10.3762/bjoc.10.77>
- [38] Tian Lu, Feiwu Chen, Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer, *J. Comput. Chem.* 33 (5) (2012) 580–592.
- [39] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, VMD-Visual Molecular Dynamics *J Mol Graph* 14 (1996) 33–38. [https://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5).
- [40] A.S. Athmani, F. Madi, I. Laafifi, M. Cheriet, N. Issaoui, L. Nouar, R. Merdes, DFT Investigation of a Charge-Transfer Complex Formation Between p- Phenylenediamine and 3,5-Dinitrosalicylic Acid, *J. Struct. Chem.* 60 (12) (2019) 1906–1916, <https://doi.org/10.1134/S0022476619120060>.
- [41] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint, *Chem. Rev.* 88 (1988) 899, <https://doi.org/10.1021/cr00088a005>.
- [42] F. Weinhold, C.R. Landis, natural bond orbitals and extensions of localized bonding concepts, *Chem. Educ. Res. Pract.* 2 (2) (2001) 91–104, <https://doi.org/10.1039/B1RP90011K>.
- [43] M.D. Prabhu, J.T. Yenagi, V. Kamat, J. Tonannavar, XRD structure and vibrational analysis of DL-β-Leucine, as aided by DFT tetramer model and characterized by NBO, AIM and NCI calculations, *J. Mol. Struct.* 1218 (2020), 128495.
- [44] D.K. Madhu, J. Madhavan, Quantum chemical analysis of electronic structure and bonding aspects of choline based ionic liquids, *J. Mol. Liquids* 249 (2018) 637–649, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.080> 637.
- [45] Elahe Zarie-Moghaddam, Mansoureh Zahedi-Tabrizi, QTAIM, NBO, and NMR studies of hydrogen bonds in capecitabine, *Monatsh. Chem.* 150 (7) (2019) 1267–1274, <https://doi.org/10.1007/s00706-019-02413-7>.
- [46] Alireza Gholipour, Mutual interplay between pnicoen–π and tetrel bond in PF₃⊥X–Pyr...SiH₃CN complexes:

Références bibliographiques

NMR, SAPT, AIM, NBO, and MEP analysis, *Struct. Chem.* 29 (5) (2018) 1255–1263,
<https://doi.org/10.1007/s11224-018-1106-4>.

- [47] A. Suvitha, N.S. Venkataramanan, R. Sahara, Y. Kawazoe, A theoretical exploration of the intermolecular interactions between resveratrol and water: a DFT and AIM analysis, *J. Mol. Model.* 25 (2019) 56,
<https://doi.org/10.1007/s00894-019-3941-7>.

Annexes



Effect of solvent on absorption and emission spectra of 2,2'-Bipyridine and its inclusion complex into β -cyclodextrin: DFT and TD-DFT study

Amrani Salma, Madi Fatiha^{*}, Nouar Leila

Laboratoire de chimie computationnelle et nanostructures, Département des sciences de la matière, faculté des mathématiques de l'informatique et des sciences de la matière, université du 08 Mai 1945, Guelma, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:
2,2'-Bpy
2,2'-Bpy@ β -CD
Absorption
Emission and TD-DFT

ABSTRACT

In this work, a theoretical study has been conducted using DFT and TD-DFT methods on 2,2'-Bpy and 2,2'-Bpy@ β -CD inclusion complex (1:1) in different solvent. The properties of 2,2'-Bpy and 2,2'-Bpy@ β -CD inclusion complex, including UV-Vis spectra, oscillator strength (f), transition energy, gap energy (EHOMO-ELUMO) are calculated to give more insight about absorption and emission properties of the studied molecules. The TD-DFT/B3LYP/6-31 (d) investigation gives that the major transition on UV-visible spectra of free 2,2'-Bpy is occurred between $\pi \rightarrow \pi^*$ and it is greatly affected by the polarity of the solvent. The presence of β -CD modify largely spectroscopic properties, in addition to $\pi \rightarrow \pi^*$ transition the $n \rightarrow \pi^*$ one is occurred and the micro environment of 2,2'-Bpy is largely changed. Finally, NBO, NCI and MEP analysis suggest that non covalent interactions such as hydrogen bonds and Van der Waals interactions influence greatly absorption and emission spectra of 2,2'-Bpy upon 1:1 complex formation into β -CD.

1. Introduction

2,2'-Bipyridine (2,2'-Bpy) is found in natural products such as colismycins or caerulomycins [1,2]. 2,2'-Bpy has found wide application in various chemical applications. It is largely used as organic ligand, which form complexes with transition metal ions, and shows antifungal, antibacterial and antiviral activity [3]. It is also used for the colorimetric determination of iron as well as oxidation-reduction indicators to confirm the presence of ferrous ion in soils. It forms complexes with ruthenium and platinum and exhibits intense luminescence, which may have practical applications [4,5]. Also, Synthesis of lanthanide compounds with 2,2'-Bpy attracts attention due to general interest in these systems and their potential applications arising from their photo physical properties [6-8]. 2,2'-Bpy is also of great importance in the field of renewable energies [9-11]. The use of metal complexes with 2,2'-Bpy and their derivatives in dye sensitized solar cells has recognized a great development due to the luminescence properties of this molecule. The optical properties of these 2,2'-Bpy can be easily tuned by changing the nature of its substituents, protonation, metal complexation and also in inclusion complex formation [12,13].

Recently, 2,2'-Bpy have been demonstrated to be excellent artificial allosteric centres due to their well-known ability to switch between syn-

and anti-conformations as an answer to an external stimulus. For this, Kremer *et al* [14] have synthesised three new β -cyclodextrin-functionalised 2,2'-Bpy and their complexation behaviour towards several metal salts or their complexes. Periasamy *et al* [15] also studied the complexation of 2,2'-Bpy into β -CD cavity in solution and in solid state and it was characterized using Fourier Transform Infra-red spectroscopy (FT-IR), Thermal analysis, Scanning Electron Microscopy (SEM), Powder X-ray diffractometry (XRD) and Atomic Force Microscopy (AFM). As a consequence, spectroscopic properties of 2,2'-Bpy are changed upon inclusion complex formation with β -CD. The absorption spectra of 2,2'-Bpy is slightly red shifted at longer wavelength while emission spectra exhibits a large bathochromic shift. So far, no theoretical or experimental studies have been performed to show the solvent effect on the change in the optical properties of 2,2'-Bpy and its inclusion complex with β -CD.

In the present study we investigate by DFT and TD-DFT calculations, electronics and UV-visible spectroscopic properties of free 2,2'-Bpy and 2,2'-Bpy@ β -CD inclusion complex in different solvents. Intermolecular interactions between 2,2'-Bpy and β -CD were also investigated to give more insight about behavior change of absorption and emission properties of 2,2'-Bpy after inclusion complex formation with β -CD.

^{*} Corresponding author.

E-mail addresses: fatiha_madi@yahoo.fr, madi.fatiha@univ.guelma.dz (M. Fatiha).

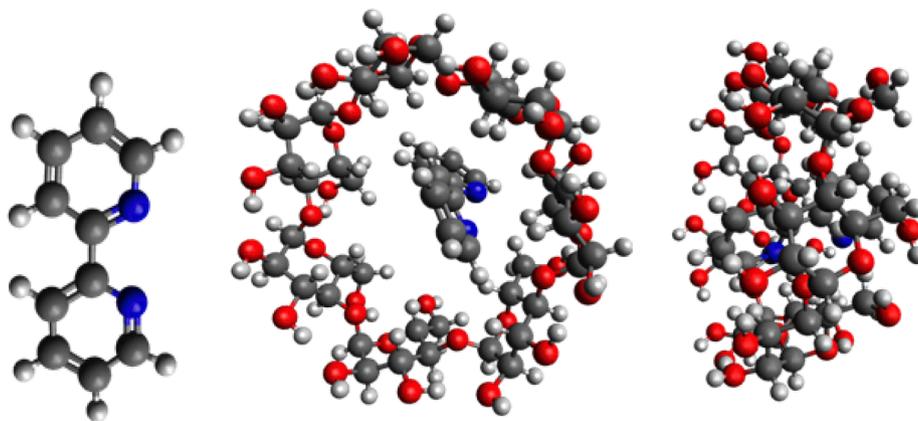


Fig. 1. Optimized structures of 2,2'-Bpy and 2,2'-Bpy@ β -CD inclusion complex in vacuum (B3LYP/6-31G (d)).

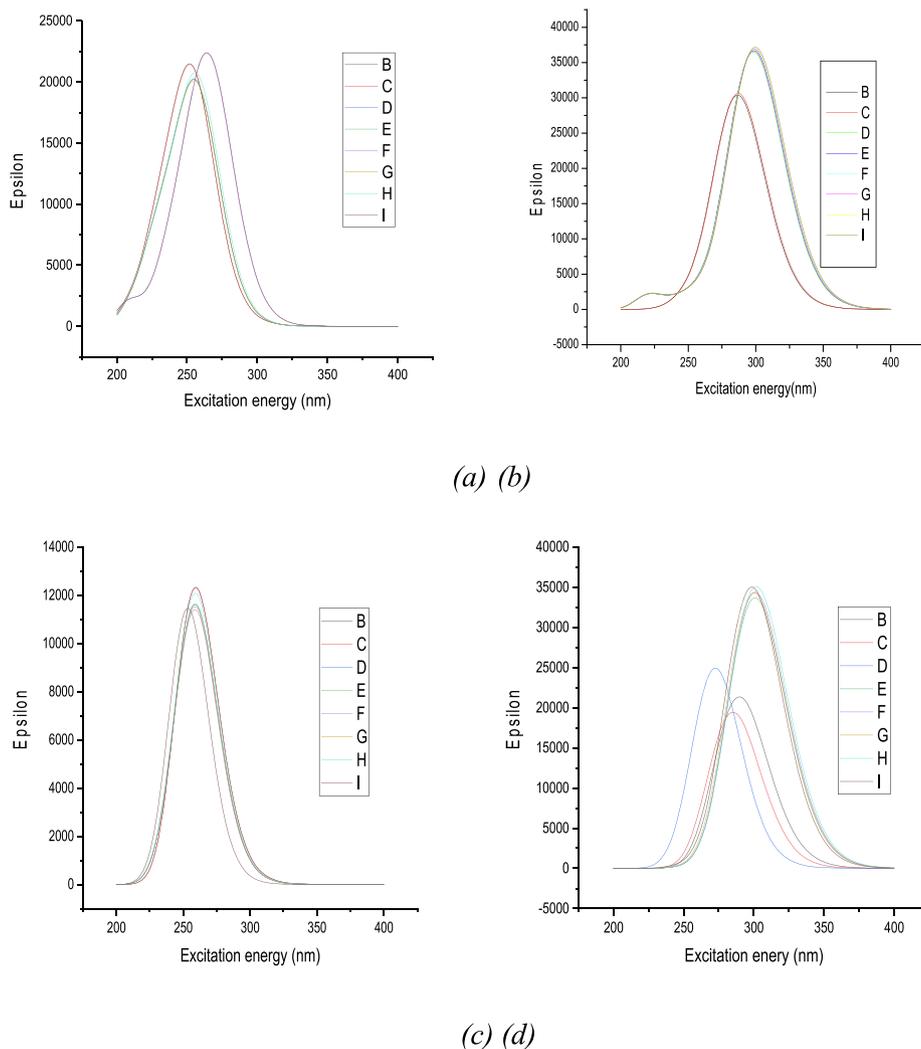


Fig. 2. Simulated absorption and emissionspectraof (a) absorption of 2,2'-Bpy (b) emission of 2,2'-Bpy, (c) absorption of 2,2'-Bpy@ β -CD and (d) emission of 2,2'-Bpy@ β -CD (B: benzene, C: toluene, D: acetone, E: ethanol, F: methanol, G: acetonitrile, H: DMSO, I: water).

2. Computational details

All quantum chemical calculations in this work have been performed with the Gaussian 09 program package A.01 [16], using the DFT method via the B3LYP hybrid functional, wB97XD and the 6-31G (d) basis set., without constraints of any kind. B3LYP functional has been chosen for

this study because it was specifically developed for the study of complexes, and it ensures a good time-precision compromise [17], whereas the recently developed wB97XD functional is chosen because of its reliability in elucidating weak interactions [18].

The departure structure of 2,2'-Bpy was constructed by Gaussview program [19] while the initial geometric structure of β -CD was obtained

Table 1
absorption, emission and Stocks shifts of 2,2'-Bpy and 2,2'-Bpy@ β -CD inclusion complex.

	λ_{abs}	λ_{em}	Stocks shifts	λ_{abs}	λ_{em}	Stocks shifts
	2,2'-Bpy			2,2'-Bpy@ β -CD		
Benzene	254.75	286.99	32.24	260.06	289.56	29.50
Toluene	254.82	287.44	32.62	260.04	285.33	25.29
Acetone	257.34	296.16	38.82	259.70	273.11	13.41
Ethanol	257.40	295.89	38.49	259.72	300.83	41.11
Methanol	266.04	299.10	33.06	259.61	301.06	41.45
Acetonitrile	257.43	299.21	41.78	259.67	300.30	40.63
DMSO	257.99	295.22	37.23	259.94	301.76	41.82
water	266.27	294.92	28.65	259.65	298.65	39.00

from Chem3D[20]. Then the two molecules 2,2'-Bpy and β -CD were fully optimized without any constraint of bonds, angles and dihedral angles.

The 2,2'Bpy@ β -CD inclusion complex with 1 :1 stoichiometry was constructed by introducing guest molecule into β -CD cavity (The interglucosidic oxygen's of β -CD were placed on xy plan and guest molecule was aligned along z axis) . After that the formed inclusion complex is fully optimized with wB97xD/6-31G and B3LYP/6-31G (d) respectively.

The UV-Vis spectrum and associated electronic transitions have been calculated using the time-dependent density functional theory (TD-DFT)

Table 2
The absorption properties of 2,2'-Bpy in various solvents.

transitions		Mos contributions (%)	E (eV)	f	transitions		Mos contributions (%)	E (eV)	f
<i>Benzene</i>					<i>Toluene</i>				
ES (1)	H \rightarrow L	98.03	4.1212	0.0007	ES (1)	H \rightarrow L	98.04	4.1243	0.0007
ES (2)	H-2 \rightarrow L	96.25	4.3472	0.0056	ES (2)	H-2 \rightarrow L	96.24	4.3517	0.0056
ES (3)	H \rightarrow L + 1	75.32	4.7357	0.0002	ES (3)	H \rightarrow L + 1	75.45	4.7401	0.0002
ES (4)	H \rightarrow L + 2	57.72	4.7804	0.0145	ES (4)	H \rightarrow L + 2	57.63	4.7852	0.0160
ES (5)	H-1 \rightarrow L	82.65	4.8669	0.4595	ES (5)	H-1 \rightarrow L	82.33	4.8656	0.4575
ES (6)	H-1 \rightarrow L + 2	58.25	5.2755	0.0065	ES (6)	H-1 \rightarrow L + 2	58.35	5.2754	0.0065
ES (7)	H-2 \rightarrow LH \rightarrow L + 2	43.8529.66	5.3233	0.0022	ES (7)	H-2 \rightarrow L + 1	39.87	5.3268	0.0068
ES (8)	H-1 \rightarrow L + 1	50.60	5.3536	0.1986	ES (8)	H-1 \rightarrow L + 1	45.88	5.3547	0.1937
ES (9)	H-2 \rightarrow L + 2H \rightarrow L + 1	74.3623.22	5.3710	0.0006	ES (9)	H-2 \rightarrow L + 2	74.59	5.3765	0.0006
ES (10)	H-3 \rightarrow LH-1 \rightarrow L + 2	50.6525.01	5.8801	0.0458	ES (10)	H-3 \rightarrow L	50.62	5.8796	0.0456
<i>acetone</i>					<i>ethanol</i>				
ES (1)	H-1 \rightarrow L	98.15	4.9183	0.0006	ES (1)	H-1 \rightarrow L	98.15	4.2020	0.0006
ES (2)	H-2 \rightarrow L	96.01	4.4723	0.0060	ES (2)	H-2 \rightarrow L	96.00	4.4764	0.0061
ES (3)	H \rightarrow L	84.46	4.8179	0.4451	ES (3)	H \rightarrow L	84.63	4.8168	0.4466
ES (4)	H-1 \rightarrow L + 1	79.12	4.8541	0.0001	ES (4)	H-1 \rightarrow L + 1	79.12	4.8584	0.0001
ES (5)	H-1 \rightarrow L + 2	57.84	4.9226	0.0131	ES (5)	H-1 \rightarrow L + 2	58.01	4.9268	0.0125
ES (6)	H \rightarrow L + 2	58.78	5.2731	0.0061	ES (6)	H \rightarrow L + 2	58.82	5.2732	0.0061
ES (7)	H \rightarrow L + 1	66.65	5.3332	0.1543	ES (7)	H \rightarrow L + 1	66.75	5.3336	0.1545
ES (8)	H-2 \rightarrow L + 1H-1 \rightarrow L + 2	58.3237.77	5.4710	0.0369	ES (8)	H-2 \rightarrow L + 1H-1 \rightarrow L + 2	58.4137.73	5.4754	0.0364
ES (9)	H-2 \rightarrow L + 2H-1 \rightarrow L + 1	78.8519.61	5.5299	0.0006	ES (9)	H-2 \rightarrow L + 2H-1 \rightarrow L + 1	78.8519.60	5.5343	0.0006
ES (10)	H-3 \rightarrow LH \rightarrow L + 1	49.53	5.8679	0.0399	ES (10)	H-3 \rightarrow LH \rightarrow L + 2	49.5724.53	5.8673	0.0398
<i>methanol</i>					<i>acetonitrile</i>				
ES (1)	H \rightarrow L	98.92	3.9044	0.0000	ES (1)	H-1 \rightarrow L	98.16	4.2048	0.0006
ES (2)	H-2 \rightarrow L	97.06	4.4277	0.0051	ES (2)	H-2 \rightarrow L	95.99	4.4818	0.0061
ES (3)	H-1 \rightarrow L	85.94	4.6592	0.5057	ES (3)	H \rightarrow L	84.62	4.8163	0.4442
ES (4)	H \rightarrow L + 1	91.35	4.6604	0.0000	ES (4)	H-1 \rightarrow L + 1	79.30	4.8628	0.0001
ES (5)	H \rightarrow L + 2	62.77	4.9021	0.0063	ES (5)	H-2 \rightarrow L + 1H-2 \rightarrow L + 2	37.8458.22	4.9324	0.0118
ES (6)	H-1 \rightarrow L + 1	66.96	5.1535	0.1577	ES (6)	H \rightarrow L + 2	58.81	5.2733	0.0060
ES (7)	H-1 \rightarrow L + 2H-4 \rightarrow L	51.2842.16	5.2701	0.0020	ES (7)	H \rightarrow L + 1	66.75	5.3332	0.1546
ES (8)	H-2 \rightarrow L + 1H \rightarrow L + 2	62.7535.74	5.4546	0.0001	ES (8)	H-2 \rightarrow L + 1	58.52	5.4814	0.358
ES (9)	H-2 \rightarrow L + 2	91.60	5.6807	0.0000	ES (9)	H-2 \rightarrow L + 2	79.02	5.5413	0.0006
ES (10)	H-4 \rightarrow L	39.35	5.9185	0.0520	ES (10)	H-3 \rightarrow L	49.45	5.8675	0.0392
<i>DMSO</i>					<i>water</i>				
ES (1)	H-1 \rightarrow L	98.15	4.2061	0.0006	ES (1)	H-1 \rightarrow L	98.17	4.2108	0.0005
ES (2)	H-2 \rightarrow L	95.95	4.4838	0.0062	ES (2)	H-2 \rightarrow L	95.98	4.8153	0.4429
ES (3)	H \rightarrow L	85.58	4.8057	0.4632	ES (3)	H \rightarrow L	84.73	4.8153	0.4429
ES (4)	H-1 \rightarrow L + 1	79.36	4.8652	0.0001	ES (4)	H-1 \rightarrow L + 1	79.41	4.8705	0.0001
ES (5)	H-1 \rightarrow L + 2	58.46	4.9348	0.0107	ES (5)	H-1 \rightarrow L + 2	58.44	4.9406	0.0108
ES (6)	H-3 \rightarrow LH \rightarrow L + 2	32.8958.93	5.2724	0.0064	ES (6)	H \rightarrow L + 2H-3 \rightarrow L	58.8232.92	5.2736	0.0060
ES (7)	H \rightarrow L + 1	67.38	5.3290	0.1556	ES (7)	H \rightarrow L + 1	66.80	5.3340	0.0000
ES (8)	H-2 \rightarrow L + 1H-1 \rightarrow L + 2	58.7037.69	5.4842	0.0339	ES (8)	H-2 \rightarrow L + 1H-1 \rightarrow L + 2	58.6137.58	5.4896	0.0347
ES (9)	H-2 \rightarrow L + 2	79.09	5.5453	0.0006	ES (9)	H-2 \rightarrow L + 2	79.12	5.5502	0.0006
ES (10)	H-3 \rightarrow L	49.69	5.8654	0.0417	ES (10)	49.41	5.8669	0.0387	

method. The assignments of excitation states have been analysed from the idea of molecular orbital coefficients.

For the fluorescence, the emission wavelengths were calculated based on the optimized excited states geometries (S1 state) .

The effect of solvents on the absorption and emission spectra of 2,2'-Bpy and 2,2'-Bpy@ β -CD was studied on eight solvents of various polarities by employing the integral equation formalism polarizable continuum model IEFPCM model. The selected solvents typically are categorized into three groups, namely polar protic (ethanol, methanol and water) , polar aprotic (DMSO, acetonitrile and acetone) , and nonpolar (benzene and toluene) .

To gain further insights about the nature and type of intermolecular interactions between 2,2'-Bpy and β -CD, NBO and MEP calculations were done based on optimized structure of 2,2'-Bpy@ β -CD inclusion complex. While, NCI analysis were performed by Multiwave function program [21] and visualized with VMD one [22] .

3. Results and discussion

3.1. Structure of 2,2'-Bpy and 2,2'-Bpy@ β -CD inclusion complex

Geometry optimization of 2,2'-Bpy and 2,2'-Bpy@ β -CD inclusion complex was done by ω B97-xD/6-31G (d) and B3LYP/6-31G (d) respectively. Global minima of both structures was confirmed by

Table 3

The absorption properties of 2,2'-Bpy@ β -CD in various solvents.

transitions				transitions					
		Mos contributions (%)	E (eV)	f			Mos contributions (%)	E (eV)	f
Benzene					Toluene				
ES (1)	H \rightarrow L	51.54	4.2184	0.0008	ES (1)	H \rightarrow L	58.09	4.2201	0.0008
ES (2)	H-4 \rightarrow L	45.03	4.3920	0.0092	ES (2)	H-4 \rightarrow L	43.05	4.3942	0.0092
ES (3)	H-1 \rightarrow L	76.48	4.7675	0.2725	ES (3)	H-1 \rightarrow L	77.03	4.7678	0.2725
ES (4)	H \rightarrow L + 1	32.10	4.8204	0.0017	ES (4)	H \rightarrow L	35.09	4.8223	0.0016
ES (5)	H \rightarrow L	28.03	4.8437	0.0042	ES (5)	H-2 \rightarrow LH-4 \rightarrow L + 1H \rightarrow L + 2	20.4013.1114.91	4.8512	0.0063
ES (6)	H \rightarrow L + 1H-4 \rightarrow L + 1	11.2820.85	4.8553	0.0082	ES (6)	H-4 \rightarrow LH-2 \rightarrow L	21.6616.36	4.8598	0.0059
ES (7)	H-3 \rightarrow L	87.04	5.0339	0.0013	ES (7)	H-3 \rightarrow L	78.68	5.0412	0.0024
ES (8)	H-7 \rightarrow LH-5 \rightarrow L	30.3615.74	5.0486	0.0183	ES (8)	H-7 \rightarrow LH-5 \rightarrow L	30.0217.07	5.0533	0.0173
ES (9)	H-10 \rightarrow LH-8 \rightarrow LH-5 \rightarrow L	15.0715.0062.73	5.0841	0.0042	ES (9)	H-5 \rightarrow LH-8 \rightarrow LH-10 \rightarrow L	60.4416.3615.58	5.0869	0.0036
ES	H-9 \rightarrow L	48.36	5.1300	0.0001	ES	H-9 \rightarrow L	48.49	5.1365	0.0001
(10)					(10)				
acetone					ethanol				
ES (1)	H-1 \rightarrow L	91.66	4.2672	0.0008	ES (1)	H-1 \rightarrow L	91.89	4.2689	0.0008
ES (2)	H-2 \rightarrow L	85.44	4.4516	0.0092	ES (2)	H-2 \rightarrow L	86.01	4.4535	0.0092
ES (3)	H \rightarrow L	85.04	4.7742	0.2608	ES (3)	H \rightarrow L	86.00	4.7738	0.2615
ES (4)	H-1 \rightarrow L + 1H-2 \rightarrow L + 2H-2 \rightarrow L + 1	14.569.5049.54	4.8764	0.0006	ES (4)	H-1 \rightarrow L + 1	51.13	4.8782	0.0006
ES (5)	H-1 \rightarrow L + 2H-2 \rightarrow L + 1	49.5431.03	4.9086	0.0081	ES (5)	H-1 \rightarrow L + 2	50.05	4.9105	0.0081
ES (6)	H-4 \rightarrow LH-3 \rightarrow L	30.2353.25	5.0771	0.0073	ES (6)	H-4 \rightarrow LH-3 \rightarrow L	34.6247.61	5.0815	0.0086
ES (7)	H-5 \rightarrow LH-3 \rightarrow L	38.8916.26	5.1057	0.0101	ES (7)	H-4 \rightarrow L	38.84	5.1077	0.0088
ES (8)	H-6 \rightarrow L	33.71	5.1778	0.0013	ES (8)	H-6 \rightarrow L	34.75	5.1804	0.0014
ES (9)	H-9 \rightarrow LH-6 \rightarrow L	9.9940.66	5.2013	0.0080	ES (9)	H-6 \rightarrow L	41.56	5.2026	0.0084
ES	H-5 \rightarrow LH-4 \rightarrow L	46.6414.73	5.2286	0.0023	ES	H-5 \rightarrow L	51.20	5.2327	0.0023
(10)					(10)				
methanol					acetonitrile				
ES (1)	H-1 \rightarrow L	92.13	4.2708	0.0008	ES (1)	H-1 \rightarrow L	92.19	4.2713	0.0008
ES (2)	H-2 \rightarrow L	86.59	4.4558	0.0091	ES (2)	H-2 \rightarrow L	86.73	4.4563	0.0092
ES (3)	H \rightarrow L	85.19	4.7758	0.2558	ES (3)	H \rightarrow L	85.32	4.7747	0.2587
ES (4)	H \rightarrow L + 1H \rightarrow L + 2H-1 \rightarrow L + 1	51.4213.8710.54	4.8805	0.0006	ES (4)	H-1 \rightarrow L + 1H-1 \rightarrow L + 2H-2 \rightarrow L + 1	51.4813.8210.68	4.8810	0.0006
ES (5)	H-1 \rightarrow L + 2	50.65	4.9128	0.0080	ES (5)	H-1 \rightarrow L + 2	50.80	4.9134	0.0080
ES (6)	H-3 \rightarrow LH-2 \rightarrow L	41.3539.99	5.0860	0.0100	ES (6)	H-4 \rightarrow LH-3 \rightarrow L	43.6737.54	5.0870	0.0105
ES (7)	H-3 \rightarrow L	37.12	5.1105	0.0069	ES (7)	H-4 \rightarrow L	35.83	5.1113	0.0065
ES (8)	H-5 \rightarrow L	36.35	5.1834	0.0015	ES (8)	H-6 \rightarrow LH-8 \rightarrow L	36.718.46	5.1842	0.0016
ES (9)	H-5 \rightarrow L	41.67	5.2040	0.0084	ES (9)	H-6 \rightarrow L	41.71	5.2043	0.0086
ES	H-4 \rightarrow L	53.20	5.2372	0.0024	ES	H-5 \rightarrow L	53.15	5.2384	0.0024
(10)					(10)				
DMSO					water				
ES (1)	H-1 \rightarrow L	92.33	4.2725	0.0008	ES (1)	H-1 \rightarrow L	92.53	4.2745	0.0008
ES (2)	H-2 \rightarrow L	87.06	4.4574	0.0095	ES (2)	H-2 \rightarrow L	87.50	4.4599	0.0092
ES (3)	H \rightarrow L	58.82	4.7697	0.2720	ES (3)	H \rightarrow L	85.50	4.7750	0.2572
ES (4)	H-2 \rightarrow L + 1H-1 \rightarrow L + 1H-1 \rightarrow L + 2	11.0251.6113.72	4.8823	0.0005	ES (4)	H-1 \rightarrow L + 1	51.90	4.8846	0.0006
ES (5)	H-1 \rightarrow L + 2	51.15	4.9145	0.0082	ES (5)	H-1 \rightarrow L + 2	51.75	4.9171	0.0080
ES (6)	H-6 \rightarrow LH-4 \rightarrow LH-3 \rightarrow L	8.6850.0131.11	5.0893	0.0120	ES (6)	H-4 \rightarrow LH-3 \rightarrow L	57.3024.13	5.0924	0.0129
ES (7)	H-5 \rightarrow LH-3 \rightarrow L	27.2635.46	5.1136	0.0053	ES (7)	H-3 \rightarrow LH-5 \rightarrow L + 1	41.2426.34	5.1173	0.0038
ES (8)	H-6 \rightarrow L	37.52	5.1860	0.0018	ES (8)	H-6 \rightarrow L	40.07	5.1889	0.0018
ES (9)	H-6 \rightarrow L	41.77	5.2049	0.0092	ES (9)	H-6 \rightarrow L	40.18	5.2063	0.0088
ES	H-5 \rightarrow L	51.90	5.2413	0.0027	ES	H-5 \rightarrow L	49.26	5.2453	0.027
(10)					(10)				

ES : Excited state

frequency calculations showing absence of imaginary frequencies.

From Fig. 1. it is clearly observed that 2,2'-Bpy is completely embedded into β -CD cavity allowing establishment of host-guest intermolecular interactions.

3.2. Absorption and emission spectra

TD-DFT calculations have been successfully employed to give more insight about UV-visible spectra properties and vertical electronic excitation [23–28].

Fig. 2(a) and (b) illustrate absorptions bands of 2,2'-Bpy and its inclusion complex 2,2'-Bpy@ β -CD at selected solvents. Analysis of absorptions spectra shows that the 2,2'-Bpy exhibits similar absorptions bands for all the solvents with a small difference in epsilon accompanied by a slight bathochromic shift which is significant from 9.29 to 11.52 nm for the water and methanol respectively. This spectral shift in λ_{max}

occurs because of the intermolecular interactions between the 2,2'-Bpy and solvent; this includes dipole-dipole interactions and hydrogen bonding (HB).

From Table 1, we can see that the absorption wavelength of free 2,2'-Bpy follows the order: λ_{abs} (water) > λ_{abs} (methanol) > λ_{abs} (DMSO) > λ_{abs} (Acetonitril) > λ_{abs} (ethanol) > λ_{abs} (Acetone) > λ_{abs} (Toluene) > λ_{abs} (Benzene). λ_{abs} of free 2,2'-Bpy in water the most polar solvent is the highest absorption wavelength (λ_{abs} max = 266.27 nm), and λ_{abs} Benzene (apolar solvent) has the lowest one (λ_{abs} max = 254.75 nm).

For 2,2'-Bpy@ β -CD, we can see that the absorption spectra of 2,2'-Bpy in different solvent are mainly superposed with a small difference in epsilon values (λ_{max} around 260 nm). This is indicative of strong interaction between host and guest molecules and consequently significant impact on the corresponding molecular orbitals.

In the case of 2,2'-Bpy@ β -CD inclusion complex the order of absorption is inverted the λ_{max} is observed in benzene while the λ_{abs} min

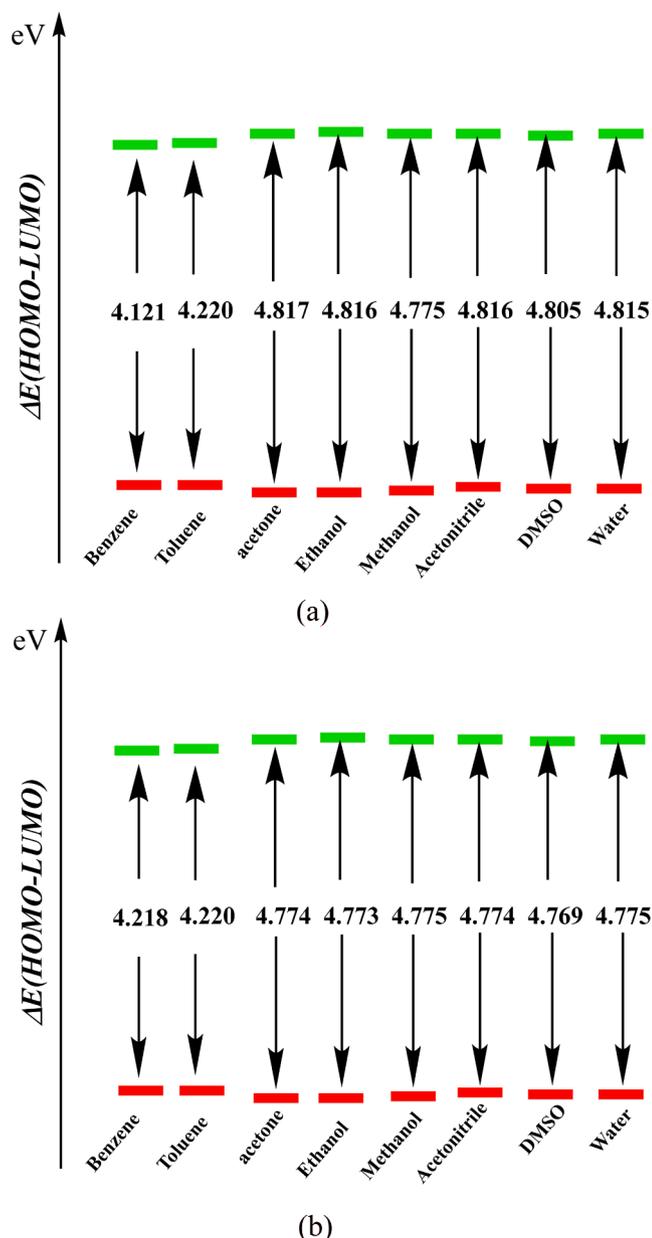


Fig. 3. Energy gap ΔE (HOMO-LUMO) of 2,2'-Bpy and 2,2'-Bpy@ β -CD.

is obtained in water. Thus, can be explained to the change of the external behavior of 2,2'-Bpy into β -CD cavity.

Analyzing the emission spectra of 2,2'-Bpy, observing us two sets of emission bands, the first set features 2,2'-Bpy emission bands in benzene and toluene with λ_{em} of 287 nm. While the second series, represents the bands of 2,2'-Bpy emission in polar solvents, λ_{em} is comprised between 294 and 299 nm with a significant epsilon value compared to the first series.

The rank of the calculated vertical emission energy of 2,2'-Bpy was in the following order: λ_{em} (Acetonitril) $>$ λ_{em} (methanol) $>$ λ_{em} (Acetone) $>$ λ_{em} (ethanol) $>$ λ_{em} (DMSO) $>$ λ_{em} (water) $>$ λ_{em} (Toluene) $>$ λ_{em} (Benzene)

λ_{em} (Acetonitril) is the highest wavelength 299.21 nm. We observe that, the difference between the emission wavelength values of 2,2'-Bpy in different solvent is more significant than the difference between the absorption ones.

Emission spectra of 2,2'-Bpy@ β -CD is completely different from emission of free 2,2'-Bpy. This is due to the modification of the first excited state of 2,2'-Bpy upon inclusion complex formation with β -CD. It

is observed from Fig. 2 (d) that the lowest λ_{em} and epsilon values were observed for non-polar solvent. In the case of polar solvent λ_{em} is red shifted with increase of epsilon values.

Interestingly in water 2,2'-Bpy exhibits a large bathochromic shift in its emission spectrum in the presence of β -CD which agree well with experimental results [15]. The effects caused by the addition of β -CD on the emission spectra of 2,2'-Bpy in aqueous solution are more pronounced than the corresponding effects on absorption spectra.

It must be noted that the significant difference in the features of the absorption and emission spectra in different solvent can be attributed to the fact that the LUMO, where most of the electronic transition are directed to, is of different nature between free 2, 2'-Bpy and its inclusion complex.

According to emission wavelength, we notice a significant distinction in fluorescence λ_{em} of 2,2'-Bpy and its inclusion complex with β -CD. For this reason, we can say that the fluorescence spectroscopy is a good tool for characterizing molecular environments, which is touchier than the vast majority of other spectroscopic techniques. It is used because of her particularity, high selectivity and low recognition limits.

Also, the Stokes Shift (SS) of 2,2'-Bpy and 2,2'-Bpy@ β -CD inclusion complex is calculated by taking the wavelength difference between the λ_{abs} of the absorption and the λ_{em} of the emission peak. The relatively high values of stokes shift are obtained for 2,2'-Bpy (41.78 nm) in acetonitrile solvent and the low values are obtained for 2,2'-Bpy (28.65 nm) in water. In the presence of β -CD, the highest value of Stokes Shift is observed for 2,2'-Bpy@ β -CD in DMSO (41.82 nm) and the lowest one is observed for 2,2'-Bpy@ β -CD in acetone solvent. Thus, we can conclude that there is weak conformational reorganization between ground and excited states of 2,2'-Bpy@ β -CD in acetone solvent.

3.3. Electronic transitions

TD-DFT computations have been performed in different solvent at B3LYP/6-31G (d) level. The resulted absorption wavelength, oscillator strength (f), transition energy and percentage contributions of 2,2'-Bpy and 2,2'-Bpy@ β -CD in various solvents are shown in Tables 2 and 3.

The computed oscillator strength, transition energy from ground to excited states and vertical excited singlet state of 2,2'-Bpy and 2,2'-Bpy@ β -CD in various solvents are tabulated in Table 2 and Table 3 respectively.

Analyzing vertical transitions observed during UV excitation of 2,2'-Bpy in different solvent we can see that the first excited state is observed from HOMO to LUMO molecular orbital in benzene, toluene and methanol solvent. While in acetone, ethanol, acetonitrile, DMSO and water the transition between HOMO-1 and LUMO is observed.

For absorption spectra of 2,2'-Bpy @ β -CD inclusion complex, the calculated transition natures indicated that the H \rightarrow L transition dominantly contributed to the S0 \rightarrow S1 transition. The oscillator strength f which represents the transition probability is more important in polar solvents than in non-polar ones.

The first vertical transitions excitation of free 2,2'-Bpy were observed from H \rightarrow L for benzene, toluene and methanol with weak oscillator strength of 0.0007. While in the other solvents, H-1 \rightarrow L transitions were occurred with important oscillator strength, which is of 0.0005 for the more polar solvent DMSO and water and is of 0.0006 for acetone, ethanol and acetonitrile.

The strongest value of oscillator strength of free 2,2'-Bpy with corresponding vertical transitions were as following: i) benzene; f = 0.4595 for transition H-1 \rightarrow L. ii) toluene: f = 0.4575 for transition H-1 \rightarrow L. iii) acetone: f = 0.1543 for transition H \rightarrow L + 1. iv) Ethanol: f = 0.1545 for transition H \rightarrow L + 1. v) Methanol: f = 0.1577 for transition H-1 \rightarrow L + 1. vi) Acetonitrile: f = 0.1546 for transition H \rightarrow L + 1. vii) DMSO: f = 0.4663 for transition H \rightarrow L. viii) water: f = 0.4429 for transitions H \rightarrow L and H-2 \rightarrow L. Thus, the distinction between vertical transitions and oscillator strength is due essentially to the effect of solvent polarity on hyper conjugation of 2,2'-Bpy.

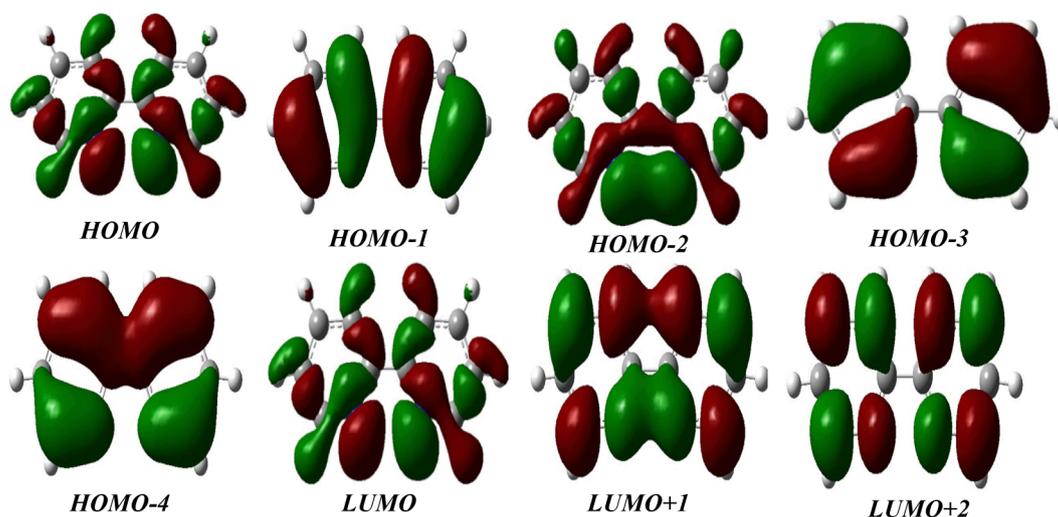


Fig. 4. the plots of orbital contour surfaces of 2,2'-Bpy.

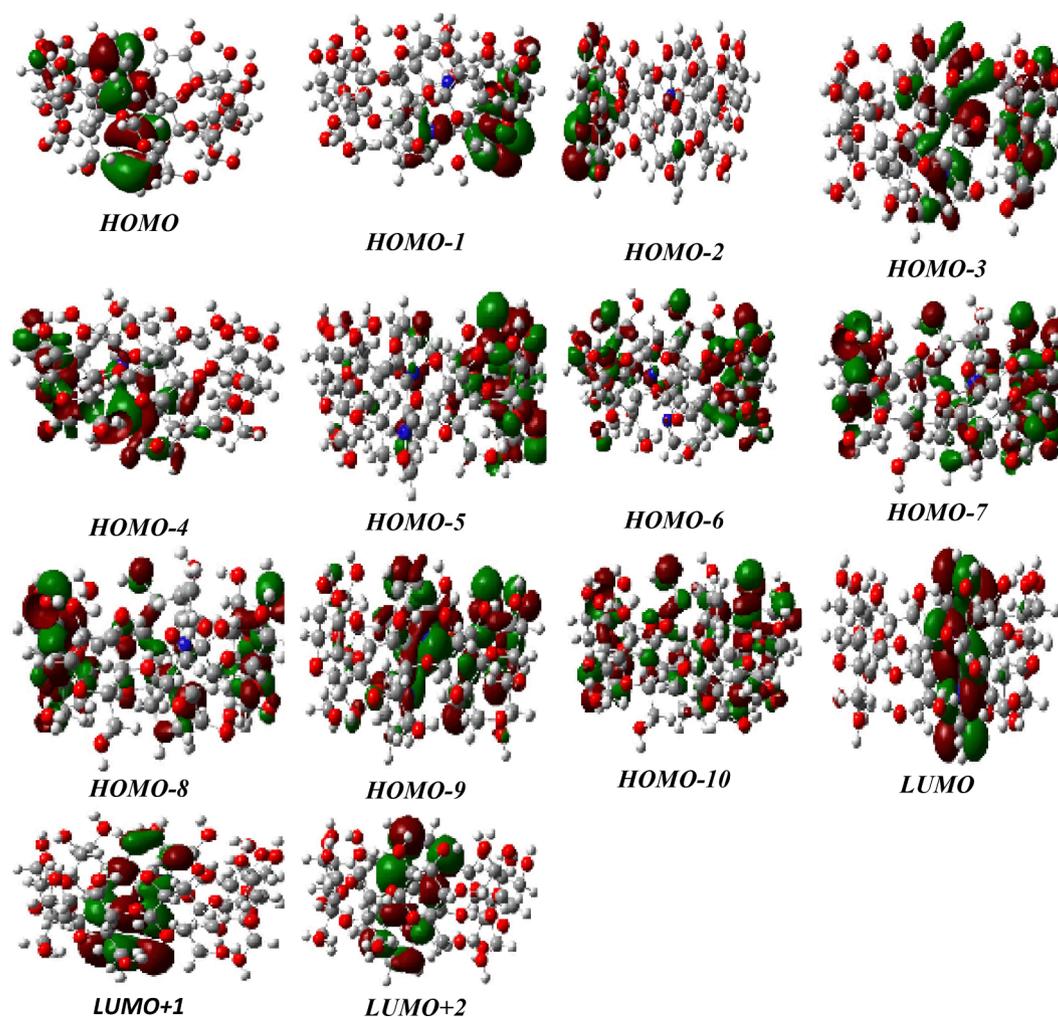


Fig. 5. the plots of orbital contour surfaces of 2,2'-Bpy@ β -CD.

In the case of 2,2'-Bpy@ β -CD inclusion complex, the first vertical transition excitation is observed between H \rightarrow L for non polar solvent Benzene and toluene and between H-1 \rightarrow L for other solvent. The oscillator strength is of 0.0008 for all this transitions.

The oscillator strength of different transitions in 2,2'-Bpy@ β -CD

inclusion complex are less than those observed with free 2, 2'Bpy. The largest value is observed for benzene and toluene which is equal to 0.2725 while the lowest one is observed for methanol ($f = 0.2558$). Thus, the commitment of π bond with β -CD to stabilize 2,2'-Bpy@ β -CD influences the different electronic transitions.

Table 4

Donor-acceptor interactions into 2,2'-Bpy@ β -CD inclusion complex (ω B97-xD/6-31G (d) calculations).

Donor	Acceptor	E ⁽²⁾ kcal/mol	
From β-CD to 2,2'-Bpy			
1	BD (1) C 3 - H 81	BD* (2) C 148 - C 149	0,17
2	BD (1) C 3 - H 81	BD* (2) C 150 - C 151	0,23
3	BD (1) C 5 - H 83	BD* (2) C 154 - C 156	0,06
4	BD (1) C 9 - H 88	RY* (3) C 153	0,06
5	BD (1) C 9 - H 88	BD* (2) C 148 - C 149	0,05
6	BD (1) C 9 - H 88	BD* (2) N 152 - C 153	0,43
7	BD (1) C 11 - H 90	RY* (3) N 152	0,06
8	BD (1) C 11 - H 90	BD* (2) N 152 - C 153	0,11
9	BD (1) C 12 - H 52	RY* (1) N 155	0,14
10	BD (1) C 12 - H 52	RY* (3) N 155	0,09
11	BD (1) C 12 - H 52	BD* (2) N 155 - C 159	0,10
12	BD (1) C 14 - C 15	RY* (1) H 163	0,06
13	BD (1) C 15 - C 16	BD* (2) C 153 - H 163	0,07
14	BD (1) C 15 - H 93	RY* (1) H 163	0,27
15	BD (1) C 15 - H 93	BD* (1) C 153 - H 163	0,75
16	BD (1) C 17 - H 95	RY* (1) N 152	0,11
17	BD (1) C 18 - H 96	RY* (1) N 155	0,05
18	BD (1) C 35 - C 36	RY* (3) C 157	0,05
19	BD (1) C 35 - C 36	RY* (1) H 165	0,06
20	BD (1) C 35 - H 116	RY* (1) H 164	0,06
21	BD (1) C 35 - H 116	RY* (1) H 165	0,05
22	BD (1) C 35 - H 116	BD* (2) C 154 - C 156	0,14
23	BD (1) C 35 - H 116	BD* (1) C 156 - H 164	0,16
24	BD (1) C 36 - H 117	RY* (3) C 157	0,05
25	BD (1) C 36 - H 118	BD* (1) C 157 - H 165	0,06
26	BD (1) C 37 - O 45	RY* (1) H 162	0,08
27	BD (1) C 39 - H 121	RY* (1) H 162	0,16
28	BD (1) C 39 - H 121	BD* (1) C 150 - H 162	0,49
29	BD (1) C 41 - C 42	RY* (1) H 165	0,06
30	BD (1) C 41 - H 123	BD* (2) C 154 - C 156	0,28
31	BD (1) C 41 - H 123	BD* (2) C 157 - C 158	0,09
32	BD (1) C 42 - H 124	RY* (1) H 165	0,09
33	BD (1) C 42 - H 124	BD* (1) C 157 - H 165	0,05
34	BD (1) O 78 - H 146	BD* (1) C 157 - H 165	0,13
35	LP (1) O 45	BD* (1) C 150 - H 162	1,65
36	LP (1) O 47	RY* (3) C 159	0,10
37	LP (1) O 47	BD* (2) N 155 - C 159	0,13
38	LP (1) O 56	BD* (1) C 148 - C 153	0,07
39	LP (1) O 56	BD* (2) N 152 - C 153	0,11
40	LP (1) O 56	BD* (1) C 153 - H 163	0,51
41	LP (2) O 72	RY* (1) H 165	0,06
42	LP (2) O 72	BD* (1) C 157 - H 165	0,10
43	LP (1) O 76	BD* (1) C 156 - H 164	0,86
44	LP (2) O 76	BD* (1) C 156 - H 164	0,30
45	LP (1) O 78	RY* (1) H 165	0,08
46	LP (1) O 78	BD* (1) C 157 - H 165	0,21
From 2,2'-Bpy to β-CD			
1	BD (2) C 148 - C 149	BD* (1) C 3 - H 81	0,22
2	BD (2) C 148 - C 149	BD* (1) C 9 - H 88	0,09
3	BD (1) C 148 - C 153	RY* (1) H 88	0,49
4	BD (1) C 149 - C 150	RY* (4) C 3	0,05
5	BD (1) C 149 - C 150	RY* (1) H 81	0,61
6	BD (1) C 149 - C 150	BD* (1) C 39 - H 121	0,07
7	BD (1) C 149 - H 161	RY* (1) H 81	0,28
8	BD (1) C 149 - H 161	BD* (1) C 3 - H 81	0,12
9	BD (1) C 150 - C 151	RY* (1) H 83	0,14
10	BD (2) C 150 - C 151	RY* (1) H 81	0,05
11	BD (2) C 150 - C 151	BD* (1) C 3 - H 81	0,29
12	BD (2) C 150 - C 151	BD* (1) C 5 - H 83	0,32
13	BD (1) C 150 - H 162	RY* (1) H 81	0,25
14	BD (1) C 150 - H 162	RY* (1) H 83	0,06
15	BD (1) C 150 - H 162	RY* (1) H 121	0,27
16	BD (1) C 150 - H 162	BD* (1) C 3 - H 81	0,15
17	BD (1) C 150 - H 162	BD* (1) C 39 - H 121	0,39
18	BD (1) C 151 - N 152	RY* (1) H 90	0,18
19	BD (1) C 151 - N 152	RY* (1) H 95	0,07
20	BD (1) C 151 - C 154	RY* (1) H 83	0,22
21	BD (1) N 152 - C 153	RY* (1) H 90	0,18
22	BD (2) N 152 - C 153	RY* (1) C 11	0,06
23	BD (2) N 152 - C 153	RY* (1) H 88	0,11
24	BD (2) N 152 - C 153	RY* (1) H 90	0,43
25	BD (2) N 152 - C 153	BD* (1) C 9 - H 88	0,60

Table 4 (continued)

Donor	Acceptor	E ⁽²⁾ kcal/mol	
26	BD (2) N 152 - C 153	BD* (1) C 11 - H 90	0,98
27	BD (1) C 153 - H 163	RY* (2) O 56	0,08
28	BD (1) C 153 - H 163	RY* (1) H 88	0,35
29	BD (1) C 153 - H 163	RY* (1) H 93	0,21
30	BD (1) C 153 - H 163	BD* (1) C 9 - H 88	0,22
31	BD (1) C 153 - H 163	BD* (1) C 15 - H 93	0,43
32	BD (1) C 154 - N 155	RY* (1) H 96	0,06
33	BD (2) C 154 - C 156	BD* (1) C 5 - H 83	0,16
34	BD (2) C 154 - C 156	BD* (1) C 35 - H 116	0,21
35	BD (2) C 154 - C 156	BD* (1) C 41 - H 123	0,48
36	BD (1) N 155 - C 159	RY* (1) H 52	0,29
37	BD (1) N 155 - C 159	RY* (1) H 90	0,06
38	BD (2) N 155 - C 159	RY* (1) H 52	0,51
39	BD (2) N 155 - C 159	BD* (1) C 12 - H 52	1,21
40	BD (2) N 155 - C 159	BD* (1) C 12 - O 53	0,05
41	BD (2) N 155 - C 159	BD* (1) C 18 - H 96	0,08
42	BD (1) C 156 - C 157	RY* (3) C 35	0,06
43	BD (1) C 156 - C 157	RY* (2) C 41	0,07
44	BD (1) C 156 - C 157	RY* (1) H 116	0,22
45	BD (1) C 156 - C 157	RY* (1) H 123	0,44
46	BD (1) C 156 - H 164	RY* (4) C 35	0,06
47	BD (1) C 156 - H 164	RY* (1) H 116	0,63
48	BD (1) C 156 - H 164	RY* (1) H 123	0,51
49	BD (1) C 156 - H 164	BD* (1) C 35 - H 116	0,59
50	BD (1) C 156 - H 164	BD* (1) C 41 - H 123	0,37
51	BD (2) C 157 - C 158	BD* (1) C 36 - O 73	0,06
52	BD (2) C 157 - C 158	BD* (1) C 42 - H 124	0,06
53	BD (1) C 157 - H 165	RY* (3) C 35	0,06
54	BD (1) C 157 - H 165	RY* (1) H 123	0,09
55	BD (1) C 157 - H 165	BD* (1) C 36 - O 73	0,06
56	BD (1) C 157 - H 165	BD* (1) O 78 - H 146	0,21
57	BD (1) C 159 - H 167	RY* (1) H 52	0,12
58	LP (1) N 152	BD* (1) C 11 - H 90	1,49
59	LP (1) N 152	BD* (1) C 17 - O 57	0,13
60	LP (1) N 152	BD* (1) C 17 - H 95	0,73
61	LP (1) N 152	BD* (1) C 18 - H 96	0,13
62	LP (1) N 155	RY* (3) C 11	0,05
63	LP (1) N 155	RY* (1) C 12	0,06
64	LP (1) N 155	BD* (1) C 11 - H 90	0,42
65	LP (1) N 155	BD* (1) C 12 - H 52	1,44
66	LP (1) N 155	BD* (1) C 12 - O 53	0,32
67	LP (1) N 155	BD* (1) C 18 - H 96	1,82
68	BD* (2) C 148 - C 149	BD* (1) C 3 - H 81	0,29
69	BD* (2) C 148 - C 149	BD* (1) C 9 - H 88	0,08
70	BD* (2) C 150 - C 151	BD* (1) C 3 - H 81	0,32
71	BD* (2) N 152 - C 153	RY* (1) H 88	0,06
72	BD* (2) N 152 - C 153	BD* (1) C 9 - H 88	0,58
73	BD* (2) N 152 - C 153	BD* (1) C 11 - H 90	0,27
74	BD* (2) C 154 - C 156	BD* (1) C 5 - H 83	0,12
75	BD* (2) C 154 - C 156	BD* (1) C 35 - H 116	0,27
76	BD* (2) C 154 - C 156	BD* (1) C 41 - H 123	0,49
77	BD* (2) N 155 - C 159	BD* (1) C 12 - H 52	0,11
78	BD* (2) C 157 - C 158	BD* (1) C 41 - H 123	0,09

Electronic transition from the highest occupied molecular orbital (HOMO) to the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) correspond to vertical transition from ground state to the first excited state. The energy gap between HOMO and LUMO is indication of the stability of molecule and its resistivity to light radiation. From Fig. 3 the energy gap of 2,2'-Bpy and its inclusion complex 2,2'-Bpy@ β -CD were given and are in the range of 4.121 and 4.816 eV giving that 2,2'-Bpy is the most stable in ethanol solvent.

3.4. Molecular orbitals

In order to shed more light on the effect of inclusion complexation on the molecular properties of 2,2'-Bpy, it is necessary to investigate the nature of molecular orbitals (MOs) of 2,2'-Bpy before and after complexation.

Analysis of molecular orbitals (MOs) that give the major contribution to these transitions have shown that most of them are π - π^* transitions.

From Fig. 4, it is clearly showed that HOMO of free 2,2'-Bpy is the π

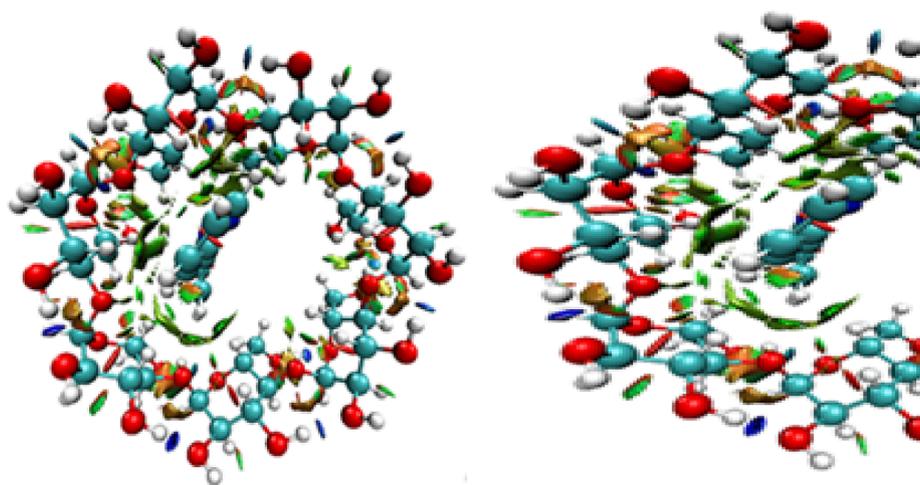
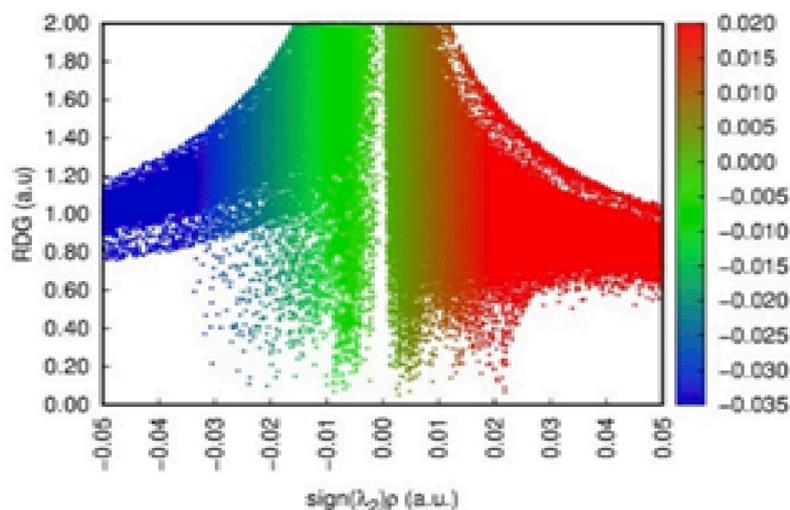


Fig. 6. NCI isosurface and plot of the reduced density gradient (RDG) versus $\text{sign } \lambda_2 \rho (r)$ of 2,2'-Bpy@ β -CD inclusion complex.

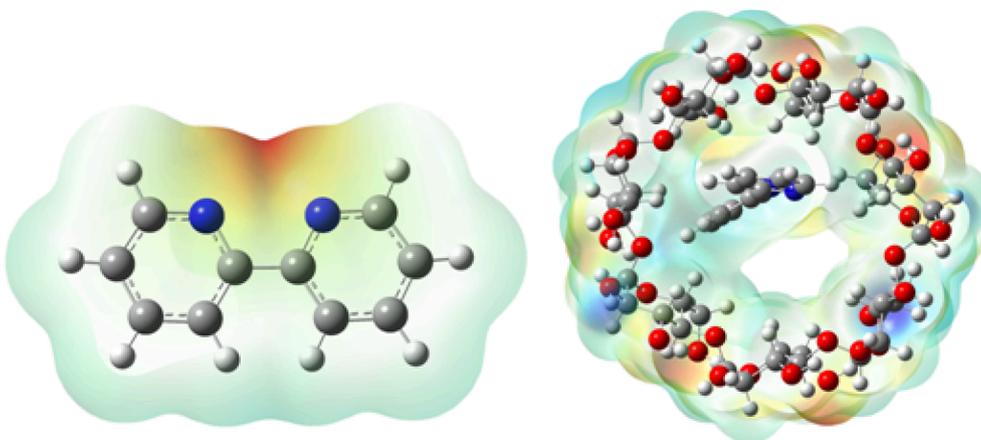


Fig. 7. Map of the molecular electrostatic potential surface for 2,2'-Bpy and 2,2'-Bpy@ β -CD inclusion complex calculated at B3LYP/6-31G (d) level. Colours represent electron density: red, electron-rich; yellow, slightly electron-rich region; green, neutral; light blue, slight electron deficiency; blue, electron deficiency; isovalue is 0.02. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

molecular orbital of C—C, N—C and lone pair of N. For LUMO molecular orbital, the π^* of aromatic rings is the first excited states during absorption process.

For 2,2'-Bpy@ β -CD inclusion complex, the lone pairs of oxygen

atoms of β -CD contribute greatly to donate electron to π^* of 2,2'-Bpy. Thus, the transition $n \rightarrow \pi^*$ is occurred in 2,2'-Bpy@ β -CD inclusion complex which is given in Fig. 5. The HOMO, HOMO-1, HOMO-10 are π and lone pairs of oxygen atoms of primary and secondary hydroxyls of

β -CD and interglucosidic oxygen, LUMO molecular orbitals is π^* of 2,2'-Bpy.

3.5. NBO analysis

The natural bonding orbital analysis were successfully applied to identify donor–acceptor interactions within molecules and systems [29–36]. The obtained results summarized on Table 4 clearly demonstrate that large number of donor–acceptor interactions is established to stabilize 2,2'-Bpy@ β -CD inclusion complex.

Two types of bonding orbitals donating electron to antibonding : orbitals BD^* and RY^* with $E(2)$ ranging from 0.05 to 1.82 kcal/mol. When β -CD acts as electron donor the sum of $E(2)$ is of 9.05 kcal/mol, while in the case where 2,2'-Bpy plays the role of electron donor, the $E(2)$ is of 23.96 kcal/mol suggesting that 2,2'-Bpy is more electron donor than β -CD. Analysing the nature of bonding orbitals, we observe that π and lone pairs of N152 and N155 are responsible for electron donation.

3.6. NCI analysis

NCI analysis have been largely applied to illustrate graphical presentation of intermolecular interactions [37–40]. From NCI analysis (Fig. 6), the intermolecular area of interactions between 2,2'-Bpy and β -CD presents green and turquoise color indicating the establishment of Vdw and HBs interactions. The impact of this hydrogen bonding directly reflected on their FMO, absorption and emission behavior of absorption and emission spectra of 2,2'-Bpy@ β -CD.

Nitrogen atoms groups of 2,2'-Bpy interact strongly with C–H of glucosidic units of β -CD to stabilize 2,2'-Bpy@ β -CD inclusion complex. In addition, C–H groups of 2,2'-Bpy are closed to interglucosidic oxygen and C–H of β -CD increasing Vdw contacts. Red color is also occurred between C–H of glucosidic units of β -CD.

The peaks of Vdw and HB interactions were revealed in RDG versus sign $\lambda_{2,\rho}(r)$ graph, the HB peak is observed between $-0.05 < \text{sign } \lambda_{2,\rho}(r) < -0.02$ while the Vdw peak is situated between $-0.02 < \text{sign } \lambda_{2,\rho}(r) < -0.005$.

3.7. Molecular electrostatic potential

Molecular electrostatic potential MEP can give important color illustration about region of nucleophilic and electrophilic attacks. Blue color is indicative of nucleophilic attacks (electron poor region), while red color is indicative of electrophilic attacks which is an electron rich region.

From Fig. 7, free 2,2'-Bpy is dominated by blue color except the two nitrogen atoms which are surrounded by red and yellow colors, but in the presence of β -CD, the red and yellow colors surrounded all oxygen atoms of β -CD indicating that mutual donor–acceptor interaction is occurred between 2,2'-Bpy and β -CD.

4. Conclusion

DFT and TD-DFT calculation with B3LYP/6-31G level of theory were done to investigate UV–visible spectroscopic properties of 2,2'-Bpy and 2,2'-Bpy@ β -CD inclusion complex in different solvents. The important results are:

- The first excited state of free 2,2'-Bpy is observed from HOMO to LUMO molecular orbital in benzene, toluene and methanol solvent. While in acetone, ethanol, acetonitrile, DMSO and water the transition between HOMO-1 and LUMO is observed.

- For absorption spectra of 2,2'-Bpy @ β -CD inclusion complex, the calculated transition nature indicated that the $H \rightarrow L$ transition dominantly contributed to the $S_0 \rightarrow S_1$ transition.

- The maximum absorption of 2,2'-Bpy which is due to the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition increases with the polarity of the solvent but in the presence of β -CD the appearance of the $n \rightarrow \pi^*$ transition in addition to that $\pi \rightarrow \pi^*$

inverted the order of maximum absorption which is observed in benzene and toluene.

- In each solvent, 2,2'-Bpy exhibits an emission band with characteristic width and intensity. This difference in character is important in the presence of β -CD which establishes with 2,2'-Bpy a large number of interactions such as hydrogen bonding and Van der Waals forces.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgment

This study was supported by the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research (project PRFUBOOL01UN24012020002)

References

- [1] F. Trécourt, B. Gervais, O. Mongin, C. Le Gal, F. Mongin, G. Quéguiner, First Syntheses of Caerulomycin E and Collismycins A and C. A New Synthesis of Caerulomycin A, *J. Org. Chem.* 63 (9) (1998) 2892–2897. <https://doi.org/10.1021/jo972022i>.
- [2] F. Mongin, F. Trécourt, B. Gervais, O. Mongin, G. Quéguiner, First synthesis of caerulomycin B. A new synthesis of caerulomycin C, *J. Org. Chem.* 67 (10) (2002) 3272–3276. <https://doi.org/10.1021/jo010913r>.
- [3] E. V. Shchegolkov et al, Copper (II) and cobalt (II) complexes based on methyl trifluoroalicylate and bipyridine-type ligands: Synthesis and their antimicrobial activity, *J. poly.* 194 (2021) 114900. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114900>.
- [4] H. M. Gençkal, New heteroleptic Cu (II) complexes of chrysin with 2,2'-bipyridine and substituted 1,10-phenanthrolines: Synthesis, characterization, thermal stability and antioxidant activity, *J. mol. struc.* 1209 (2020) 127917. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.127917>.
- [5] K. a. Kot, G. Oczko, M. Puchalska, P. Starynowicz, Relationships between structural and spectroscopic properties of complexes of o-phenanthroline and 2,2'-bipyridine with lanthanide (Ln = Sm, Eu) thiocyanates, *J. poly.* 190 (2020) 114770. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114770>.
- [6] I. Yilmaz et al, Spectroscopic, structural and DFT studies of luminescent Pt (II) and Ag (I) complexes with an asymmetric 2,2'-bipyridine chelating ligand, *J. mol. struc.* 1223 (2021) 129271. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129271>.
- [7] X. Zheng et al, Hydrogen bonded-directed pure organic frameworks based on TTF-tetrabenzoic acid and bipyridine base, *J. synth. met.* 263 (2020) 116365. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116365>.
- [8] W. Zhou, Quasi three-dimensional lead iodide perovskite using pyridine-2,5-diamine and 4,4'-bipyridine with tunable electronic structure, carrier transport, optical absorption properties, *J. Jallcom* 856 (2021), 157391, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157391>.
- [9] R. Bodapati, G.-R. Dey, G.-R. Ramteke, K. Naga, S.V. Krishnakanth, K.V. Rao, S. Jovan Jose, K. Das, Carbazole-Based π -Conjugated 2,2'-Bipyridines, a New Class of Organic Chromophores: Photophysical, Ultrafast Nonlinear Optical and Computational Studies, *J. Dyepig.* 185 (2021), 108932, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108932>.
- [10] K.F. Chan, H.N. Lim, H. Ahmad, N.S.K. Gowthaman, Photovoltaic performance of bipyridine and dipyrrophenazine ligands anchored ruthenium complex sensitizers for efficient dye-sensitized solar cells, *J. solid state science.* 107 (2020) 106368. <https://doi.org/10.1016/j.solidstate sciences.2020.106368>.
- [11] T.-D. Moseev, et al., Direct CeH/CeLi coupling of 1,2,4-triazines with C6F5Li followed by azaDiels-Alder reaction as a pot, atom, and step economy (PASE) approach towards novel fluorinated 2,2'-bipyridine fluorophores, *J. Jfluchem.* 224 (2019) 89–99, <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.05.008>.
- [12] M.-F. Nezhad, Synthesis, characterization, structural studies, DNA interaction, and cytotoxic studies of palladium (II) mixed-ligand complexes containing 2,2'-bipyridine, 5,6-dimethyl-1,10-phenanthroline and tetrazole-5-thiol ligands, *J. i. ca.* 514 (2021) 119953. <https://doi.org/10.1016/j.i. ca.2020.119953>.
- [13] N. Marangoci, Low Toxicity β -Cyclodextrin-Caged 4,4'-Bipyridinium-bis (siloxane) : Synthesis and Evaluation, *Chem. Res. Toxicol.* 27 (2014) 546–557. [dx.doi.org/10.1021/tx400407e](https://doi.org/10.1021/tx400407e).
- [14] C. Kremer, G. Schnakenburg, A. Lutzen, Towards allosteric receptors - synthesis of β -cyclodextrin-functionalised 2,2'-bipyridines and their metal complexes, *J. Org. Chem.* 10 (2014) 814, <https://doi.org/10.3762/bjoc.10.77>.
- [15] R. Periasamy, S. Kothainayaki, K. Sivakumar, Preparation, physicochemical analysis and molecular modeling investigation of 2,2'-Bipyridine- β -Cyclodextrin inclusion complex in solution and solid state, *J. Mol. Struct.* 1100 (2015) 59–69, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.07.026>.
- [16] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, Jr J.A. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M.J.

- Bearpark, J. Heyd, E.N. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A.P. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, Tomasi Title Suppressed Due to Excessive Length 15 J, M. Cossi, N. Rega, N.J. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, d. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, revision A.01, 2013.
- [17] E. Lewars, *Computational chemistry: introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*, Klumer Academy Publishers New York, 2003, pp. 1–471.
- [18] N. Mardirossian, M. Head-Gordon, xB97X-V: a 10-parameter, range-separated hybrid, generalized gradient approximation density functional with nonlocal correlation, designed by a survival-of-the-fittest strategy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 9904–9924.
- [19] Roy Dennington, Todd Keith and John Millam GaussView, Version 5, Semichem Inc., Shawnee Mission KS, 2009.
- [20] Chem-Office 3D ultra, Version 10, Cambridge Software 2006.
- [21] Tian Lu, Feiwu Chen, Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer, *J. Comput. Chem.* 33 (5) (2012) 580–592.
- [22] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, VMD-Visual Molecular Dynamics *J Mol Graph* 14 (1996) 33–38. [https://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5).
- [23] Yan-Hong Cui, Yongzheng Tong, Liang Han, Jianrong Gao, Ji-Kang Feng, Design and photoelectric properties of D-A- π -A carbazole dyes with different π -spacers and acceptors for use in solar cells: a DFT and TD-DFT investigation, *J. Mol. Model* 25 (8) (2019), <https://doi.org/10.1007/s00894-019-4101-9>.
- [24] Antony Paulraj Bella, Rajadurai Vijay Solomon, Swaminathan Angeline Vedha, Johnson Princy Merlin, Enhanced luminescence efficiency of structurally tailored new coumarin-based heterocyclic organic materials: a DFT/TD-DFT study, *Theor. Chem. Acc.* 138 (4) (2019), <https://doi.org/10.1007/s00214-019-2448-8>.
- [25] N. Siddiqui, S.Javed, Quantum computational, spectroscopic investigations on ampyra (4-aminopyridine) by dft/td-dft with different solvents and molecular docking studies, *j.molstruc.*1224 (2021) 129021. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129021>.
- [26] Y. Zhang, P. Liu, Y. Li, R. Zhan, Z.Huang, H. Lin, Study on fluorescence spectroscopy of PAHs with different molecular structures using laser-induced fluorescence (LIF) measurement and TD-DFT calculation, *j.saa.*224 (2020) 117450. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117450>.
- [27] A-Bani-Yaseen, The supramolecular host-guest complexation of Vemurafenib with β -cyclodextrin and cucurbit[7]uril as drug photoprotecting systems: A DFT/TD-DFT study, *j.comptc.* 1191 (2020) 113026. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2020.113026>.
- [28] Kahina Bakhouché, Zoubeida Dhaouadi, Souad Lahmar, Dalila Hammoutène, TDDFT prediction of UV–vis absorption and emission spectra of tocopherols in different media, *J. Mol. Model* 21 (6) (2015), <https://doi.org/10.1007/s00894-015-2706-1>.
- [29] A.S. Athmani, F. Madi, I. Laaffi, M. Chriet, N. Issaoui, L. Nouar, R. Merdes, DFT Investigation of a Charge-Transfer Complex Formation Between p-Phenylenediamine and 3,5-Dinitrosalicylic Acid, *J. Struct. Chem.* 60 (12) (2019) 1906–1916, <https://doi.org/10.1134/S0022476619120060>.
- [30] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint, *Chem. Rev.* 88 (1988) 899, <https://doi.org/10.1021/cr00088a005>.
- [31] F. Weinhold, C.R. Landis, natural bond orbitals and extensions of localized bonding concepts, *Chem. Educ. Res. Pract.* 2 (2) (2001) 91–104, <https://doi.org/10.1039/B1RP90011K>.
- [32] M.D. Prabhu, J.T. Yenagi, V. Kamat, J. Tonannavar, XRD structure and vibrational analysis of DL- β -Leucine, as aided by DFT tetramer model and characterized by NBO, AIM and NCI calculations, *J. Mol. Struct.* 1218 (2020), 128495.
- [33] D.K. Madhu, J. Madhavan, Quantum chemical analysis of electronic structure and bonding aspects of choline based ionic liquids, *J. Mol. Liquids* 249 (2018) 637–649, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.080> 637.
- [34] Elahe Zarie-Moghaddam, Mansoureh Zahedi-Tabrizi, QTAIM, NBO, and NMR studies of hydrogen bonds in capecitabine, *Monatsh. Chem.* 150 (7) (2019) 1267–1274, <https://doi.org/10.1007/s00706-019-02413-7>.
- [35] Alireza Gholipour, Mutual interplay between pnictogen- π and tetrel bond in PF₃-X-Pyr...SiH₃CN complexes: NMR, SAPT, AIM, NBO, and MEP analysis, *Struct. Chem.* 29 (5) (2018) 1255–1263, <https://doi.org/10.1007/s11224-018-1106-4>.
- [36] A. Suvitha, N.S. Venkataramanan, R. Sahara, Y. Kawazoe, A theoretical exploration of the intermolecular interactions between resveratrol and water: a DFT and AIM analysis, *J. Mol. Model.* 25 (2019) 56, <https://doi.org/10.1007/s00894-019-3941-7>.
- [37] U. Koch, P.L.A. Popelier, Return to issueprevarticlenext characterization of C-H-O Hydrogen Bonds on the Basis of the Charge Density, *J. Phys. Chem.* 99 (24) (1995) 9747–9754, <https://doi.org/10.1021/j100024a016>.
- [38] Ehsan Zahedi, Samaneh Shaabani, Abolfazl Shiroudi, Following the Molecular Mechanism of Decarbonylation of Unsaturated Cyclic Ketones Using Bonding Evolution Theory Coupled with NCI Analysis, *J. Phys. Chem. A* 121 (44) (2017) 8504–8517, <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b08503> 1021/acs.jpca.7b08503.s001.
- [39] Houria Bouchemela, Fatiha Madi, Leila Nouar, DFT investigation of host-guest interactions between α -Terpineol and β -cyclodextrin, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 95 (3-4) (2019) 247–258.
- [40] D. Imane, N. Leila, M. Fatiha, G. Abdelkrim, C. Mouna, L. Ismahane, B. Abdelazize, H. Brahim, Investigation of intermolecular interactions in inclusion complexes of pyroquilon with cucurbit [n] urils (n= 7, 8) using DFT-D3 correction dispersion, *J. Mol. Liq.* 309 (2020) 113233. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113233>.