

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE

FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

THEME

Etude DFT de la structure et de la réactivité de base de Schiff complexes de cuivre et de manganèse

Présenté par : CHERAI Hadjira et ABBES Dyhia

Les membres de Jury :

<i>Nom et Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Affiliation</i>	<i>Qualité</i>
<i>Mr SAAL Amar</i>	<i>MCA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Président</i>
<i>Mme GUECHTOULI Nabila</i>	<i>MCA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>promotrice</i>
<i>Mme KICHOU Noura</i>	<i>MCA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examinatrice</i>

2019/2020

Remerciements

Nous voudrions remercier dans un premier temps Notre Directrice de mémoire ; Mme **GUECHTOULI Nabila**, Maitre De Conférences à l'UMMTO, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils qui ont contribué à alimenter nos réflexions.

Nous remercions également **toute l'équipe pédagogique** de la Faculté des Sciences de l'université UMMTO

Nous sommes très reconnaissantes pour les membres de jury qui accepte aimablement de juger ce travail et de corriger ce mémoire. Cet honneur nous touche infiniment et nous tenons à vous exprimer notre profonde reconnaissance. Veuillez accepter, chers enseignants, dans ce travail l'assurance de notre estime et notre profond respect.

Nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de ce travail et qui nous ont aidées lors de la rédaction de ce mémoire

Je dédie ce modeste travail et mon profonde gratitude à toute personne qui a sacrifié pour m'offrir les conditions propices à ma réussite :

A la prunelle de mes yeux : ma mère,

à qui je dois la réussite, pour l'éducation qu'elle m'a prodigué; avec tous les moyens et au prix de tous les sacrifices qu'elle a consenti à mon égard, pour le sens du devoir qu'elle m'a enseigné depuis mon enfance.

Que ce travail soit l'expression de ma grande affection et un témoignage de mon attachement et de mon grand profond amour.

A ma sœur unique et mes chers frères ; avec tous mes sentiments de respect, d'amour, de gratitude et de reconnaissance pour leur tendresse, leur encouragements et leur soutien. Que Dieu vous protège.

A toute ma famille et mes amis.

Dyhia

Dédicaces

Ce mémoire est dédié à beaucoup de gens, dans ma tentative de tous me les rappeler, je peux en citer quelques-uns. Que les autres m'excusent:

A mes très chers grand parents maternels que Dieu me les garde ; Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.

A la lumière de ma vie, ma très chère mère : Je te remercie pour tout le soutien et l'amour que tu me portes depuis mon enfance et j'espère que ta bénédiction m'accompagne toujours. Que ce modeste travail soit l'exaucement de tes vœux tant formulés, le fruit de tes innombrables sacrifices, bien que je ne t'en acquitterai jamais assez. Puisse Dieu, le Très Haut, t'accorde santé, bonheur et longue vie et faire en sorte que jamais je ne te déçoive.

A mes chers oncles et tantes et mon beau-père ; mes conseillers, et amis fidèles, qui m'ont assisté dans les moments difficiles et m'ont pris doucement par la main pour traverser ensemble des épreuves pénibles.... Je vous suis très reconnaissante, et je ne vous remercierai jamais assez pour votre amabilité, votre générosité, votre aide précieuse.

A tous mes amis.

A toute ma famille.

A toutes personnes qui me connaissent.

Hadjira

Sommaire

Remerciements
Dédicaces

Liste des abréviations
Liste des tableaux
Liste des figures

Introduction générale..... 1

Chapitre I : Généralités sur les bases de Schiff

I. Introduction..... 2

II. Complexe de coordination..... 2

II.1. Complexe métallique..... 2

II.2. Coordinence et géométrie..... 3

II.2.1- Liaison de coordination..... 3

II.2.2- Structure d'un complexe..... 3

II.2.3. Les chélates 5

III. Les bases de Schiff..... 5

III.1. Synthèse d'une base de Schiff..... 5

III.2. Classification des bases de Schiff 7

III.2.1. Base de Schiff mono denté 7

III.2.2. Base de Schiff bidenté..... 7

III.2.3. Base de Schiff tridentate..... 8

III.2.4. Base de Schiff tétradenté 8

III.3. Synthèse des complexes de base de Schiff tétra dentés 8

IV. L'application des complexes base de Schiff 9

IV.1. Biologie 10

IV.2. Pharmacologie 10

IV.3. Catalyse 11

Bibliographie..... 12

Chapitre 2 : Méthodologie

I. Introduction..... 14

I.1. Equation de Schrödinger..... 14

I.1.1. L'approximation de Born-Oppenheimer..... 15

I.1.2. Approximation orbitalaire..... 15

I.2. Notion sur les fonctions des bases de calculs 16

I.3. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) 17

I.3.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn..... 18

I.3.1.a. Le premier théorème 18

I.3.1.b. Le deuxième théorème.....	19
I.3.2. Les équations de Kohn et Sham (KS).....	19
I.3.3. L'approximation de la fonctionnelle d'échange corrélation.....	20
I.3.3.a. Approximation de la densité locale (LDA).....	20
I.3.3.b. Méthodes de la densité non locale.....	21
I.3.3.c. Approximation des fonctionnels hybrides.....	21
I.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TD-DFT).....	21
Bibliographie.....	23

Chapitre 3 : Résultats et discussion

I. Introduction	24
II. Détails de calcul.....	24
III. Etude du ligand.....	25
III.1- Géométrie	25
III.2- Spectre infrarouge (IR).....	29
III.3- Spectre UV-visible	31
III.4 Distribution des charges	32
IV - Complexe de cuivre	34
IV.1 Paramètres structuraux	34
IV.2. Spectre infrarouge	35
IV. 3. Charges atomiques de Mulliken	35
V- L'étude géométrique du complexe Mn	37
V.1- Paramètres structuraux.....	37
V.2- Spectre IR.....	37
V.3- Charges de Mulliken.....	38
VI- Les Orbitales Moléculaire Frontières.....	39
VII- Etude de la réactivité.....	40
Bibliographie.....	43
Conclusion générale.....	44

Liste des figures

Chapitre 1 : Généralités sur les bases de Schiff

Figure 1: Structure générale d'une base de Schiff

Figure 2: Schéma général de synthèse d'une base de Schiff

Figure 3: Mécanisme réactionnel des bases de Schiff

Figure 4: Réaction d'une base de Schiff

Figure 5: quelques exemples de bases de Schiff bidentates

Figure 6: base de Schiff tridenté

Figure 7: Composés N₂O₂ base de Schiff

Figure 8: Synthèse du complexe base de Schiff symétrique entrepris par P. Feiffer et col

Figure 9: Complexes du Co, Ni et Zn

Figure 10: Complexe du cuivre

Figure 11: Complexe de Mn

Chapitre II : méthodologie

Figure 1: Organigramme des méthodes utilisées en chimie quantique

Chapitre III : Résultats et discussion

Figure 1: Structure du ligand (HL) optimisée en DFT/B3LYP/6-31G**.

Figure 2: Spectre théorique du ligand HL obtenu en DFT/B3LYP/6-31G**

Figure 3: Spectre UV-visible expérimental du ligand HL

Figure 4: Spectre UV-vis théorique du ligand HL

Figure 5: Complexe Cu(L)₂ optimisé en DFT/B3LYP/6-31G**

Figure 6: Spectre IR théorique du complexe de cuivre.

Figure 7: Complexe Mn(L)₂(H₂O)₂ optimisé en DFT/B3LYP/6-31G**

Figure 8: Spectre théorique du complexe Mn(L)₂ (H₂O)₂

Figure 9: Orbitales moléculaire frontières et GAP énergétique

Figure 10: Schéma récapitulatif des indices globaux

Liste des tableaux

Chapitre 1: Généralités sur les bases de Schiff

Tableau 1: Les différentes géométries des complexes.

Chapitre 3: Résultats et discussion

Tableau 1: Distances du ligand libre obtenues en DFT/B3LYP/6-31G.

Tableau 2: Angles de valence du ligand HL calculés en DFT/B3LYP/6-31G**.

Tableau 3: les vibrations caractéristique de Ligand (HL) calculées en DFT/B3LYP/6-31G**.

Tableau 4: Longueurs d'ondes UV-visible théoriques et expérimentales (nm) du ligand HL.

Tableau 5: Longueurs d'ondes UV-visible théoriques et expérimentales (nm) du ligand HL.

Tableau 6: Distributions des charges atomiques du Ligand HL.

Tableau 7: Paramètres structuraux du complexe du cuivre calculés en DFT/B3LYP/6-31G**.

Tableau 8: Les vibrations caractéristiques du complexe Cu (L)₂ obtenues en DFT/B3LYP/6-31G**.

Tableau 9: Charges atomiques du complexe de cuivre calculées en DFT/B3LYP/6-31G**.

Tableau 10: Fréquences théoriques calculées en DFT/B3LYP/6-31G**.

Tableau 11: Charges atomiques du complexe de Mn calculées en DFT/B3LYP/6-31G**.

Tableau 12: Ecart énergétique des structures optimisées par la méthode DFT.

Tableau 13: Indices globaux de réactivité du ligand et des complexes à base de Cu(II) et Mn(II).

Introduction générale

Introduction générale

Dans le cadre de la réalisation de ce mémoire, nous avons opté à l'étude théorique d'un ligand dérivé de base de schiff (HL), ainsi que ses complexes Cu-(HL)₂ et de Mn-(HL)₂.

L'objectif de ce travail c'est de prévoir les complexes qui peuvent exister en complexant ce ligand avec le Cu(II) et le Mn(II). Dans le cas du complexe à base de cuivre, trois arrangements ont été proposés ; le carré plan, l'octaédrique et le tétraédrique.

Pour le complexe à base de manganèse, deux géométries ont été testées l'octaédrique et la tétraédrique.

Une optimisation complète de géométrie a été faite pour chaque composé suivie d'un calcul de fréquence des modes normaux de vibration en méthode DFT, en utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G**, au moyen du logiciel Gaussian 09. A cet effet, nous avons déterminé les paramètres énergétiques (écarts HOMO/LUMO), structuraux (distances, angles de valence, angle dièdres), électroniques (charges) et spectrales (IR, UV).

La réactivité globale des trois composés a été mise en évidence, dans le but de prévoir les sites d'attaque nucléophile et de déterminer le complexe le plus réactif. De ce fait, nous avons calculé les indices globaux de la réactivité à savoir: le potentiel chimique (μ), la dureté chimique (η) et l'indice d'électrophilie (ω).

Les résultats théoriques du ligand sont comparés à ceux expérimentaux disponibles.

Le mémoire sera structuré comme suit :

Après une introduction générale, nous présentons dans un premier chapitre des généralités sur les ligands dérivés de base de schiff. Dans le deuxième chapitre, nous décrivons brièvement l'ensemble des notions de base de la chimie quantique, à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité, méthode de calcul utilisée dans ce travail. Dans le troisième chapitre, nous avons discuté les résultats obtenus à l'issue de ce travail.

Nous terminerons par une conclusion générale, dans laquelle nous résumons l'essentiel des résultats obtenus et les perspectives ouvertes par celui-ci.

Chapitre I

Généralités sur les bases de schiff

I. Introduction

Les bases de Schiff doivent leur nom à *Hugo Schiff* [1]. En 1864 qui fut le premier chimiste à synthétiser ce type de composés. Ils sont obtenus par la condensation d'une amine primaire avec un aldéhyde ou une cétone. Ces dernières sont toujours d'actualité, ils sont très étudiés en chimie de coordination et interviennent dans différents domaines de recherche et d'application tels que la corrosion, la formation de complexes, indicateur acide-base. Elles possèdent également une vaste activité biologique attribuée à leur grande capacité à complexer les ions métalliques pour former des complexes susceptibles de mimer les systèmes biologiques caractérisés par le groupe C=N, lorsqu'un atome d'azote est relié à un groupe aryle ou alkyle [1].

II. Complexe de coordination

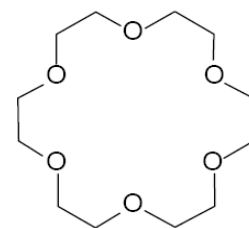
II.1. Complexe métallique

En chimie, on définit un complexe comme un édifice polyatomique constitué d'un ou de plusieurs cations (le plus souvent métalliques) entouré(s) d'un ou de plusieurs ligands (mot d'origine latine dérivant du verbe «ligare» signifiant «lier» en français; le terme ligand est utilisé pour décrire des molécules ou des ions qui délocalisent une partie de leur densité électronique sur le cation), formant ainsi des liaisons chimiques cation-ligand. Cette définition a été donnée pour la première fois par le chimiste A. Werner en 1893 [2] Les molécules ou les ions possédants deux ou plusieurs atomes donneurs sont susceptibles de former deux, trois, quatre liaisons de coordination; de tels ligands sont alors bidentés, tridentés, tétradentés et plus généralement monodenté [3] Exemples :

- Ligands monodenté : H_2O , OH^- , NH_3 , CH_3OH , Cl^- , NCS^- , CN^- , CO ,
- Ligands bidentés
- Ligands polydentés
- Ligands macrocycliques



acide éthylènediamine
tétraacétique edta



éther 18-couronne-6

II.2. Coordinence et géométrie

II.2.1- Liaison de coordination

Les liaisons entre les ligands et l'ion central d'un complexe sont dites liaisons de coordinations, différentes des autres liaisons classiques, ioniques, covalentes... En général, les ligands sont des donneurs d'électrons (base de LEWIS), ils présentent aux moins un doublet électronique libre, ce qui leur permet de transférer des électrons vers le métal, on obtient alors une liaison beaucoup plus forte que les liaisons classiques, il s'agit d'une liaison de coordination [4].

II.2.2- Structure d'un complexe









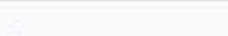
La structure d'un complexe dépend de son nombre de coordination, qui correspond au nombre de liaisons entre les ligands et l'atome central. Le nombre de coordination dépend de :

- La taille de l'atome ou de l'ion central
- Les interactions stériques entre les ligands,
- Les interactions électroniques

La plupart des ions peuvent accepter plusieurs nombres de coordination, adoptant alors des géométries différentes. Pour les métaux de transition de la série 3d, qui incluent les métaux d'intérêt biologique (et qui sont les plus abondants sur terre) tels que le fer, le manganèse, le zinc, le cuivre... Le nombre de coordination d'un ligand est compris entre 2 et 9. Les nombres de coordination les plus fréquents sont 4 et 6. De par leur grande taille, les lanthanides, les actinides et les métaux de transition des séries 4d et 5d pourront avoir des nombres de coordination plus grands (> 6) (voir tableau 1).

- Les différentes géométries des complexes

Tableau 1: Les différentes géométries des complexes.

nombre de coordination	forme	géométrie	Exemples et notes
2	linéaire		$[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
3	trigonale plane		très rare $[\text{HgI}_3]^-$
4	tétraèdre		tout à fait commun $[\text{ReO}_4]^{2-}$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$
4	carré plane		XeF_4 , $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$
5	trigone bipyramidal		$[\text{CdCl}_5]^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$
5	Pyramide à base carrée		$[\text{NbCl}_4(\text{O})]^-$, $[\text{V}(\text{acac})_2(\text{O})]$
6	octaèdre		le plus commun $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
7	pentagonale bipyramidal		rare $[\text{Nb}(\text{O})(\text{OX})_3]^{3-}$
8	carré Antiprismatica		$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$, $[\text{ReF}_8]^{2-}$

II.2.3. Les chélates

La stabilité des complexes dépend de plusieurs facteurs. Les ligands les plus fortement complexant sont ceux qui sont multi dentates et qui forment ainsi des cycles avec l'ion métallique. Ce type de complexes est appelé chélates. Les plus actifs chélatants sont des molécules ou des anions contenant à la fois de l'oxygène et de l'azote comme atomes donneurs [5].

III. Les bases de Schiff

Une base de Schiff est définie comme étant le produit d'une réaction d'amine primaire avec une cétone ou un aldéhyde [6]. Les bases de Schiff au sens large ont une formule générale de type $RCH=NR'$, dont les radicaux R_1 , R_2 et R_3 peuvent être des groupements alkyles, cycloalkyles ou des noyaux aromatiques. Le plus souvent, R_1 ou R_2 est un atome d'hydrogène [7]. Le groupement imine $C=N$ est lié à travers l'atome d'azote à un groupement aryle ou alkyle et non pas à un hydrogène : ce sont les imines secondaires (figure 1) [8].

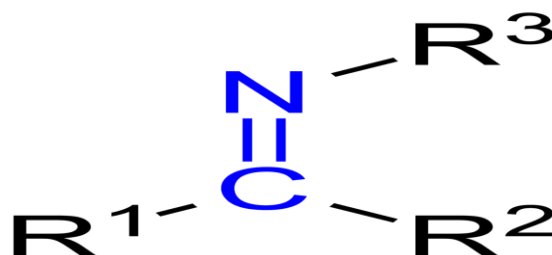


Figure 1: Structure générale d'une base de Schiff.

Les groupes imines ou les azométhines sont des produits de synthèse, ils sont également présents dans différents composés naturels, ils interviennent dans plusieurs processus biologiques (activité antimalarial, activité antifongique, activité antibactérienne), dont on peut citer :

III.1. Synthèse d'une base de Schiff

Les bases de Schiff sont préparées par réaction de condensation entre une amine primaire et un composé carbonyle, qui conduit dans un premier temps à la formation d'un amino-alcool peu stable. Ces derniers se déshydratent facilement en milieu acide pour donner des bases de Schiff (imines) (figure 5) [9].

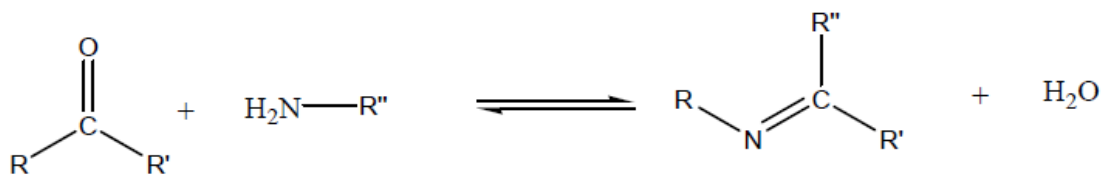


Figure 2: Schéma général de synthèse d'une base de Schiff.

Cette condensation conduit à un produit renfermant la fonction imine caractérisant la base de Schiff selon le schéma réactionnel suivant :

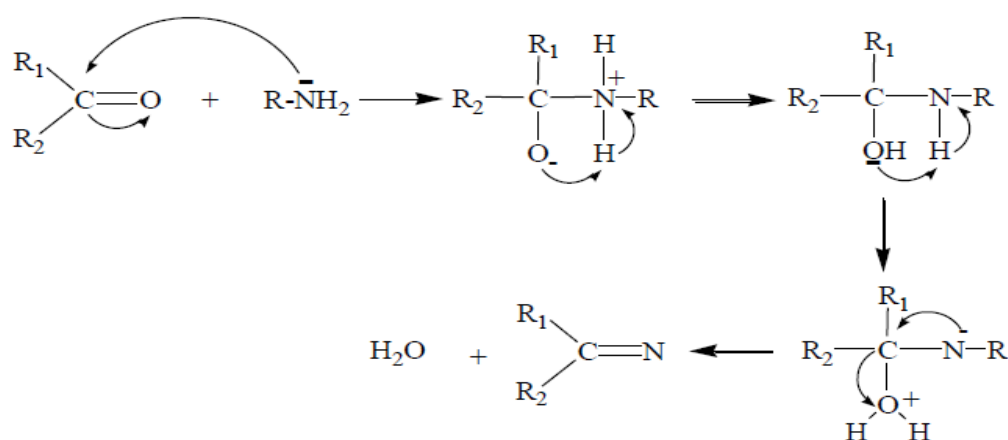


Figure 3: Mécanisme réactionnel des bases de Schiff.

Les bases de Schiff contenant des substituants aromatiques sont généralement plus stables que ceux ne contenant que des substituants aliphatiques (alkyles ou cycloalkyles) et cela pour des raisons de la délocalisation du système π . Cependant, la basicité des bases de Schiff aliphatiques est largement supérieure à celle des bases de Schiff aromatiques, mais elles se prêtent facilement au phénomène d'hydrolyse et se dégradent, donc rapidement en milieu aqueux par l'effet de la réaction inverse donnant les réactifs de départ [10].

III.2. Classification des bases de Schiff

Les bases de Schiff sont classées selon leurs sites de coordination ou le nombre de dents qu'ils possèdent à savoir : mono denté, bidenté, tridenté...etc.

III.2.1. Base de Schiff mono denté

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. Ce type de base de Schiff forme des complexes peu stables.

On peut citer l'exemple suivant :

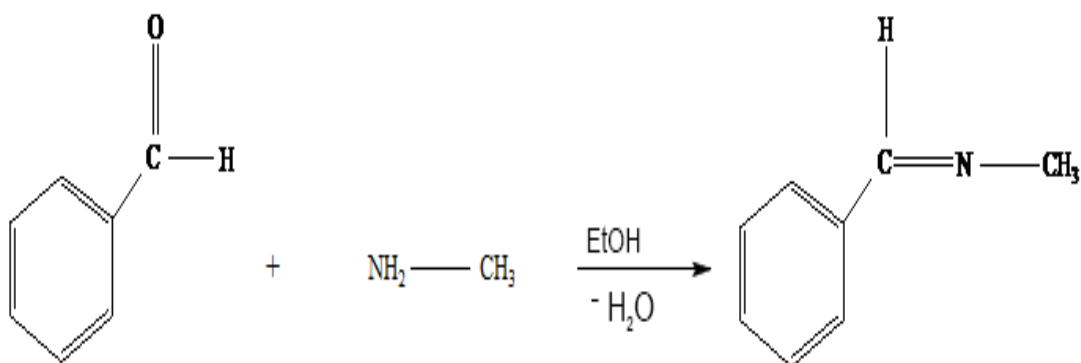


Figure 4: Réaction d'une base de Schiff monodentate.

III.2.2. Base de Schiff bidenté

Ces bases de Schiff ont deux atomes donneurs, en général : (N, N), (O, O) ou (N, O).

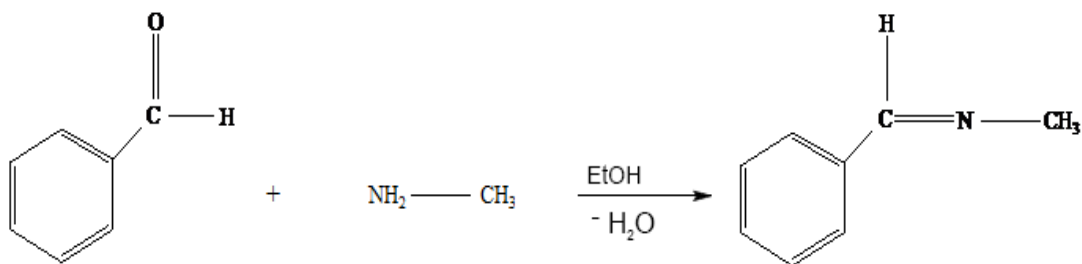


Figure 5: quelques exemples de bases de Schiff monodentates.

III.2.3. 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 [11]. Les ligands tridentates qui ont un site (O,N,O) donneur réagissent avec les métaux de transition pour donner des hétérocycles stables [12].

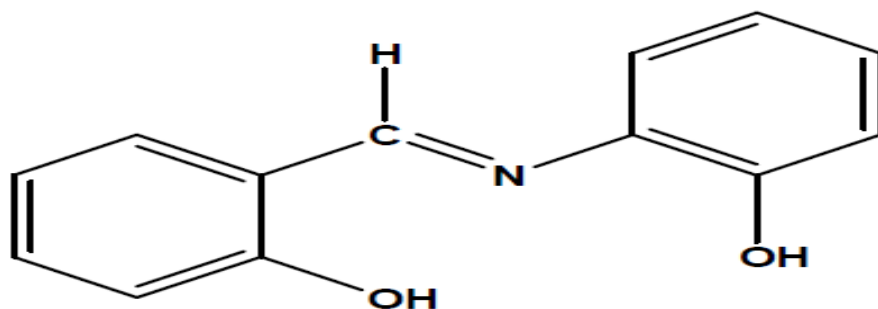


Figure 6: base de Schiff bidentates.

III.2.4. Base de Schiff tétradenté

Les bases de Schiff tétradentates sont les plus étudiées dans la synthèse des complexes, car elles présentent une grande habilité à coordiner les ions métalliques. Ainsi, ces complexes s'avèrent être stabilisés par leur structures relatives. Un grand nombre de ces bases de Schiff sont dérivées de l'acétophénone, du salicylaldéhyde ou d'autres composés apparentés [13].

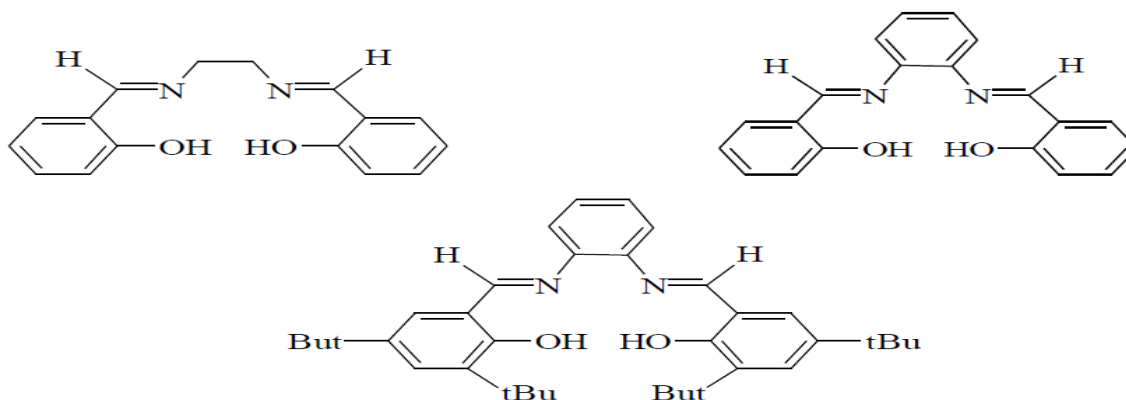


Figure 7: Composés N₂O₂ base de Schiff.

III.3. Synthèse des complexes de base de Schiff tétra dentés

Les bases de Schiff tétra denté type N₂O₂ sont très connues par leurs coordinations avec différents ions métalliques. Ces dernières sont les plus étudiées. En effet, elles présentent une grande habilité à se lier avec les ions métalliques. Ainsi, les complexes formés s'avèrent être stables. Les complexes de métaux de transition, qui interviennent dans les réactions de complexations de salicylaldéhyde et une diamine

ont reçu une attention considérable, car ils ont plusieurs applications en catalyse [14,15]. Aussi, ils sont utilisés comme modèle pour une meilleure compréhension des systèmes biologiques [16,17].

Cependant, les complexes bases de Schiff tétradentates non symétriques se présentent comme une série de complexes originaux, offrant une très grande versatilité structurale ouvrant ainsi un large champ de recherche dans ce domaine.

A cet effet, afin de pouvoir moduler les propriétés physicochimiques du complexe synthétisé, il est nécessaire de régulariser les effets électroniques sur son centre métallique. Les premières synthèses de ce type de composés furent réalisées par Pfeiffer et col en 1931 [18].

- Diehl a décrit la synthèse des ligands tétradentés avec un pont éthylène usuellement appelés salen
- Pfeiffer et ses collaborateurs, ont synthétisé une série de complexes métalliques à partir de la salen

Les complexes de cette famille furent obtenus selon le schéma réactionnel suivant:

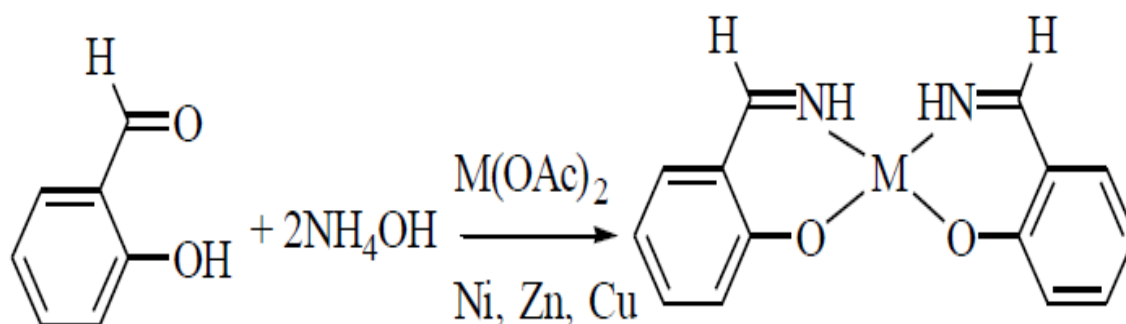


Figure 8: Synthèse du complexe base de Schiff symétrique entrepris par P. Feiffer et col [18].

Où $M(OAc)_2$: acétate de métal avec M : Ni, Zn et Cu(II).

IV. L'application des complexes base de Schiff

La chimie des métaux a trouvé un grand nombre d'applications grâce à l'immense potentiel des propriétés physicochimiques des métaux de transition qui offre. Par conséquent une multitude d'applications. Les propriétés de ces complexes varient en fonction du centre métallique et du ligand utilisé. Notons que ces deux éléments (ligand, métal) peuvent être diversifiés à volonté. Afin d'obtenir les caractéristiques désirées. Au cours de ces dernières années, l'importance des complexes métalliques s'est accrue dans plusieurs domaines, à savoir: la chimie analytique, la catalyse homogène et hétérogène [19], l'industrie pharmaceutique, la médecine ainsi que l'activité biologique [20] comme agents antibactériens et antifongiques [19]. Ces

applications ne se sont pas limitées à l'échelle de laboratoire seulement, mais elles ont été extrapolées à l'échelle industrielle, faisant partie des systèmes innovants les plus exploités dans le domaine de la recherche. Le groupe imine présent dans ces composés a été démontré d'être indispensable à leurs activités biologiques [21].








	Soufre (S)
	Azote (N)
	Oxygène (O)
	Carbone (C)
	Hydrogène (H)

Figure 10: Complexe du cuivre

IV.2. Pharmacologie

En pharmacologie, ces composés ont fait l'objet de nombreux travaux durant ces dernières décennies, et acquièrent actuellement une importance primordiale, tant sur le plan de la recherche que sur le plan industriel, en s'intéressant principalement à leurs propriétés anti-inflammatoires [24], antifongiques [25,26], activités antivirales, anti tumeur et activités cytotoxiques [27]. Khairul I. Ansari et col, ont analysé l'activité anti-tumorale de plusieurs complexes Mn vers trois cellules cancéreuses humaines en culture et non cancéreuses différentes. Plusieurs complexes Mn ont montré une sélectivité envers les cellules cancéreuses telles que des cellules MCF7 (cancer du sein), CCL228 (cancer du côlon) et sur une MCF10 de cellule non cancéreuse normale (cellules épithéliales du sein) indiquant leur application potentielle à la thérapie anti-tumeur.

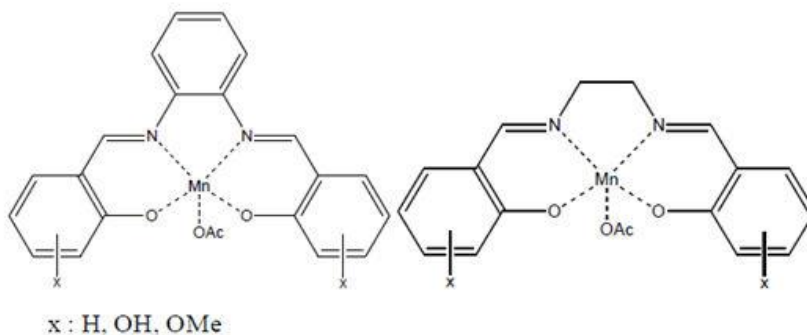


Figure 11 : Complexe de Mn.

IV.3. Catalyse

Dans le domaine de la synthèse chimique, les bases de Schiff sont souvent employées comme intermédiaires réactionnels et leurs complexes métalliques comme catalyseurs dans plusieurs types de réactions telles que les réactions d'oxydation, de réduction d'époxydation, d'hydrolyse et les réactions électrophiles. Les travaux de S. Yousef Ebrahimipour et col [28] sur l'activité catalytique ont été effectués principalement sur la réaction électrophile de l'indole avec aldéhydes dans le bromure de tétrabutylammonium (TBAB) fondu, pour obtenir bis (indolyl) dérivés du méthane.

Bibliographie

- [1] Mr. Faresfenanir, « Synthèse et caractérisation de nouvelles molécules a effet thérapeutique contenant des ligands (Base de Schiff) », Mémoire de magister, génie pharmaceutique, UnivFerhate Abas de Setif, (2009).
- [2] Liu, Z.Yulan et X. Qian, «Synthèse et peroxydase-coloration des propriétés de nouvelle eau polyhydroxylalkyl soluble », Dyes Pigment, série 60, (2004), 17.
- [3] Schiff. H, «synthèse et caractérisation des complexes issues des bases de Schiff par voie extractive», génie Chimique, (Parris), série 131, (1964), 118
- [4] Université de Fribourg, «Campus virtuel suisse (SVC) Programme fédéral d'impulsion», Chimie générale, campus virtuel suisse (CVS), Copyright, (2005).
- [5] Schiff. H, Annalen, 131 (1864) 118.
- [6] A. Werner, Z. Anorg. Chem., 3 (1893) 267.
- [7] S.Kumar, « Medicament anti-inflammatoire Piroxicam, chimie inorganique », J. Saxena, .de la recherche Scientifique et Industrielle, 187,(2009) , 68.
- [8] Tidwell, T, « Hugoschiff, bases de schiff, et synthese deb-lactamcenturie », Chem. Int.Ed. 47, (2008) ,1016.
- [9].Schiff, H. « Bases de Schiff: Une enquête sur une courte chimie outil Evergreen», Justus Liebig. génie Chemie. série 140, (1866), 92.
- [10] Schiff, H. « EineneueReiheorB.F. Watkins, J.R.Behling, E. Karic et A.L. Miller, J. An. Chemie», Pharmaceutics chimique, série 97, (1975), 35.
- [11] Schiff, H. «En ce qui concerne l'effet du phosphore sur einigeanorganischeSäuren Super chlorure (en allemand) », Justus Liebig. En génie Chemie, 102, (1857) ,111 .
- [12] Schiff, H. «En ce qui concerne l'effet du phosphore sur einigeanorganischeSäuren Super chlorure (en allemand) », Justus Liebig. En génie Chemie, 102, (1857), 111.
- [13] N. Allingeret call, «Chimieorganique», Edition MC Graw-Hill, Paris, (1976).
- [14] Abdallah S, Mohamed G. « SpectrochimieActa Part A, MolBiomolSpectrosc » 73(5), (2009), 40.
- [15] N. L. Allingeretcall. «Chimieorganique », Edition MC Graw-Hill, Paris, (1976).
- [16] R.A. Sheldon and J.Kochi, Metal catalyse d'oxydation of organic compounds, Academic Press, New York, (1981).
- [17] G. Traylor, Y.Byun, P.Traylor, P.Battioni and D.Mansuy, Am. Chem.Soc, 782, (1991),113.

- [18] J. Costes, G. Gros, M. Darieu and Y. Laurent, transition. Met .Chem, 7 (1982), 219.
- [19] B. Halliwell and J. Gutteridge, Free Radicals in Biology and Medicine, 2nd, Clarendon Press, Oxford, (1988) 583.
- [20] V. Pfeiffer, B. Lubbe, T. Tsumaki, , 84 (1933) 503. Lamour, E, Routier, S, Am. Chem. Soc 121, (1999), 1862.
- [21] Lamour, E, Routier, S, J. Am. Chem. Soc , 121, (1999),1862.
- [22] J. Muller; S. Paikof, Journal of Inorganic Biochemistry, 54, (1994), 3.
- [23] Charo, J, Lindencrona. JA, Journal of Virology 78, (2004), 20.
- [24] Alekshun. M, N. Levy, «Mécanismes moléculaires de la multirésistance antibactérienne», US National Library of Medicine National Institutes of Health, Cell.128, 6.
- [25] Keypour. H, Shooshtari. A, Polyhedron (2015).
- [26] Charef. N, Sebti. F, Polyhedron, 85, (2015), 450.
- [27] Dash.B, MAHAPATRA.PK, PANA.D, PATTNAIK.JM, Indian. Chem. Soc, 61, (1984), 1061.
- [28] Parashar.K, Sharma.R, Govind Mohan, Biol Trace Elem Res, 23, (1989), 145.

Chapitre II

Méthodologie

I. Introduction

La chimie théorique devient un support important dans de nombreux domaines, elle trouve toute sa place pour la résolution d'un problème complexe par des méthodes de calcul appliquées à un système moléculaire permettant d'obtenir des données importantes concernant ce système. Elles peuvent être d'ordre structural, énergétique, électronique, etc... Ces propriétés, dès lors qu'elles sont bien analysées, vérifiées et interprétées deviennent alors un complément précieux pour comprendre, et même anticiper la réactivité du système considéré.

La chimie théorique a fait l'objet de nombreux développements de logiciels qui permettent à un chimiste avisé de réaliser des calculs plus ou moins compliqués et surtout d'en tirer des résultats qui lui permettront une analyse affinée du système moléculaire étudié.

I.1. Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est une équation fondamentale en mécanique quantique. Elle décrit l'évolution dans le temps d'une particule massive non relativiste [1], toute l'information que l'on peut obtenir sur un système constitué d'un ensemble de particules est contenue dans sa fonction d'onde Ψ . La fonction d'onde d'un système composé de N atomes et n électrons est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger [2] suivante :

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

\hat{H} est l'opérateur hamiltonien décrivant les interactions entre les particules constituant le système étudié. E est l'énergie totale et Ψ la fonction d'onde décrivant l'état du système.

L'opérateur Hamiltonien pour un système composé de charge ponctuelle de N noyaux et n électrons, l'hamiltonien non relativiste de ce dernier s'exprime :

$$\hat{H} = \hat{T}_E(r) + \hat{T}_N(R) + \hat{V}_{EE}(r) + \hat{V}_{NN}(R) + \hat{V}_{EN}(r, R)$$

Dans cette expression \hat{T}_E et \hat{T}_N sont les opérateurs énergie cinétique respectivement des électrons et des noyaux, les termes \hat{V}_{EE} , \hat{V}_{NN} et \hat{V}_{EN} , sont les opérateurs énergie potentielle respectivement énergie de répulsion électronique entre électrons (e-e), énergie de répulsion électrostatique entre les noyaux (n-n), énergie d'attraction électron noyau (e-n), s'expriment tous dans l'équation de l'hamiltonien en (u.a) suivante :

$$= - \sum_{i=1}^N \frac{Z_i}{2} - \sum_K \frac{Z_K}{2M_K} + \sum_{j=1}^N \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{K<L} \frac{Z_K Z_L}{|\vec{R}_K - \vec{R}_L|} - \sum_i \sum_K \frac{Z_K}{r_i - r_K}$$

L'opérateur Hamiltonien et la fonction d'onde du système étant fonction des coordonnées électronique (r) et nucléaire (R) et du terme de la répulsion électronique $\hat{V}_{EE}(r)$ qui dépend des coordonnées des deux électrons i et j , cela rend la résolution de l'équation de Schrödinger très complexe pour

les systèmes moléculaires. C'est pour cette raison que des approximations ont été introduites pour simplifier et résoudre cette dernière, telle que l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation orbitale.

I.1.1. L'approximation de Born-Oppenheimer

Elle consiste à remarquer que le mouvement des électrons est tellement plus rapide que celui des noyaux et que ces derniers apparaissent comme pratiquement immobiles vis-à-vis des électrons. La position et la dynamique des électrons dépendent bien sûr de la position des noyaux mais pas de leurs vitesses. Le mouvement des électrons étant ainsi découplé de celui des noyaux. On pourra donc, pour chaque géométrie d'une molécule, calculer une fonction d'onde purement électronique décrivant le mouvement des électrons dans un champ de potentiel des noyaux considérés comme fixes. L'énergie totale d'un système donné sera calculée comme l'énergie électronique augmentée de l'énergie d'interaction entre les noyaux.

Cette première simplification n'est cependant pas suffisante puisque nous avons encore à résoudre un problème à n corps. Il faut donc aller au-delà de l'approximation de Born-Oppenheimer [3].

2. Approximation orbitale

Cette approximation consiste à exprimer que la fonction d'onde électronique Ψ_e est une fonction des coordonnées de tous les électrons du système.

L'approximation orbitale, introduite par Hartree en 1928 [4], consiste à découpler les $2n$ électrons en développant la fonction $\Psi(1,2,\dots,2n)$ en un produit de $2n$ fonctions mono électroniques. Pour un système à $2n$ électrons, la fonction d'onde polyélectronique s'écrira sous forme d'un produit de spin-orbitales normalisées. Pour un système polyélectronique, l'équation de Schrödinger électronique ne peut être résolue exactement à cause du terme de la répulsion électronique $V_{EE}(r)$ qui dépend des coordonnées des deux électrons i et j et qui empêche la séparation des variables, ce qui nous conduit à effectuer des approximations qui portent sur la simplification de l'hamiltonien électronique

Deux catégories de méthodes quantiques sont distinguées :

- La première comprend la méthode de hartree-fock (ab initio).
- La seconde est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans la première catégorie, la détermination des propriétés électroniques de tout système moléculaire nécessite la connaissance de la fonction d'onde, alors que pour la seconde c'est la connaissance de la densité électronique qui détermine ces propriétés.

I.2. Notion sur les fonctions des bases de calculs

En chimie quantique, une base signifie un ensemble de fonctions orthonormées. Ces fonctions sont les orbitales atomiques des atomes de la molécule. Les premières bases utilisées dans les calculs étaient constituées d'orbitales atomiques de Slater notée par STO [5], avec des fonctions d'onde de la forme $\exp(-ar)$. Cependant il est très difficile de calculer analytiquement les intégrales requises. De ce fait, une nouvelle orbitale de type Gaussienne ou GTO [6] a été proposée ayant la forme $\exp(-ar^2)$, où la plus simple est la base STO-3G, appelée « base minimale ». Le sigle « 3G » signifie que les orbitales de type Slater (STO) sont représentées par trois fonctions gaussiennes.

Nomenclature de bases usuelles

Outre la base minimale STO-3G, un jeu de bases très utilisé est symbolisé par n-n'n''... (++)G (**)

Avec : n désigne le nombre de gaussiennes de la couche interne.

n' n''... indiquent le nombre de gaussiennes utilisée dans chaque couche de valence.

++ (facultatif) désigne un (+) ou deux (++) ensembles de diffuses.

** (facultatif) désigne pour la première * des fonctions *d* sur les atomes de la deuxième période et des fonctions *p* sur H. Une notation équivalente est (...) G (*d*, *p*).

Par exemple, la base très utilisée 6-31G** comporte, pour le carbone, 6 gaussiennes pour l'orbitale 1*s*, un double ensemble de valence, 2*s* 2*p* décrit par 3 gaussiennes et 2*s*' 2*p*' décrit par 1 gaussienne, avec des orbitales de polarisation d (p sur les hydrogènes). Cette codification est reconnu par le programme GAUSSIAN.

I.3. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT (pour *Density Functional Theory*) forme aujourd'hui l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) autant en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle [7].

L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique comme quantité de base pour les calculs. Tandis que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (ou N est le nombre total de particules du dispositif), la densité est uniquement fonction de trois variables ; il s'agit par conséquent d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono-corps (ou, à la rigueur, bi-corps si on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que l'unique densité électronique de l'état essentiel du dispositif détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme par exemple l'énergie.

La théorie DFT a été à l'origine essentiellement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer [8].

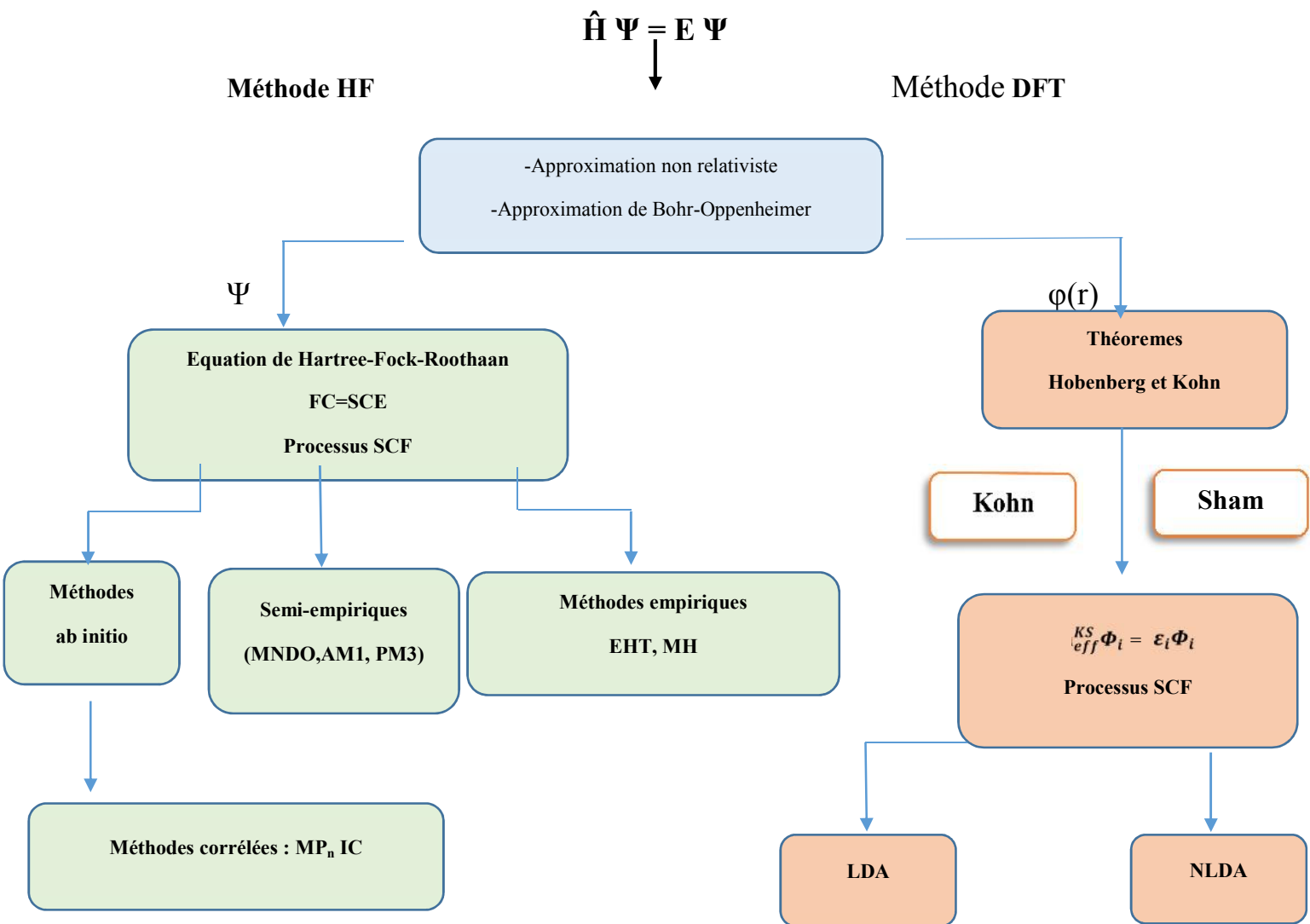


Figure 1 : Organigramme des méthodes utilisées en chimie quantique.

I.3.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

L'approche développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn est de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie exacte d'un dispositif à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout dispositif de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn en 1964.

I.3.1.a. Le premier théorème

Pour tout dispositif de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$, le potentiel $V_{\text{ext}}(r)$ est seulement déterminé, à une constante additive près, par la densité $n_0(r)$ de la particule dans son état fondamental.

I.3.1.b. Le deuxième théorème

Il existe une fonctionnelle universelle $E[n]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $n(r)$, valide pour tout potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$. Pour chaque $V_{\text{ext}}(r)$ particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité $n(r)$ qui lui est associée correspond à la densité exacte $n_0(r)$ de l'état fondamental [9].

I.3.2. Les équations de Kohn et Sham (KS)

Kohn et Sham ont proposé une approche indirecte permettant de calculer exactement une grande partie de la fonctionnelle d'énergie cinétique $T[\rho]$ [10]. Leur approche est basée sur l'idée qu'un système interagissant à un électron peut être décrit par une équation exacte pour un système de n électrons non-interagissant. La fonctionnelle d'énergie $E[\rho(r)]$ s'écrit comme la somme des trois termes :

$$E[\rho(r)] = V[\rho(r)] + T[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)]$$

Où $V[\rho(r)]$ regroupe les interactions entre les électrons et les noyaux $[r]$ et les électrons entre eux $[r]$.

$$V[\rho(r)] = E_{ne}[\rho(r)] + J[\rho(r)] = \sum_A^M \int \frac{Z_A \rho(r)}{|r - R_A|} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr'$$

Le deuxième théorème $T[\rho(r)]$ correspond à l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interactions.

$$T[\rho(r)] = \frac{1}{2} \sum_i^n \int \phi_i^*(r) \Delta_r \phi_i(r) dr$$

Quant à $E_{xc}[\rho]$, elle représente la contribution de l'échange (x) et de la corrélation (c), ainsi qu'un terme $[-TS[\rho]]$ correspondant à la différence entre l'énergie cinétique du système réel en interaction et celle du système référence sans interaction. Cette quantité est centrale en théorie de la fonctionnelle de la densité. En utilisant la condition de stationnarité de $[\rho]$ par rapport à $[\rho]$.

$$\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = 0$$

On déduit les équations de KS :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\Delta_r - \sum_A^M \frac{Z_A}{|r - R_A|} + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right\} \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r)$$

Que l'on peut écrire sous forme d'un problème aux valeurs propres :

$$\hat{F}_{KS} \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r)$$

Ces équations se résolvent de manière auto-cohérente, tout comme les équations de HF en développant les orbitales nanoélectroniques $\{\phi_i(r)\} 1 \leq i \leq n$ sur une base d'orbitales atomiques $\{\chi_\mu(r)\} 1 \leq \mu \leq N$.

I.3.3. L'approximation de la fonctionnelle d'échange corrélation

L'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$ peut être considérée comme la somme de deux termes, une énergie d'échange E_x et une énergie de corrélation E_c , chacune d'elles est exprimée en fonction d'énergie par particule, respectivement ε_x et ε_c .

$$\begin{aligned} E_{xc}[\rho] &= E_x[\rho] + E_c[\rho] \\ &= \int \rho(r) \varepsilon_x[\rho] dr + \int \rho(r) \varepsilon_c[\rho] dr \end{aligned}$$

I.3.3.a. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation locale ou LDA (Local Density Approximation) est la plus largement utilisée. Elle est basée sur le comportement d'un gaz d'électron homogène.

L'approximation LDA peut être étendue de manière à tenir compte de la polarisation de spin et porte alors le nom de LSDA (Local Spin Density Approximation) [11].

Avec l'approximation LDA, les énergies de liaisons sont surestimées [12], par contre les longueurs de liaison et les fréquences vibrationnelles sont mieux reproduites.

Les méthodes locales sont à priori plus adaptées pour traiter les systèmes dans lesquels la densité électronique varie peu dans l'espace.

I.3.3.b. Méthodes de la densité non locale

Les méthodes de la densité non locale sont qualifiées de *non locales* dans le sens où la fonctionnelle d'échange et de corrélation dépend non seulement de la densité mais aussi du module du gradient de sa dérivée. Il est préférable de les appeler les méthodes de gradient généralisé (GGA pour Generalised Gradient Approximation).

A l'heure actuelle, un bon nombre de fonctionnelles d'échange et de corrélation ont été développées, en voici les plus récentes :

* Les fonctionnelles d'échange GGA : celle de Becke [9] notée B88, de Perdew et Wang [13], notée PW91 ; de Perdew- Wang modifiée par Adamo et Barone [14] notée MPW et celle de Gill [15] notée G96.

* Les fonctionnelles de corrélation : celle de Lee, Yang et Parr [16] qui inclue les termes locaux et non locaux, notée LYP ; Celle de Perdew et Wang [17], notée PW91; et celle de Becke [18] notée B96.

La combinaison d'une fonction d'échange et de corrélation définit la fonctionnelle globale utilisée. Par exemple, la fonctionnelle BLYP est composée de la fonctionnelle d'échange de Becke et la fonctionnelle de corrélation de LYP.

I.3.3.c. Approximation des fonctionnels hybrides

En 1993, Becke [19], proposa des fonctionnelles hybrides qui font intervenir la fonctionnelle d'échange Hartree-Fock avec la fonctionnelle d'échange type GGA et la fonctionnelle de corrélation somme d'un terme LSDA et une correction du gradient.

Dans laquelle, la fonction de corrélation non locale est donnée par celle de LYP [14].

Les constantes A, B et C sont des paramètres déterminés par Becke et valent respectivement 0.8, 0.72 et 0.81.

Toutes ces différentes fonctionnelles sont utilisées dans la plupart des logiciels standards, tels que Gaussian09 [20].

I.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT)

Théorie de la fonctionnelle densité en fonction du temps (TD-DFT) est une théorie utilisée en physique et en chimie pour étudier les propriétés et la dynamique des systèmes à plusieurs corps en présence de potentiels dépendant du temps, tels que les champs électriques ou magnétiques. L'effet de ces champs sur des molécules et des solides peut être étudié avec TD-DFT pour extraire des fonctionnalités telles que les énergies d'excitation, des propriétés de réponse dépendant de la fréquence, et les spectres de photoabsorption.

TD-DFT est une extension de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

Elle se base sur le théorème de **Runge-brut (RG)** (1984), qui stipule qu'il existe une correspondance unique entre le potentiel externe d'un système et sa densité [21]

L'application la plus populaire de TD-DFT est dans le calcul des énergies des états excités des systèmes isolés et, moins fréquemment, des solides [21,22].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. Radom, Haritharan. P, JA .Pople, P. Schreyer, J .Am.Chem.Soc, 10, (1976) ,98.
- [2] K. Raghavachari, R. Whiteside, JA .Pople, P. Schreyer J .Am.Chem.Soc, 103, (1981), 5649.
- [3] Born. M, Oppenheimer, R. *Annalen Der Physik*, 389, 20, (1927), 457. Prentice Hall.
- [4] Hartree. D, Proc. Cambridge Phil. Soc. 24, (1928), 89.
- [5] J. Pople, D. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hil, (1970).
- [6] JA. Pople, P. Santry and G. Segal, Journal of Chemical Physics, 43, (1965), S129,
- [7] JA. Pople, G. Segal Journal of Chemical Physic, S136,(1965),43.
- [8] Baird. N, Dewar. M,Chem. Phys, 50, (1969), 1262.
- [9] Bingham. R, Dewar. M, Am. Chem. Soc, 97, (1975), 1285.
- [10] Dewar. M, Zorbisch. E, Healy. E, Stewart. J, Chem. J, Am. Soc, 107, (1985).
- [11] Becke. A, Phys. Rev. A, 38, (1988), 3098.
- [12] Robert. G, Parr, Weitao Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford, University Press, (1989), 350.
- [13] Eberhard .K, Gross, Reiner M. Dreizler, Density Functional Theory, Springer, (1995).
- [14] C. Fiolhais, Fernando.N, Miguel.M, A primer in Density Functional Theory, Springer, (2003), 256.
- [15] W. Kohn, K.Sham, Phys. Rev, 140, (1965), 1133.
- [16] Dirac. PA, Camb. Phil, Soc., 26, (1930), 376, Kohn. W, Sham. L, J. Phys. Rev. A, 140, (1965), 1113.
- [17] Becke .A, D. Phys. Rev. A., 38, (1988), 3098.
- [18] Jensen F., Introduction to computational chemistry (John Wiley & Sons), (1999)
- [19] Perdew .J, P. Phys. Rev. B., 33, (1986), 7046.
- [20] Adamo. C, Barone .V, J. Chem. Phys, 108, (1988), 664.
- [21] Gill .P, W. Mol, Phys, 69, (1966), 433.
- [22] Lee. C, Yang W, Parr. G, Phys. Rev. B, 37, (1988), 785.

Chapitre III

Résultats et discussion

I. Introduction

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressées à l'étude théorique d'un ligand noté HL et ses complexes de Cu(II) et de Mn(II) par la méthode DFT. Une étude énergétique, structurale, spectrale et électronique a été effectuée. Nous avons également évalué la réactivité globale de ces composés vis-à-vis du ligand. Les résultats obtenus à l'issue de cette étude ont été comparés aux résultats expérimentaux disponibles.

II. Détails de calcul

Tous les calculs ont été réalisés au moyen de la méthode DFT en utilisant le programme GAUSSIAN 03 [1]. La fonctionnelle d'échange exact de Becke (B3) [2] a été combinée avec la fonctionnelle du gradient de corrélation de Lee-Yang-Par (LYP) [3]. Le jeu de base gaussienne utilisé est: 6-31G**.

Avec la DFT il est possible de définir la réactivité chimique telle que le potentiel chimique électronique (μ), la dureté chimique (chemical hardness (η), la mollesse globale (S) et l'électrophilie global (the global electrophilicity (ω))

- Le potentiel chimique électronique (μ) a été défini par Parr et Pearson comme suit :

$$\mu = -\frac{1}{2} (I + A) - \chi \quad (1)$$

C'est l'opposé de l'électronégativité χ introduite par Mulliken. I et A sont respectivement, l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique de la molécule considérée.

- La dureté chimique (η) peut être calculée à partir de la relation suivante :

$$\eta = \frac{1}{2} (I - A) \quad (2)$$

La mollesse (S) est définie par :

$$S = \frac{1}{2\eta} \quad (3)$$

- L'indice global d'électrophilie a été introduit par Parr et est donné par la relation suivante :

$$\omega = \mu^2 / 2 \quad (4)$$

Selon sa définition, cet indice mesure la capacité des espèces chimiques à accepter des électrons. Pour l'analyse des charges, nous avons considéré les valeurs des charges atomiques selon l'analyse de population de Mulliken. Ces charges sont les plus simples à déterminer par la mécanique quantique. L'analyse de population de Mulliken distribue les charges en fonction de l'occupation des orbitales atomiques. La population de recouvrement entre les paires d'atomes est divisée équitablement entre les deux atomes, sans tenir compte d'éventuelles différences d'électronégativité. Les charges obtenues dépendent fortement de la base d'orbitales utilisée pour le calcul quantique. Cependant, elles permettent d'obtenir des indications qualitatives sur des effets de polarisation et de transfert de charge, et reste très utilisée du fait de la simplicité de l'analyse qui la rend disponible dans tous les logiciels.

Pour chaque composé, une optimisation complète de géométrie a été faite, suivi d'un calcul de fréquences des modes normaux de vibration afin de déterminer le type de l'état stationnaire. Les géométries obtenues ainsi que les spectres théoriques sont visualisés à l'aide du logiciel GaussView [1].

III. Etude du ligand

III.1- Géométrie

La géométrie du ligand optimisée en DFT/B3LYP/6-31G** est présentée dans la figure 1. Dans les tableaux 1, 2 et 3, nous regroupons les paramètres structuraux obtenus.

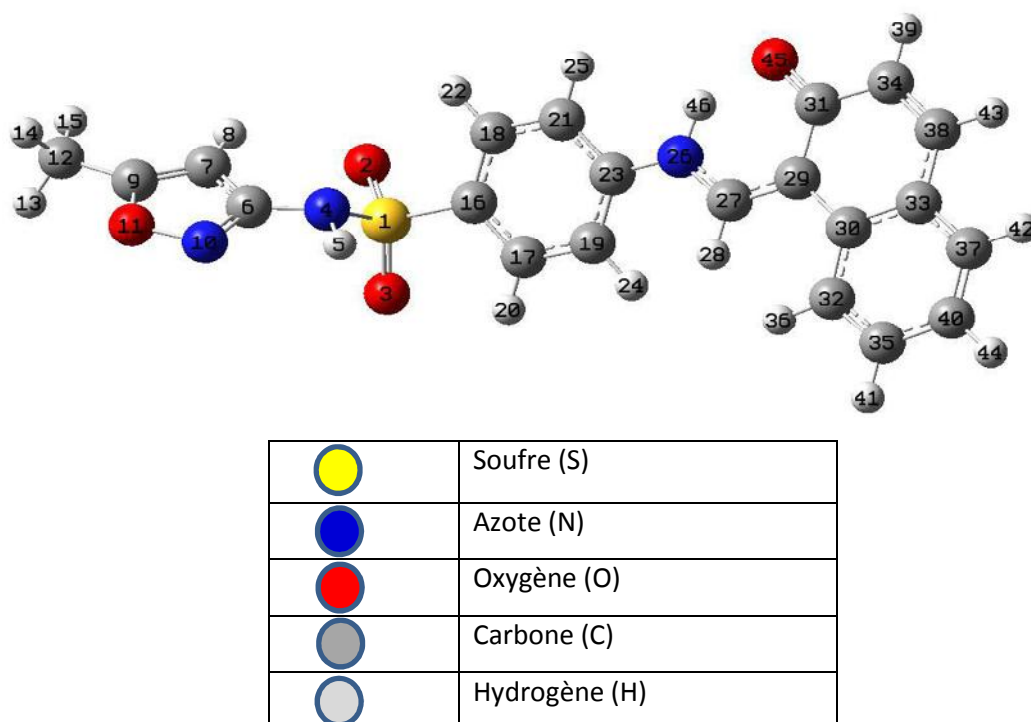


Figure 1 : Structure du ligand (HL) optimisée en DFT/B3LYP/6-31G**.

Tableau1: les longueurs de liaisons en (Å) du ligand libre obtenues en DFT/B3LYP/6-31G**

<i>2O-1S</i>	<i>1.464</i>	<i>25H-21C</i>	<i>1.085</i>
<i>3O-1S</i>	<i>1.466</i>	<i>26N-23C</i>	<i>1.394</i>
<i>4N-1S</i>	<i>1.721</i>	<i>27C-26N</i>	<i>1.345</i>
<i>5H-4N</i>	<i>1.017</i>	<i>28H-27C</i>	<i>1.083</i>
<i>6C-4N</i>	<i>1.407</i>	<i>29C-27C</i>	<i>1.386</i>
<i>7C-6N</i>	<i>1.424</i>	<i>30C-29C</i>	<i>1.466</i>
<i>8H-7C</i>	<i>1.076</i>	<i>31C-29C</i>	<i>1.472</i>
<i>9C-7C</i>	<i>1.362</i>	<i>32C-30C</i>	<i>1.410</i>
<i>10N-6C</i>	<i>1.315</i>	<i>33C-30C</i>	<i>1.423</i>
<i>11O-9C</i>	<i>1.352</i>	<i>34C-31C</i>	<i>1.453</i>
<i>12C-9C</i>	<i>1.489</i>	<i>35C-32C</i>	<i>1.387</i>
<i>13H-12C</i>	<i>1.095</i>	<i>36H-32C</i>	<i>1.085</i>
<i>14H-12C</i>	<i>1.094</i>	<i>37C-33C</i>	<i>1.408</i>
<i>15H-12C</i>	<i>1.091</i>	<i>38C-34C</i>	<i>1.354</i>
<i>16C-1S</i>	<i>1.784</i>	<i>39H-34C</i>	<i>1.084</i>
<i>17C-16C</i>	<i>1.395</i>	<i>40C-37C</i>	<i>1.384</i>
<i>18C-16C</i>	<i>1.398</i>	<i>41H-35C</i>	<i>1.086</i>
<i>19C-17C</i>	<i>1.390</i>	<i>42H-37C</i>	<i>1.086</i>
<i>20H-17C</i>	<i>1.083</i>	<i>43H-38C</i>	<i>1.087</i>
<i>21C-18C</i>	<i>1.386</i>	<i>44H-40C</i>	<i>1.085</i>
<i>22H-18C</i>	<i>1.084</i>	<i>45O-31C</i>	<i>1.257</i>

Tableau 2: Angles de valence du ligand HL calculés en DFT/B3LYP/6-31G**.

<i>H-4N-1S</i>	<i>120.7</i>	<i>26N-23C-19C</i>	<i>122.9</i>
<i>6C-4N-1S</i>	<i>105.6</i>	<i>27C-26N-23C</i>	<i>127.3</i>
<i>7C-6N-4N</i>	<i>110.1</i>	<i>28H-27C-26N</i>	<i>116.1</i>
<i>8H-7C-6C</i>	<i>118.9</i>	<i>29C-27C-26N</i>	<i>123.3</i>
<i>9C-7C-6C</i>	<i>128.9</i>	<i>30C-29C-27C</i>	<i>121.3</i>
<i>10N-6C-4N</i>	<i>127.6</i>	<i>31C-29C-27C</i>	<i>118.4</i>
<i>11O-9C-7C</i>	<i>103.1</i>	<i>32C-30C-29C</i>	<i>123.8</i>
<i>12C-9C-7C</i>	<i>118.1</i>	<i>33C-30C-29C</i>	<i>118.7</i>
<i>13H-12C-9C</i>	<i>109.9</i>	<i>34C-31C-29C</i>	<i>117.3</i>
<i>14H-12C-9C</i>	<i>133.3</i>	<i>35C-32C-30C</i>	<i>121.5</i>
<i>15H-12C-9C</i>	<i>110.8</i>	<i>36H-32C-30C</i>	<i>120.4</i>
<i>16C-1S-2O</i>	<i>110.8</i>	<i>37C-33C-30C</i>	<i>120.1</i>
<i>17C-16C-1S</i>	<i>110.1</i>	<i>38C-34C-31C</i>	<i>121.4</i>
<i>18C-16C-1S</i>	<i>110</i>	<i>39H-34C-31C</i>	<i>116.3</i>
<i>19C-17C-16C</i>	<i>119.2</i>	<i>40C-37C-33C</i>	<i>121.1</i>
<i>20H-17C-16C</i>	<i>119.7</i>	<i>41H-35C-32C</i>	<i>119.3</i>
<i>21C-18C-16C</i>	<i>119.6</i>	<i>42H-37C-33C</i>	<i>118.5</i>
<i>22H-18C-16C</i>	<i>119.5</i>	<i>43H-38C-34C</i>	<i>119.9</i>
<i>23C-19C-17C</i>	<i>119.3</i>	<i>44H-40C-37C</i>	<i>120.5</i>
<i>24H-19C-17C</i>	<i>120.1</i>	<i>45O-31C-29C</i>	<i>122.4</i>

Tableau 3 : Angles dièdres du ligand HL calculés en DFT/B3LYP/6-31G**

<i>4N-1S-2O-3O</i>	-126.8	<i>27C-26N-23C-19C</i>	-14.3
<i>5H-4N-1S-2O</i>	-176.2	<i>28H-27C-26N-23C</i>	-2.9
<i>6C-4N-1S-2O</i>	54.8	<i>29C-27C-26N-23C</i>	177.8
<i>7C-6C-4N-1S</i>	-48.8	<i>30C-29C-27C-26N</i>	178.4
<i>8H-7C-6C-4N</i>	4.9	<i>31C-29C-27C-26N</i>	-1.8
<i>9C-7C-6C-4N</i>	-175.6	<i>32C-30C-29C-27C</i>	-2.6
<i>10N-6C-4N-1S</i>	135.5	<i>33C-30C-29C-27C</i>	177.6
<i>11O-9C-7C-6C</i>	0.4	<i>34C-31C-29C-27C</i>	-177.4
<i>12C-9C-7C-6C</i>	-179.5	<i>35C-32C-30C-29C</i>	179.8
<i>13H-12C-9C-7C</i>	118.1	<i>36H-32C-30C-29C</i>	-0.6
<i>14H-12C-9C-7C</i>	-122.3	<i>37C-33C-30C-29C</i>	-179.8
<i>15H-12C-9C-7C</i>	-1.9	<i>38C-34C-31C-29C</i>	-1.1
<i>16C-1S-2O-4N</i>	-106.3	<i>39H-34C-31C-29C</i>	179
<i>17C-16C-1S-2O</i>	-142.3	<i>40C-37C-33C-30C</i>	-0.1
<i>18C-16C-1S-2O</i>	35.5	<i>41H-35C-32C-30C</i>	179.9
<i>19C-17C-16C-1S</i>	178.9	<i>42H-37C-33C-30C</i>	-179.9
<i>20H-17C-16C-1S</i>	0.2	<i>43H-38C-34C-31C</i>	-179.8
<i>21C-18C-16C-1S</i>	-179.2	<i>44H-40C-37C-33C</i>	-179.9
<i>22H-18C-16C-1S</i>	0.7	<i>45O-31C-29C-27C</i>	2.3
<i>23C-19C-17C-16C</i>	0.3	<i>46H-26N-23C-19C</i>	165.0

L'examen des distances montre que toutes les longueurs de liaison C-H sont autour de 1.095 Å. Les liaisons simples C-C sont autour de 1.398 Å, elles sont plus longues que leur homologues doubles C=C, qui sont autour de 1.384 Å.

III.2- Spectre infrarouge (IR)

L'infrarouge est une lumière électromagnétique qui se situe entre le visible et les micro-ondes, son domaine est entre 800 nm et 2000 nm. Son spectre représente des fréquences de différents types de vibrations (élongation et déformation). Ces vibrations sont dues aux transitions électroniques entre les niveaux énergétiques fondamentaux.

Les spectres IR théoriques sont déterminés, à partir de calcul de fréquences de modes normaux de vibration en DFT/B3LYP/6-31G**.

Dans le tableau 4, nous donnons les vibrations caractéristiques du ligand considéré

La figure 2 représente le spectre IR théorique.

Tableau 4 : les vibrations caractéristique de Ligand (HL) calculées en DFT/B3LYP/6-31G.**

<i>LIGAND</i>			
<i>Vibrations Caractéristiques</i>	<i>Fréquence théorique (cm^{-1})</i>	<i>Fréquence d'expérimental (cm^{-1})</i>	<i>Erreur relative (%)</i>
CH=N azométhine	1615	1617	0.12
C=N oxazole	1543.86	1605	3.81
liaison C =C aromatique	1529	1507-1576	0.81
- SO2 asymétrique	1314.39	1315	0.046
- SO2 symétrique	1142	1146-1160	0.95
C-N	1301	1268	2.54
C-O	1045.91	1083	3.43
N-O	1008.37	1025	1.62
S-N	854	924	7.58
- 2H adjacents sur cycle de	604-902	592-924	0.66
N-H	3519	3290	10.66
=C-H	3084	3144	1.90
-CH et -CH2	3054.55	3000	1.7

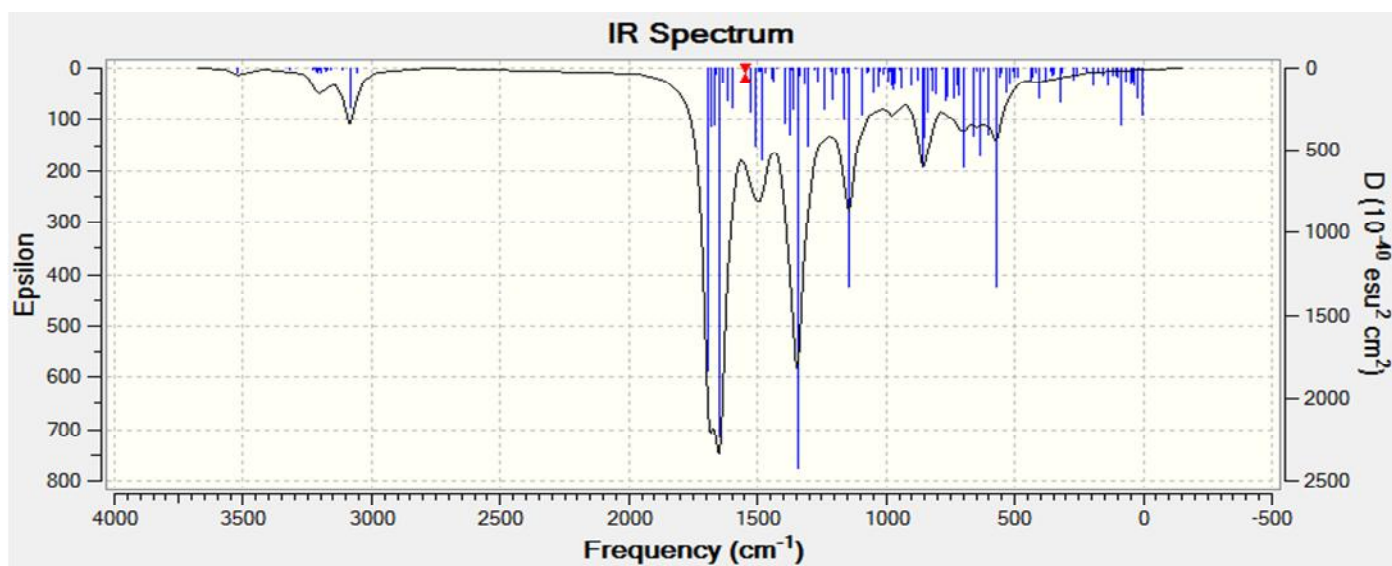


Figure 2 : Spectre théorique du ligand HL obtenu en DFT/B3LYP/6-31G**

L'analyse des résultats de fréquences montre qu'il y a une bonne cohérence entre les spectres théorique et expérimental et nous pouvons tirer les remarques suivantes :

- L'élongation du groupement N-H est observée à 3290 cm^{-1} .
- Une bande enregistrée à 1605 cm^{-1} correspond à l'élongation de la fonction C=N du cycle oxazole.
- Des bandes de l'élongation de la liaison C-H dans les groupements -CH et -CH₂ apparaissent dans la région 3000 cm^{-1} .
- Une bande caractéristique de l'élongation de la liaison C=N de la fonction azométhine est localisée à 1617 cm^{-1} .
- Les vibrations correspondantes à l'élongation des liaisons C=C appartiennent à l'intervalle $1507 - 1576\text{ cm}^{-1}$.

Des bandes de vibration des groupements – SO₂ asymétrique et – SO₂symétrique apparaissent dans les régions $1320-1314\text{ cm}^{-1}$ et $1160 - 1146\text{ cm}^{-1}$, respectivement.

- Une bande enregistrée à 924 cm^{-1} est attribuée à la vibration de la liaison S-N du groupement sulfamide.
- Les bandes de vibration d'élongation C-N, C-O et N-O liées à la fonction oxazole sont situées à 1268 cm^{-1} , 1083 cm^{-1} et 1025 cm^{-1} , respectivement.
- D'autre part, le domaine $1383-1469\text{ cm}^{-1}$ correspond à la déformation dans le plan des groupements CH, CH₂ et CH₃.

III.3- Spectre UV-visible

L'UV-visible est le domaine des ondes électromagnétiques situé entre 200 nm et 800 nm. Son spectre donne la longueur d'onde maximale λ_{max} responsable de la transition des électrons entre les niveaux énergétiques.

Nous donnons dans les figures 3 et 4, les spectres UV-visible expérimental et théorique du ligand HL, et dans le tableau 5, nous présentons les longueurs d'ondes expérimentales et théoriques.

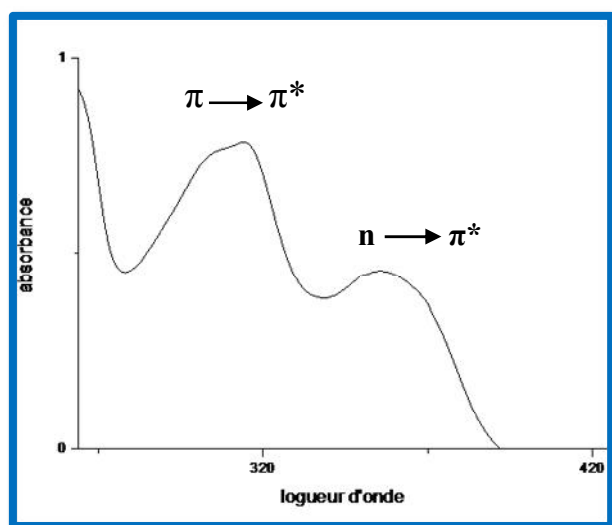


Figure 3 : Spectre UV-visible expérimental du ligand HL

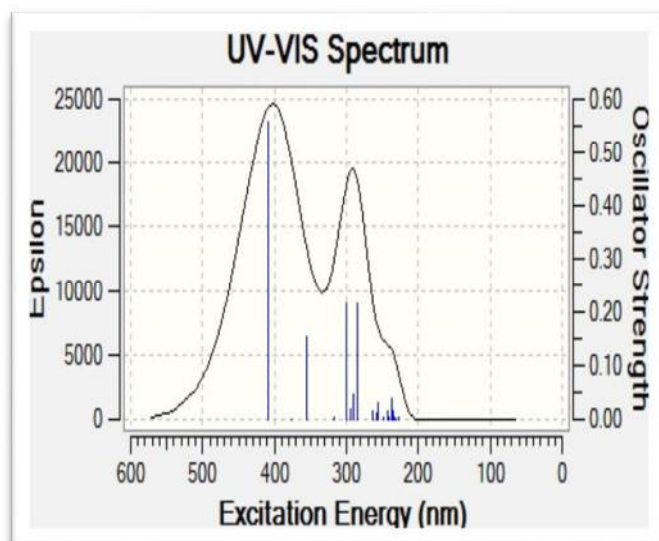


Figure 4 : Spectre UV-vis théorique du ligand HL

Tableau 5 : Longueurs d'ondes UV-visible théoriques et expérimentales (nm) du ligand HL.

Longueurs d'onde du spectre théorique (nm)	Longueurs d'onde du spectre expérimental (nm)
308.2	315
410	356

Nous signalons l'existence de deux absorbances maximales dans le spectre théorique, de 308.27 nm et 410 nm. Elles sont en bon accord avec celles expérimentales qui sont de 315 et 356 nm.

III-4 Distribution des charges

Le tableau 6 donne les charges atomiques calculées en DFT.

Nous remarquons que les atomes d'oxygène et d'azote possèdent des charges négatives, tandis que l'atome du soufre et les hydrogènes sont chargés positivement. Nous remarquons que l'azote N4 est l'atome le plus chargé négativement. Nous avons expliqué ce résultat par le fait qu'il est plus électronégatif que les autres atomes. La charge totale du ligand est neutre.

Tableau 6 : Distributions des charges atomiques du Ligand HL.

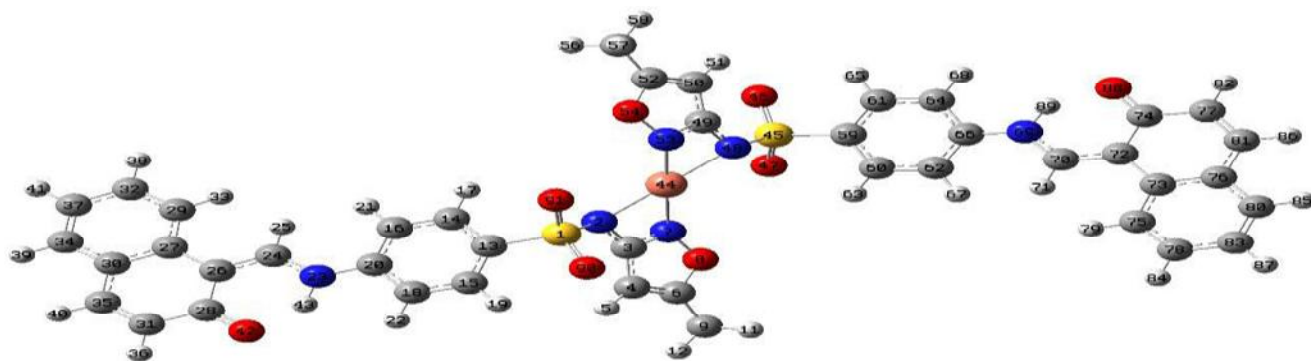
Atome	Charge	Atome	Charge
S1	1.223	24H	0.106
O2	-0.541	25H	0.121
O3	-0.502	26N	-0.630
N3	-0.706	27C	0.149
H5	0.296	28H	0.123
C6	0.463	29C	-0.055
C7	-0.193	30C	0.081
H8	0.136	31C	0.406
C9	0.386	32C	-0.138
N10	-0.245	33C	0.076
O11	-0.369	34C	-0.121
C12	-0.383	35C	-0.090
H13	0.147	36C	0.075
H14	0.144	37C	-0.137
H15	0.134	38C	-0.103
C16	-0.211	39H	0.102
C17	-0.097	40C	-0.089
C18	-0.064	41H	0.090
C19	-0.097	42H	0.090
H20	0.145	43H	0.097
C21	0.124	44H	0.090
H22	0.139	45O	-0.597
C23	0.339	46H	0.333

IV- Complexe de cuivre

Dans cette partie, nous avons complexé le ligand HL étudié précédemment par Cu(II). Nous avons proposé les géométries octaédrique, tétraédrique et carré plane pour le complexe de Cu.

La structure carré plane est trouvée la plus stable.

La géométrie carré plane de ce complexe Cu(L)_2 optimisée en DFT/B3LYP/6-31G** est donnée dans la figure 5.









	Soufre (S)
	Azote (N)
	Oxygène (O)
	Cuivre (Cu)
	Carbone (C)
	Hydrogène (H)

Figure 5 : Complexe Cu(L)_2 optimisé en DFT/B3LYP/6-31G**.

IV-1 Paramètres structuraux

Les paramètres géométriques de la structure carrée plane du complexe de cuivre sont résumés dans le tableau 7.

Tableau 7: Paramètres structuraux du complexe du cuivre calculés en DFT/B3LYP/6-31G.**

complexe de cuivre					
Distances		Angles de valences		Angles dièdres	
Cu44 – N2	2.025	44Cu – 2N – 1S	131.2	44Cu – 2N – 1S – 13C	149.3
S45-Cu44	3.391	45 S - 44 Cu -2N	159.3	45 S - 44 Cu-2N – 1 S	178.2
46 O – 45 S	1.472	46 O – 45 S-44Cu	117.8	46 O – 45 S-44Cu-2N	99.4
48 N – 45 S	1.674	48 N – 45 S - 44 Cu	25.7	48 N – 45 S -44Cu – 2 N	178.7
49 C – 48 N	1.366	49 C – 48 N – 45 S	121.7	49 C – 48 N – 45 S-44Cu	-127.1
59 C – 45 S	1.790	59 C – 45 S – 44Cu	119.8	59 C – 45 S – 44Cu-2N	-126.9
60 C – 59 C	1.399	60 C – 59 C – 45 S	119.6	60 C – 59 C – 45S-44Cu	50.7
61C – 59 C	1.396	61C – 59 C – 45 S	119.8	61C – 59 C – 45 S-44Cu	-131.1

En comparant les distances entre les atomes avant et après complexation, nous remarquons qu'elles diminuent.

IV.2- Spectre infrarouge

La figure 7 représente le spectre IR théorique du complexe de cuivre

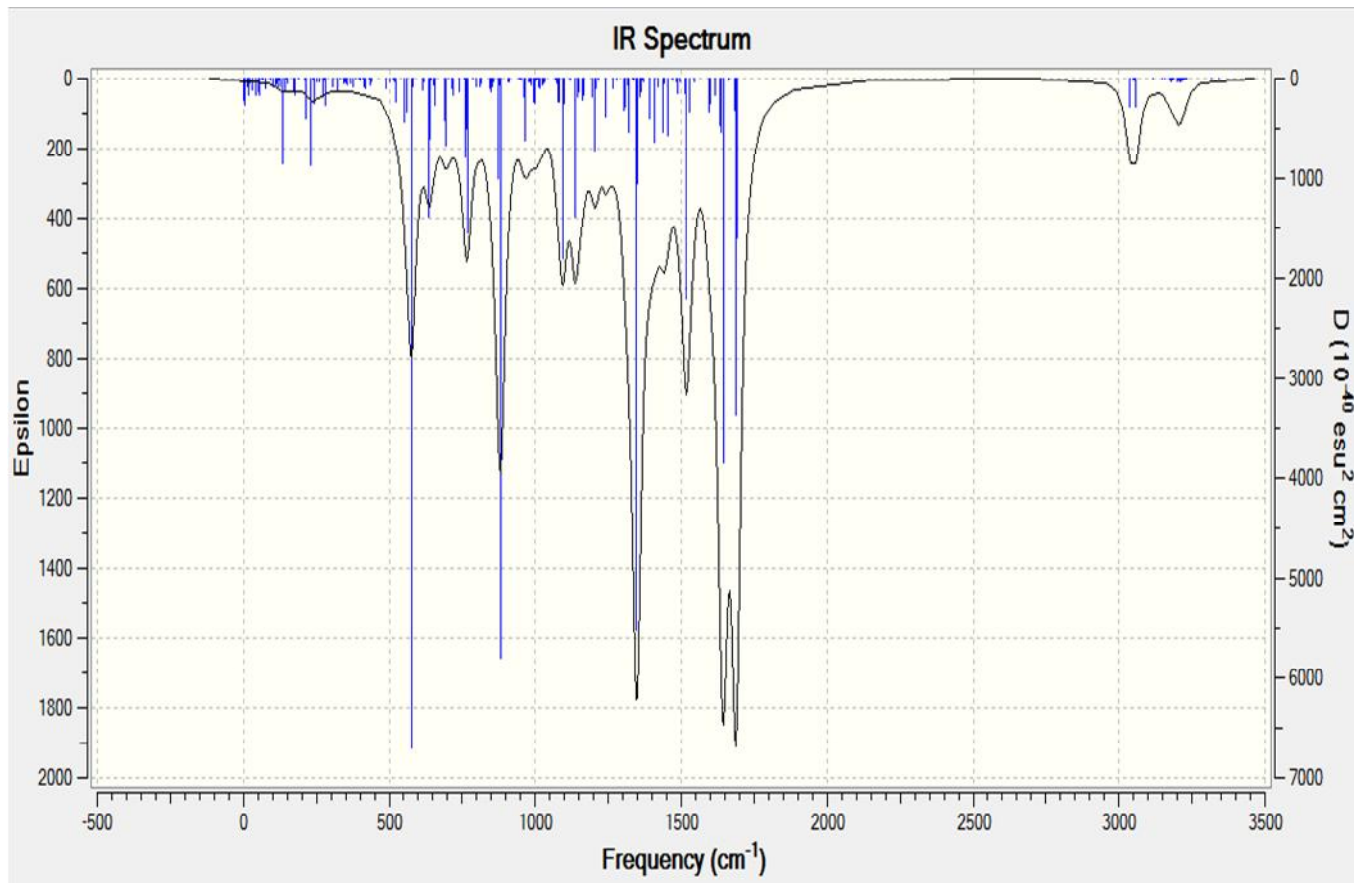


Figure 6 : Spectre IR théorique du complexe de cuivre.

Les principales bandes de vibration observées sur le spectre IR du Cu(L)₂ sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 8: Les vibrations caractéristiques du complexe Cu (L)₂ obtenues en DFT/B3LYP/6-31G.**

Vibrations caractéristiques	Fréquences (cm ⁻¹)
C=N	1389.6
S-N	905.7
C=C	1528.9
Cu-N	231.5
CH-N	1698.8
N-H	3059.4
C-H	3229.5

En examinant le spectre théorique de ce complexe, nous remarquons la disparition de la bande de vibration de la liaison N-H, ce qui indique la déprotonation du ligand HL après la complexation

La bande caractéristique du cycle oxazole s'est déplacée de 88 cm⁻¹ vers les fortes fréquences.

La bande de vibration correspondante à S-N s'est déplacée vers les grandes fréquences, également.

II-3 Charges atomiques de Mulliken

Dans le tableau 9, nous présentons les charges atomiques obtenues en méthode DFT.

Tableau 9 : Charges atomiques du complexe de cuivre calculées en DFT/B3LYP/6-31G.**

Atome	Charge	Atome	Charge
1S	1.274	45 S	1.266
2N	-0.774	48 N	-0.759
3C	0.541	49 C	0.517
7N	-0.234	53 N	-0.220
8O	-0.347	54 O	-0.340
90O	-0.560	46 O	-0.557
91O	-0.527	47 O	-0.528
Cu	0.531		

Les résultats obtenus montrent que les atomes N2 et N48 portent une charge négative ce qui est en accord avec l'effet mésomère attracteur.

V- L'étude géométrique du complexe Mn

Dans cette partie, nous nous sommes intéressées au complexe de manganèse $Mn(L)_2$. Nous avons considéré les deux structures octaédrique et tétraédrique. Après optimisation des géométries, nous avons confirmé que la structure octaédrique est la plus stable.

La structure octaédrique optimisée est donnée dans la figure 7.

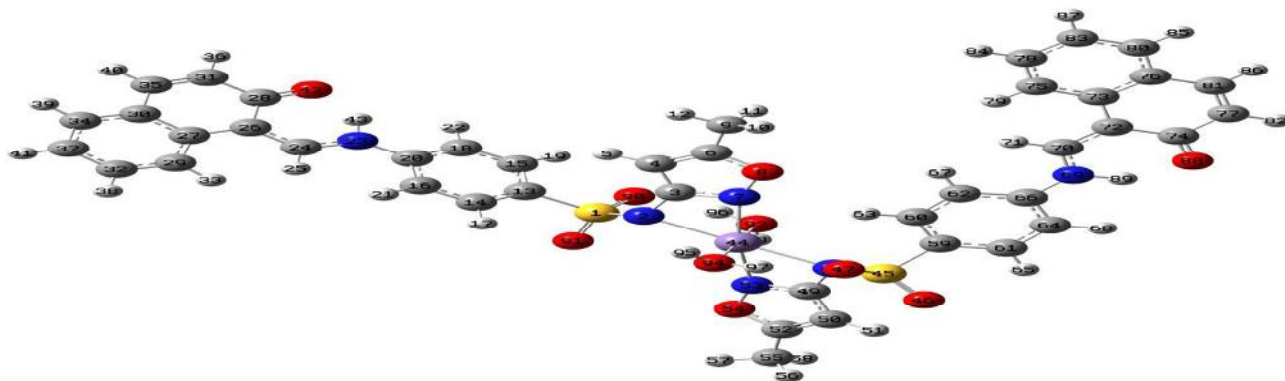








Figure 7 : Complexe $Mn(L)_2(H_2O)_2$ optimisé en DFT/B3LYP/6-31G**.

	Soufre (S)
	Azote (N)
	Oxygène (O)
	Magnésium (Mn)
	Carbone (C)
	Hydrogène (H)

V.1- Paramètres structuraux

Les distances entre les atomes diminuent après complexation. Les distances N7-C3, N7-N2, Mn44-S45 et Mn44-O92 valent 1.36, 2.22, 3.51 et 2.22 (Å), respectivement.

V.2- Spectre IR

Le spectre théorique du complexe $Mn(L)_2(H_2O)_2$ est donné dans la figure 8.

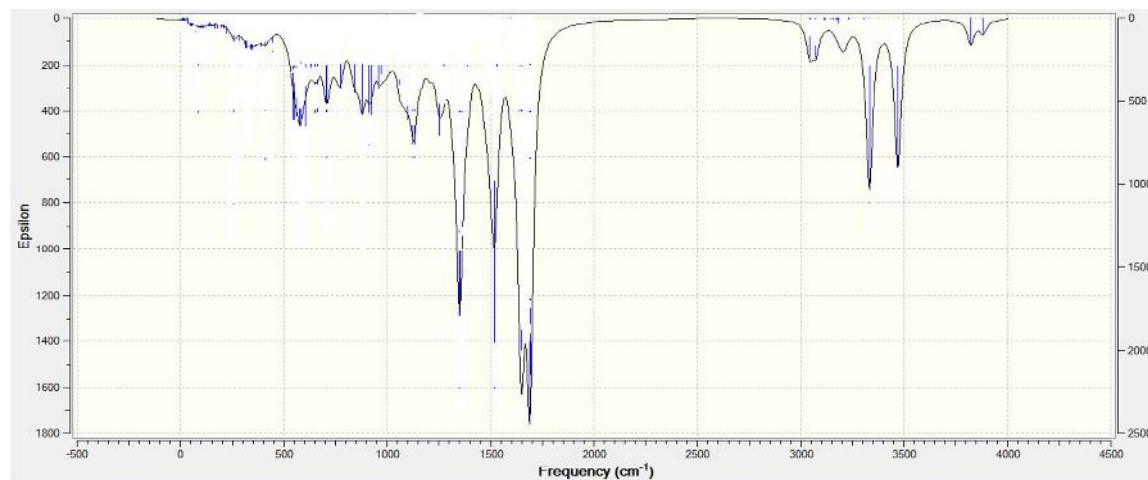


Figure 8: Spectre théorique du complexe Mn(L)₂ (H₂O)₂

Les principales bandes de vibration observées sur le spectre IR du Mn(L)₂(H₂O)₂ sont regroupées dans le tableau 10.

Tableau 10 : Fréquences théoriques calculées en DFT/B3LYP/6-31G**

Vibrations caractéristiques	Fréquences (cm ⁻¹)
Mn-N	255.5
C= C	1662.9
C-N	1516.9
C=NH	1350.8
N-S	583.1
CH ₂	3044.0

En interprétant le spectre obtenu, nous signalons la disparition de la bande de vibration de la liaison N-H, ce qui indique la déprotonation du ligand HL après la complexation.

Nous remarquons que les bandes caractéristiques S-N et C=N se sont déplacés vers les faibles fréquences.

V.3- Charges de Mulliken

Dans le tableau 11 sont regroupées les charges atomiques partielles de Mulliken pour chaque atome

Tableau 11 : Charges atomiques du complexe de Mn calculées en DFT/B3LYP/6-31G.**

Atome	Charge	Atome	Charge
1S	1.25	45S	1.249
90O	-0.612	47O	-0.614
91O	-0.530	46O	-0.548
2N	-0.786	48N	-0.795
3C	0.506	49C	0.532
7N	-0.250	53N	-0.291
8O	-0.375	54O	-0.359
92O	-0.602	94O	-0.608
93H	0.350	95H	0.341
96H	0.373	97H	0.386
Mn	0.741		

Le métal Mn, l'atome du soufre, les atomes de carbones et les atomes d'hydrogène sont chargés positivement, alors que les atomes d'oxygène et les atomes d'azote sont chargés négativement.

VI- Les Orbitales Moléculaire Frontières

La connaissance des orbitales moléculaires (OM) d'une molécule permet de connaître sa structure électronique et de prévoir sa géométrie. Un autre objectif de la théorie des OM, est la compréhension de la réactivité chimique.

Les orbitales frontières sont :

1- L'orbitale **HOMO** qui est l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par au moins un électron.

2- L'orbitale **LUMO** qui est l'orbitale la plus basse en énergie non occupée.

Ces deux orbitales jouent un rôle particulier dans les mécanismes réactionnels.

Dans ce travail nous avons considéré les Orbitales Moléculaires Frontières (LUMO et HOMO) pour les composés les plus stables.

Nous représentons dans la figure 10. Pour les structures optimisées par la méthode DFT, nous avons également reporté les écarts énergétiques.

Dans le tableau 12, nous regroupons les écarts énergétiques (HOMO, LUMO) obtenus pour le ligand et ses complexes.

Le classement des écarts énergétiques obtenu est le suivant : $\Delta E_{ligand} > \Delta E_{Mn-L} > \Delta E_{Cu-L}$.

Le complexe Cu-L₂ possède la plus petite valeur de GAP énergétique, ce qui le rend **plus réactif** vis-à-vis des réactions **d'oxydo-réduction** que le ligand et le complexe Mn - L.

Tableau 12 : Ecart énergétique des structures optimisées par la méthode DFT

(eV)	Ligand	Cu(L) ₂	Mn(L) ₂
HOMO	-5.781	-4.401	-5.477
LUMO	-2.463	-4.395	-2.369
ΔE	3.318	0.06	3.108

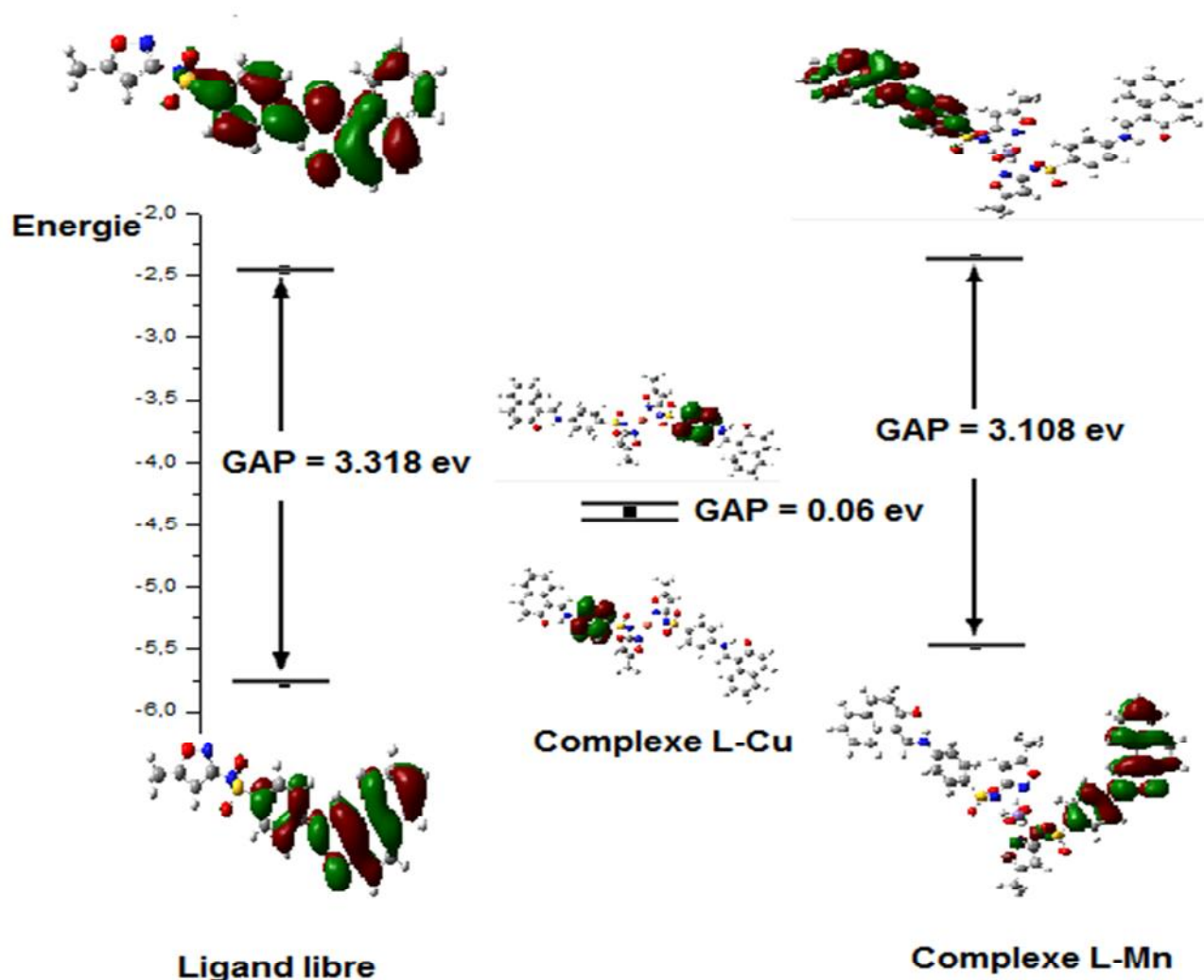


Figure 9 : Orbitales moléculaire frontières et GAP énergétique.

Nous remarquons, dans le cas du ligand libre, que l'orbitale HOMO est localisée sur le cycle aromatique, et le groupement Nitro HC=N, alors que la LUMO recouvre tous les groupements de la molécule, ainsi que les oxygènes qui sont liés au soufre et au groupement NH. Concernant les complexes, l'orbitale HOMO du complexe Cu-L₂ couvre le cycle aromatique lié au groupement SO₂ tandis que la LUMO est localisée sur le cycle aromatique. Les orbitales HOMO et LUMO du complexe Mn-L se localisent sur tous les cycles aromatiques.

VII- Etude de la réactivité

Dans cette partie, nous avons calculé les indices de réactivité, à savoir: le potentiel chimique(μ), la dureté chimique (χ), l'indice d'électrophilie (ω) selon les expressions regroupées dans la figure 10. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 13.

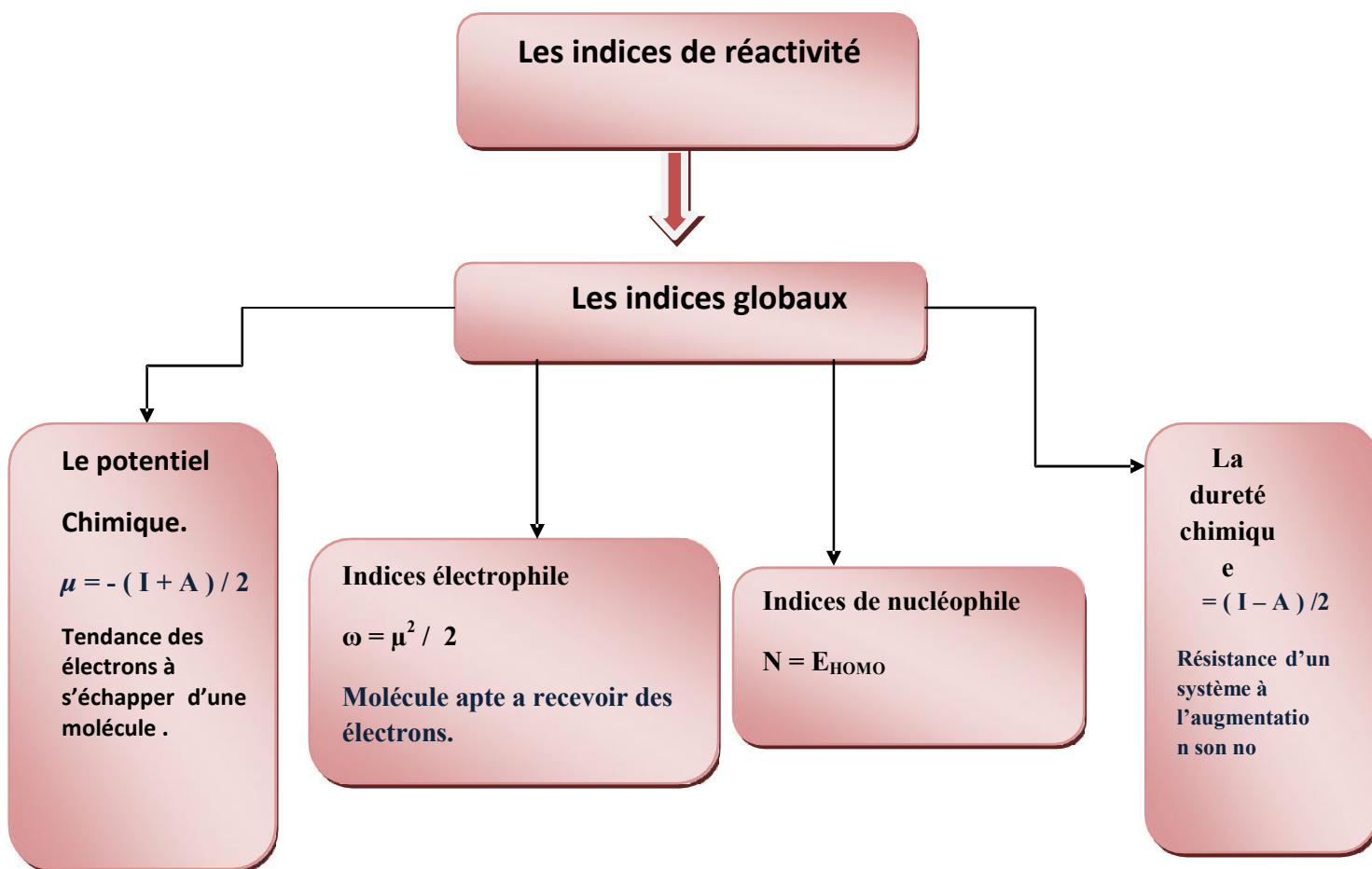


Figure 10 : Schéma récapitulatif des indices globaux

Tableau 13 : Indices globaux de réactivité du ligand et des complexes à base de Cu(II) et Mn(II).

Indices globaux	ligand	Complexe de Cu(II)	Complexe de Mn(II)
Potentiel d'ionisation (eV)	5.78	4.40	5.47
Affinité électronique (eV)	2.46	4.39	2.37
Potentiel chimique μ (eV)	-4.12	-4.40	-3.92
La dureté chimique η (eV)	1.66	0.003	1.55
indice d'électrophilie ω (eV)	5.12	322.71	4.95

L'interprétation des indices de la réactivité montre que le ligand HL possède la plus grande valeur de dureté chimique car il est très stable et il lui faut une grande quantité d'énergie puisqu'il résiste le plus au transfert de charge. Ces paramètres montrent que le ligand est moins réactif que ses complexes. Tandis que le complexe Cu-L est le plus réactif.

Le complexe Cu-L possède le petit potentiel chimique et un indice d'électrophile supérieur à celui du complexe Mn-L, le complexe Cu-L est le composé le plus électrophile et représente une cible d'attaque nucléophile.

Bibliographie

- [1] A. D. Becke, Phys. Rev. A **38** (1988) 3098.
- [2] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98** (1992) 1372.
- [3] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B **37** (1988) 785.

Conclusion

Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail, nous avons effectué une étude DFT, avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G**, au moyen du logiciel Gaussian 03, pour un ligand de base de Schiff et ses complexes à base de Cu(II) et de Mn(II). A cet effet, les paramètres structuraux, énergétiques, spectraux et électroniques ont été calculés et discutés. Les indices de réactivité globaux ont été déterminés afin de prévoir la réactivité des composés étudiés.

Les résultats obtenus à l'issue de ce travail montrent que :

- Concernant le ligand, nos résultats sont en bon accord avec ceux expérimentaux disponibles. Nous constatons que la méthode DFT/B3LYP/6-31G** donne de bons résultats pour ce type de ligands.
- Les structures prédites pour les complexes ont été confirmées par calcul DFT, à savoir la structure carrée plane et la structure octaédrique pour les complexes Cu-L₂ et Mn-L₂, respectivement.
- Les valeurs des écarts HOMO/LUMO trouvées indiquent que le ligand et ses complexes sont stables.
- L'étude des indices globaux de la réactivité confirme que le complexe de cuivre est plus réactif vis-à-vis des réactions d'oxydo-réduction.

Ce travail d'initiation à la recherche nous a permis de se familiariser avec les méthodes de la chimie quantique et d'utiliser certains logiciels de la chimie quantique.

Nous avons constaté également que les travaux théoriques et expérimentaux se complètent. En effet, le théoricien peut fournir des résultats intéressants tels que la prédiction des complexes les plus stables qui peuvent être synthétisés.

Et en perspectives, nous proposons d'étudier la complexation de ce ligand avec d'autres métaux et de modéliser d'autres complexes.

Résumé

Dans le cadre de ce travail, une étude théorique au niveau DFT/B3LYP/6-311G**, au moyen du logiciel de calcul « GAUSSIAN 03 », a été menée sur un ligand dérivé de base de Schiff, synthétisé et biologiquement actif. Ainsi que ses deux complexes de cuivre(II) et de manganèse(II). Les paramètres énergétiques, structuraux, spectroscopiques et les indices de la réactivité globale ont été déterminés.

Cette étude nous a permis d'obtenir la structure optimisée la plus stable du ligand, de prédire les arrangements les plus stables des complexes considérés, ainsi que de comparer la réactivité du ligand et de ses complexes. Les résultats théoriques obtenus ont été comparés avec ceux expérimentaux disponibles.

Summary

In this work, a theoretical study at the DFT/ B3LYP/ 6-311G ** level, using the "GAUSSIAN 03" calculation software was carried out on a ligand derived from Schiff's base, synthesized and biologically active, as well.as its two complexes of copper(II) and manganese(II). The energetic, structural, spectral parameters and the indices of the global reactivity were determined.

This study allowed us to obtain the most stable optimized structure of the ligand, to predict the most stable arrangements of the complexes under consideration, as well as to compare the reactivity of the ligand and its complexes. The theoretical results obtained were compared to the available experimental ones.