

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 الإبراهيمي- 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**

Etude structurale et électronique des spectres UV-Vis des complexes de cobalt(III) et de zinc(II) avec base de Schiff : Etude en méthode DFT et TD-DFT

Présenté Par :

Chettouh Maissa et Meddour Abderraouf

Le : juin 2022

**Jury de soutenance :**

Président : Mekhalif Taher, MCA, Université BBA  
Encadreur : Saiad Amira, MCB, Université BBA  
Examineur : Boubatra Mustapha, MCB, Université BBA

# *Remerciements*

*Nous présentons nos sincères remerciements*

*Tout d'abord, au bon Dieu, notre créateur de nous avoir donné la force, la volonté et le courage afin d'accomplir ce modeste travail.*

*Nous tenons à remercier avec, reconnaissance et gratitude, notre encadrante **Dr SAJAD Amira** qui a dirigé ce travail.*

*Nous la remercions vivement pour sa disponibilité, son encouragement, sa patience et sa compréhension.*

*Nous la remercions également pour son orientation, ses conseils précieux sans lesquels ce travail n'aurait pu prendre le bon chemin.*

*Nos remerciements vont également aux membres du jury pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant de lire et d'évaluer ce travail.*

*Nous tenons également à adresser nos sincères remerciements à tous les enseignants du département des Sciences de la matière.*

*Enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué d'une façon ou d'une autre dans la réalisation de ce mémoire.*

**Merci**

# *Dédicace*

*Je dédie ce travail qui n'aura jamais pu voir le jour sans les soutiens indéfectibles et sans limite de mes chers parents qui ne cessent de me donner avec amour le nécessaire pour que je puisse arriver à ce que je suis aujourd'hui.*

*Que dieux vous protège et que la réussite soit toujours à ma portée pour que je puisse vous combler de bonheur.*

*À mon cher frère : Abd El mounaïm*

*À mes chères sœurs : Sara et Meriem*

*À mon neveu : Yazan*

*À ma nièce : Achraket*

*À toute ma famille.*

*À ma binôme Maïssa et sa famille*

*À tous mes chers amis et mes collègues.*

*À tous qui m'ont enseigné au long de mon parcours.*

*Meddour Abd erraouf*

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Les plus chères personnes dans la vie :*

*Ma mère et mon père.*

*Mes chers frères : Abdelghani et Abdelali.*

*A toute ma famille.*

*A ma binôme : Abderraouf.*

*Tous les professeurs de l'université de MOHAMED EL BACHIR EL*

*IBRAHIMI - BBA*

*A mes amis et mes collègues.*

*A tous ceux qui m'ont encouragé.*

*Maissa*

# Sommaire

|                            |    |
|----------------------------|----|
| Liste des figures          |    |
| Liste des tableaux         |    |
| Liste des abréviations     |    |
| Résumé .....               | 01 |
| Introduction générale..... | 04 |

## **Chapitre 1**

### **Partie A**

#### **La théorie de la fonctionnelle de la densité**

|  |    |
|--|----|
| I.1 Introduction.....  | 07 |
| I.2 Rappels théoriques.....  | 07 |
| I.2.1 Equation de Schrödinger.....   | 07 |
| I.2.2 L'approximation de Born-Oppenheimer.....                                 | 08 |
| I.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....                    | 09 |
| I.3.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....                                  | 09 |
| I.3.1.1 Premier théorème.....  | 09 |
| I.3.1.2 Second théorème.....   | 10 |
| I.3.2 Méthode de Kohn-Sham.....  | 11 |
| I.3.3 Équations de Kohn-Sham.....  | 12 |
| I.4 Approximations.....  | 13 |
| I.4.1 L'approximation de la densité local LDA.....                             | 13 |
| I.4.2 GGA ou approximation du gradient généralisé.....                         | 14 |
| I.V Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT)..... | 14 |
| Références bibliographiques.....   | 17 |

## Partie B

### Décompte électronique dans les complexes

|  |    |
|--|----|
| I.1 Introduction.....  | 20 |
| I.2 Règle des dix-huit électrons .....   | 20 |
| I.3 Description de la structure électronique d'un complexe de métal de transition..... | 20 |
| I.4 Décompte du nombre d'électrons.....  | 21 |
| I.5 Ligand base de Schiff .....  | 22 |
| I.5.a Définition .....   | 22 |
| I.5.b Classification des ligands base de Schiff... ..                                  | 23 |
| a. base de Schiff monodentate .....  | 23 |
| b. Base de Schiff bidentate.....   | 23 |
| c. Base de Schiff tridentate.....  | 23 |
| d. Base de Schiff tétradentate .....   | 24 |
| e. Base de Schiff pentadentate .....   | 25 |
| f. Base de Schiff hexadentate .....  | 25 |
| Références bibliographiques .....  | 27 |

## Chapitre 2

### Résultats et discussion

|   |           |
|---|-----------|
| III Résultats et discussion.....                      | 29        |
| III.1 Méthodes de calculs.....                        | 29        |
| III.2 Structures optimisées et diagrammes des OM..... | 30        |
| III.3 Les transitions électroniques.....              | 38        |
| Références bibliographiques .....                     | 43        |
| <b>Conclusion générale.....</b>                       | <b>45</b> |

## Liste des Figures

### **Chapitre 1 : Partie B**

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure1</b> : Diagramme d'interaction général pour un complexe $ML_n$ à $18e^-$ .....        | 21 |
| <b>Figure 2</b> : Structure générale d'une base de Schiff.....                                  | 22 |
| <b>Figure3</b> : Base de Schiff monodentate .....   | 22 |
| <b>Figure4</b> : Bases de Schiff bidentates.....  | 22 |
| <b>Figure5</b> : Base de Schiff tridentate (ONO donneurs).....                                  | 23 |
| <b>Figure6</b> : Base de Schiff tridentate (NON donneurs).....                                  | 23 |
| <b>Figure 7</b> : Base de Schiff tétradentate (NNOO donneurs) (Sidall et al., 1983).....        | 24 |
| <b>Figure 8</b> : Base de Schiff tétradentate (NNNO donneurs) (Ray et al., 2003).....           | 24 |
| <b>Figure 9</b> : Base de Schiff pentadentate (N2O3 donneurs) (Mikuriya et Kawamori, 1995)..... | 24 |
| <b>Figure 10</b> : Base de Schiff pentadentate (N3O2 donneurs) (Amirnasr et al., 2005).....     | 25 |
| <b>Figure 11</b> : Exemple d'une base de Schiff hexadentate .....                               | 25 |

### **Chapitre 2 : Résultats et discussion**

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure 1</b> : la structure optimisée du ligand et la numérotation de ses atomes.....   | 30 |
| <b>Figure 2</b> : Schéma de synthèse du ligand .....   | 31 |
| <b>Figure 3</b> : Diagrammes des orbitales moléculaires de $[CoL_2]^+$ et $[Zn(HL)(L)]^+$ . Les contributions métalliques en (%) sont données entre parenthèses..... | 33 |
| <b>Figure 4</b> : présentation des OM HOMO-LUMO de complexe $[Zn(HL)(L)]^+$ .....  | 34 |
| <b>Figure 5</b> : présentation des OM HOMO-LUMO des complexes $[CoL_2]^+$ et $[CoL_2]^-$ .....   | 35 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure 6</b> : Les structures moléculaires optimisées des complexes $[\text{CoL}_2]^+$ , $[\text{CoL}_2]^-$ et $[\text{Zn}(\text{HL})(\text{L})]^+$ .....                | 36 |
| <b>Figure 7</b> : Les structures moléculaires optimisées des complexes $[\text{FeL}_2]^+$ , $[\text{FeL}_2]$ et $[\text{FeL}_2]^-$ .....                                    | 36 |
| <b>Figure 8</b> : Spectres électroniques de a, b et c obtenus en phase gazeuse et dans différents solvants pour le ligand et les complexes de Co et Zn, respectivement..... | 38 |
| <b>Figure 9</b> : Représentation des orbitales frontières responsables des principales transitions calculées du ligand.....   | 40 |



## Liste des tableaux

|  |    |
|--|----|
| <b>Tableau 1 :</b> Principales données de calculs pour les complexes $[\text{CoL}_2]^+$ , $[\text{CoL}_2]^-$ et $[\text{Zn}(\text{HL})(\text{L})]^+$ .....   | 32 |
| <b>Tableau 2 :</b> Principales données de calculs pour les complexes $[\text{FeL}_2]^+$ , $[\text{FeL}_2]$ et $[\text{FeL}_2]^-$ .....   | 36 |
| <b>Tableau 3 :</b> Les transitions électroniques calculées, le pourcentage des contributions dominantes des excitations électroniques (%), les longueurs d'onde $\lambda$ (nm) force de l'oscillateur $f$ (u.a) et les énergies des excitations $\Delta E$ (eV) pour le ligand en phase gazeuse et différents solvants ..... | 40 |
| <b>Tableau 4 :</b> Principales données spectrales des bandes du modèle $[\text{CoL}_2]^+$ .....  | 41 |
| <b>Tableau 5 :</b> Principales données spectrales des bandes du modèle $[\text{Zn}(\text{HL})\text{L}]^+$ .....  | 41 |

## Liste des abréviations

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

## Résumé

Les calculs d'optimisation de la géométrie ont été effectués au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), à l'aide du programme ADF 2012.01, sur une série de complexes réels et hypothétique de type  $[ML_2]^n$  (M= Co, Zn et Fe, L= N'-[(2-pyridyl)méthylène]salicyloylhydrazone et n = +1, 0, -1) sous leurs formes neutre, oxydée et réduite. Le ligand chélate le centre métallique avec deux atomes d'azote provenant des fragments pyridine et imino et un atome d'oxygène provenant de son homologue énolique. Tous les complexes rapportés présentent une géométrie octaédrique autour des centres métalliques, les deux liaisons métal-N (imino) étant significativement plus courtes que les deux liaisons métal-N (Py). L'étude théorique TD-DFT réalisée sur la géométrie optimisée 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 d'orbitale moléculaire.

**Mot clés :** Coordination métal-ligand. Transitions électroniques. Localisation orbitale moléculaire.

## Abstract

DFT calculations with full geometry optimizations have been carried out, using the ADF 2012.01 program, on a series of complexes real and hypothetical of the type  $[ML_2]^n$  (M= Co, Zn et Fe, L =N'-[(2-pyridyl)methylene]salicyloylhydrazone and n = +1, 0, -1) in their neutral, oxidized, and reduced forms. The ligand chelates the metal centre with two nitrogen atoms from the pyridine and imino moieties and one oxygen atom coming from its enolic counterpart. All the reported complexes show octahedral geometry around the metal centres, with the two metal-N (imino) bonds being significantly shorter than the two metal-N (Py) bonds. The TD-DFT theoretical study performed on the optimized geometry 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.

**Key words:** Metal-ligand coordination. Electronic transitions. Molecular orbital localization

## ملخص

تم إجراء حسابات تحسين الهندسة باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، باستخدام برنامج ADF 2012.01، على سلسلة من المعقدات الحقيقية والافتراضية من النوع  $[ML_2]^n$  (Co = M، Zn و Fe، L = N'-[(2-بييريدين)ميثيلين]ساليسيلويل هيدرازون و n = +1، 0، -1) في صورها المحايدة والمؤكسدة والم رجعة، تخلص السنادة المركز المعدني ساليسيلويل هيدرازون و n = +1، 0، -1) في صورها المحايدة والمؤكسدة والم رجعة، تخلص السنادة المركز المعدني مع ذرتين من النيتروجين من شقوق البييريدين والإيمينو وذرة الأكسجين من نظيره الإينولي. تعرض جميع المعقدات المبلغ عنها هندسة ثماني السطوح حول المراكز المعدنية، مع وجود سندات معدنية- N (إيمينو) أقصر بكثير من السندات

المعدنية- (N Py). جعل من الممكن التنبؤ بأطياف UV-Vis و تحديد الموقع الطيفي وطبيعة التحولات الإلكترونية المختلفة بشكل واضح وفقاً لموقعها المداري الجزيئي.  
الكلمات المفتاحية: تنسيق معدن-سنادة . التحولات الإلكترونية ، الموقع المداري الجزيئي.

# **Introduction générale**

## Introduction générale

Les complexes de métaux de base de Schiff ont été largement étudiés pendant des années en raison des flexibilités synthétiques de ces ligands de base de Schiff et de leur sélectivité ainsi que de leur sensibilité aux ions de métaux de transition.

Parmi les systèmes de ligands, l'hydrazide et l'hydrazone occupent une place particulière car les complexes de métaux de transition de ces ligands se sont développés en raison de leur capacité de chélation, de leur flexibilité structurelle, de leurs propriétés électriques et magnétiques intéressantes [1] et de leurs activités pharmacologiques telles qu'antibactériennes, antitumorales, antivirales, antipaludiques, antituberculeuses [2] et psychotropes agents [3].

Par ailleurs Les composées de type M diligand ont trouvé des applications dans le Domaine de la catalyse, le couplage d'époxyde et le CO<sub>2</sub> [4] par les complexes du cuivres.

Le manuscrit est structuré en quatre chapitres en plus d'une introduction générale et d'une conclusion.

Le premier chapitre contient des rappels théoriques et est composé de deux parties. La première expose les bases de la chimie théorique avec un accent tout particulier portant sur les concepts de base, les développements actuels et les techniques d'utilisation de la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT). La seconde partie décrit les méthodes de décomptes électroniques dans les complexes des métaux de transition (règle des 18 électrons par exemple)

Le deuxième chapitre est une étude des complexes  $[ML_2]^n$  (M=Co, Zn et Fe). Dans le but de comprendre la relation structurales et électroniques et d'en déduire leurs propriétés, comprendre le Transfert de charge dans les modèles chargés.

**Références bibliographiques**

- [1] S. Rao, D.D. Mishra, R.V. Mourya, N. Nageswara, Polyhedron. 1999, 16, 1825.
- [2] D.X. West, A.E. Liberta, S.B. Padhye, R.C. Chikate, P.B. Sonawane, A.S. Kumbhar, R.G. Yerande, Coord. Chem. Rev.1993, 123, 49.
- [3] V.A. Kogan, V.V. Zelentsov, G.M. Larin, V.V. Lukov, Kompletsky Perekhodnykh Metallovs Gidrazonami, Nauka, Moskva, 1990.
- [4] Y. M. Shen., W. L. Duan, M. Shi., J. org. Chem. 2003, 68, 1559.

# **Chapitre 1**

## **Partie A**

La théorie de la fonctionnelle de la densité



## I.1 Introduction

Les techniques de calculs adoptées pour ce travail reposent sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette théorie est fondée sur les lois fondamentales de la mécanique quantique et permet d'étudier la structure électronique des différents systèmes d'une manière exacte. En effet, la DFT repose sur les fondements de la mécanique quantique et elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduction de paramètres ajustés par l'expérience. Pour ce faire, elle a recours à des approximations comme par exemple l'approximation de Born-Oppenheimer et elle repose sur un certain nombre de résultats formels essentiellement les théorèmes de Hohenberg, Kohn et Sham [1].

La DFT a été à l'origine principalement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendant du temps (TDDFT pour Time-Dependent Density Functional Theory) et au domaine relativiste.

## I.2 Rappels théoriques

### I.2.1 Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger pour une particule décrite par la fonction d'onde  $\Psi(\vec{r}, t)$  s'écrit :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = -i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (1)$$

Où  $\hat{H}$  est l'opérateur hamiltonien du système défini par :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(\vec{r}, t) \quad (2)$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique et le second au potentiel  $\hat{V}(\vec{r}, t)$  regroupant les différentes interactions,  $m$  est la masse de la particule.

Le but de la plupart des approches de chimie quantique est d'obtenir une solution (approchée) de l'équation de Schrödinger. L'équation de Schrödinger stationnaire pour un système moléculaire à  $N$  électrons et  $M$  noyaux s'écrit :

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \dots \quad (3)$$

$\hat{H}$  est l'opérateur hamiltonien pour un système constitué de  $M$  noyaux et  $N$  électrons. Les coordonnées  $\vec{r}_i$  regroupent les variables d'espace et de spin de l'électron  $i$  et les coordonnées  $\vec{R}_j$  celles du noyau  $k$ .

Notons que par la suite, nous exprimerons les équations en unités atomiques (Hartree) pour plus de clarté :  $m_e = 1$ ,  $\hbar = 1$ ,  $a_0 = 1$ ,  $e^2/4\pi\epsilon_0 = 1$ .

$\hat{H}$  peut se décomposer de la manière suivante :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^M \nabla_k^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{k=1}^M \sum_{l>k}^M \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (4)$$

Les deux premiers termes désignent respectivement l'énergie cinétique des électrons  $\hat{T}_e$  et celle des noyaux  $\hat{T}_n$ . Les trois termes suivants constituent la partie énergie potentielle de l'hamiltonien et représentent successivement l'interaction électrostatique attractive entre noyaux et électrons  $\hat{V}_{ne}$ , puis les potentiels répulsifs dus aux interactions électron-électron  $\hat{V}_{ee}$  et noyau-noyau  $\hat{V}_{nn}$ . On remarque du fait des termes en  $1/r_{ij}$  que, non seulement les variables radiales et angulaires ne se séparent pas, mais également que les coordonnées des différents électrons et noyaux ne peuvent être traités séparément. Le problème est du type problème à n corps. Nous sommes donc contraints d'adopter un traitement approché du problème conduisant à des solutions qui représentent au mieux la réalité tout en étant de manipulation aisée [2].

### I.2.2 Approximation de Born Oppenheimer

L'équation (4) peut se simplifier en exploitant le rapport de près de 1800 entre les masses des protons et des électrons. Les noyaux bougent ainsi beaucoup plus lentement que les électrons. Nous pouvons donc considérer, avec une bonne approximation, que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des noyaux fixes dans l'espace [3]. Du point de vue quantique, on peut supposer l'interdépendance du mouvement nucléaire par rapport au mouvement électronique. Les électrons accompagnent les noyaux en modifiant leur fonction d'onde instantanément selon l'échelle de temps rapportée aux noyaux.

La fonction d'onde peut être écrite comme le produit d'une fonction d'onde électronique et d'une fonction d'onde nucléaire selon :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_n(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (5)$$

L'hamiltonien décrit dans l'équation (4) peut se réduire à un hamiltonien électronique :

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n \text{ et } \hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{ne} + J \quad (6)$$

Les solutions de l'équation de Schrödinger avec  $\mathbf{H}_e$  sont des fonctions d'onde électronique  $\Psi_e$  et des énergies électroniques  $E_e$ . L'énergie totale du système va donc être la somme de cette énergie électronique avec un terme de répulsion nucléaire constant :

$$E_{tot} = E_e + E_n \quad (7)$$

### 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 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.

$$E = F[\rho(\vec{r})] \quad (8)$$

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 théorème : 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  $V_{ext}$  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 normation :

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (9)$$

$V_{ext}$  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 :

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{eN}[\rho_0] \quad (10)$$

Ou  $T$  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 :

$$E_0[\rho_0] = F_{HK}\rho_0 + \int \rho_0(\vec{r})V_{eN}d\vec{r} \quad (11)$$

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 théorème: *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  $\tilde{\rho}$  :

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] + E_{eN}[\tilde{\rho}] \quad (12)$$

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. À une fonction d'onde donnée, on peut en effet associer sans difficulté la densité électronique correspondante. La réciproque est fautive puisque 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 été 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 :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \Delta_i + \sum_i^N V_S(\vec{r}_i) \quad (13)$$

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  $\phi_i$  :

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \Delta_i | \phi_i \rangle \quad (14)$$

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 :

$$\Psi_{SD} = \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_1) & \dots & \phi_N(\vec{x}_1) \\ \phi_1(\vec{x}_2) & \phi_2(\vec{x}_2) & \dots & \phi_N(\vec{x}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(\vec{x}_N) & \phi_2(\vec{x}_N) & \dots & \phi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (15)$$

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 :

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2} \Delta + V_S(\vec{r}) \quad (16)$$

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 ou les mouvements électronique 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.

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\phi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (17)$$

### 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  $(-\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}))\Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i^{KS} \Psi_i(\vec{r})$  [9]. Le problème de N électrons en interaction est donc ramené à la résolution de N équations à un électron.  $E_{GS}[\rho(r)]$  est minimisée par la résolution des équations auto-cohérentes suivantes (équation de *Kohn-Sham*):

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ne}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_j + V_{xc}(\vec{r}), \quad (18)$$

$$\text{et } \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N n_i |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (19)$$

Avec  $n_i$  le taux d'occupation de la fonction d'onde  $i$ ,  $V_{xc}(\vec{r})$  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 monoélectroniques 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  $\rho^{SC}(r)$ :

$$E^{KS}[\rho^{SC}(\vec{r})] = T_s[\rho^{SC}(\vec{r})] + E_{xc}[\rho^{SC}(\vec{r})] + \int V_{ne}(r) \rho^{SC}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho^{SC}(\vec{r}_i) \rho^{SC}(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_i d\vec{r}_j + E_{nn} \quad (20)$$

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 :

$$E_{xc}[\rho^{SC}(\vec{r})] = E_x[\rho^{SC}(\vec{r})] + E_c[\rho^{SC}(\vec{r})] \quad (21)$$

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

$$\sum_{i=1}^N n_i \varepsilon_i = \sum_{i=1}^N n_i \langle \Psi_i | -\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) | \Psi_i \rangle \quad (22)$$

$$\sum_{i=1}^N n_i \varepsilon_i = T_s[\rho^{SC}(\vec{r})] + \int \left[ V_{nc}(\vec{r}_i) + \int \frac{\rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_j + V_{xc}(\vec{r}_i) \right] \rho^{SC}(\vec{r}_i) d\vec{r}_i \quad (23)$$

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

$$E^{KS}[\rho^{SC}(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N n_i \varepsilon_i + E_{xc}[\rho^{SC}(\vec{r})] - \int \left[ \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_j + V_{xc}(\vec{r}_i) \right] \rho^{SC}(\vec{r}_i) d\vec{r}_i + E_{nn} \quad (24)$$

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  $E_{xc}[\rho^{SC}(\vec{r})]$  reste inconnu. Pour obtenir des calculs quantitatifs avec cette approche, il faut donc formuler des approximations complémentaires.

## I.4 Approximations

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.4.1 LDA ou approximation de la densité locale

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 :

$$E_{xc} = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[n] d\vec{r} \quad (25)$$

Où  $\varepsilon_{xc}[n]$  désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électron. La fonction  $\varepsilon_{xc}[n]$  peut être décomposée en une contribution d'échange  $\varepsilon_x[n]$  et de corrélation  $\varepsilon_c[n]$ : 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] :

$$-\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int n(\vec{r})^{4/3} d^3r \quad (26)$$

#### I.4.2 GGA ou approximation du gradient généralisé

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 :

$$E_{xc}^{GGA}[n_\alpha, n_\beta] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[n_\alpha, n_\beta, \nabla n_\alpha, \nabla n_\beta] d^3r \quad (27)$$

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.V 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 :

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_i^{KS}(r_1, t) = H \varphi_i^{KS}(r_1, t) = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}[\rho](r_1, t) \right) \varphi_i^{KS}(r_1, t) \quad \dots\dots\dots (28)$$

$$\rho(r_1, t) = \sum_{i=1}^n |\varphi_i^{KS}(r_1, t)|^2 \quad (29)$$



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 en fonction du temps :

$$V_{eff}(r_1, t) = V_{ext}(r_1, t) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1, t)\rho(r_2, t)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + V_{xc}(r_1, t) \quad ..(30)$$

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  $\chi$  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 :

$$\delta\rho_1(r_1, \omega) = \int \chi(r_1, r_2, \omega) \delta V_{ext}(r_2, \omega) dr_2 \quad (31)$$

Kohn et Sham écrivent les équations dépendantes du temps, en substituant la fonction exacte de la réponse linéaire  $\chi$  par une fonction  $\chi_s$  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 :

$$\chi_s(r_1, r_2, \omega) = \sum_{ij} (n_j - n_i) \frac{\varphi_i(r_1)\varphi_j^*(r_1)\varphi_i(r_2)\varphi_j^*(r_2)}{\omega - (\varepsilon_i - \varepsilon_j) + i\eta} \quad (32)$$

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

$$\delta\rho = \chi_s \delta V_{eff} \quad (33)$$

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

- Le terme de coulomb : 
$$\int \frac{\delta\rho(r_1, \omega)\delta\rho(r_2, \omega)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (34)$$

- Le terme externe :  $\delta V_{ext}(r_1, \omega)$  (35)

- Le terme d'échange-corrélation :  $\delta V_{xc}(r_1, \omega)$  (36)

$$\delta V_{eff} = \int \frac{\delta \rho(r_1, \omega) \delta \rho(r_2, \omega)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + \delta_{ext}(r_1, \omega) + \delta_{xc}(r_1, \omega) \quad (37)$$

- 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 :

$$\delta V_{xc}(r_1, \omega) = \int f_{xc}(r_1, r_2, \omega) \delta \rho(r_2, \omega) dr_2 \quad (38)$$

$$f_{xc} = \frac{d^2}{d\rho^2} (\rho \varepsilon_{xc}[\rho])_{\rho=\rho_0} \quad (39)$$

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] R. Raucoles. Etude théorique des réactions d'oligomérisation des oléfines catalysées par des complexes du fer. Chimie. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2009. Français <tel00482783>.
- [2] J.H. Shirley, Solution of the Schrödinger Equation with a Hamiltonian Periodic in Time, *Phys. Rev.*, 1965, 9, 1389.
- [3] [C. A. Mead](#); [D. G. Truhlar](#), on the determination of Born–Oppenheimer nuclear motion wave functions including complications due to conical intersections and identical nuclei, [J. Chem. Phys.](#), 1983, 78.
- [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. Lincei* 1927, 6, 602-L.H. Thomas *Proc. Camb. Phil. Soc.* 1927, 23, 542.
- [8] *Recent 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, Akademie Verlag, 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 1**

## **Partie B**

Décompte électronique dans les complexes

### **I.1 Introduction**

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

### **I.2 Règle des dix-huit électrons**

En réalité cette règle n'est autre que la règle de l'octet appliquée aux complexes organométalliques :

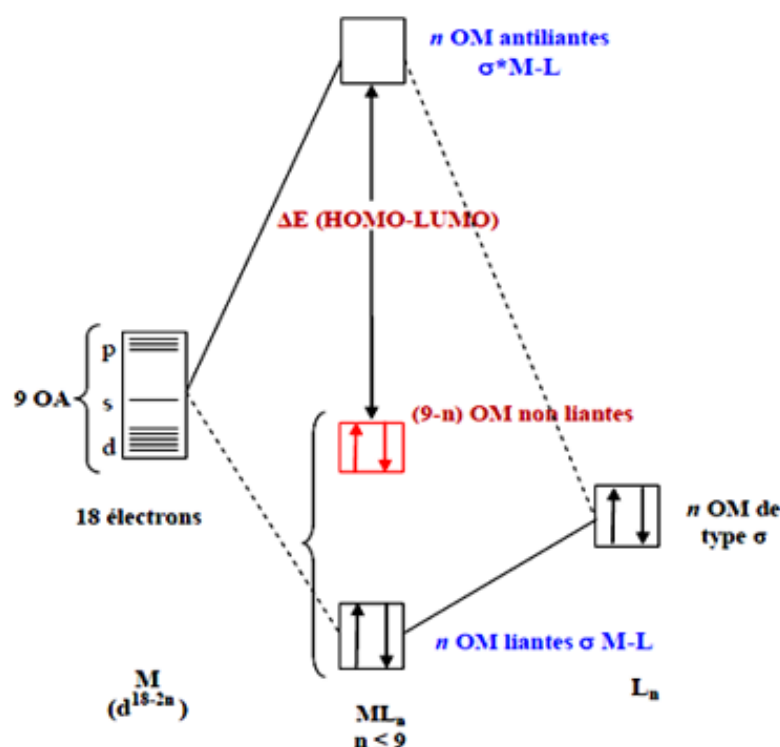
La règle de l'octet implique que chaque atome souhaitera mettre en commun ses électrons de valence pour atteindre la configuration du gaz rare qui le suit dans la classification périodique. Pour les éléments du bloc p, il suffit d'avoir 8 électrons pour satisfaire cette règle, la couche de valence étant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

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  $(n-1)d^{10}ns^2np^6$ . 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].

### **I.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]:



**Figure1** : Diagramme d'interaction général pour un complexe  $ML_n$  à  $18e^-$ .

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.

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

Dans le décompte des électrons, on prend en compte :

- **La configuration  $d^n$  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  $d^8 \longrightarrow$  8 électrons de valence (EV, couche externe)

- **Les électrons des ligands** : dans ce cas, on distinguera les ligands chargés de type X<sup>-</sup> des ligands neutres de type L :
  - **Ligands de type X** (fournissent 2 électrons au métal) : Chargés (-) Halogénures, CH<sub>3</sub><sup>-</sup>, H<sup>-</sup>, RO<sup>-</sup>, RS<sup>-</sup>, R<sub>2</sub>N<sup>-</sup>, R<sub>2</sub>P<sup>-</sup>...
  - **Ligands de type L** (fournissent 2 électrons au métal) : Neutres, paire libre CO, PR<sub>3</sub>, NR<sub>3</sub>, ROR, RSR, oléfines...

Certains ligands insaturés peuvent se lier aux métaux de transition par le système n (2 électrons de la HOMO). Pour distinguer le nombre de liaisons engagées dans le complexe, on définit l'hapticité, notée η<sup>x</sup>, où x indique le nombre de carbones ou d'hétéro atomes impliqués dans la liaison organométallique.

Il faut noter qu'en chimie organométallique, il est impératif de connaître les deux décomptes électroniques usuels NTE et EVM [3].

- NTE (Nombre Total d'Electrons) : C'est la somme de tous les électrons n 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'hapticité du ligand et il est toujours inférieur ou égal au NTE.

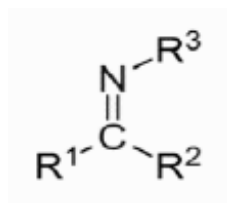
## I.5 Ligand base de Schiff

### I.5.a Définition

C'est en 1864 que la première synthèse des composés iminiques fut réalisée par Schiff [5]. C'est ainsi que ces composés ont pris ensuite son nom (bases de Schiff).

Les bases de Schiff au sens large ont une formule générale de type R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>C=NR<sup>3</sup>, où R est une chaîne organique. La base de Schiff est le synonyme d'azométhine.

Certains limitent la définition aux aldimines secondaires (azométhines ou le carbone n'est lié qu'à un seul hydrogène), et ont donc pour formule générale RCH=NR'.



**Figure 2:** Structure générale d'une base de Schiff.



### I.5.b Classification des ligands base de Schiff

A la base de nombreux sites de coordination, on peut classer les ligands, bases de Schiff, selon plusieurs structures: mono, bi, tri, comme suit:

#### a. Base de Schiff monodentate

C'est une molécule qui possède un seul site de fixation à l'atome métallique, elle cède au métal central un doublet non liant avec création d'une liaison.

Cette base est illustrée par l'exemple qui suit à savoir la réaction de la méthyl-amine avec le benzaldéhyde suivie par une déshydratation:

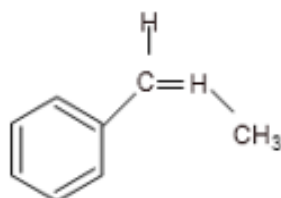


Figure 3 : Base de Schiff monodentate.

#### b. Base de Schiff bidentate

Ce genre de base de Schiff peut exister sous forme de plusieurs types. Les bidentates peuvent être NO donneurs ou bien NN donneurs tels que les composés suivants [6].

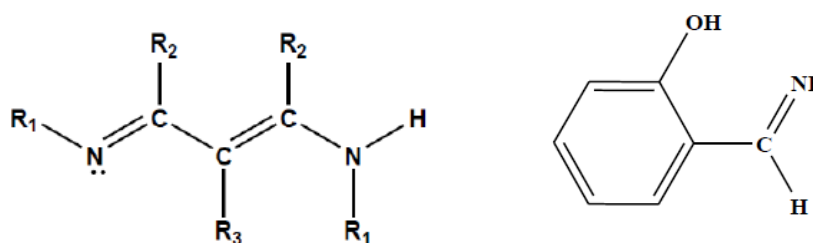
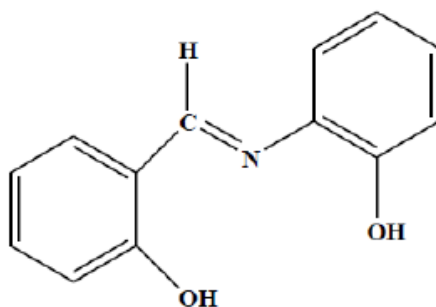


Figure 4 : Bases de Schiff bidentates.

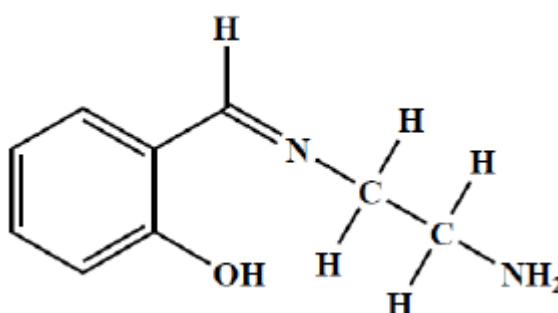
#### c. Base de Schiff tridentate

L'utilisation des ligands tridentates dans la chimie de coordination fournit un moyen facile pour stabiliser les métaux de transition et les éléments donneurs qui profitent de l'effet

chélate [7]. i.e les ligands tridentates qui ont un site (ONO donneurs) et (NON donneurs) réagissent avec les métaux de transition pour donner des hétérocycles stables [8].



**Figure 5** : Base de Schiff tridentate (ONO donneurs).

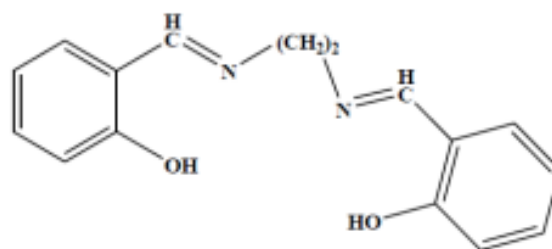


**Figure 6** : Base de Schiff tridentate (NON donneurs).

#### d. Base de Schiff tétradentate

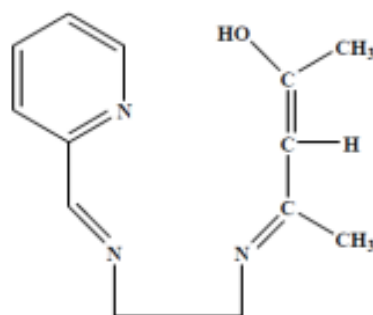
Les bases de Schiff tétradentate sont les plus étudiées en vue de l'obtention des complexes car elles présentent une grande habilité à chélater les ions métalliques, et les complexes ainsi formés s'avèrent être stabilisé par leur structures relatives (Ray et al., 2003) [9].

##### a) Type NNOO donneurs:



**Figure 7 :** Base de Schiff tétradentate (NNOO donneurs) (Sidall et al., 1983) [9].

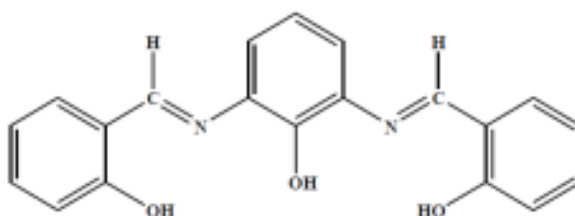
b) Type NNNO donneurs:



**Figure 8 :** Base de Schiff tétradentate (NNNO donneurs) (Ray et al., 2003) [10].

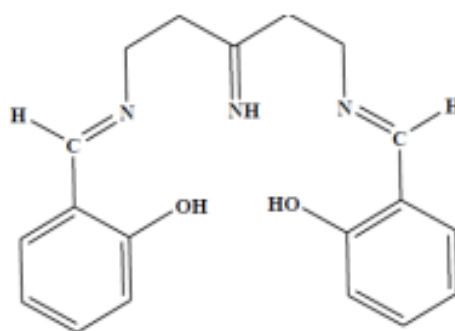
e. Base de Schiff pentadentate

a) Type N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> donneurs:



**Figure 9 :** Base de Schiff pentadentate (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> donneurs) [11].

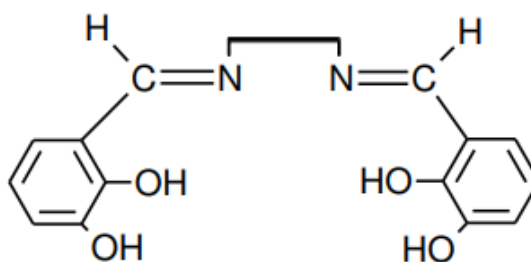
b) Type  $N_3O_2$  donneurs:



**Figure 10** : Base de Schiff pentadentate ( $N_3O_2$  donneurs) (Amirnasr et al., 2005) [9].

f. Base de Schiff hexadentate

Ce sont les ligands possédants 6 sites de coordination



**Figure 11**: Exemple d'une base de Schiff hexadentate [12, 13].

### 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] H.S.Schiff; *Ann.Chim.*, (Paris), 131, 1964, 118.
- [6] Université de Fribourg ; *Chimie générale, campus virtuel suisse (CVS)*, Copyright (2005).
- [7] C.Y.Wong et R.M<sup>c</sup> Donald; *Inorg. Chem.*, 35, 1996, 325.
- [8] Y.Li, Y. Liu, W. Buo, J. Guo, et Y.Wang; *Chem. Commun*, 155, 2000.
- [9] Mokhnache et al., *J. Mar. Chim. Heterocycl.*, 2020, Volume 19, Issue 4, Page 19-20.
- [10] M.S.Ray, R.Bha Hacharya, S.Chaudhuri, L.Rigi, G.Bocelli, et G.Mukhopadhyay, *A.Ghsosh, Polyhedron*, 2, 617,2003.
- [11] M.Mikuriya et A.Kawamori; *Chem.Lett.* 1095, (1995).
- [12] L.Salmon et all ; *Chem. Com.*, 762, (2003).
- [13] T.Le Borgne et all ; *Chem, Eur, J.*, **8**, 773 (2002).

## **Chapitre 2 :**

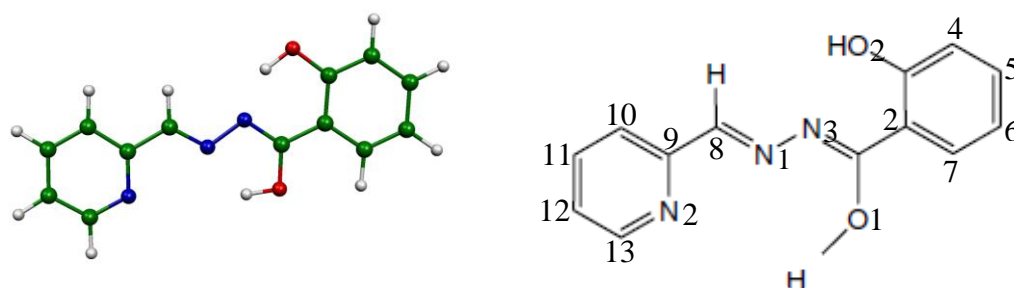
### Résultats et discussion

**II Résultats et discussion****II.1 Méthodes de calculs**

Les calculs DFT ont été effectués au moyen du logiciel ADF (Amsterdam Density Functional) [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 Vosko Wilk-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.

## II.2 Structures optimisées et diagrammes des OM

Les complexes  $ML_2$  (où L est un monoanion d'un ligand base de Schiff, N'-[(2-pyridyl) méthylène]salicyloylhydrazone (HL) avec NNO donneur tridenté) consistent en une géométrie octaédrique déformée autour des centres métalliques, où certains d'entre eux sont caractérisés expérimentalement [15]. La géométrie optimisée complète a été réalisée sur les complexes cationiques Co et Zn sans aucune contrainte de symétrie. Par conséquent, notre analyse a été étendue à l'espèce neutre Fe, où les deux ligands sont symétriques par un axe de symétrie  $C_2$ .



**Figure 1** : la structure optimisée du ligand et la numérotation de ses atomes.

(HL) est un ligand tridenté avec les sites donneurs O-énolique, N-azo et N-pyridine.

Dans les conditions de réaction, la molécule de ligand se tautomérisse de la forme cétonique  $[C_5H_4N-CH=NNH-CO-C_6H_4(OH)]$  à la forme énolique  $[C_5H_4N-CH=N-N=C(OH)-C_6H_4(OH)]$ . Ces deux molécules de ligand sont coordonnées au centre Co (III) sous forme monoanionique après déprotonation de l'atome d'oxygène énolique, produisant une géométrie octaédrique déformée autour du centre métallique.

Parmi les deux ligands coordonnés avec l'atome central de Zn(II), l'un est présent sous la forme céto neutre  $[C_5H_4N-CH=N-NH-CO-C_6H_4(OH)]$  tandis que l'autre est sous la forme énolate monoanionique déprotoné  $[C_5H_4N-CH=N-N=C(O)-C_6H_4(OH)]^-$ .



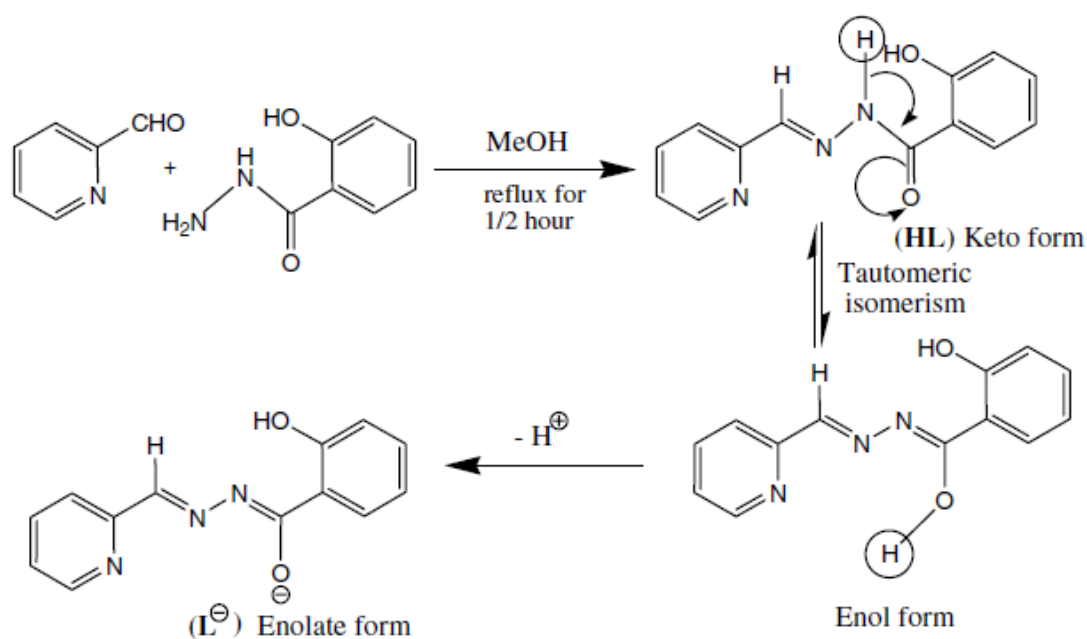


Figure 2 : Schéma de synthèse du ligand [15].

Les optimisations de géométries effectuées sur les complexes cationiques  $[\text{CoL}_2]^+$  et  $[\text{Zn}(\text{HL})(\text{L})]^+$  ont données des structures avec des minimums de l'énergie à l'état singulet et triplet, la structure optimisée de  $[\text{CoL}_2]^+$  ayant 18-EVM à l'état singulet présente de grand écart énergétique HOMO/LUMO de 1.12 eV, tandis que la structure optimisée de  $[\text{Zn}(\text{HL})(\text{L})]^+$  ayant 21-EVM à l'état singulet est donnée lieu à un écart énergétique HOMO/LUMO modéré mais important. Les structures de l'état triplet sont élevées en énergie que celles du singulet, de sorte qu'elles ne sont pas discutées dans cette étude.

**Tableau 1** : Principales données de calculs pour les complexes  $[\text{CoL}_2]^+$ ,  $[\text{CoL}_2]^-$  et  $[\text{Zn(HL)(L)}]^+$ .

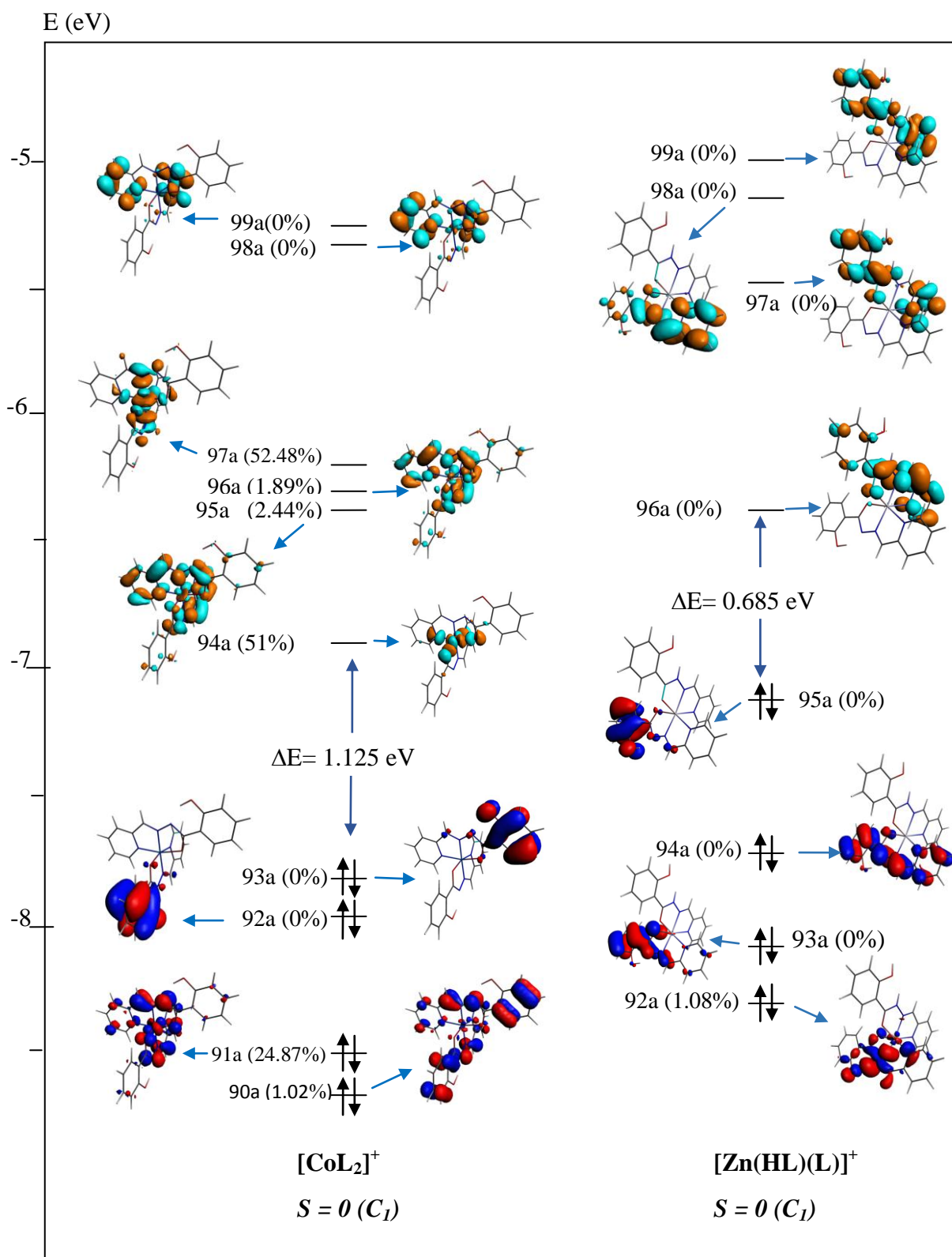
| Complexe              | $[\text{CoL}_2]^+$ |       | $[\text{CoL}_2]^-$ |       | $[\text{Zn(HL)(L)}]^+$ |         |
|-----------------------|--------------------|-------|--------------------|-------|------------------------|---------|
| MVE                   | 18                 | 18    | 20                 | 20    | 21                     | 21      |
| Etat de spin          | S = 0              | S = 1 | S = 0              | S = 1 | S = 0                  | S = 1   |
| Symétrie              | $C_1$              | $C_2$ | $C_1$              | $NO$  | $C_1$                  | $C_1$   |
| Ecart HO-LU (eV)      | 1.125              | -     | 0.438              | -     | 0.685                  | -       |
| $\Delta E$ (Kcal/mol) | 0.0                | 19.07 | 6.374              | 0.0   | 0.0                    | 38.1089 |
|                       | <b>M-N (Å)</b>     |       |                    |       |                        |         |
| M-N(1) (azo)          | 1.89               | 1.91  | 2.002              | 2.022 | 2.197                  | 2.138   |
| M-N(2) (py)           | 1.976              | 2.137 | 2.00               | 2.173 | 2.274                  | 2.235   |
| M-N(1') (azo)         | 1.889              | 1.91  | 1.844              | 2.022 | 2.091                  | 2.083   |
| M-N(2') (py)          | 1.977              | 2.137 | 1.95               | 2.173 | 2.241                  | 2.252   |
|                       | <b>M-O (Å)</b>     |       |                    |       |                        |         |
| M-O(1)                | 1.947              | 2.009 | 2.928              | 2.252 | 2.294                  | 2.29    |
| M-O(1')               | 1.947              | 2.009 | 1.96               | 2.252 | 2.99                   | 2.194   |

Les distances  $\text{Co-N(py)} = 1.970 \text{ \AA}$  et  $\text{Zn-N(py)} = 2.274 \text{ \AA}$  sont relativement plus longues que les distances  $\text{Co-N(azo)} = 1.890 \text{ \AA}$  et  $\text{Zn-N(azo)} = 2.197 \text{ \AA}$  (Tableau 1), cette variation des longueurs de liaison indique la différence de force de la liaison formée par chacun des atomes d'azote coordonnés. La différence de longueurs de liaison peut provenir de contraintes impliquées dans la formation du cycle chélate ont des positions différentes que  $\text{N(py)}$  et  $\text{N(azo)}$  occupent dans le polyèdre de coordination, ainsi que la retrodonation différentielle  $\text{M} \rightarrow \text{N}$ .

L'azote pyridinique est normalement un meilleur donneur que l'azote azoïque (pour son pouvoir  $\pi$  retrodonation considérable entraînant une augmentation de l'ordre de liaison ( $\sigma + \pi$ ) par rapport à celui de  $\text{M-N(py)}$ ).

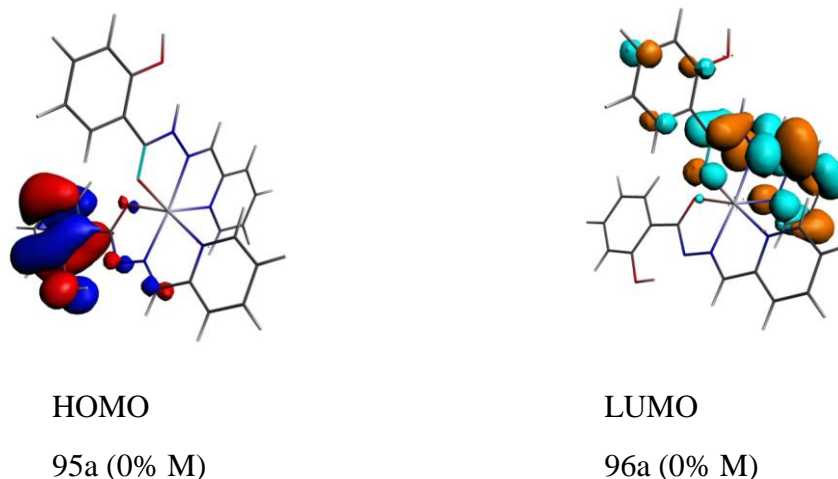
Les diagrammes des OM pour les complexes cationiques  $[\text{CoL}_2]^+$  et  $[\text{Zn(HL)(L)}]^+$  sont illustrés à la figures 2.

Pour le complexe  $[\text{CoL}_2]^+$ , la HOMO est de caractère ligand, tandis que la LUMO est une orbitale faiblement métallique. Il est intéressant de noter que les orbitales à base de métal considérable se situent relativement aux basses énergies, en particulier 91a (24.8 %) et 90a (1.02 %) qui sont principalement des orbitales non liantes.



**Figure 3** : Diagrammes des orbitales moléculaires de  $[\text{CoL}_2]^+$  et  $[\text{Zn}(\text{HL})(\text{L})]^+$ . Les contributions métalliques en (%) sont données entre parenthèses.

Pour le complexe cationique  $[\text{Zn}(\text{HL})(\text{L})]^+$ , la HOMO et la LUMO sont des caractères ligand, présent un type intéressant de transition de transfert de charge ligand à ligand sans l'implication de l'ion métallique.



**Figure 4** : présentation des OM HOMO-LUMO de complexe  $[\text{Zn}(\text{HL})(\text{L})]^+$ .

Le complexe anionique  $[\text{CoL}_2]^-$  ayant 20-EVM a été optimisé en symétrie  $C_1$ . Dans son état singulet, présente de petit écart énergétique HOMO/LUMO de 0.43 eV, ce qui conduit à l'état triplet comme état fondamental. La structure de l'état triplet se situe en dessous de singulet à 6.37 (Kcal/mol).

Lorsqu'on réduit  $[\text{CoL}_2]^+ \rightarrow [\text{CoL}_2]^-$ , on ajoute deux électrons, la population de recouvrement devient négative en plus des charges qui changent. On occupe une orbitale anti liante (on occupe l'orbitale 94a qui est 51 % métal et 17 % oxygène), la liaison M-O casse ( $\text{Co-O} = 2.928 \text{ \AA}$ ). Donc il y a effet sur la géométrie qui change de  $\text{ML}_6$  à  $\text{ML}_5$ , comme la montre les figures 3 et 4. Les liaisons  $\text{Co-N}(\text{azo})$  et  $\text{Co-N}(\text{py})$  subissent un allongement de 2.002 Å et 2.00 Å respectivement.

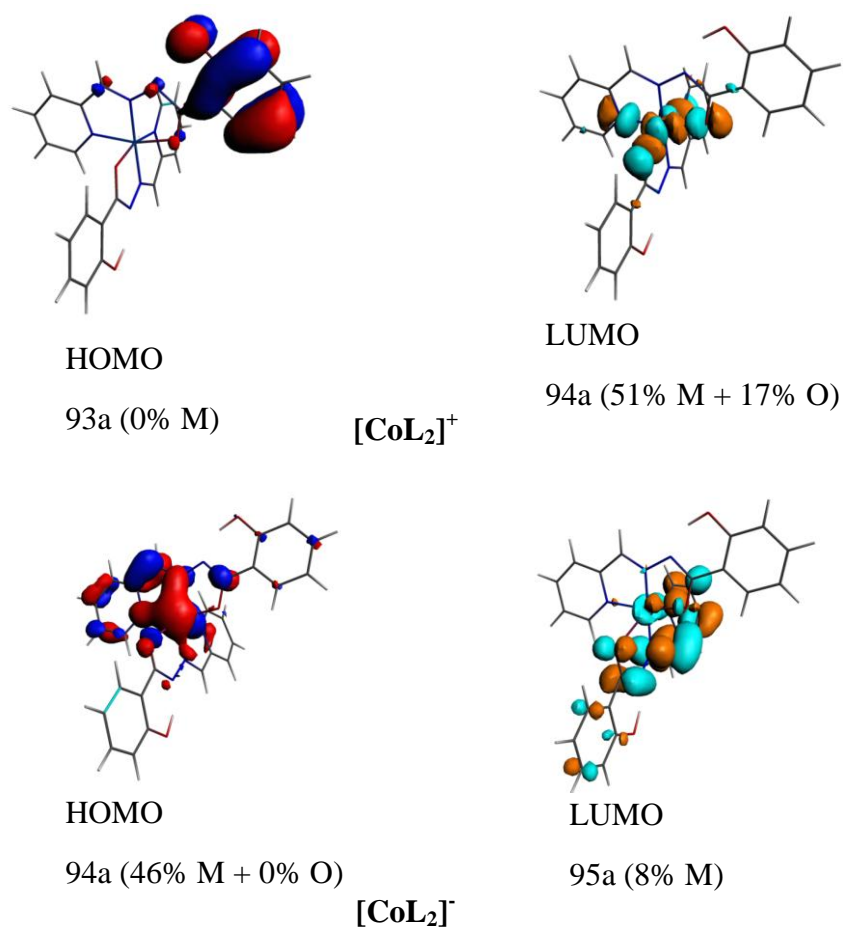


Figure 5 : présentation des OM HOMO-LUMO des complexes  $[\text{CoL}_2]^+$  et  $[\text{CoL}_2]^-$ .

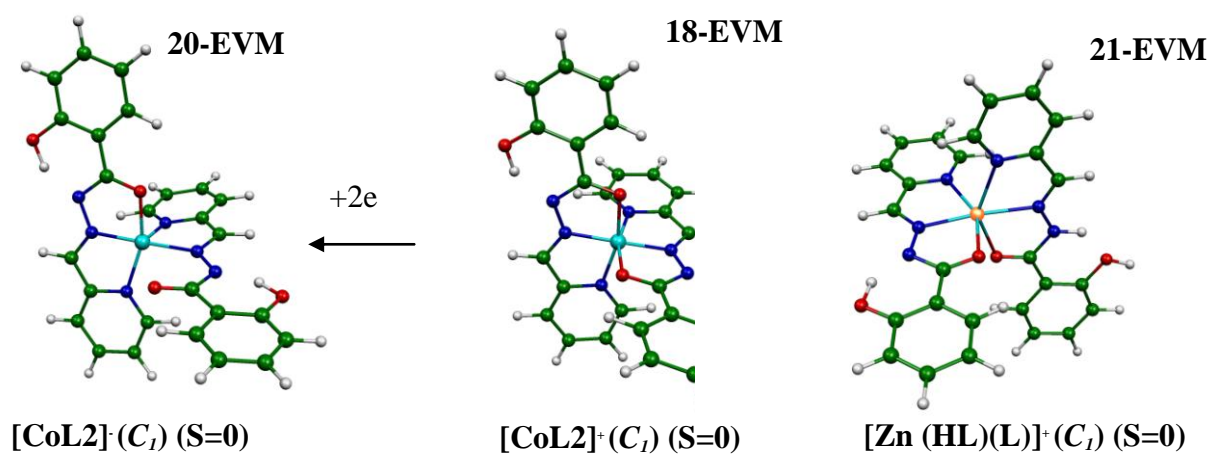


Figure 6 : Les structures moléculaires optimisées des complexes  $[\text{CoL}_2]^+$ ,  $[\text{CoL}_2]^-$  et  $[\text{Zn}(\text{HL})(\text{L})]^+$ .

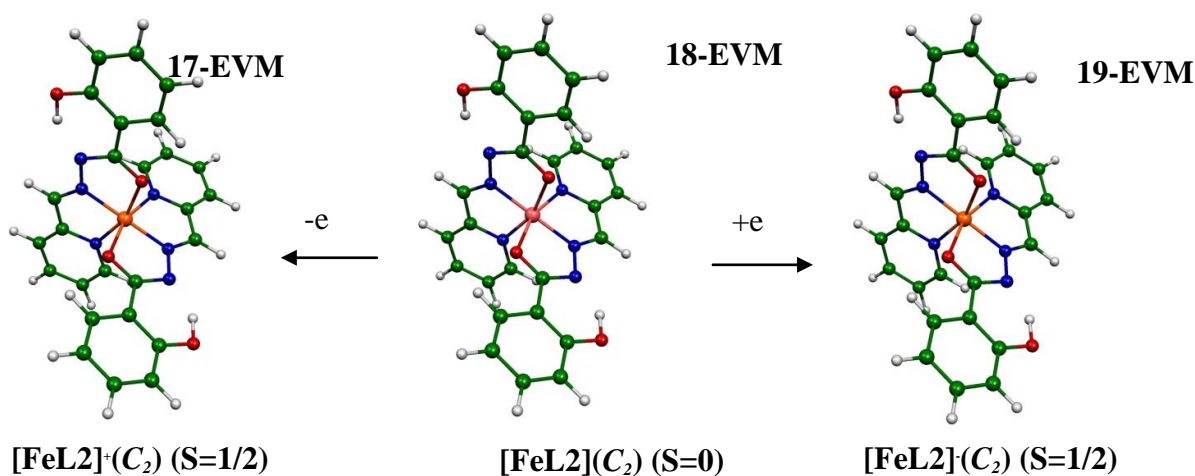
Trois modèles à base du fer  $[\text{FeL}_2]^+$ ,  $[\text{FeL}_2]$  et  $[\text{FeL}_2]^-$  ont été optimisés en symétrie  $C_2$ .

Les principales données calculées pour les complexes de 17, 18 et 19-EVM sont regroupées dans le tableau 2 et la figure 5.

**Tableau 2 :** Principales données de calculs pour les complexes  $[\text{FeL}_2]^+$ ,  $[\text{FeL}_2]$  et  $[\text{FeL}_2]^-$ .

| Complexe              | $[\text{FeL}_2]^+$ | $[\text{FeL}_2]$ |         | $[\text{FeL}_2]^-$ |
|-----------------------|--------------------|------------------|---------|--------------------|
| MVE                   | 17                 | 18               | 18      | 19                 |
| Etat de spin          | $S = 1/2$          | $S = 0$          | $S = 1$ | $S = 1/2$          |
| Symétrie              | $C_2$              | $C_2$            | $C_2$   | $C_2$              |
| Ecart HO-LU (eV)      | -                  | 1.272            | -       | -                  |
| $\Delta E$ (Kcal/mol) | -                  | 0.0              | 14.67   | -                  |
|                       | <b>M-N (Å)</b>     |                  |         |                    |
| M-N(1) (azo)          | 1.90               | 1.887            | 1.915   | 1.892              |
| M-N(2) (py)           | 1.995              | 1.985            | 2.169   | 1.979              |
| M-N(1') (azo)         | 1.90               | 1.887            | 1.915   | 1.892              |
| M-N(2') (py)          | 1.995              | 1.985            | 2.169   | 1.979              |
|                       | <b>M-O (Å)</b>     |                  |         |                    |
| M-O(1)                | 1.945              | 2.002            | 2.076   | 2.032              |
| M-O(1')               | 1.945              | 2.002            | 2.076   | 2.032              |

Les résultats obtenus pour la forme neutre  $[\text{FeL}_2]$  montrent que l'état singulet est trouvé comme un minimum de l'énergie affiche de grand écart énergétique HOMO/LUMO de 1.27 eV. En effet, la structure de couche fermée est calculée plus stable que celle de la couche ouverte de l'état triplet au moins par 14.67 Kcal/mol.

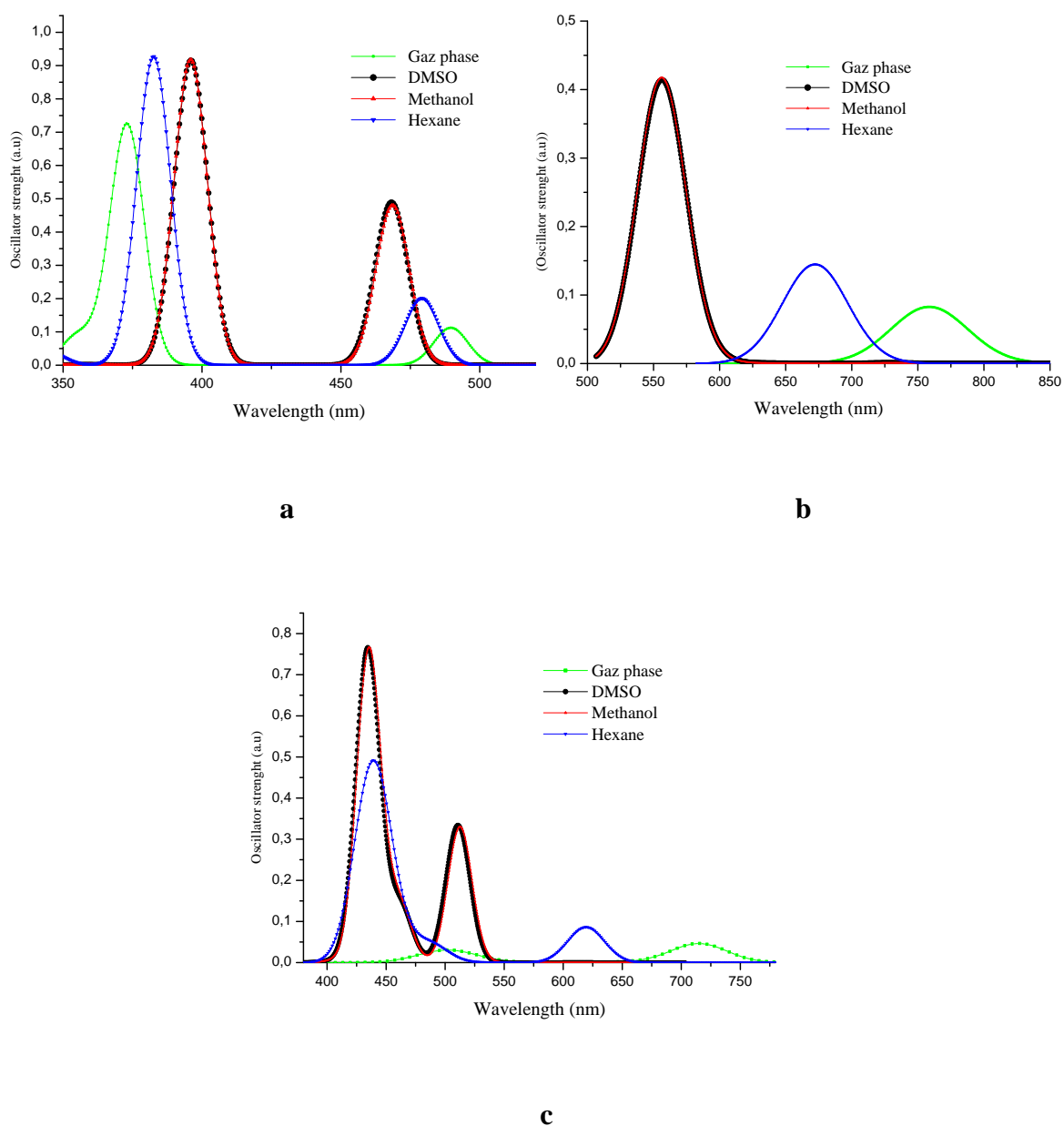


**Figure 7 :** Les structures moléculaires optimisées des complexes  $[\text{FeL}_2]^+$ ,  $[\text{FeL}_2]$  et  $[\text{FeL}_2]^-$ .

L'oxydation due au départ d'un électron donne naissance à la structure  $[\text{FeL}_2]^+$  de la configuration 17-EVM a été optimisée dans son état doublet ( $S = 1/2$ ) en symétrie  $C_2$ . Cette oxydation conduit à l'allongement des liaisons Fe-N(azo), Fe-N(py) de 1.90 Å, 1.995 Å respectivement. Cependant, la structure  $[\text{FeL}_2]^+$  conserve la même géométrie octaédrique, mais accompagnée d'un léger raccourcissement des distances de liaison Fe-O.

Le complexes anionique de fer  $[\text{FeL}_2]^-$  obtenu par réduction de  $[\text{FeL}_2]$ , l'état fondamental calculé est un état doublet ( $S = 1/2$ ). Les distances de liaison Fe-N (azo) et Fe-O subissent un allongement de 1.892 Å et 2.032 Å respectivement, en accord avec la population de l'orbitale anti liante 47b.

### II.3 Les transitions électroniques



**Figure 8 :** Spectres électroniques de a, b et c obtenus en phase gazeuse et dans différents solvants pour le ligand et les complexes de Co et Zn, respectivement.



Afin de mieux comprendre les spectres UV-Vis simulés, des calculs TD-DFT ont été effectués sur les ligands et leurs complexes de métaux de transition  $[ML_2]^+$  ( $M = Co, Zn$ ). Notre analyse spectrale est basée sur la comparaison des spectres théoriques obtenus pour les espèces non complexées et complexées en phase gazeuse et dans différents solvants comme le montre la figure 8, tandis que l'identification des transitions électroniques est basée sur la localisation des MO. Étant donné que les complexes  $[ML_2]^+$  sont construits à partir de deux ligands tridentés  $\pi$ -conjugués connectés à un métal de transition, différentes transitions électroniques devraient apparaître; ceux-ci peuvent probablement être classés en transfert de charge, ligand à métal (LMCT), intra ligand (ILCT).

Le spectre électronique théorique (figure 8.a) du ligand en phase gazeuse affiche une bande dans la région 470-490 nm correspondant à la transition électronique HOMO→LUMO (10a"-11a") avec un pourcentage de 85 % accompagnée d'une transition faible de la HOMO-1 vers la LUMO (9a"-11a", 12 %) avec une force d'oscillateur de 0.11 u.a. Cette bande est due à la transition  $\pi$  du système phénol et le doublet libre du nitrogène et le système  $\pi^*$  du pont azoïque et  $\pi^*$  de pyridyl (transition de type  $n \rightarrow \pi^*$  et  $\pi \rightarrow \pi^*$ ). En réalité, on peut observer que solvants polaires DMSO et méthanol conduisent à des spectres similaires, où le pic principal dans la région de 450 à 470 nm avec une force d'oscillateur de 0.48 u.a.

Le spectre électronique obtenu dans le solvant hexane est dans la région de 479 nm avec une force d'oscillateur de 0.20 u.a.

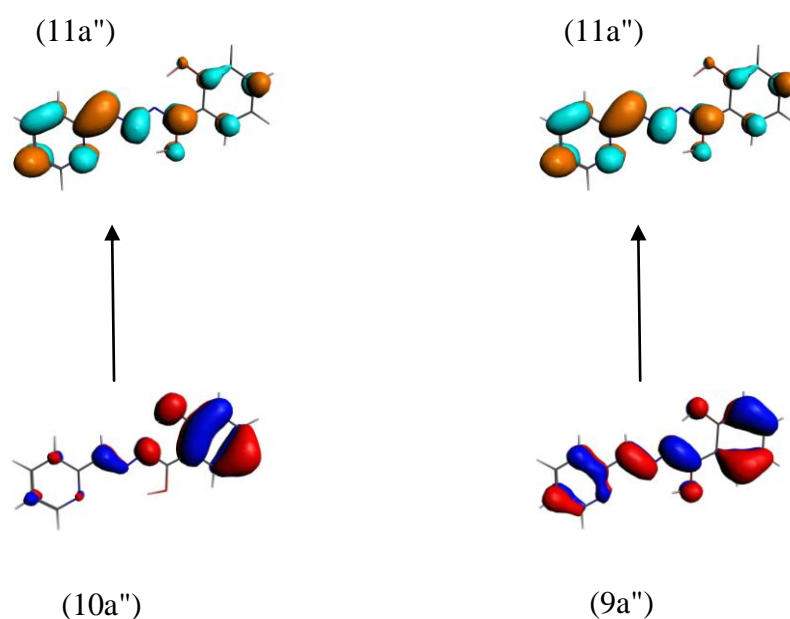
Il convient de noter que les mêmes orbitales sont impliquées dans les transitions électroniques à la fois en phase gazeuse et dans les différents solvants utilisés, mais présentant des différences dans leur contribution comme le montre clairement le tableau 3.

Les deux spectres électroniques des complexes Co (III) et Zn(II) présentent des formes similaires, mais avec quelques différences concernant les positions des bandes et leurs largeurs (figure 6b, c).

Les transitions calculées ont été affectées à ces classes (Tableau 4,5) par analyse TD-DFT sur la base des caractéristiques orbitales (Fig. 8).

Pour le spectre du complexe Co, la bande d'absorption apparaît essentiellement dans la région visible centrée à 759, 672, 556 et 556 nm en phase gazeuse, hexane, Méthanol et

DMSO, respectivement, s'établit entre la HOMO (93a) et la LUMO (94a) et classée en transfert de charge ligand à métal (LMCT) et transfert de charge intra ligand (ILCT).



**Figure 9 :** Représentation des orbitales frontières responsables des principales transitions calculées du ligand.

**Tableau 3 :** Les transitions électroniques calculées, le pourcentage des contributions dominantes des excitations électroniques (%), les longueurs d'onde  $\lambda$  (nm) force de l'oscillateur  $f$  (u.a) et les énergies des excitations  $\Delta E$  (eV) pour le ligand en phase gazeuse et différents solvants.

| Bande | solvant       | $\lambda$ (nm) | $\Delta E$ (eV) | $f(u.a)$ | Trans-élec(T-E)(%)             | Type de T-E             |
|-------|---------------|----------------|-----------------|----------|--------------------------------|-------------------------|
| A     | Phase gazeuse | 489            | 2.542           | 0.1123   | 10a'' $\rightarrow$ 11a'' (85) | $\pi+n\rightarrow\pi^*$ |
|       |               |                |                 |          | 9a'' $\rightarrow$ 11a'' (12)  |                         |
|       | DMSO          | 467            | 2.662           | 0.4897   | 10a'' $\rightarrow$ 11a'' (93) | $\pi+n\rightarrow\pi^*$ |
|       |               |                |                 |          | 9a'' $\rightarrow$ 11a'' (5)   |                         |
|       | Méthanol      | 468            | 2.652           | 0.4806   | 10a'' $\rightarrow$ 11a'' (93) | $\pi+n\rightarrow\pi^*$ |
|       |               |                |                 |          | 9a'' $\rightarrow$ 11a'' (5)   |                         |
|       | Hexane        | 479            | 2.952           | 0.2010   | 10a'' $\rightarrow$ 11a'' (87) | $\pi+n\rightarrow\pi^*$ |
|       |               |                |                 |          | 9a'' $\rightarrow$ 11a'' (10)  |                         |

**Tableau 4 :** Principales données spectrales des bandes du modèle [CoL<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

| Bande | solvant       | λ(nm) | ΔE(eV) | <i>f(u. a)</i> | Trans-élec(T-E)(%) | Type de T-E     |
|-------|---------------|-------|--------|----------------|--------------------|-----------------|
| A     | Phase gazeuse | 759   | 1.637  | 0.048          | 93a→96a (29)       | π(L)→π*(L)+d(M) |
|       |               |       |        |                | 92a→95a (20)       |                 |
|       |               |       |        |                | 92a→96a (18)       |                 |
|       |               |       |        |                | 93a→95a (17)       |                 |
|       | DMSO          | 556   | 2.235  | 0.4084         | 93a→95a (28)       | π(L)→π*(L)+d(M) |
|       |               |       |        |                | 93a→97a (24)       |                 |
|       |               |       |        |                | 92a→96a (18)       |                 |
|       |               |       |        |                | 93a→96a (15)       |                 |
|       | Méthanol      | 556   | 2.235  | 0.4093         | 92a→96a (33)       | π(L)→π*(L)+d(M) |
|       |               |       |        |                | 93a→95a (24)       |                 |
|       |               |       |        |                | 93a→97a (17)       |                 |
|       |               |       |        |                | 92a→95a (8)        |                 |
|       | Hexane        | 672   | 1.849  | 0.1462         | 92a→96a (34)       | π(L)→π*(L)+d(M) |
|       |               |       |        |                | 93a→95a (25)       |                 |
|       |               |       |        |                | 93a→97a (18)       |                 |
|       |               |       |        |                | 93a→96a (8)        |                 |

**Tableau 5 :** Principales données spectrales des bandes du modèle [Zn(HL) L]<sup>+</sup>.

| Bande | solvant       | λ(nm) | ΔE(eV) | <i>f(u. a)</i> | Trans-élec(T-E)(%) | Type de T-E |
|-------|---------------|-------|--------|----------------|--------------------|-------------|
| A     | Phase gazeuse | 715   | 1.7386 | 0.046          | 95a→97a (94)       | π(L)→π*(L)  |
|       |               |       |        |                | 94a→97a (3)        |             |
|       | DMSO          | 434   | 2.864  | 0.7615         | 94a→97a (75)       | π(L)→π*(L)  |
|       |               |       |        |                | 95a→97a (16)       |             |
|       | Méthanol      | 435   | 2.857  | 0.7593         | 94a→97a (78)       | π(L)→π*(L)  |
|       |               |       |        |                | 95a→97a (15)       |             |
|       | Hexane        | 439   | 2.831  | 0.4781         | 94a→97a (58)       | π(L)→π*(L)  |

La bande d'absorption à 759 nm en phase gazeuse correspond à la transition électronique (π(L) → π\*(L) + d(M)) attribuée à la transition HOMO → LUMO+2, qui est décalée d'environ 250nm par rapport à celle du ligand libre.

Pour le spectre du complexe Zn, la bande d'absorption principale apparaît essentiellement dans la région visible centrée à 715, 439, 435 et 434 nm en phase gazeuse, hexane, Méthanol et DMSO, respectivement, s'est produite principalement entre la HOMO-1 (94a) et la LUMO+1 (97a) correspondant au transfert de charge intra ligand (ILCT), où le λ<sub>max</sub>

est atteint pour la phase gazeuse pour une valeur de force d'oscillateur de 0.046(au), présente un décalage vers le rouge (Figure 8).

### Références bibliographiques

- [1] ADF2012.01. *Theoretical Chemistry*; Vrije Universiteit: 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. te Velde, 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
- [15] B. Samanta, J. Chakraborty, S. Shit, S. R. Batten, P. Jensen, J. D. Masuda, S. Mirta , *Inorganica Chimica Acta* 360 (2007) 2471.

# **Conclusion générale**

### Conclusion générale

Des complexes de type  $[ML_2]^+$  ( $M = Co, Zn$ ) ont été étudiés à l'aide de la méthode DFT et la méthode TD-DFT avec la fonctionnelle non locale BP86. L'optimisation de la géométrie pour les complexes en symétrie  $C_1$  montre un accord avec les données expérimentales.

Notre analyse a été étendue à l'espèce neutre  $[FeL_2]$ , où les deux ligands sont symétriques par un axe de symétrie  $C_2$ .

La géométrie autour du métal central dans tous les complexes est octaédrique, caractéristique des complexes  $Co(III)$ ,  $Zn(II)$  et  $Fe(II)$ , avec le numéro de coordination 6. Le ligand est coordonné au métal de manière tridentée.

Le gap HOMO-LUMO des modèles chargés  $[CoL_2]^+$  et  $[Zn(HL)(L)]^+$  y compris le modèle neutre  $[FeL_2]$  est inférieur à 1,3 eV.

De nouvelles structures pour les formes oxydées et réduites sont prévues avec différents états d'oxydation conformément à l'état de spin considéré et la nature du métal. L'espèce réduite  $[CoL_2]^-$  a subi une distorsion géométrique de  $ML_6$  à  $ML_5$ .

Le complexe  $[CoL_2]^-$  a été trouvé stable dans l'état triplet, présent un écart énergétique HOMO/LUMO suffisamment faible.

La LUMO des modèles  $[CoL_2]^+$  et  $[Zn(HL)(L)]^+$  n'intervient pas dans les transitions électronique, tandis que la HOMO est de caractère ligand. Les transitions sont de types (LMCT) et (ILCT).

Le métal est impliqué faiblement dans la composition LUMO+1 et LUMO+2 pour le complexe Co.

Pour le complexe  $[Zn(HL)(L)]^+$ , la HOMO et la LUMO+1 sont des caractères ligand, présentent un type intéressant de transition de transfert de charge ligand à ligand sans l'implication de l'ion métallique.