

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة محمد البشير الابراهيمي - برج بوعريريج

UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI – BORDJ

BOUARRERIDJ

Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département des Sciences de la Matière



Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de master

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

**Intitulé**

Étude théorique des activités biologiques et détermination des propriétés  
électroniques des complexes à base du dérivé du 2-hydrazinylepyrimidine :  
Étude en méthode DFT et TD/DFT

Présenté par :

Dehiri Sofiane

Boubakeur Ilyes

Le : 24 / 06 / 2023

Jury de soutenance :

Présidente Hamla Meriem, M.C.B, Université de Bordj Bou Arreridj

Encadreur Saiad Amira, M.C.B, Université de Bordj Bou Arreridj

Examineur Mekhalif Tahar, M.C.A, Université de Bordj Bou Arreridj

Année universitaire : 2022/2023

## ***Remerciements***

*Après la réalisation de ce projet, on tient à remercier avant tout le Bon Dieu puissant qui nous a donné le courage et l'aide nécessaires afin de pouvoir réaliser ce travail dans les meilleures conditions.*

*Un grand remerciement à notre encadreur : **Dr SAIAD Amira** pour tous leurs conseils, aides et leurs grands efforts ;*

*Aux **membres du jury** qui me feront l'honneur d'examiner notre travail.*

*Mes remerciements également à :*

*Tout le personnel de département SM sans exception ;*

*Tous les enseignants qui ont contribué à notre formation du primaire jusqu'au cycle universitaire ;*

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à tous ceux que j'aime, mais  
surtout :*

*À mes parents que toujours été les étioles de mon ciel et ont  
illumine mon chemin depuis ma naissance ;*

*Aux âmes nobles de mon grand-père paternel et de mon grand-  
-père maternels, que Dieu leur soit clément ;*

*À ma grand-mère paternelle et ma grand-mère maternels que  
Dieu la garde,*

*À mes frères Samir et Adel;*

*À toute ma famille ;*

*À mes amis : Rachid, Adel, Khaled, Imed et bien sûr mon  
binôme Sofiane ;*

*À toute ma promotion 2023 et ma promotion sans exception ;*

*À tous mes collègues plus particulièrement tout le groupe de  
chimie des Matériaux ;*

*À tous les enseignants de département SM qui m'ont  
accompagné durant mes études.*

*Ilyes Boubakeur*

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à tous ceux que j'aime, mais  
surtout :*

*À la mère que toujours été les étioles de mon ciel et ont  
illuminé mon chemin depuis ma naissance ;*

*À mes frères Ishak et Abdelwahab ;*

*À toute ma famille ;*

*À mes amis : Adel, Rachid, Saber, Mohamed, Khaled, Hichem*

*...*

*À toute ma promotion 2023 et ma promotion sans exception ;*

*À tous mes collègues plus particulièrement tout le groupe de  
chimie des Matériaux ;*

*À tous les enseignants de département SM qui m'ont  
accompagné durant mes études.*

***Sofiane Dehiri.***

# Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale \_\_\_\_\_ 1

## **Chapitre I : Méthodes de chimie quantique**

**I.1 Introduction** \_\_\_\_\_ 3

**I.2 Méthodes Hartree-Fock (HF)** \_\_\_\_\_ 4

**I.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)** \_\_\_\_\_ 7

1.3.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn \_\_\_\_\_ 7

1.3.2 Méthode de Kohn-Sham \_\_\_\_\_ 8

1.3.3 Équations de Kohn-Sham \_\_\_\_\_ 10

1.3.4 Approximation de la densité locale LDA \_\_\_\_\_ 12

1.3.5 Approximation de la densité de spin locale LSDA \_\_\_\_\_ 12

1.3.6 Approximation du gradient généralisé GGA \_\_\_\_\_ 13

**I.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD/DFT)** \_\_\_\_\_ 14

Références bibliographiques \_\_\_\_\_ 16

## **Chapitre II : Complexes organométalliques**

**II.1 Introduction** \_\_\_\_\_ 17

**II.2 Règle des dix-huit électrons** \_\_\_\_\_ 17

**II.3 Description de la structure électronique d'un complexe de métal de transition** \_\_\_\_\_ 17

**II.4 Décompte du nombre d'électrons** \_\_\_\_\_ 19

**II.5 La denticité du ligand** \_\_\_\_\_ 20

II.5.1 Coordinats monodentés _____	21
II.5.2 Coordinats bidentés _____	21
II.5.3 Coordinats tridentés _____	21
Références bibliographiques _____	22

### **Chapitre III : Résultats et discussion**

<b>III.1 Méthodes de calculs _____</b>	<b>23</b>
<b>III.2 Structures moléculaires et analyse orbitale _____</b>	<b>23</b>
<b>III.3 Propriétés moléculaires _____</b>	<b>29</b>
<b>III.4 Les transitions électroniques _____</b>	<b>32</b>
III.4.1 Les transitions électroniques du ligand libre _____	32
III.4.2 Les transitions électroniques de complexe $[\text{Co}(\text{HL})_2]^+$ _____	33
Références bibliographiques _____	35
<b>Conclusion générale _____</b>	<b>37</b>
Résumé _____	38

## Liste des figures

<b>Figure II.1:</b> Diagramme d'interaction général pour un complexe $ML_n$ à $18e^-$	18
<b>Figure II.2:</b> Diagramme d'interaction tenant compte des effets $\pi$	19
<b>Figure II.3:</b> Exemple de quelque complexe $ML_6$	19
<b>Figure II.4:</b> l'hapticité	20
<b>Figure II.5:</b> Mode de coordination d'éthylènediamine	21
<b>Figure II.6:</b> Ligand tridentés	21
<b>Figure III.1:</b> 1 La structure du ligand libre H <sub>2</sub> L( H <sub>2</sub> L = 2-methoxy-6-(pyrimidin-2-yl-hydrazonomethyl)- phenol)	24
<b>Figure III.2:</b> Les structures moléculaires optimisées $[M(HL)_2]^+$ (M = Mn, Co et Ni) de symétrie (C <sub>2</sub> ) et état de spin singulet	24
<b>Figure III.3:</b> Les structures moléculaires optimisées $[Fe(HL)_2]$ (a) et $[Fe(HL)_2]^+$ (b) de symétrie (C <sub>2</sub> ) et S = 0.	25
<b>Figure III.4 :</b> présentation des OMs HOMO-LUMO du complexe $[Fe(HL)_2]$ .	27
<b>Figure III.5:</b> Diagrammes des orbitales moléculaires de $[M(HL)_2]^+$ (M = Mn, Fe et Co) Les contributions métalliques(%) sont données entre parenthèses	28
<b>Figure III.6 :</b> Variation des énergies HOMO et LUMO (eV) de $[Mn(HL)_2]^+$ (1), $[Fe(HL)_2]^+$ (2), $[Co(HL)_2]^+$ (3) et $[Ni(HL)_2]^+$ (4).	31
<b>Figure III.7:</b> Variation d'électrophilicité (eV) de $[Mn(HL)_2]^+$ (1), $[Fe(HL)_2]^+$ (2), $[Co(HL)_2]^+$ (3) et $[Ni(HL)_2]^+$ (4).	31
<b>Figure III.8:</b> Représentation des orbitales moléculaires du ligand impliquées dans les transitions électroniques.	33
<b>Figure III.9:</b> Spectres électroniques de a et b obtenus dans le solvant (DMSO) pour le ligand et le complexe de Co, respectivement.	34

## Liste des tableaux

**Tableau III.1** : Principales données de calculs pour les complexes  $[M(HL)_2]_x$  ( $M = Mn, Fe, Co$ ;  $x = +$  et  $0$ ) \_\_\_\_\_ 26

**Tableau III.2** : Les propriétés moléculaires (énergies HOMO et LUMO, écart HOMO-LUMO/SOMO-LUMO, énergie d'ionisation, affinité électronique, potentiel chimique et électrophilicité en eV et le moment dipolaire en Debye) calculées pour  $[Mn(HL)_2]^+$  (1),  $[Fe(HL)_2]^+$  (2),  $[Co(HL)_2]^+$  (3) et  $[Ni(HL)_2]^+$  (4) \_\_\_\_\_ 30

**Tableau III.3** : Les transitions électroniques calculées, le pourcentage des contributions dominantes des excitations électroniques, les longueurs d'onde, force de l'oscillateur et les énergies des excitations pour le ligand et le complexe  $[Co(HL)_2]^+$ . \_\_\_\_\_ 34

## LISTE DES ABREVIATIONS

<b>ADF</b>	Amsterdam Density Function
<b>BP86</b>	Becke Perdew 86
<b>DFT</b>	Density Function Theory
<b>DMSO</b>	Diméthyl sulfamyde
<b>EVM</b>	Electron de Valence du Métal
<b>GGA</b>	Approximation du gradient généralisé
<b>HF</b>	Hartree Fock
<b>HOMO</b>	Highest Occupied Molecular Orbital
<b>ILCT</b>	Transfert de Charge Inter –Ligand
<b>KS</b>	Kohn-Sham
<b>L</b>	Ligand
<b>LMCT</b>	Transfert de charge ligand-métal
<b>LDA</b>	Approximation de la densité locale
<b>LUMO</b>	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
<b>LSDA</b>	Approximation de la densité de spin locale
<b>OA</b>	Orbital Atomique
<b>OM</b>	Orbital Moléculaire
<b>SCF</b>	Champ auto-coherent (Self Consistent Field)
<b>TDDFT</b>	Time Dependent Density Function Density

# **Introduction générale**

### Introduction générale

De nos jours, les complexes de métaux de transition connaissent un développement spectaculaire. Ce développement est observé dans un grand nombre de domaines : biologie, médecine, catalyse, l'industrie pharmaceutique, métallurgie et l'environnement [1].

D'un point de vue théorique, la description des complexes de métaux de transition avec un ou plusieurs centres métalliques est un défi pour les méthodes de chimie quantique en général, et pour la DFT en particulier. En effet, les métaux de transition en particulier se définissent par l'existence de sous-couches d ou f incomplètes pour l'un de leurs états d'oxydation les plus stables. L'incorporation des métaux de transition, entraîne dans des matériaux fonctionnels une profonde modification des propriétés de ces matériaux.

Dans ce travail, nous nous intéressons aux calculs des énergies au moyen de la méthode DFT et aux propriétés des états excités des complexes métalliques à l'aide de la méthode TD-DFT (théorie de la fonctionnelle de densité dépendant du temps) qui présente de nombreux avantages: rapidité, bon accord qualitatif et quantitatif avec l'expérience pour de nombreux composés.

Comme les résultats décrits dans ce manuscrit font appel principalement à cette méthode dont l'utilisation en chimie des complexes de métaux de transition a littéralement explosée ces dernières années, nous allons consacrer le premier chapitre aux fondements de cette méthode (première partie) sans oublier de faire appel au décompte électronique dans les complexes (deuxième partie).

Les différents résultats obtenus, ainsi que les interprétations sont regroupés dans le deuxième chapitre.

Enfin, ce manuscrit se termine par une conclusion générale.

**Références bibliographiques**

[1] H. Nakata, T. Yamauchi and H. Fujisawa, *J. Biol. Chem.*, 254 (1979) 1829

# Chapitre I

Méthodes de chimie quantique

## I.1 Introduction

L'état d'un système à N noyaux et n électrons est décrit en mécanique quantique par une fonction d'onde  $\Psi$  satisfaisant l'équation de Schrödinger non relativiste, indépendante du temps [1].

$$\mathbf{H} \Psi = \mathbf{E} \Psi \quad (\text{I.1})$$

$\Psi$ : sont les fonctions propres de H

E : sont les valeurs propres de H

L'hamiltonien H total d'une molécule comportant N noyaux et n électrons, est défini par la somme de cinq termes (terme cinétique des électrons, terme cinétique des noyaux, terme de répulsions électrons-électrons, terme de répulsions noyaux-noyaux et terme d'attractions électrons-noyaux).

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \Delta_i - \frac{\hbar^2}{2M_K} \sum_K^N \Delta_K + \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{K>L}^N \frac{Z_K Z_L e^2}{r_{KL}} - \sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K e^2}{R_{Ki}} \quad (\text{I.2})$$

Born et Oppenheimer [2] ont proposé l'approximation des noyaux fixes qui consiste à séparer l'hamiltonien électronique de l'hamiltonien nucléaire. Dans le cadre de cette approximation (et en se plaçant dans le cadre non relativiste), l'hamiltonien H peut se réduire à la forme suivante :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K e^2}{R_{Ki}} + \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{I.3})$$

La résolution exacte de l'équation (1) n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes. Pour les systèmes poly-électroniques, il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une manière approchée.

## I.2 Méthodes Hartree-Fock (HF)

Les premières méthodes en chimie quantique furent basées sur l'approximation établie par Hartree décrivant la fonction d'onde multi-électronique d'un système à N électrons comme le produit des fonctions à une particule (mono-électronique), appelées orbitales,

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \psi_1(x_1)\psi_2(x_2)\dots\psi_N(x_N)$$

Si  $\Psi$  est écrite sous cette forme, connue sous le nom de produit de Hartree, la probabilité de trouver un électron particulier  $i$  à la position  $x_i$  ne dépend pas des positions ou des spins des autres électrons, en d'autres termes les positions des électrons et leurs spins ne sont pas corrélés. L'équation de Schrödinger mono-électronique s'écrit en tenant compte du potentiel efficace  $j(r)$  pour l'interaction électron-électron :

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(r) + j(r) - \hat{k}(x) \right] \psi_i(x) = \varepsilon_i \psi_i(x) \quad (I.4)$$

C'est l'équation Hartree-Fock composée respectivement par le terme (opérateur) d'énergie cinétique, le terme d'interaction coulombienne électron-noyau, le terme de répulsion coulombienne  $j(r)$  électron-électron et le terme (opérateur) d'échange  $k$  [3]. Les méthodes de calculs basées sur cette équation, sont résolues avec des méthodes auto-cohérentes SCF (« Self Consistent Field »). Plusieurs cycles sont effectués à partir d'une fonction d'onde de départ donnée, jusqu'à l'obtention d'une fonction d'onde auto-cohérente  $\psi^n = \psi^{n-1}$ . L'opérateur  $k(x)$  est défini par :

$$\hat{k}(x)\psi_i(x') = \sum_{k=1}^N \int \frac{\psi_k^*(x')\psi_k(x)}{|r'-r|} \psi_i(x') dx' \quad (I.5)$$

Il doit être considéré pour une fonction d'onde antisymétrique (cas des fermions tels que les électrons), soit  $\Psi(\dots, x_i, \dots, x_k, \dots) = -\Psi(\dots, x_k, \dots, x_i, \dots)$ . Pour cela est formée une combinaison linéaire appropriée du produit de Hartree et de ses permutations en fonction de la coordonnée électronique  $x_i$ , soit par exemple pour

une fonction bi-électronique  $\Psi(x_1, x_2) = [\psi_1(x_1)\psi_2(x_2) - \psi_1(x_2)\psi_2(x_1)]/\sqrt{2}$  et un déterminant de Slater.  $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \det[\psi_i(x_k)]/\sqrt{N!}$ . Le déterminant de Slater permet donc d'obtenir

une fonction d'onde multi-électronique antisymétrique respectant la règle de Pauli. Puisque le terme  $j(r)$  dépend des orbitales de tous les autres électrons  $k \neq i$ , l'équation Hartree-Fock

précédente doit être résolue itérativement jusqu'à ce qu'un ensemble de fonctions (orbitales) auto-cohérentes  $\psi_i, i=1, \dots, N$  soit atteint. On peut montrer que ce procédé mène à l'énergie totale minimale  $E_{tot}$  qui est possible pour une fonction d'essai sous forme de déterminant de Slater ou sous forme de produit de Hartree, selon l'opérateur  $k$  inclus dans l'équation de Schrödinger mono-électronique ou non.

Dans le premier cas, le procédé est la méthode de Hartree-Fock, dans le dernier cas c'est l'approximation de Hartree. L'énergie totale électronique  $E_{tot}$  n'est pas égale à la somme des énergies mono-électroniques  $\epsilon_i$  car l'interaction électron-électron entre les électrons serait comptée deux fois. L'énergie totale électronique peut être écrite comme une somme d'un terme d'énergie cinétique et de trois termes d'énergie potentielle, telle que

$E_{tot} = E_{cin} + E_{ne} + E_{Coul} - E_x$  avec :

$$E_{cin} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(r) \nabla^2 \psi_i(r) \quad (I.6)$$

$$E_{ne} = \int v(r) \rho(r) dr, \quad (I.7)$$

$$E_{Coul} = \iint \frac{\rho(r') \rho(r)}{|r' - r|} dr' dr, \quad (I.8)$$

$$E_x = \sum_{i,k} \iint \frac{\psi_i^*(r) \psi_k^*(r') \psi_i(r') \psi_k(r)}{|r' - r|} dr' \quad (I.9)$$

$E_{ne}$  et  $E_{Coul}$  représentent les énergies potentielles classiques d'une distribution ou densité de charge  $\rho(r)$  dans un potentiel externe  $v_{ext}(r)$ . La troisième contribution à l'énergie potentielle, l'énergie d'échange  $E_x$ , n'a pas d'analogue en physique classique et n'apparaît pas si la fonction d'onde est écrite sous forme de produit de Hartree.

Dans l'approximation de Hartree, l'antisymétrie de la fonction d'onde est seulement prise en considération par le principe de Pauli, ne permettant pas à deux électrons de même spin d'avoir la même orbitale  $\psi_i$ . Cela signifie qu'un électron particulier est attribué à une orbitale particulière, contrairement au fait que les électrons soient indiscernables. Elle représente une interaction stabilisante entre deux électrons de même spin qui se repoussent par interaction coulombienne.

Dans la méthode Hartree-Fock, l'interaction d'un électron particulier avec lui-même, nommée « self-interaction », s'annulent puisqu'elle est incluse dans le potentiel  $j(r)$  et dans l'opérateur d'échange  $k$ . Cette annulation de l'auto-interaction (« self-interaction ») est une chance dans la méthode de Hartree-Fock. Pour des méthodes DFT, l'annulation de la « self-interaction » n'est pas complète et est un problème, car l'interaction Coulombienne classique  $E_{\text{Coul}}$  est calculée de façon exacte, tandis que l'énergie d'échange  $E_x$  est calculée seulement de façon approximative. La différence restante entre les énergies calculées et mesurées pour un système étudié, est principalement due à l'absence de corrélation électronique, car la fonction d'onde est écrite comme un produit de Hartree ou comme un déterminant de Slater. La prise en compte supplémentaire de la corrélation des positions des électrons mène à une réduction de toute l'énergie électronique puisque les électrons peuvent s'éviter.

L'énergie Hartree-Fock est donc supérieure à la valeur exacte (réelle). L'énergie de corrélation électronique peut être alors définie comme la différence entre l'énergie exacte  $E$  et l'énergie Hartree-Fock  $E_{\text{HF}}$  selon:

$$E_c = E_{(\text{exacte})} - E_{\text{HF}} \quad (\text{I.10})$$

La prise en compte de la corrélation électronique mène à la séparation des électrons dans l'espace. On distingue généralement deux types de corrélation électronique suivant la façon dont les électrons sont séparés : la corrélation dynamique, principalement d'origine atomique, correspond aux interactions à courte distance alors que la corrélation non dynamique est exclusivement moléculaire et modifie la répartition des électrons sur deux centres. Des approches furent récemment développées pour prendre en compte la corrélation électronique. La première consiste à développer la fonction d'onde électronique sur plusieurs déterminants de Slater comme dans le cas des méthodes post-Hartree-Fock multi-configurationnelles telles que les méthodes d'interaction de configuration (CI) ou les méthodes MCSCF (« Multi-configuration Self-Consistent Field »). Certaines méthodes post-HF sont des méthodes perturbatives basées sur la théorie des perturbations de *Møller-Plesset* à différents ordres (MP2, MP3...) sachant que celles d'ordres supérieurs requièrent beaucoup plus de ressources informatiques. Malheureusement les méthodes post-HF ne sont pas adaptées à des gros systèmes moléculaires tels que les complexes

de métaux de transition ou les composés chimiques de coordination en général. Une autre méthode récente permet de prendre en compte la corrélation électronique et peut être utilisée sur de gros systèmes tels que les complexes de métaux de transition. Ces méthodes sont mono-déterminantes, elles consistent à décrire le système en fonction de sa densité mono-électronique, ce sont les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle densité (méthodes DFT) [3].

### I.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Le concept fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. Pour évaluer l'énergie totale d'un système à une géométrie donnée (la position des noyaux est fixée), la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) associée à une bonne base permet un bon compromis entre précision et temps de calculs pour les biomolécules. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé, mais n'a obtenu de preuve formelle qu'après l'énoncé de deux théorèmes de Kohn et Sham. La méthode basée sur la fonctionnelle de la densité utilise une expression de l'énergie électronique  $E$  en fonction de la densité électronique  $\rho$ , elle-même fonction de la position  $\vec{r}$  de l'électron.

$$E = F[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.11})$$

L'énergie est donc une fonction de fonction, c'est-à-dire une fonctionnelle de  $\vec{r}$  [4].

#### I.3.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

##### I.3.1.1 PREMIER THEOREME preuve d'existence

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn montre très simplement que la densité électronique  $\rho(r)$  est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système : le potentiel extérieur  $V_{\text{ext}}$  d'un système électronique est, à une constante près, une fonctionnelle unique de la densité  $\rho(r)^2$ . La densité électronique fixe également le nombre d'électrons  $N$  du système via la condition de normalisation :

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I.12})$$

$V_{\text{ext}}$  et  $N$  déterminent à leur tour l'Hamiltonien  $\hat{H}$ , qui est lui-même relié à l'énergie du système par l'équation de Schrödinger. L'état fondamental est donc une fonctionnelle unique de la densité électronique dont l'énergie peut alors s'écrire :

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{eN}[\rho_0] \quad (\text{I.13})$$

Où  $T$  et  $E_{ee}$  représentent respectivement l'énergie cinétique et la répulsion électronique tandis que  $E_{eN}$  correspond à l'interaction électron-noyau. Il est alors pratique de séparer les termes dépendants du système ( $E_{eN}$ ), de ceux dits 'universels' ( $T$  et  $E_{ee}$ ) en cela que leur expression est indépendante de  $N$  (nombre d'électron),  $R$  est la distance électron-noyau et  $Z$  le numéro atomique :

$$E_0[\rho_0] = F_{HK}\rho_0 + \int \rho_0(\vec{r})V_{eN}d\vec{r} \quad (\text{I.14})$$

La fonctionnelle  $F_{HK}$ , appelée 'fonctionnelle universelle', regroupe ainsi l'énergie cinétique et la répulsion inter-électronique. Notez bien qu'elle ne repose sur aucune approximation, si bien que l'énergie de l'état fondamental et elle seule, détermine de manière unique l'Hamiltonien du système qui caractérise à son tour tous les états, fondamental et excité. Elle donne donc formellement accès à toutes les propriétés de tous les états. Ainsi, il est important de pouvoir la déterminer, ce qui fait l'objet du second théorème de Hohenberg et Kohn.

### I.3.1.2 SECOND THEOREME application du principe variationnel à la DFT

La fonctionnelle  $F_{KH}$  donne l'énergie de l'état fondamental si et seulement si la densité utilisée correspond à l'état fondamental  $\rho_0$ . Ce théorème est l'application directe du principe variationnel à la DFT, soit, pour une densité d'essai  $\tilde{\rho}$  :

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] + E_{eN}[\tilde{\rho}] \quad (\text{I.15})$$

A noter que ce théorème n'est rigoureusement valable que si  $\tilde{\rho}$  satisfait aux conditions aux limites et est  $v$ -représentable, c'est-à-dire associée à un potentiel extérieur. En fait la  $v$ -représentabilité peut être remplacée par une condition moins stricte, puisqu'il suffit que la densité provienne d'une fonction d'onde antisymétrique ( $N$ -représentabilité) pour être valide. A une fonction d'onde donnée, on peut en effet associer sans difficulté la densité électronique correspondante. La réciproque est fautive puisqu'un grand nombre de fonctions d'onde peuvent correspondre à la même densité. Levy, Lieb et Perdew [5] ont proposé un moyen d'isoler celle correspondant à l'état fondamental, technique connue sous le nom de Levy (Levy Constrained Search). Dans la pratique,

le recours aux fonctions d'onde est inutile si bien que cette méthode n'a jamais utilisée. Nous ne la détaillerons donc pas.

### I.3.2 Méthode de Kohn-Sham

L'absence d'approximations performantes pour évaluer la fonctionnelle universelle  $F_{HK}$  explique que la DFT n'ait pas été utilisée pour des prédictions quantitatives avant 1965, date à laquelle Kohn et Sham proposent une approche éponyme permettant de pallier ce problème [6]. Jusqu'alors, seule la méthode de Thomas-Fermi [7] (puis celle de Dirac) permettait de résoudre l'équation de Schrödinger à partir de la densité électronique. Comme nous l'avons précisé en introduction à ce chapitre, cette méthode fournit des résultats médiocres du fait de la mauvaise description de l'énergie cinétique des électrons. L'idée de Kohn et Sham est donc de traiter le terme cinétique de manière aussi précise que possible. Ils exploitent pour cela une démarche semblable à celle utilisée dans les calculs Hartree-Fock en se plaçant dans une hypothèse de champ moyen : les électrons évaluent indépendamment les uns des autres dans un potentiel effectif  $V_s$  généré par les noyaux et les autres électrons :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \Delta_i + \sum_i^N V_s(\vec{r}_i) \quad (I.16)$$

L'intérêt d'une telle approche est que l'énergie cinétique d'un système à  $N$  électrons sans interaction est connue de manière exacte en utilisant ses spin-orbitales  $\phi_i$  :

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \Delta_i | \phi_i \rangle \quad (I.17)$$

Que plus est, elle contient l'essentiel de l'énergie cinétique du système réel [5-8]. De même, les mouvements électroniques étant décorrélés les uns des autres, la fonction d'onde exacte peut s'écrire comme un produit antisymétrique de fonctions d'onde monoélectroniques (spin-orbitales  $\phi_i$ ) sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi_{SD} = \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_1) & \dots & \phi_N(\vec{x}_1) \\ \phi_1(\vec{x}_2) & \phi_2(\vec{x}_2) & \dots & \phi_N(\vec{x}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(\vec{x}_N) & \phi_2(\vec{x}_N) & \dots & \phi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (I.18)$$

Par stricte analogie avec les méthodes Hartree-Fock, les spin-orbitales  $\phi_i$  sont déterminées par résolution de l'équation aux valeurs propres :

Où l'opérateur monoélectronique de Kohn-Sham,  $\hat{f}^{KS}$  est défini par :

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2}\Delta + V_s(\vec{r}) \quad (\text{I.19})$$

Les spin-orbitales  $\phi_i$  sont alors appelées orbitales de Kohn-Sham, ou orbitales KS, la connexion entre ce système fictif et le système réel (c'est-à-dire où les mouvements électroniques sont corrélés) se fait en choisissant un potentiel effectif  $V_s$  pour lequel la densité électronique définie à l'équation 34 est égale à celle du système réel.

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\phi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (\text{I.20})$$

### I.3.3 Équations de Kohn-Sham

L'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction est inconnue. L'idée de Kohn et de Sham est de remplacer le terme  $T'_s[\rho(\vec{r})]$  par un terme  $T_s[\rho(\vec{r})]$  représentant l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction, de densité  $\rho(\vec{r})$ .  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  prend alors en compte les corrections de l'énergie cinétique et de l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz d'électrons en interaction. Pour la description de l'état fondamental électronique, Kohn et Sham proposent de remplacer la fonctionnelle d'énergie de Hohenberg et Kohn par un système d'équations auto-cohérentes à un électron  $(-\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}))\Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i^{KS} \Psi_i(\vec{r})$  [9]. Le problème de N électrons en interaction est donc ramené à la résolution de N équations à un électron.  $E_{GS}[\rho(\mathbf{r})]$  est minimisée par la résolution des équations auto-cohérentes suivantes (équation de *Kohn-Sham*):

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ne}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_j + V_{xc}(\vec{r}), \quad (\text{I.21})$$

$$\text{et } \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N n_i |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{I.22})$$

Avec  $n_i$  le taux d'occupation de la fonction d'onde  $i$ ,  $V_{xc}(r)$  le potentiel d'échange corrélation défini par  $V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})}$ ,  $\varepsilon_i^{KS}$  et  $\Psi_i(\vec{r})$  respectivement les valeurs propres et fonctions propres mono électroniques à partir desquelles la densité électronique est déterminée (les fonctions d'onde sont utilisées ici comme un intermédiaire mathématique).

Une fois que les équations de Kohn-Sham sont résolues de manière auto-cohérente, l'énergie totale s'écrit en fonction de la densité de charge auto-cohérente  $\rho^{SC}(r)$ :

$$E^{KS}[\rho^{SC}(\vec{r})] = T_s[\rho^{SC}(\vec{r})] + E_{xc}[\rho^{SC}(\vec{r})] + \int V_{ne}(r) \rho^{SC}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho^{SC}(\vec{r}_i) \rho^{SC}(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_i d\vec{r}_j + E_{nn} \quad (\text{I.23})$$

Avec  $E_{nn} = \sum_{k=1}^M \sum_{l>k}^M \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}}$  énergie d'interaction coulombienne noyau-noyau et l'énergie d'échange corrélation peut-être décomposée en deux termes, l'échange et la corrélation :

$$E_{xc}[\rho^{SC}(\vec{r})] = E_x[\rho^{SC}(\vec{r})] + E_c[\rho^{SC}(\vec{r})] \quad (\text{I.24})$$

$E^{KS}[\rho^{SC}(\vec{r})]$  Peut être évaluée en utilisant les valeurs propres de Kohn-Sham pour obtenir le terme énergie cinétique qui est une fonctionnelle inconnue, soit :

$$\sum_{i=1}^N n_i \varepsilon_i = \sum_{i=1}^N n_i \langle \Psi_i | -\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) | \Psi_i \rangle \quad (\text{I.25})$$

$$\sum_{i=1}^N n_i \varepsilon_i = T_s[\rho^{SC}(\vec{r})] + \int \left[ V_{ne}(\vec{r}_i) + \int \frac{\rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_j + V_{xc}(\vec{r}_i) \right] \rho^{SC}(\vec{r}_i) d\vec{r}_i \quad (\text{I.26})$$

Ainsi, l'énergie de *Kohn-Sham* prend la forme pratique suivante :

$$E^{KS}[\rho^{SC}(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N n_i \varepsilon_i + E_{xc}[\rho^{SC}(\vec{r})] - \int \left[ \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_j + V_{xc}(\vec{r}_i) \right] \rho^{SC}(\vec{r}_i) d\vec{r}_i + E_{nn} \quad (\text{I.27})$$

A ce stade, excepté l'approximation de Born-Oppenheimer, les transformations de *Kohn-Sham* sont des transformations exactes, en effet les équations Kohn-Sham sont rigoureusement analytiques.

Le problème de N électrons en interaction complète est remplacé par un problème de N électrons indépendants interagissant avec la densité électronique totale, ce qui simplifie grandement les calculs. Seul le terme  $E_{xc}[\rho^{SC}(\mathbf{r})]$  reste inconnu. Pour obtenir des calculs quantitatifs avec cette approche, il faut donc formuler des approximations complémentaires.

Plusieurs approximations sont à l'origine du succès de la DFT. Elles traitent toutes de la fonctionnelle d'échange-corrélation ; elles sont généralement notées, en pratique, par un groupe de lettres désignant les initiales des auteurs dont la première partie est relative à la méthode de calcul du terme d'échange et la deuxième, celle du terme de corrélation [10].

### I.3.4 Approximation de la densité locale LDA

L'approche de la densité locale est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électron et constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange-corrélation. Celle-ci est décrite comme:

$$E_{xc} = \int \mathbf{n}(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\mathbf{n}] d\mathbf{r} \quad (\text{I.28})$$

Où  $\varepsilon_{xc}[\mathbf{n}]$  désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électron. La fonction  $\varepsilon_{xc}[\mathbf{n}]$  peut être décomposée en une contribution d'échange  $\varepsilon_x[\mathbf{n}]$  et de corrélation  $\varepsilon_c[\mathbf{n}]$ : La contribution provenant de l'échange électronique dans l'approximation de la densité locale est connue et provient de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [11] :

$$-\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \mathbf{n}(\vec{r})^{4/3} d^3\mathbf{r} \quad (\text{I.29})$$

### I.3.5 Approximation de la densité de spin locale LSDA

Pour les molécules à couches ouvertes et les géométries des molécules près de leur état de dissociation, l'approximation LSDA donne des résultats meilleurs que l'approximation LDA.

Dans LDA, les électrons ayant des spins opposés ont les mêmes orbitales KS spatiales. En revanche, LSDA distingue entre les orbitales des électrons de spins opposés ( $\theta_{i\alpha}^{KS}$  pour les  $e^-$  de spin  $\alpha$  et  $\theta_{i\beta}^{KS}$  pour les  $e^-$  de spin  $\beta$ ). Par conséquent, on aura :

$$E_{xc} = E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (I.30)$$

C'est l'équivalent de la méthode UHF (Unrestricted Hartree-Fock) pour les chaînes ouvertes.

### I.3.6 Approximation du gradient généralisé GGA

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA (Generalized gradient approximation), parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{xc}^{GGA}[n_\alpha, n_\beta] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[n_\alpha, n_\beta, \nabla n_\alpha, \nabla n_\beta] d^3r \quad (I.31)$$

Globalement, les fonctionnelles GGA sont construites selon deux types de procédures différents. L'un est de nature empirique et consiste en une interpolation numérique des résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de molécules. On peut citer comme exemple de fonctionnelle construite selon ce processus les fonctionnelles d'échange notée B (Becke88) [12], PW (Perdew-Wang) [13] ou bien encore mPW (modified Perdew-Wang) [14]. La deuxième procédure consiste à construire les fonctionnelles sur la base des principes de la mécanique quantique (et est en ce sens plus rationnelle). Les fonctionnelles d'échange B88 (Becke88) [15], P (Perdew86) [16] ou PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [17] sont construites de cette manière.

### I.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT)

[18].

La TDDFT est la théorie nécessaire pour les études concernant les configurations excitées (énergie d'excitation, polarisabilité et propriétés optiques). Dans ce cadre les équations de Kohn-Sham dépendantes du temps deviennent :

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_i^{KS}(r_1, t) = H \varphi_i^{KS}(r_1, t) = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}[\rho](r_1, t) \right) \varphi_i^{KS}(r_1, t) \quad (I.32)$$

$$\rho(r_1, t) = \sum_{i=1}^n |\varphi_i^{KS}(r_1, t)|^2 \quad (I.33)$$

Comme pour les équations indépendantes du temps le potentiel  $V_{eff}$  comprend le potentiel de Coulomb entre les électrons, le potentiel externe agissant sur les particules et le potentiel d'échange-corrélation, mais cette fois ces grandeurs s'écrivent on fonction dutemps :

$$V_{eff}(r_1, t) = V_{ext}(r_1, t) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1, t) \rho(r_2, t)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + V_{xc}(r_1, t) \quad .. \quad (I.34)$$

L'objectif est de déterminer la variation de la densité électronique lorsqu'on varie le potentiel externe, la variation de la densité ainsi obtenue est la réponse du système. Dans cette théorie (TD-DFT) on développe la densité sous forme de séries de Taylor. Plusieurs propriétés comme la polarisabilité et l'énergie d'excitation, nécessitent uniquement le développement au premier ordre. Celle-ci dépend alors de la fonction  $\chi\beta$  qui représente la réponse linéaire. Après la transformation de Fourier nous pouvons réécrire les équations dépendantes du temps en équations dépendantes de la fréquence comme suit :

$$\delta\rho_1(r_1, \omega) = \int \chi(r_1, r_2, \omega) \delta V_{ext}(r_2, \omega) dr_2 \quad (I.35)$$

Kohn et Sham écrivent les équations dépendantes du temps, en substituant la fonction exacte de la réponse linéaire  $\chi$  par une fonction  $s \chi$  d'un système sans interactions qu'on appelle « système de Kohn et Sham non interagissant ». Le potentiel  $V_{ext}$  est remplacé par un potentiel effectif de Kohn et Sham tel que :

$$\chi_s(r_1, r_2, \omega) = \sum_{ij} (n_j - n_i) \frac{\varphi_i(r_1) \varphi_j^*(r_1) \varphi_i(r_2) \varphi_j^*(r_2)}{\omega - (\varepsilon_i - \varepsilon_j) + i\eta}$$

En TDDFT, la réponse d'un système de Kohn-Sham non interagissant (décrit par une fonction mono électronique) est représenté par :

$$\delta\rho = \chi_s \delta V_{eff}$$

La variation du potentiel effectif  $\delta V_{eff}$  s'écrit comme la somme de trois termes :

- Le terme de coulomb : 
$$\int \frac{\delta\rho(r_1, \omega) \delta\rho(r_2, \omega)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (I.37)$$

- Le terme externe : 
$$\delta V_{ext}(r_1, \omega) \quad (I.38)$$

- Le terme d'échange-corrélation : 
$$\delta V_{xc}(r_1, \omega) \quad (I.39)$$

$$\delta V_{eff} = \int \frac{\delta\rho(r_1, \omega) \delta\rho(r_2, \omega)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + \delta_{ext}(r_1, \omega) + \delta_{xc}(r_1, \omega) \quad (I.40)$$

- Le dernier terme noté le noyau  $f_{xc}$  de l'échange-corrélation, qui n'est autre que la dérivé de la fonctionnelle du potentiel d'échange-corrélation dépendant du temps :

$$\delta V_{xc}(r_1, \omega) = \int f_{xc}(r_1, r_2, \omega) \delta\rho(r_2, \omega) dr_2 \quad (I.41)$$

$$f_{xc} = \frac{a}{d\rho^2} (\rho \varepsilon_{xc}[\rho])_{\rho=\rho_0} \quad (I.42)$$

Ici  $\varepsilon_{xc}$  est la fonctionnelle d'échange-corrélation.

- Dans le cas de l'ADF, les auteurs utilisant l'approximation locale de la densité adiabatique (ALDA) pour évaluer le noyau  $f_{xc}$  qui n'est autre que la densité de la fonctionnelle du potentiel d'échange-corrélation du LDA.

## Références bibliographiques

- [1] E. Schrödinger, Ann. Phys. Leipzig. 1926, 76, 361.
- [2] M. Born et J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 1927, 84, 457.
- [3] V.Garbuio .; M.Cascella .; O.Pulci.Excited state properties of liquid water, J. Phys.: Condens,2009, 21, 15.
- [4] HENNI Fatima; Etude par la méthode ab initio des propriétés vibrationnelles de l'alanine; Master en Physique: Modélisation et Caractérisation des Matériaux ; 23/05/2017 ; pp.06.
- [5] M. Levy, Proc, Natl, Acad, Sci. USA 1979, 76, 6062.
- [6] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev 1965, 140, A1133.
- [7] E.Fermi, Rend. Accad.Lincei1927, 6, 602-L.H.Thomas Proc. Camb. Phil. Soc. 1927,23, 542.
- [8] Resent Advances in Density Functional Theory, D.P. Chong, Ed. World Scientific, 1995.
- [9] A. Gorling .;Density-functional theory beyond the Hohenberg-Kohn theorem,physical review A,1999,16 ,59.
- [10] Perdew, J.P. Electronic Structure of Solids 91, P. Ziesche and H. Eschrig, AkademieVerlag, Berlin, 1991.
- [11] Richard L. Martin, op. cit., 120
- [12] A. D. Becke, Phys. Rev. A,1988,38, 3098
- [13] J. P. Perdew, K. Burke et Y. Wang, Phys. Rev. B, 1996,54, 16533.
- [14] C. Adamo, V. Barone J. Chem. Phys., 1998,108, 664
- [15] A. D. Becke, Phys. Rev. A,1988,38, 3098.
- [16] J. P. Perdew et Y. Wang, Phys. Rev. B, 1986, 33, 8800.
- [17] J. P. Perdew, K. Burke, et M Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 1996, 77, 3865.
- [18] B. Olia, «Etude structurale et électronique des spectres UV-Vis des Complexes Carboxamido Nitrogènes et Thiolato-sulfures avec les métaux de transition Fe(III) et Co(III) d'un plan Bipyramidale à base carrée  $[M(III)(PyPepS)_2]_x$  [(M=Fe et Co)  $x=-1, 0, +1$ ]: étude DFT et TD-DFT», mémoire de master, Université Oum El Bouaghi, 2019.

# **Chapitre II**

Complexes organométalliques

## II.1 Introduction

La chimie organométallique concerne l'étude des composés contenant au moins une liaison covalente entre un métal et un atome de carbone situé dans un groupe organique. [1] [2] Elle combine des aspects de la chimie organique et de la chimie minérale.

C'est la liaison métal-ligand, de par sa force intermédiaire qui permet de contrôler la réactivité subtile de ces objets mouvants. Pour prédire la stabilité des complexes organométalliques, la règle des 18 électrons est très utilisée.

## II.2 Règle des dix-huit électrons

Pour prédire la stabilité des complexes organométalliques, la règle des 18 électrons est très utilisée. En réalité cette règle n'est autre que la règle de l'octet appliquée aux complexes de métaux de transition :

La **règle de l'octet** signifie que chaque atome souhaitera mettre en commun ses électrons de valence pour atteindre la configuration du gaz rare qui le suit dans la classification périodique [3]. Pour les éléments du bloc **p**, il suffit d'avoir 8 électrons pour satisfaire cette règle, la couche de valence étant complète pour  $ns^2 np^6$ .

En revanche, pour les métaux de transition qui se caractérisent par la présence d'une sous couche d incomplète, cette règle classique valable en chimie organique est ici remplacée par la règle dite des 18 électrons car la sous couche d n'est complète que pour  $(n-1) d^{10} ns^2 np^6$ . Ainsi, en comptant les électrons « autour » du métal, on saura s'il peut ou non augmenter ou diminuer sa coordinence [3].

La règle des 18 électrons n'est pas absolue. Il existe des complexes à 12, 13, .....18 électrons. Et même dans certains cas, des complexes à 19 et 20 électrons (rare). La richesse ou la pauvreté électronique d'un complexe explique sa réactivité [4].

## II.3 Description de la structure électronique d'un complexe de métal de transition

Pour décrire la structure électronique d'un complexe de métal de transition, il faut combiner les orbitales atomiques du métal et les orbitales moléculaires des ligands. A priori, ceci est très difficile car il y'a beaucoup d'orbitales. Aussi, les ligands ne sont pas tous équivalents électroniquement;

ils peuvent contenir des OM de type sigma et des OM de type  $\pi$ . Le diagramme Suivant illustre les interactions de type sigma [3] :

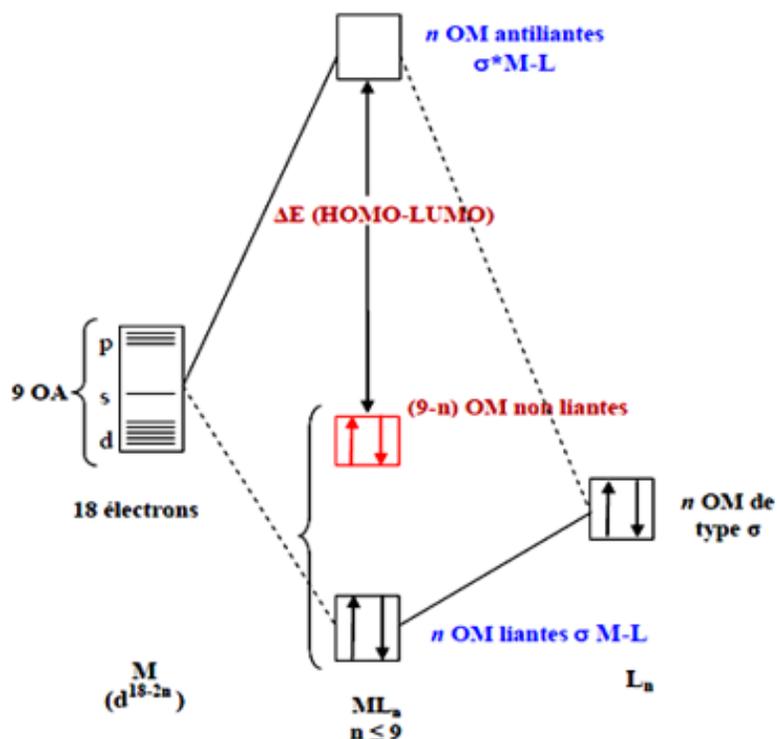


Figure II.1 : Diagramme d'interaction général pour un complexe

On ne peut pas limiter la description électronique des ligands aux seuls effets  $\sigma$ . Les ligands possèdent des orbitales moléculaires de symétrie  $\pi$  qui peuvent être vides ou pleines (c'est souvent le cas en chimie organométallique).

On distinguera alors deux types de ligands:

- Les ligands  $\pi$ -donneurs (2 électrons) qui déstabilisent les orbitales d non liantes.
- Les ligands  $\pi$ -accepteurs (orbitale moléculaire vide) qui stabilisent les orbitales d non liantes.

**Remarque** :  $\Delta$  est l'écart énergétique entre les deux groupes d'orbitales. Plus le recouvrement entre les ligands et le métal est important plus  $\Delta$  est fort (plus grande est la déstabilisation).

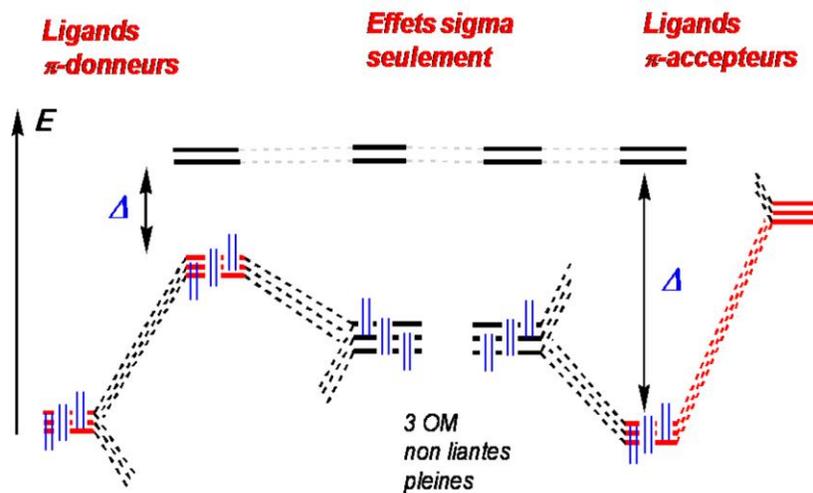


Figure II.2 : Diagramme d'interaction tenant compte des effets  $\pi$

### II.4 Décompte du nombre d'électrons

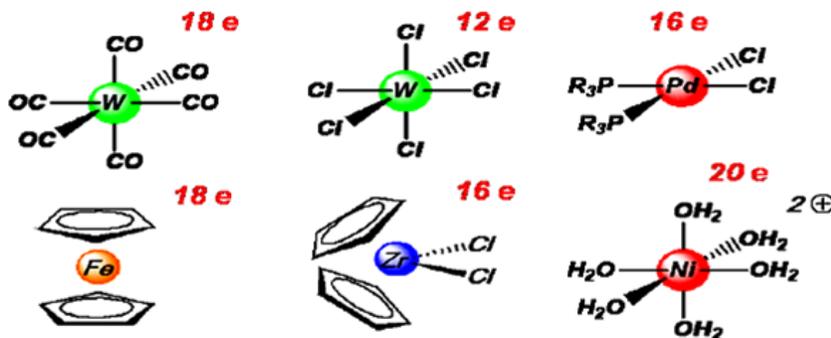


Figure II.3: Exemple de quelque complexe ML6

Dans le décompte des électrons, on prend en compte :

**Les électrons du métal de transition :** on notera que les électrons de la sous couche ns sont également comptabilisés, on compte  $(n-1) d^x ns^y$  et par extension on note  $d^{(x+y)}$ .

Configuration du Fe :  $3d^6 4s^2$

Noté  $d^8 \Rightarrow 8$  électrons de valence (EV, couche externe).

**Les électrons des ligands :** dans ce cas, on distinguera les ligands chargés de type X des ligands neutres de type L :

**Ligands de type X** (fournissent 2 électrons au métal) : Chargés (-) Halogénures,  $CH_3^-$ , H-, RO-, RS-,  $R_2N^-$ ,  $R_2P^-$ ...

**Ligands de type L** (fournissent 2 électrons au métal) : Neutres, paire libre CO,  $PR_3$ ,  $NR_3$ , ROR, RSR, oléfines...

Certains ligands insaturés peuvent se lier aux métaux de transition [5] par le système  $\pi$  (2 électrons de la HOMO). Pour distinguer le nombre de liaisons engagées dans le complexe, on définit l'*haptacité*, notée  $\eta^x$ , où x indique le nombre de carbones ou d'hétéro atomes impliqués dans la liaison organométallique [6].

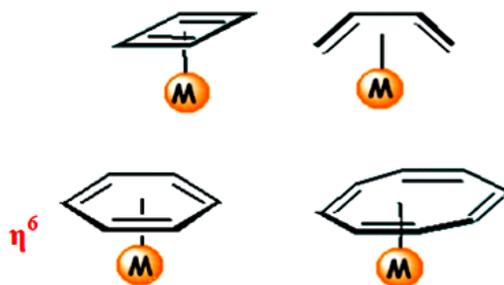


Figure II.4: l'haptacité

Il faut noter qu'en chimie organométallique, il est impératif de connaître les deux décomptes électroniques usuels **NTE** et **EVM** :

**NTE** (Nombre Total d'Electrons) : C'est la somme de tous les électrons  $\pi$  du ligand et Les électrons de valence du métal.

**EVM** (nombre d'Electrons de Valence du Métal) : Il correspond au nombre d'électrons appartenant réellement à la sphère métallique, c'est-à-dire au voisinage du métal.

Ce nombre dépend de l'haptacité du ligand et il est toujours inférieur ou égal au NTE.

## II.5 La denticité du ligand

(du latin *dentis*, dent, le ligand étant vu comme « mordant » l'atome central) est le nombre d'atomes d'un ligand (ou coordinat) pouvant se lier à un atome central, en général un métal, dans un complexe. [7,8]. Lorsqu'un seul atome du ligand peut se lier à l'atome central, la denticité du

ligand est de un et on parle de ligand « **monodenté** ». Si à l'inverse le ligand peut se lier à l'atome central via plusieurs atomes, on parle de ligand « **polydenté** » ou « **multidenté** ». Les équivalents anglais (parfois rencontrés en français) sont « monodentate » et « polydentate » [9].

### II.5.1 Coordinats monodentés

Les coordinats sont des anions ou des molécules avec un doublet libre qu'ils fournissent à l'atome central comme : F- (Fluoro), Cl- (Chloro), Br- (Bromo), I- (Iodo), H- (Hydrido), CN- (Cyano), OH- (Hydroxo), NH<sub>3</sub> (Ammino), CO (Carbonyl).

### II.5.2 Coordinats bidentés

Le ligand bidenté est un ligand qui a deux "dents" ou deux atomes qui se coordonnent directement à l'atome central dans un complexe. Un exemple d'un ligand bidenté est l'éthylènediamine dont les atomes d'azote peuvent former deux liaisons avec l'ion métallique (Figure 3).

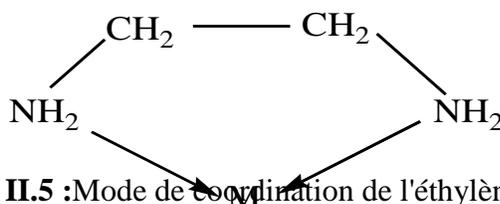


Figure II.5 : Mode de coordination de l'éthylène diamine

### II.5.3 Coordinats tridentés

Les complexes tridentés ou pinceurs tirent leur nom de la forme particulière du ligand stabilisant le métal. Ces ligands particuliers dits ligands pinceurs sont en fait des ligands tridentates de type (**L<sub>2</sub>X**) où les deux groupes électro-donneurs (**L**) viennent se placer en trans l'un de l'autre et sont séparés par une chaîne alkyle ou aryle portant le groupement (**X**). Le schéma suivant illustre les ligands pinceurs ainsi que les complexes dérivés [10]

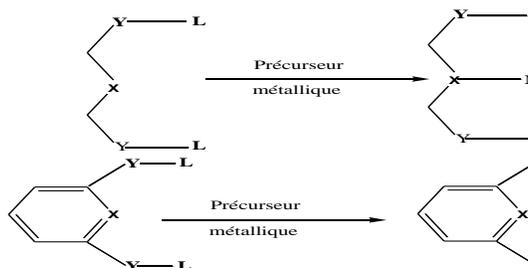


Figure II.6: Ligand tridentés

## Références bibliographiques

- [1] R. H. CRABTREE, The Organometallic Chemistry of The Transition Metals, A John Wiley & Sons Inc., ISBN 978-0-470-25762-3, 5<sup>ème</sup> édition, 1, 2009.
- [2] I. Haiduc; J. J. Zuckerman, Basic Organometallic Chemistry, Walter de Gruyter, Berlin, New York, ISBN 3-11-007184-3, (1985).
- [3] L. Mansouri ; «Etude structural et détermination des propriétés électroniques des matières organiques (colorants) : Etude en méthode DFT» ; THESE ; Université Oum El Bouaghi ; (2016).
- [4] S. Zendaoui, «Etude des propriétés électroniques et structurales des clusters de métaux de transition» ; THESE, Université de Constantine 1, (2013).
- [5] D. Astruc, Chem. Rev. 88 (1988) 1189.
- [6] Chimie organométallique et catalyse homogène. Corine Soulié- Ziakovic et Maxime Dossin.
- [7] « denticity [archive] », Compendium of Chemical Terminology [« Gold Book »], IUPAC, 1997, version corrigée en ligne : (2006), 2<sup>e</sup> éd.
- [8] Von Zelewsky, A. "Stereochemistry of Coordination Compounds" John Wiley: Chichester, 1995. (ISBN 047195599X).
- [9] <http://www.culture.fr/franceterme/terme/CHIM378?from=list&francetermeSearchTerme=polydent> [archive], Site France Terme.
- [10] Xavier Lefèvre, Complexes pinceurs de cobalt et de nickel : Synthèse, caractérisation, réactivité, thèse doctorat : Département de Chimie : Université de Montréal, 09,2010.

# **CHAPTER III**

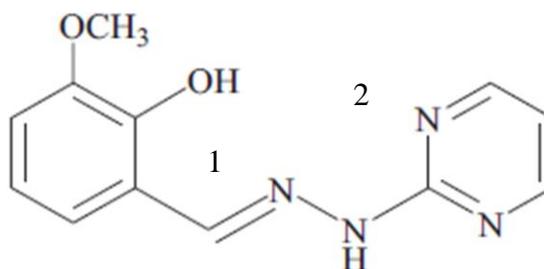
## Résultats et discussion

### III.1 Méthodes de calculs

Les calculs DFT ont été effectués au moyen du logiciel ADF (AmsterdamDensityFunctional) [1] développé par Baerends et ses collaborateurs [2-6]. La corrélation d'électron a été traitée dans le cadre de l'approximation de la densité locale dans le cadre de la paramétrisation VoskoWilk-Nusair [7]. Les corrections non locales pour l'échange et la corrélation ont été effectuées en utilisant respectivement les fonctionnelles Beck88 et perdew86 (BP) [8-11]. Toutes les géométries traitées dans le présent document ont été optimisées avec la fonctionnelle GGA BP86. La procédure d'intégration numérique appliquée pour les calculs a été développée par te Velde et al. [6]. Les configurations d'électrons atomiques ont été décrites par un ensemble de bases de Slater de type triple- $\zeta$  pour 1s d'hydrogène, 2s de carbone et 2p et 2s d'azote et 2p augmentée avec un 3d de polarisation simple- $\zeta$  pour les atomes de carbone et d'azote et avec un 2p de polarisation simple- $\zeta$  pour des atomes d'hydrogène. L'approximation des «cœurs gelés» (les orbitales de cœur ne sont pas optimisées au cours de calcul SCF) a été utilisé pour traiter les couches du cœur jusqu'à 1s du carbone et de l'azote et 3p pour les métaux de transition de la première rangée [2.6]. Les optimisations complètes des géométries ont été effectuées en utilisant la méthode des gradients analytiques développée par Versluis et Ziegler [12]. Pour tous les systèmes à couche ouverte, les calculs ont été effectués en spin polarisé. Les représentations des structures moléculaires et les orbitales moléculaires ont été effectuées à l'aide de ADF-GUI[14] et MOLEKEL 4.1, [13] respectivement. Les énergies d'excitation singulet-triplet et les longueurs de dipôle de transition ont été calculées à l'aide de TD-DFT tel qu'implémenté dans le code de réponse [14] dans le package de programmes ADF. Les représentations des structures moléculaires et les orbitales moléculaires ont été effectuées à l'aide de ADF-GUI [15] et logiciel 4.1 [16], respectivement.

### III.2 Structures moléculaires et analyse orbitale

A notre connaissance, les complexes de Mn, Co et Ni n'ont pas été obtenus expérimentalement, contrairement à la structure de *Fer* qui a été identifiées par diffraction des rayons X [26]. La géométrie entièrement optimisée dans la symétrie ( $C_2$ ) a été réalisée sur les espèces métalliques Mn, Fe et Co, où les deux ligands sont symétriques par un axe de symétrie  $C_2$  occupé par le cation métallique qui est octaconnecté à travers deux atomes de N et un atome de O de chaque ligand HL.

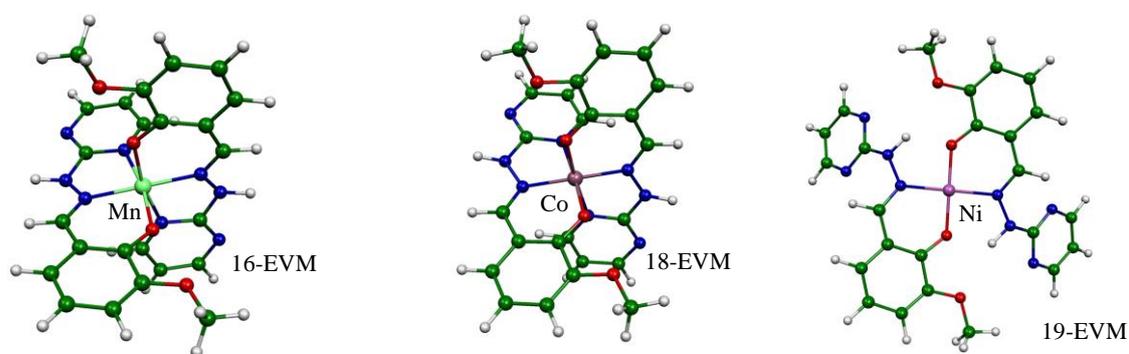


**Figure III.1** : La structure du ligand libre H<sub>2</sub>L

(H<sub>2</sub>L = 2-methoxy-6-(pyrimidin-2-yl-hydrazonomethyl)- phenol)

Par conséquent, notre analyse a été étendue à l'espèce Ni. Pour ce complexe, le cation métallique est relié à deux molécules de (2-methoxy-6-(pyrimidin-2-yl-hydrazonomethyl)-phenol) par l'intermédiaire d'atomes N et O fournissant un environnement plan carré du métal conduisant au complexe ML<sub>4</sub>.

La géométrie optimisée des complexes cationiques [Mn(HL)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [Co(HL)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> et [Ni(HL)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> est indiquée sur la Fig. 2.



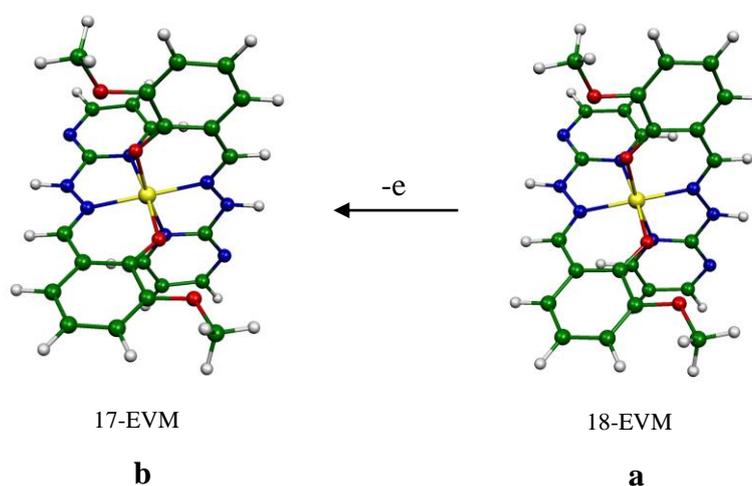
**Figure III.2** : Les structures moléculaires optimisées [M(HL)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (M = Mn, Co et Ni) de symétrie (C<sub>2</sub>) et état de spin singulet.

Le complexe cationique [Fe(HL)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> ayant 17-EVM a été optimisé en symétrie (C<sub>2</sub>). Dans son état de spin singulet (S=0) (qui est isoélectronique avec le complexe neutre de Mn) présente un écart SOMO-LUMO significatif de 2.67 eV, comme le montre clairement la Fig. 3. Les

distances de liaison Fe–N et Fe–O de 1,995 et 1,937 Å sont comparables aux distances expérimentales de valeurs moyennes de 2,133 et 1,892 Å, respectivement [26].

Le complexe neutre  $[\text{Fe}(\text{HL})_2]$  obtenu par l'ajout d'un électron de complexe  $[\text{Fe}(\text{HL})_2]^+$  dans l'orbitale SOMO (A71). Ainsi que, l'ajout d'un électron conduit à des distances de liaison Fe–O raccourcies de 1,937 Å à 1,89 Å, respectivement, mais en gardant la même géométrie octaédrique.

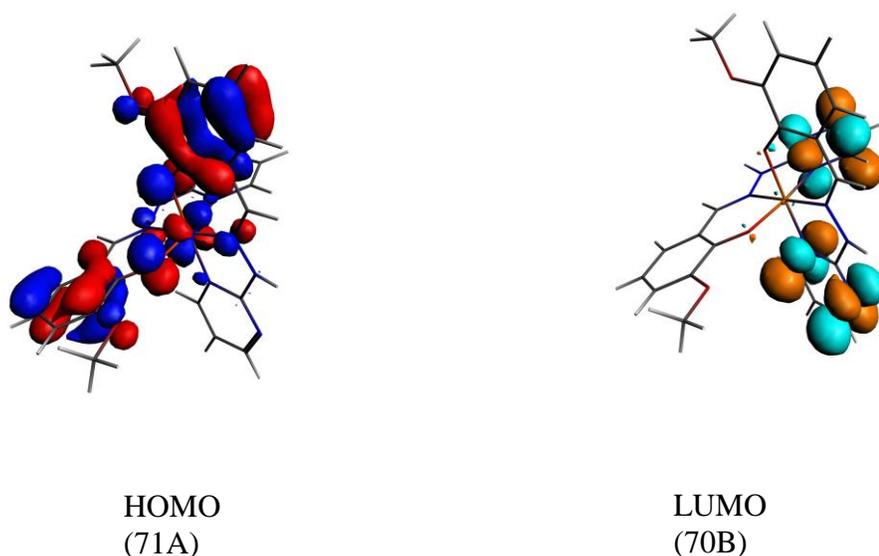
Pour la structure neutre optimisée  $[\text{Fe}(\text{HL})_2]$  ayant une configuration 18-EVM est isoélectronique avec le complexe cationique de Co.



**Figure III.3 :** Les structures moléculaires optimisées  $[\text{Fe}(\text{HL})_2]$  (a) et  $[\text{Fe}(\text{HL})_2]^+$  (b) de symétrie ( $C_2$ ) et  $S = 0$ .

Tableau III.1 : Principales données de calculs pour les complexes  $[M(HL)_2]^x$  ( $M = Mn, Fe, Co$  et  $Ni$  ;  $x = +$  et  $0$ )

Complexe	$[Mn(HL)_2]^+$	$[Mn(HL)_2]$	$[Fe(HL)_2]^+$	$[Fe(HL)_2]$	$[Co(HL)_2]^+$	$[Ni(HL)_2]^+$	$[Ni(HL)_2]$
<b>EVM</b>	16	17	17	18	18	19	20
<b>Etat de spin</b>	S = 0	S = 0	S = 0	S = 0	S = 0	S = 0	S = 0
<b>Symétrie</b>	(C <sub>2</sub> )						
<b>Ecart H-L/S-L (eV)</b>	1.98	1.20	2.67	2.41	2.66	2.71	3.43
<b>E Totale (eV)</b>	-448.191	-452.536	-447.38	-453.11	-446.56	-440.37	-446.93
	<b>M-N (Å)</b>						
<b>M-N (1)</b>	1.956	1.95	1.954	1.955	1.922	1.96	1.939
<b>M-N (2)</b>	2.065	2.06	2.036	2.06	1.955	-	-
<b>M-N (1')</b>	1.956	1.95	1.954	1.955	1.922	1.96	1.939
<b>M-N (2')</b>	2.065	2.06	2.036	2.06	1.955	-	-
	<b>M-O (Å)</b>						
<b>M-O</b>	1.89	1.89	1.937	1.89	1.918	1.848	1.875
<b>M-O'</b>	1.89	1.89	1.937	1.89	1.918	1.848	1.875



**Figure III.4** : présentation des OMs HOMO-LUMO du complexe  $[\text{Fe}(\text{HL})_2]$ .

La HOMO (71A) représenté sur la figure 4, peut être décrite comme combinaison d'OA métallique ( $d_z^2$ ;  $d_{x^2-y^2}$ ) avec une présence de caractère ligand majoritaire (44% ; 20%) que le caractère du Métal de moins de 20%. La LUMO est de caractère ligand

Les diagrammes des OM pour les complexes cationique  $[\text{Mn}(\text{HL})_2]^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{HL})_2]^+$  et  $[\text{Co}(\text{HL})_2]^+$  sont illustrés à la Fig. 4, présentant de grands écarts HOMO-LUMO de 1.98, 2.67 et 2.66 eV, respectivement, conduisant une bonne stabilité chimique.

Pour les deux complexes cationiques  $[\text{Mn}(\text{HL})_2]^+$  et  $[\text{Co}(\text{HL})_2]^+$ , les HOMO sont de caractère ligand, tandis que les LUMO présentent un caractère métallique considérable.

Pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{HL})_2]^+$ , la SOMO présente un caractère métallique de (21.99%), tandis que la LUMO présente un caractère métallique faible montrant une contribution ne dépassant pas 10%.

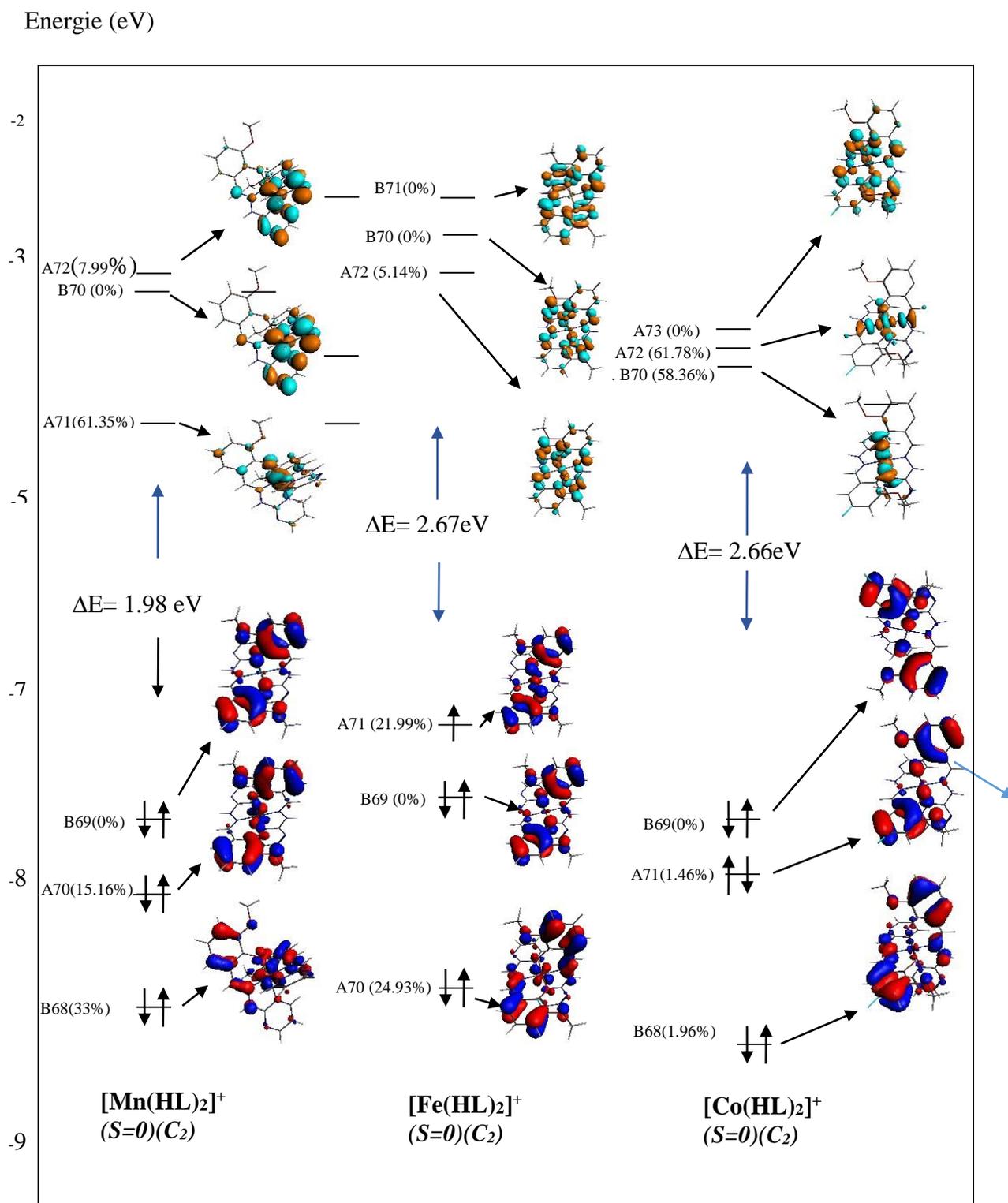


Figure III.5 : Diagrammes des orbitales moléculaires de  $[\text{M}(\text{HL})_2]^+$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$  et  $\text{Co}$ ).

Les contributions métalliques en (%) sont données entre parenthèses.

### III.3 Propriétés moléculaires

Des calculs théoriques ont été effectués sur les complexes  $[\text{Mn}(\text{HL})_2]^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{HL})_2]^+$ ,  $[\text{Co}(\text{HL})_2]^+$  et  $[\text{Ni}(\text{HL})_2]^+$  pour prédire leurs activités biologiques. Les énergies HOMO et LUMO sont fondamentales pour gouverner la stabilité chimique et l'activité chimique des complexes [17, 18].

L'écart HOMO-LUMO, la dureté chimique [19, 20], le potentiel chimique et l'électrophilicité globale [21-23] ont été étudiés (voir tableau 2) pour prédire les activités biologiques. L'écart HOMO-LUMO est un outil utile pour évaluer la stabilité et la réaction chimique des molécules.

Pour tous les cas (1)-(4) de grands écarts HOMO-LUMO/SOMO-LUMO sont calculés. Il est courant qu'un système avec un grand écart d'énergie soit chimiquement moins réactif. Les tracés de la Figure 6 montrent les variations HOMO et LUMO.

Les énergies HOMO augmentent dans tous les cas et celles de LUMO diminuent, mettant en évidence la meilleure réactivité, comme le montre la Fig. 6.

Les énergies LUMO dans tous les cas sont très basses, c'est-à-dire elles sont plus acceptrices d'électrons, jouent un rôle d'électrophile (elles subissent l'attaque nucléophile).

Il est intéressant de mentionner que la LUMO du complexe (1) est la plus basse correspondant à la plus accessible pour les électrons en tant que site accepteur localisé sur le métal comme le montre clairement la figure 5.

La dureté chimique  $\eta = 1/2(\text{IP}-\text{EA})$  est une grandeur électronique caractérisant la stabilité relative de la molécule et est une mesure de la résistance d'une entité chimique à changer le nombre d'électrons [19, 20]. Le potentiel chimique est donné par la formule  $\mu = (\text{E}_{\text{HOMO}} + \text{E}_{\text{LUMO}})/2$ , tandis que l'indice d'électrophilicité  $\omega = \mu^2/2\eta$ . L'indice d'électrophilicité mesurant la nature électrophile de la molécule entière [19-21], qui a été utilisé pour fournir des informations sur la toxicité [24] et les activités biologiques [25].

Comme on peut le voir dans le tableau 2, les activités biologiques pourraient augmenter en fonction de la diminution des valeurs de la dureté chimique; une dureté chimique plus faible indique une électrophilicité plus élevée ; ainsi, on s'attend à des activités biologiques relativement meilleures.

**Tableau III.2** : Les propriétés moléculaires (énergies HOMO et LUMO, écart HOMO-LUMO/SOMO-LUMO, énergie d'ionisation, affinité électronique, potentiel chimique et électrophilicité en eV et le moment dipolaire en Debye) calculées pour  $[\text{Mn}(\text{HL})_2]^+$  (1),  $[\text{Fe}(\text{HL})_2]^+$  (2),  $[\text{Co}(\text{HL})_2]^+$  (3) et  $[\text{Ni}(\text{HL})_2]^+$  (4).

Propriété moléculaire	[Mn(HL) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> (1)	[Fe(HL) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> (2)	[Co(HL) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> (3)	[Ni(HL) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> (4)
$E_{\text{HOMO}}$	-7.800	-7.148	-7.799	-7.864
$E_{\text{LUMO}}$	-5.820	-4.473	-5.130	-5.149
Ecart HOMO-LUMO/ SOMO-LUMO	1.98	2.675	2.669	2.715
Potentiel d'ionisation (PI)	7.800	7.148	7.799	7.864
Affinité électronique (AE)	5.820	4.473	5.130	5.149
Dureté chimique ( $\eta$ )	0.99	1.337	1.334	1.357
Potentiel chimique ( $\mu$ )	-6.81	-5.810	-6.464	-6.506
Électrophilicité ( $\omega$ )	23.42	12.62	15.65	15.59
Moment dipolaire	4.31	2.97	6.09	1.28

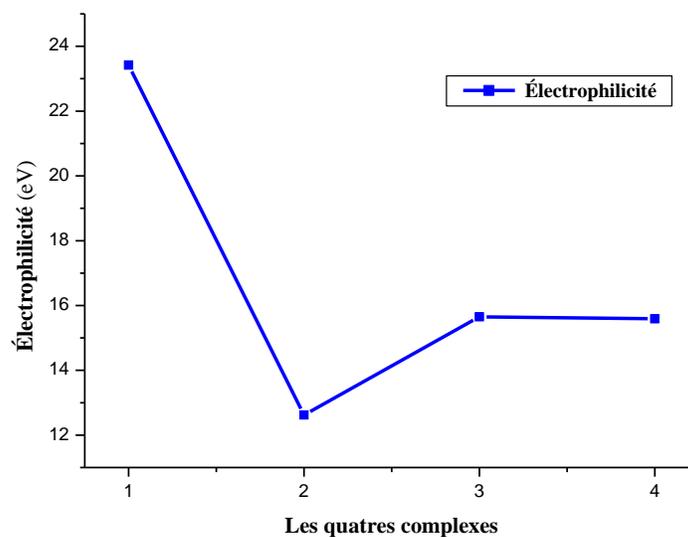
L'électrophilicité globale la plus élevée correspond au complexe (1) (23.42 eV) ce qui correspond bien à la plus petite valeur de l'écart HOMO-LUMO de 1.98 eV, c'est-à-dire la plus petite valeur de la dureté chimique de 0.99 eV.

Ainsi, les valeurs les plus élevées d'électrophilicité( $\omega$ ) correspondent aux valeurs les plus faibles de dureté chimique ( $\eta$ ) et aux valeurs absolues les plus élevées de potentiel chimique ( $\mu$ ) et réciproquement.

De plus, les moments dipolaires (Tableau 2) des complexes étudiés obéissent à l'ordre suivant : (4) < ((2) < (1) < (3). Le moment dipolaire du complexe (3) suggère qu'il est le plus polarisé, tandis que les complexes (4) et (2) sont les moins polarisées permettant le transfert d'électrons du donneur vers l'accepteur.



**Figure III.6 :** Variation des énergies HOMO et LUMO (eV) de  $[\text{Mn}(\text{HL})_2]^+$  (1),  $[\text{Fe}(\text{HL})_2]^+$  (2),  $[\text{Co}(\text{HL})_2]^+$  (3) et  $[\text{Ni}(\text{HL})_2]^+$  (4).



**Figure III.7 :** Variation d'électrophilicité (eV) de  $[\text{Mn}(\text{HL})_2]^+$  (1),  $[\text{Fe}(\text{HL})_2]^+$  (2),  $[\text{Co}(\text{HL})_2]^+$  (3) et  $[\text{Ni}(\text{HL})_2]^+$  (4).

### III.4 Les transitions électroniques

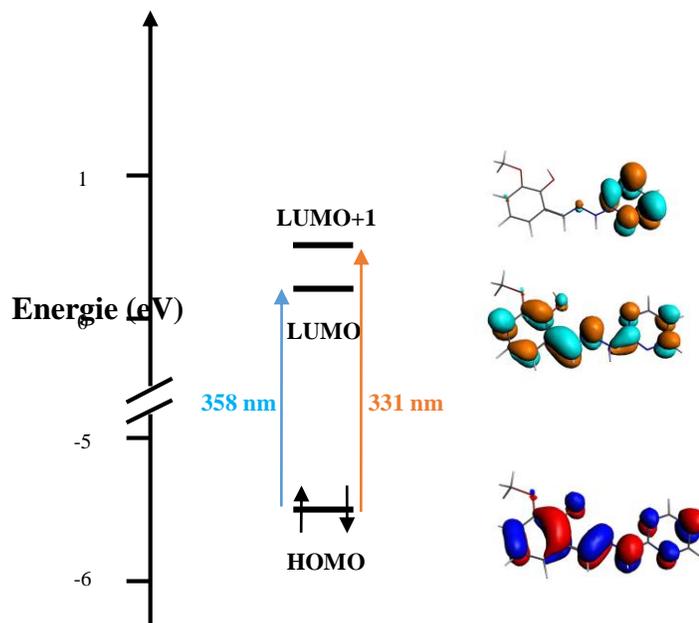
Les propriétés du ligand et le complexe de cobalt sont particulièrement étudiées par la spectroscopie UV-visible en utilisant la méthode TD/DFT et la fonctionnel B3LYP dans solvant : DMSO (polaire aprotique). L'identification de la nature de différentes transitions électroniques est basée sur les coefficients des orbitales moléculaires. Les calculs théoriques permettent l'obtention de l'allure et les positions de telles transitions.

#### III.4.1 Les transitions électroniques du ligand libre

Le spectre électronique du ligand obtenu dans (DMSO) est présenté sur la figure 9. Le ligand présente principalement deux bandes d'absorption A et B. Situées dans le domaine UV de (300 à 400) nm.

La première bande A montre un maximum centré à 358 nm correspondant à la transition électronique établit entre la HOMO et la LUMO (64a-65a) avec un pourcentage de 98% et une force de l'oscillateur de 1.056 u.a. Cette bande est due à la transition  $\pi$  du système benzénique, le doublet libre du nitrogène et le système  $\pi$ C-N vers le système LUMO (a65) avec une force de l'oscillateur de 0.1773 u.a.

La deuxième bande B est située à 331 nm, composée par une domination de la transition de la HOMO vers la LUMO+1 (64a $\rightarrow$ 66a, 96%). cette transition s'établit entre le système  $\pi$  benzénique, le doublet libre du Nitrogène, le système  $\pi$ C-N et le système  $\pi^*$  benzénique.



**Figure III.8 :** Représentation des orbitales moléculaires du ligand impliquées dans les transitions électroniques.

### III.4.2 Les transitions électroniques de complexe $[\text{Co}(\text{HL})_2]^+$

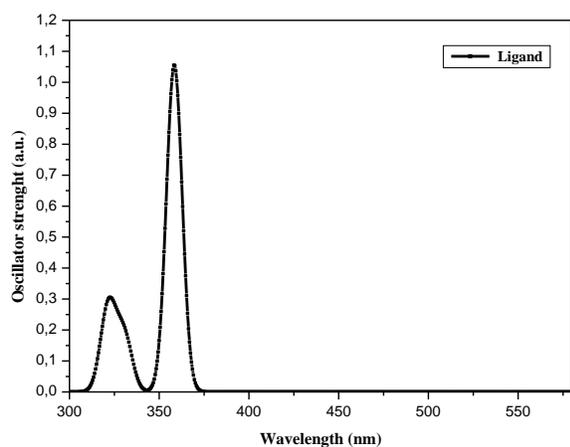
La figure 9 représente Le spectre d'absorption théorique du modèle  $[\text{Co}(\text{HL})_2]^+$  qui révèle deux bandes d'adsorption, dans le domaine visible. Les deux bandes subissent un déplacement vers le rouge (L'effet de solvation de DMSO marque un effet bathochrome).

La première bande A située à 567 nm avec une force de l'oscillateur de 0.0042 u.a correspond à la transition électronique 71a -72a d'un pourcentage de composition de 89%. le transfert de charge se fait entre l'orbitale  $\pi$  du ligand et l'orbitale  $d(\text{M}) + \pi^*$ , c'est une transition correspondant à un transfert de charge  $\pi-d(\text{M}) + \pi^*$  représente une transition de type LLMCT (Ligand Ligand Metal Charge Transfer).

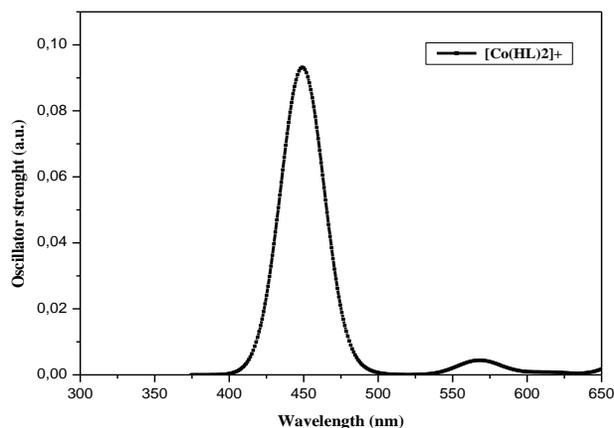
La deuxième bande B est centrée à 450 nm avec une force de l'oscillateur de 0.027 u.a, elle est composée principalement de la transition électronique 71a -73a (89,6%) montre un transfert de charge inter ligand de type  $\pi-\pi^*$  (ligand) LLCT (Ligand Ligand Charge Transfer) car l'orbitale 73a est libre de toute implication métalliques et elle est de 1.46% dans l'orbitale 71a (figure 5).

**Tableau III.3 :** Les transitions électroniques calculées, le pourcentage des contributions dominantes des excitations électroniques, les longueurs d'onde, force de l'oscillateur et les énergies des excitations pour le ligand et le complexe  $[\text{Co}(\text{HL})_2]^+$ .

	Transition-électronique (T-E) (%)	$\lambda$ (nm)	$\Delta E$ (eV)	$f(u. a.)$	Type de T-E
ligand	<b>Bande A</b> 64a $\rightarrow$ 65a (98)	358	3.458	1.056	$\pi+n \rightarrow \pi^*$
	<b>Bande B</b> 64a $\rightarrow$ 66a (96)	331	3.749	0.1773	$\pi+n \rightarrow \pi^*$
[Co(HL) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	<b>Bande A</b> 71a $\rightarrow$ 72a (89)	567	2.185	0.0042	$\pi(L) \rightarrow \pi^*(L)+d(M)$
	<b>Bande B</b> 71a $\rightarrow$ 73a (93)	450	2.752	0.027	$\pi(L) \rightarrow \pi^*(L)$



a



b

**Figure III.9** : Spectres électroniques de a et b obtenus dans le solvant (DMSO) pour le ligand et le complexe de Co, respectivement.

**Références bibliographiques**

- [1] ADF2012.01. *Theoretical Chemistry*; VrijeUniversiteit: Amsterdam, The Netherlands, SCM.
- [2] E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* 2 (1973) 41.
- [3] G. te Velde, E. J. Baerends, *J. Comput. Phys.* 99 (1992) 84.
- [4] C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.* 99 (1998) 391.
- [5] F. M. Bickelhaupt, E. Baerends, *J. Rev. Comput. Chem.* 15 (2000) 1.
- [6] G. teVelde, F. M. Fonseca, C. Guerra, S. J. A. van Gisbergen, E. J. Baerends, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* 22 (2001) 931.
- [7] S. D. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200.
- [8] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 4524
- [9] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- [10] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8822.
- [11] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 7406.
- [12] L. Versluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 322.
- [13] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, MOLEKEL, Version 4.3.win32; Swiss Center for Scientific Computing (CSCS): Switzerland, 2000–2001.
- [14] Runge E, Gross E (1984) Density-functional theory for timedependent systems. *Phys Rev Lett* 52:997–1000
- [17] Li XH, Liu XR, Zhang XZ (2011) Molecular structure and vibrational spectra of three substituted 4-thioflavones by density functional theory and ab initio Hartree-Fock calculations. *SpectrochimActa A MolBiomolSpectrosc* 78:528–536
- [18] Padmaja L, Ravikumar C, Sajan D, Hubert Joe I, Jayakumar V, Pettit G, Faurskov Nielsen O (2009) Density functional study on the structural conformations and intramolecular charge transfer

- [19] Pearson RG (1987) Recent advances in the concept of hard and soft acids and bases. *J ChemEduc* 64:561
- [20] Parr RG, Yang W (1989) *Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford Univ, Press, New York StructChem
- [21] Parr RG, Szentpaly LV, Liu S (1999) Electrophilicity index. *J Am ChemSoc* 121:1922–1924
- [22] Chattaraj PK, Maiti B, Sarkar U (2003) Philicity: A unified treatment of chemical reactivity and selectivity. *J PhysChemA* 107: 4973–4975
- [23] Chattaraj PK, Sarkar U, Roy DR (2006) Electrophilicity index. *Chem Rev* 106:2065–2091
- [24] Roy DR, Sarkar U, Chattaraj PK, MA, Padmanabhan J, Parthasarathi R, Subramanian V, Damme SV, Bultinck P (2006) Analyzing toxicity through electrophilicity. *Mol Divers* 10:119–131
- [25] Roy DR, Pal N, Mitra A, Bultinck P, Parthasarathi R, Subramanian V, Chattaraj PK (2007) An atom counting strategy towards analyzing the biological activity of sex hormones. *Eur J Medic Chem* 42:1365–1369
- [26] J. Yuan, H.-H. Yang, K.-H. Li, J.-Y. Song, H.-R. Lan, H.-Z. Kou, J. *Mol. Struct.* 1238 : 130417-130423

# **Conclusion générale**

### Conclusion générale

L'ensemble des calculs a été réalisé en méthode de la fonctionnelle de densité, à l'aide du logiciel ADF. Il nous a paru utile de consacrer le premier chapitre aux principes théoriques de cette méthode, décompte électronique dans les complexes.

Le deuxième chapitre donne l'étude des modèles  $[M(HL)_2]^x$  ( $M = Mn, Fe$  et  $Co$  ;  $x = +$  et  $0$ ) en symétrie  $C_2$ . L'ensemble des modèles donnent une géométrie à octaédrique tandis que le modèle  $[Ni(HL)_2]^+$  donne une géométrie à plan carré.

Les résultats ont montré pour le complexe (1) une amélioration considérable de l'électrophilicité, une diminution remarquable de la dureté chimique et une augmentation des valeurs absolues des potentiels chimiques par rapport à ceux des complexes (2), (3), et (4). En effet, ce complexe prédit une amélioration importante des activités biologiques, notamment le renforcement de l'immunité du corps humain et de l'activité antivirale.

Les énergies HOMO et LUMO calculées sont en forte corrélation avec les activités biologiques prédites.

Le spectre d'absorption théorique du modèle  $[Co(HL)_2]^+$  qui montre deux bandes d'adsorption. La première illustre une forte interaction et transfert de charge entre le ligand et le métal qui caractérise majoritairement un transfert LLMCT, tandis que les transitions électroniques pour la deuxième bande sont de types LLCT. L'effet solvatochromique signe un bathochrome.

# Résumé

## Abstract

This theoretical investigation using DFT/B3LYP calculations is dealing with the molecular structures and biological activities of complexes  $[M(HL)_2]^x$  ( $M = Mn, Fe, Co$  et  $Ni$  ;  $x = +$  et  $0$  ;  $HL = 2$ -methoxy-6-(pyrimidin-2-yl-hydrazonomethyl)-phenol). The HOMO-LUMO gaps explain that the possible charge transfer interactions that take place within the molecules are responsible for the molecular reactivity of the studied molecules. The chemical hardness, the chemical potential, and the electrophilicity indexes show clearly the improvement of the biological activities of  $[M(HL)_2]^x$ . The TD-DFT theoretical study performed on the optimized geometry  $[Co(HL)_2]^+$  allowed us to predict the UV-Vis spectra and to identify quite clearly the spectral position and the nature of the different electronic transitions according to their molecular orbital localization.

**Keywords:** DFT calculations. Metal-ligand coordination. Electrophilicity index. Electronic transitions.

## Résumé

Cette étude théorique utilisant les calculs DFT/B3LYP porte sur les structures moléculaires et les activités biologiques des complexes  $[M(HL)_2]^x$  ( $M = Mn, Fe, Co$  et  $Ni$  ;  $x = +$  et  $0$  ;  $HL =$

2-methoxy-6-(pyrimidin-2-yl-hydrazonomethyl)-phenol). Les gaps HOMO-LUMO expliquent que les éventuelles interactions de transfert de charge qui ont lieu au sein des molécules sont responsables de la réactivité moléculaire des molécules étudiées. La dureté chimique, le potentiel chimique et les indices d'électrophilicité montrent clairement l'amélioration des activités biologiques des complexes  $[M(HL)_2]^x$ . L'étude théorique TD-DFT réalisée sur la géométrie optimisée  $[Co(HL)_2]^+$  nous a permis de prédire les spectres UV-Vis et d'identifier assez clairement la position spectrale et la nature des différentes transitions électroniques en fonction de leur localisation orbitale moléculaire.

**Mot clés :** Calculs DFT. Coordination métal-ligand. Indice d'électrophilicité. Transitions électroniques.

## الملخص:

تم إجراء حسابات تحسين الهندسة باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) باستخدام برنامج ADF 2012 01 على سلسلة من

المعقدات الحقيقية والإفتراضية من النوع :  $[M(HL)_2]^x$  ( $M = Mn, Fe, Co$  et  $Ni$  ;  $x = +$  et  $0$  ;  $HL =$

2-methoxy-6-(pyrimidin-2-yl-hydrazonomethyl)-phenol). تغلب الشاذة المركز المعدني مع ذرتين من النتروجين وذرة من

الأكسجين، تعرض جميع المعقدات المبلغ عنها هندسة ثمانية السطوح المركزية، جعل من الممكن التنبؤ بأطياف UV-VIS وتحديد الموقع الطيفي وطبيعة التحولات الإلكترونية المختلفة بشكل واضح وفقا لموقعها المداري الجزيئي.

الكلمات المفتاحية: تنسيق معدن شاذة، التحولات الإلكترونية، الموقع المداري الجزيئي.