
Interactions Non-Covalentes dans la Chimie des Polyphénols

Florent Di Meo^{*†1}, Juan-Carlos Sancho-García², Imène Bayach³, Mathieu Linares¹,
Gabin Fabre³, Patrick Norman¹, and Patrick Trouillas^{4,5}

¹Department of Physics, Chemistry and Biology (IFM) – Linköping University SE-58183 Linköping, Suède

²Departamento de Química Física, University of Alicante – Campus de Sant Vicent del Raspeig. Ap. Correos 99 03080 ALICANTE, Espagne

³Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles (LCSN) – Université de Limoges : EA1069 – Faculté des Sciences et Techniques 123, Avenue Albert Thomas 87060 LIMOGES Cedex, France

⁴Pharmacologie des immunosuppresseurs et de la transplantation (UMR-S850) – Inserm : U850, Université de Limoges, GEIST : Génomique, Environnement, Immunité, Santé, Thérapeutique : FR3503 – Faculté de médecine 2, rue du docteur Marcland 87025 LIMOGES CEDEX 1, France

⁵Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Department of Physical Chemistry, Faculty of Science, Palacký University of Olomouc – tr. 17 listopadu, 771 46 Olomouc, Czech Republic, République tchèque

Résumé

La Nature est une source intarissable de composés originaux présentant une large gamme de propriétés chimiques, optiques et biologiques. Les polyphénols, en particulier, possèdent de nombreuses activités biologiques (e.g., antioxydants, absorption des UVs) et des propriétés organoleptiques des (e.g., pigmentation du vin, des fruits et des légumes). La compréhension de leurs propriétés physico-chimiques est capitale pour contrôler et améliorer leurs activités.

De part leur caractère p-conjugué et la présence de nombreuses fonctions OH, les composés phénoliques sont particulièrement enclin à se lier de façon non-covalente avec leur environnement. Ces interactions principalement dispersives ou de type liaisons-hydrogène modifient significativement leurs propriétés physico-chimiques. Le travail proposé ici donne une description théorique de l'impact des interactions non-covalentes sur les propriétés optiques et la réactivité des polyphénols.

Le rôle des interactions non-covalentes dans la modulation de la couleur par le phénomène de copigmentation est élucidé en combinant la DFT-Dispersive et les fonctionnelles RSH (range-separated hybrid). Différents formalismes de DFT corrigés pour décrire proprement la dispersion ont également été testés (DFT-D2, DFT-D3, DFT-NL) en comparant les résultats avec (i) des méthodes post-HF, (ii) des simulations en dynamique moléculaire et (iii) l'expérience. Différents types de solvants (PCM, SS-PCM, PE-QM/MM) sont également évalués sur les propriétés d'absorption UV/Vis.

*Intervenant

†Auteur correspondant: flodi20@ifm.liu.se

Les mécanismes oxydatifs des polyphénols sont également étudiés. La cinétique du piégeage des radicaux libres par transfert d'atome d'hydrogène est décrite et évaluée à l'aide de différents protocoles théoriques selon le type de mécanisme. La compétition entre le transfert d'atome et d'électron est alors discutée. Enfin, la formation des oligomères de stilbenoïdes initiée par un processus oxydatif est étudiée, soulignant le rôle capital de l'empilement p-p dans la régio- et la stéréo-sélectivité de ces réactions.

Mots-Clés: DFT, (DISPERSIVE), POLYPHENOLS, , STACKING, ABSORPTION UV/VISIBLE, PIEGEAGE DES RADICAUX LIBRES