

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

**THESE DE DOCTORAT**

Spécialité : CHIMIE

Option : Chimie des Matériaux et de l'environnement

Présentée par

**AYACHE Hayat**

**Propriétés Structurales et Electroniques des  
Complexes Organométalliques : Etude DFT**

**Devant le jury d'examen composé de :**

Mr	LAMROUS Omar	Professeur, UMMTO	Président
Mme	HAMMOUTENE Dalila	Professeur, USTHB	Directrice de thèse
Mr	ELKECHAI Aziz	Professeur, UMMTO	Co-directeur de thèse
Mme	DERRIDJ Fazia	Professeur, UMMTO	Examinatrice
Mme	BOUAZIZ Souhila	MCA, UMBB	Examinatrice
Mr	BOUCEKKINE Abdou	Professeur, U. Rennes 1	Invité



MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

**THESE DE DOCTORAT**

Spécialité : Chimie

Option : Chimie des Matériaux et de l'environnement

Présentée Par

**AYACHE Hayat**

**Propriétés Structurales et Electroniques des  
Complexes Organométalliques : Etude DFT**

**Devant le jury d'examen composé de :**

Mr	LAMROUS Omar	Professeur, UMMTO	Président
Mme	HAMMOUTENE Dalila	Professeur, USTHB	Directrice de thèse
Mr	ELKECHAI Aziz	Professeur, UMMTO	Co-directeur de thèse
Mme	DERRIDJ Fazia	Professeur, UMMTO	Examinatrice
Mme	BOUAZIZ Souhila	MCA, UMBB	Examinatrice
Mr	BOUCEKKINE Abdou	Professeur, U. Rennes 1	Invité



En premier lieu, je remercie **DIEU** le Tout Puissant de nous avoir éclairé les chemins du savoir et de la sagesse et de nous avoir permis de mener à bout ce travail.

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du **Laboratoire de Thermodynamique et Modélisation Moléculaire**, à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, sous la direction du Professeur Mme **Dalila Hammoutène**, ainsi qu'au **Laboratoire de Physique et Chimie Quantique** à l'Université de Tizi-Ouzou, sous la direction du Professeur Mr **Aziz Elkechai**. Ce travail est arrivé à terme grâce, en particulier, à mes deux Directeurs de thèse, auxquels j'exprime ma profonde gratitude et ma sincère reconnaissance.

Je tiens en premier lieu à exprimer mes plus vifs remerciements à mon directeur de thèse, le Professeur Dalila Hammoutène qui fût, tout au long de ce travail, attentive, en dépit des nombreuses charges qui sont les siennes. L'idée de voler de mes propres ailes a certes été effrayante, mais ô combien salutaires furent son accompagnement et ses conseils, qui m'ont enrichi et m'ont insufflé courage et confiance en soi. Ses compétences, sa rigueur scientifique et sa clairvoyance m'ont beaucoup appris. Ils ont été et resteront le moteur de mon travail de chercheur. Un grand merci pour toutes les discussions scientifiques pertinentes que nous avons eues, ainsi que pour l'aide précieuse qu'elle m'a apportée durant toutes ses années.

J'adresse aussi ma profonde gratitude au Professeur Mr Aziz Elkechai, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et avoir accepté de diriger mes travaux de recherche, avec toute son expérience. Je tiens à le remercier pour ses qualités humaines, ainsi que pour la patience et la bienveillance dont il a fait preuve à mon égard, durant mes années de thèse.

Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude au Professeur émérite Mr Abdou Boucekkine, de l'université des sciences chimiques de Rennes I, d'avoir accepté de collaborer avec nous. Je le remercie pour sa disponibilité, ses recommandations pertinentes, ainsi que pour ses qualités humaines et particulièrement l'accueil qu'il m'a réservé lors de mon passage à Rennes.

Ma reconnaissance va également à Mr Camille Latouche, Docteur à l'institut des matériaux Jean Rouxel; je lui témoigne toute ma gratitude pour la confiance qu'il m'a accordée et pour sa grande patience à mon égard, et surtout pour son aide scientifique. Je le remercie également pour sa gentillesse ainsi que pour ses qualités humaines; je n'oublierai jamais le séjour que j'ai passé à Nantes.

Je remercie Mr Omar Lamrous, professeur à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail en me faisant l'honneur de présider ce jury.

Je suis très honoré par la présence de Mme Fazia Derridj, Professeur à l'UMMTO et Mme Souhila Bouaziz, MCA à l'université de Boumerdés. Je les remercie pour l'intérêt qu'ils ont accordé à ce travail, et d'avoir accepté de faire partie de ce jury de thèse. Leurs remarques et leurs fructueux commentaires sur ce travail seront autant de pistes à creuser et à explorer dans l'avenir.

J'adresse mes vifs remerciements aux Docteurs Kahina Bakhouche, Mohammed Ali Benmensour du laboratoire de thermodynamique et modélisation moléculaire de l'USTHB et Farida Kias du laboratoire de physique et chimie quantique (UMMTO) pour leur soutien, leur aide et leurs précieux conseils. Les débats scientifiques avec eux m'ont donné de la volonté pour bien avancer.

Je ne saurais oublier dans mes remerciements tous les collègues que j'ai côtoyés au laboratoire de thermodynamique et modélisation moléculaire, pour leur sympathie, pour leur esprit de groupe et pour les bons moments et les bons souvenirs que nous avons partagés, ainsi que tous mes amis et collègues du laboratoire de physique et chimie quantique pour leur gentillesse, leur agréable compagnie, leurs encouragements constants et leur soutien moral dans les moments les plus difficiles.

Mes remerciements vont aussi à mes proches, famille et amis, qui m'ont constamment supporté dans tous les sens du terme, avec cette question récurrente, « quand est-ce que tu la soutiens, cette thèse ? », bien qu'angoissante en périodes fréquentes de doute, m'ont permis de ne jamais dévier de mon objectif final. Je remercie en particulier mes parents, mon mari et ma très chère fille **RYM** qui, par leur présence, leurs encouragements et leur assistance aussi bien matérielle que morale, m'ont permis d'accomplir cette thèse dans d'excellentes conditions.

Enfin, et plus que tout, je voudrais remercier mes sœurs et mon cher frère pour leur patience, leur aide, leur soutien quotidien indéfectible et leur enthousiasme contagieux à l'égard de mes travaux comme de la vie en général.

# Abréviations

**AH:** Adiabatic Hessian

**DFT:** Density Functional theory

**DMF:** Diméthylformamide

**EA:** Affinité électronique

**GGA:** Generalized Gradient Approximation

**GIAO:** orbitales atomiques invariante de jauge

**HF:** Hartree Fock

**HOMO:** Highest Occupied Molecular Orbital

**IEF-PCM:** Integral Equation Formalism – Polarisable Continuum Model

**IR:** Infra Rouge

**Lanl2DZ:** Los Alamos National Laboratory 2 Double-Zeta

**LDA:** Local Density Approximation

**LUMO:** Lowest Unoccupied Molecular Orbital

**MPA:** Mulliken Population Analysis

**NBO:** Natural Bond Orbitals

**PCM:** Polarisable Continuum Model

**RMN:** Résonance magnétique nucléaire

**SCF:** Self- Consistent Field

**TD-DFT:** Time Dependent- Density Functional theory

**TMS:** Triméthylsilyle

**UV:** Ultra Violet

**VMS:** Virtual Multifrequency Spectrometer



# Table de matières

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

## Chapitre I : Méthodologie et rappels théoriques

### Partie I. Méthode de calcul théorique

I.1. Introduction.....	4
I.2. L'équation de Schrödinger.....	4
I.3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	7
I.3.1. Principe de la méthode DFT.....	8
I.3.2. Approche de Kohn-Sham.....	9
I.3.3. Les fonctionnelles hybrides.....	11
I.3.4. Choix de la base utilisée pour représenter les orbitales de Kohn-Sham..	11
I.4. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité Dépendante du Temps (TD-DFT).....	12
I.5. Analyse de populations.....	13
I.5.1. Analyse de population de Mulliken.....	14
I.5.2. Analyse NBO.....	15
I.6. Potentiel électrostatique.....	16
I.7. Méthode de solvatation .....	16
I.8. Exploitation de la surface d'énergie potentielle.....	18
I.8.1. Surface d'énergie potentielle.....	18
I.8.2. Calcul de fréquence.....	18
I.9. Méthode de calcul des constantes d'écran de RMN.....	19
I.10. Code de calcul Gaussian.....	19

### Partie II. Notions théoriques

I.11. Rappels bibliographiques sur la chimie de coordination.....	20
I.11.1. Le ligand.....	20
I.11.2. Complexes de coordination.....	21
I.11.3. Structure des complexes.....	21
I.11.4. Facteurs influençant la stabilité d'un complexe.....	22
I.12. Généralités sur les métaux de transition.....	22

I.12.1. Le zinc.....	23
I.12.2. Le cadmium.....	23
I.12.3. L'or.....	23
I.13. Comportement redox des ligands bidentés et leur complexes.....	24
I.14. Indices globaux.....	26
I.15. Indices locaux.....	29
I.16. Spectroscopie d'absorption et d'émission.....	30
I.16.1. Emission par fluorescence.....	32
I.16.2. Emission par phosphorescence.....	33
I.17. Conclusion.....	34
I.18. Bibliographie.....	35

<p><b>Chapitre II : Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés</b></p>
--

II.1. Introduction.....	38
II.2. Méthode de calcul théorique.....	40
II.3. Etude des propriétés structurales et électroniques des ligands hétérocycliques dérivés du benzoxazole et analogues L1-L6.....	41
II.4. Spectroscopie infrarouge des ligands L1-L6.....	51
II.5. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire des ligands L1-L6.....	56
II.6. Indices de réactivité des ligands L1-L6.....	59
II.7. Comportement Redox des ligands L1-L6.....	65
II.8. Spectroscopie d'absorption UV-Visible des ligands L1-L6.....	69
II.8.1. Propriétés structurales des états excités singulets $S_1$ des ligands L1-L6.....	69
II.8.2. Longueurs d'onde d'absorption et d'émission des ligands L1-L6.....	74
II.9. Conclusion.....	79
II.10. Bibliographie.....	81

## **Chapitre III : Propriétés structurales, spectroscopiques et redox des complexes organométalliques de zinc et de cadmium**

III.1. Introduction.....	84
III.2. Méthode de calcul.....	87
III.3. Étude des propriétés structurales et électroniques des états fondamentaux des complexes M(L1L6)Cl <sub>2</sub> .....	87
III.4. Spectroscopie d'absorption UV-Visible des complexes M(L1-L6)Cl <sub>2</sub> .....	97
III.4.1. Propriétés structurales de l'état excité S1 des complexes M(L1-L6)Cl <sub>2</sub> .....	97
III.4.2. Longueurs d'onde d'absorption des complexes M(L1-L6)Cl <sub>2</sub> .....	99
III.5. Comportement électrochimique des complexes M(L1-L6)Cl <sub>2</sub> .....	107
III.6. Conclusion.....	114
III.7. Bibliographie.....	115

## **Chapitre IV : Etude des propriétés émissives des complexes de l'or Au(III)**

IV.1. Introduction .....	116
IV.2. Méthodes de calculs théoriques.....	117
IV.3. Propriétés structurales de l'état fondamental S <sub>0</sub> .....	120
IV.4. Structure électronique et spectres d'absorption UV-Visible.....	121
IV.5. Propriétés structurales du premier état triplet T <sub>1</sub> .....	126
IV.6. Simulation du spectre de phosphorescence.....	129
IV.7. Effet de la température.....	131
IV.8. Modes normaux de vibration.....	132
IV.9. Conclusion.....	134
Bibliographie.....	136
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>139</b>



# INTRODUCTION GÉNÉRALE



La chimie et la biologie font aujourd'hui partie de notre environnement quotidien. Elles représentent deux disciplines étant à la croisée de nombreuses industries et de nombreux secteurs. La chimie d'hier s'étend aujourd'hui aux molécules biologiques, organiques, inorganiques et aux macromolécules. Elle crée des édifices plus ou moins complexes jusqu'à l'élaboration d'une chimie supramoléculaire fondée sur des interactions diverses entre molécules expliquant leurs propriétés.

La lutte contre les bactéries constitue une nécessité pour protéger l'état de santé des êtres humains. Seulement, les bactéries sont en développement génétique permanent ce qui leur permet d'acquérir une résistance aux antibiotiques. Pour ces raisons, la demande de nouveaux et de meilleurs composés chimiques avec une activité antimicrobienne accrue est aujourd'hui un domaine de recherche très important, et constitue un centre d'intérêt pour les chimistes.

Les composés poly-hétéro-aromatiques constituent une classe de ligands très importante en chimie de coordination de part leur grande capacité à complexer les ions métalliques. Leurs complexes correspondants présentent plusieurs centres d'intérêts, en raison de la diversité de leurs structures et de leurs propriétés électroniques. De plus, ils offrent une large gamme d'applications, notamment en biologie.

Notre travail s'inscrit donc dans cette perspective à travers l'élaboration d'une étude théorique des propriétés structurales et spectroscopiques, ainsi que le comportement redox des deux familles de ligands poly-hétéro-aromatiques synthétisés au laboratoire de catalyse et organométallique de Rennes1. Ainsi, les complexes de zinc(II) et cadmium(II) formés ont pu être explorés de façon détaillée, au même titre qu'une série de composés 'alkynylgold' de l'or(III) contenant divers ligands tridentés biscyclométalliques dérivés de la 2,6-diphénylpyridine et synthétisés par Wing-Wah Yam à l'institut des matériaux fonctionnels moléculaires de l'université de Hong Kong.

Dans ce travail, on a mis en œuvre la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) en utilisant les fonctionnelles hybrides PBE0, B3PW91, B3LYP et CAM-B3LYP pour prédire les propriétés structurales, spectroscopiques et redox de l'état fondamental de ces composés. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité dépendante du temps (TD-DFT) a été employée pour l'étude de la luminescence. Les effets du solvant ont été pris en compte via le modèle PCM, implémenté dans le code de calcul utilisé, Gaussian (versions 09 et 16), un logiciel bien adapté à l'étude de gros systèmes moléculaires. La méthode quantique basée sur la DFT s'est

avérée performante dans la prédiction des géométries moléculaires et la reproduction de différentes propriétés de l'état fondamental, tandis que la TD-DFT a permis notamment de déterminer les dix premiers états excités et de tracer les spectres d'absorption et de luminescence.

Le plan adopté pour la présentation de cette thèse est organisé comme suit : outre les motifs ayant été à l'origine de ce travail exposés dans l'introduction et les principaux résultats découlant de cette recherche donnés en conclusion, la thèse s'articule autour de quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à l'aspect théorique et méthodologique où un rappel sur les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et de celle dépendante du temps (TD-DFT) et sur les outils théoriques utilisés dans ce travail, y est présenté. Des données sur le logiciel de calcul Gaussian, ainsi que des rappels sur des notions théoriques sur les ligands et les complexes des métaux de transition, complètent ce chapitre.

L'objet du deuxième chapitre, scindé en deux parties, se rapporte à l'étude des ligands utilisés dans ce travail. Dans la première partie, on a procédé à l'exploration des ligands dérivés du benzoxazole et de ses analogues, notés L1, L2 et L3. La deuxième partie, quant à elle, elle rapporte l'étude de la seconde série de ligands, ceux dérivés du benzoxazole dénommés L4, L5 et L6. Ainsi, les édifices géométriques de l'état fondamental et des états excités ont été déterminés, en utilisant respectivement la DFT et la TD-DFT au niveau théorique PBE0/6-311++G\*\*, puis confrontés aux données expérimentales disponibles. Par la suite, les propriétés spectroscopiques comme l'infrarouge (IR), la résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton  $^1\text{H}$  et du carbone  $^{13}\text{C}$ , et les propriétés redox ont été déterminées suite à des calculs effectués sur le logiciel Gaussian 09, en utilisant notamment la TD-DFT pour la détermination des spectres d'absorption et de fluorescence. Une étude comparative entre les résultats obtenus à l'échelle théorique et les données expérimentales a été faite pour mettre au point la méthodologie du travail et le choix de la base.

Les molécules possédant des atomes donneurs, tels que l'azote N et l'oxygène O, présentent une cavité suffisante pour accueillir des ions métalliques. A ce titre, six ligands hétérocycliques dérivés du benzoxazole (L1-L6) ont pu être synthétisés et étudiés, en vue de leur complexation vis-à-vis des ions zinc(II) et cadmium(II). C'est l'objet du troisième chapitre, scindé également en deux parties. La première partie se rapporte aux complexes portant les ligands dérivés du benzoxazole et de ses analogues L1, L2 et L3, coordonnés aux

atomes Zn et Cd, alors que la deuxième partie concerne les composés issus des ligands dérivés du benzoxazole L4, L5 et L6 liés aux ions de Cd(II) et de Zn(II). Comme pour les ligands, les propriétés structurales, spectroscopiques UV-Visible et de fluorescence ainsi que le comportement redox ont été déterminés via des calculs effectués sur Gaussian 16 en utilisant la méthode quantique DFT (TD-DFT)/B3PW91/Lan12dz. Cette méthode s'est avérée performante pour l'étude des complexes des métaux de transition et a donné des résultats en bon accord avec ceux de l'expérience.

Le dernier chapitre de cette thèse est consacré à l'étude théorique des propriétés structurales et spectroscopiques d'une série de complexes de l'or Au(III), porteurs des ligands tridentés biscyclométalliques. Pour ce faire, on a utilisé la technique quantique DFT/PBE0/Lan12dz. L'objectif visé dans cette étude est de déterminer théoriquement les spectres d'absorption et de luminescence et de les comparer à ceux trouvés expérimentalement. Il s'agit aussi de proposer une interprétation des propriétés optiques pour certains d'entre eux.

Enfin, on conclut notre manuscrit par une série de conclusions sur les principaux résultats auxquels a abouti ce travail de recherche, ainsi que les perspectives qui peuvent en découler.



**CHAPITRE I: MÉTHODOLOGIE ET  
RAPPELS THÉORIQUES**



## Chapitre I: Méthodologie et rappels théoriques

### Partie I. Méthode de calcul théorique

#### I.1. Introduction

L'utilisation des méthodes théoriques pour l'obtention de modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les propriétés et les interactions moléculaires est connue sous le nom de « modélisation moléculaire ». Celle-ci permet de fournir des informations qui ne sont pas disponibles par l'expérience et joue donc un rôle complémentaire à celui de la chimie expérimentale. Des algorithmes de calculs très précis sont utilisés pour minimiser l'énergie totale en fonction des paramètres structuraux et pour prédire la structure la plus stable des composés étudiés. Les fonctions d'onde ainsi obtenues permettent de calculer des propriétés électroniques et magnétiques, ainsi que des paramètres structuraux tels que les distances interatomiques et les angles de liaisons et torsions entre les différents atomes.

Le but de ce chapitre est d'exposer les éléments fondamentaux des méthodes de chimie quantique utilisées dans le cadre de ce travail.

#### I.2. L'équation de Schrödinger

La chimie quantique permet de déterminer la fonction d'onde des systèmes moléculaires et de prédire l'ensemble de leurs propriétés physico-chimiques.

Elle concerne le développement et l'utilisation de méthodes basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger [1], décrivant le mouvement des électrons et des noyaux constituant le système moléculaire. En résolvant l'équation indépendante du temps:

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad (1)$$

Où  $\hat{H}$  est l'opérateur énergie totale nommé "hamiltonien moléculaire", on obtiendra l'énergie totale  $E$  et la fonction d'onde  $\psi$  à partir de laquelle on pourra déterminer toutes les informations du système étudié.

L'hamiltonien total  $\hat{H}$ , pour un système de  $N$  noyaux et  $n$  électrons, exprimé en unités atomiques, comprend les termes suivants:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} \quad (2)$$

où  $\hat{T}_e$  et  $\hat{T}_n$  sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des  $N$  électrons et des  $n$  noyaux,  $V_{ee}$  et  $V_{nn}$  sont respectivement les opérateurs énergie de répulsion électrostatique inter-électronique et internucléaire et  $V_{ne}$  est l'opérateur énergie d'attraction électrostatique noyaux-électrons.

Les expressions relatives aux opérateurs sus cités sont comme suit :

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 \right) \quad (3)$$

$$\hat{T}_n = \sum_{\alpha=1}^n \left( -\frac{1}{2} \nabla_{r_\alpha}^2 \right) \quad (4)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (5)$$

$r_{ij}$  est la distance entre les électrons  $i$  et  $j$ .

$$\hat{V}_{ne} = - \sum_{\alpha=1}^n \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} \quad (6)$$

$r_{i\alpha}$  est la distance entre l'électron  $i$  et le noyau  $\alpha$ .

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{\alpha=1}^{n-1} \sum_{\beta>\alpha}^n \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} \quad (7)$$

$Z_\alpha$  et  $Z_\beta$  représentent les numéros atomiques respectifs associés aux noyaux  $\alpha$  et  $\beta$ , et  $r_{\alpha\beta}$  la distance internucléaire.

Les propriétés des molécules sont gouvernées par l'équation de Schrödinger (1) en excluant les petits effets dus à des considérations relativistes. La chimie quantique peut traiter toutes les interactions moléculaires, mais l'équation de Schrödinger ne peut être solvable directement. Le potentiel subi par chaque électron ou noyau est en effet imposé par le mouvement de l'ensemble des électrons et des noyaux du système, et, par conséquent, le recours à des approximations s'impose. Deux approximations ont permis de simplifier ce problème: l'application Born-Oppenheimer [2] et l'approximation orbitale [3]. Ces deux approximations sont à l'origine des premiers calculs de structure électronique.

- L'hypothèse de Born-Oppenheimer:

Du fait de la grande différence entre les masses des noyaux et des électrons, on estime que le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons ; on peut donc

découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux positifs, ces derniers étant considérés comme pratiquement fixes lors de l'étude du mouvement des électrons de la molécule. On peut donc écrire la fonction d'onde moléculaire comme suit :

$$\Psi_{\text{mol}} = \Psi_{\text{éle}} \cdot \Psi_{\text{nucl}}$$

Dans ce cadre, l'hamiltonien électronique est donné par l'équation suivante:

$$\hat{H}_{\text{éle}} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2\right) - \sum_{\alpha=1}^n \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (8)$$

Il est, par la suite, possible d'écrire l'équation de Schrödinger pour l'électron sous la forme:

$$\hat{H}_{\text{éle}} \Psi_{\text{éle}} = E_{\text{éle}} \hat{\Psi}_{\text{éle}} \quad (9)$$

- Approximation orbitalaire:

Cependant, l'équation de Schrödinger (Eq.9) est difficile à résoudre en raison de la complexité des interactions entre électrons. L'approximation orbitalaire a permis de simplifier cette résolution en considérant la fonction d'onde du système électronique  $\Psi_{\text{éle}}$  comme le produit des fonctions d'onde à une particule  $\Phi$ :

$$\Psi_{\text{éle}}(r_1, r_2, \dots, r_N) = \Phi_1(r_1) \Phi_2(r_2) \dots \Phi_N(r_N) \quad (10)$$

Néanmoins, cette fonction d'onde ne satisfait pas le principe de Pauli [3], qui stipule que la fonction d'onde décrivant un système multiélectronique doit changer de spin lors de la permutation des coordonnées de deux électrons quelconques. Dans l'approximation orbitalaire, la fonction d'onde qui satisfait ce principe se met sous forme d'un déterminant de Slater [4]. Ce dernier respecte le principe de Pauli dans sa forme généralisée qui précise que les fermions identiques ne doivent pas avoir le même nombre quantique. La nouvelle fonction d'onde s'écrit comme suit :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \phi_1(x_1) & \dots & \phi_n(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(x_n) & \dots & \phi_n(x_n) \end{bmatrix} \quad (11)$$

où N est le nombre d'électrons et  $\frac{1}{\sqrt{n!}}$  le facteur de normalisation.

Plusieurs méthodes quantiques permettent de résoudre l'équation de Schrödinger (Eq.9) à l'instar des méthodes HF (Hartree-Fock) [5, 6]. Une telle résolution reste une tâche très difficile compte tenu de la complexité des calculs pour un système qui contient plusieurs

atomes. De plus, la méthode HF ne prend pas en compte l'interaction simultanée entre les électrons.

L'une des solutions proposée pour palier aux limites de la méthode HF consiste à opter pour des techniques plus affinées, telles que les méthodes post-HF [7] utilisant plusieurs déterminants de Slater pour déterminer l'état fondamental. Cependant, le coût en temps de calcul de ces méthodes restant considérable, ces techniques ne sont généralement appliquées qu'à des systèmes de petite taille. Ce qui n'est pas le cas de nos ligands et complexes qui ont le désavantage d'être de gros systèmes.

Une méthode quantique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), utilisant la densité électronique comme seule variable (en plus du spin) et prenant en considération la corrélation électronique, reste la meilleure alternative car elle est moins coûteuse en temps de calcul et donne des résultats satisfaisants (reproduction correcte des propriétés physico-chimiques des systèmes moléculaires, avec notamment un bon accord entre les géométries DFT et les structures X). On expose dans ce qui suit les principaux fondements de cette technique.

### **I.3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)**

L'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système moléculaire nécessite la prise en compte des effets de la corrélation électronique, particulièrement en présence de métaux dans ces composés. Les méthodes post-HF permettent d'intégrer ces effets, mais sont souvent lourdes et contraignantes quant à la taille des systèmes étudiés. C'est pourquoi, au cours de ces dernières années, la méthode DFT a été considérablement développée et imposée comme une alternative performante pour l'étude des systèmes chimiques. Plusieurs raisons ont contribué à sa popularité dans les applications chimiques:

- Cette théorie inclut dans son formalisme une grande part de corrélation électronique ;
- La méthode DFT peut être appliquée à tout type de systèmes, qu'il soit covalent, ionique ou métallique;
- Les ressources informatiques requises sont moins importantes comparativement aux calculs de type post-HF, rendant ainsi possibles et accessibles les études des systèmes moléculaires de plus grande taille.

### I.3.1.Principe de la méthode DFT:

Elle consiste à remplacer la résolution du problème à plusieurs corps par celle du problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions. Son but est de trouver une fonctionnelle permettant de connecter la densité avec l'énergie. Elle énonce que l'énergie d'un système à plusieurs électrons peut être exprimée à l'aide de la densité électronique, ce qui permet d'utiliser cette dernière à la place de la fonction d'onde afin de calculer l'énergie.

La fonction d'onde d'un système à N électrons dépend de 3N coordonnées d'espace (x, y, z) et N coordonnées de spin, par contre, la densité électronique dépend uniquement des trois coordonnées d'espace et de la coordonnée de spin de l'électron.

L'objectif de la méthode DFT est d'établir les expressions des fonctionnelles  $T_e[\rho]$ ,  $V_{ee}[\rho]$  et  $V_{ne}[\rho]$  à partir de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  [8-10]. En conséquence, la fonctionnelle de l'énergie totale s'écrit sous la forme suivante:

$$E[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ne}[\rho] \quad (12)$$

Le formalisme de la méthode DFT se base sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [11]. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe.

- **Premier théorème:** la densité électronique d'un système d'électrons à l'état fondamental  $\rho_0(\mathbf{r})$  détermine le potentiel extérieur  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ , qui représente l'interaction entre les électrons et les noyaux. Le potentiel externe et le nombre d'électrons N peuvent déterminer l'hamiltonien électronique. D'après ce théorème,  $\rho(\mathbf{r})$  détermine  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  et le nombre d'électrons N dans le système est accessible par l'intégrale de  $\rho(\mathbf{r})$  sur l'espace, ( $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ ).

Dans les conditions de validité de ce théorème, la fonctionnelle d'énergie s'exprime ainsi :

$$E[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] \quad (13)$$

où  $T_e[\rho]$  est la fonctionnelle d'énergie cinétique ;  $V_{ee}[\rho]$  représente le potentiel d'interaction électron-électron et  $V_{\text{ext}}[\rho]$  le potentiel externe.

- **Deuxième théorème :** la densité électronique exacte d'un système d'électrons est celle qui minimise l'énergie électronique de ce système. La conséquence pratique de ce

théorème est de pouvoir utiliser un principe variationnel pour déterminer l'énergie exacte d'un système à l'état fondamental.

La difficulté de la méthode DFT réside dans la détermination des fonctionnelles de l'équation (13) qui peuvent décrire la corrélation et l'échange pour des électrons d'un système, sachant que les électrons sont des particules dynamiques dépendant les uns des autres. La solution de ce problème est développée par Kohn et Sham.

### I.3.2. Approche de Kohn-Sham:

Kohn et Sham ont développé le théorème de Hohenberg-Kohn pour un ensemble d'électrons agissant les uns sur les autres [12, 13]. L'idée sous-jacente de Kohn-Sham consiste à réécrire la fonctionnelle de l'énergie du système original (Equation 13) à l'aide des termes définis pour un système auxiliaire d'électrons sans interaction (dit fictif) où les fonctions d'onde totales du système deviennent des fonctions d'ondes mono-électroniques  $\Phi_i(\mathbf{r})$ .

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (14)$$

Dans cette approche, l'hamiltonien est construit pour un système fictif de façon que l'opérateur énergie cinétique soit celui habituel, c'est à dire  $-\frac{1}{2}\nabla_{r_i}^2$  pour chaque électron seul, et que l'électron fictif soit soumis à  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ , un potentiel effectif englobant le terme de répulsion coulombienne et l'échange entre les électrons, et le terme du potentiel externe.

L'hamiltonien du système fictif s'écrit donc de la manière suivante :

$$\hat{H}_S = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2}\nabla_{r_i}^2\right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \quad (15)$$

En considérant que les électrons sont indépendants, l'énergie cinétique totale du système est la somme des énergies cinétiques de chacun des électrons  $T_s[\rho]$ . L'énergie d'interaction coulombienne entre les électrons est donnée par l'intégrale  $J[\rho]$ , soit l'énergie coulombienne classique d'une densité de charges donnée par l'expression mathématique :

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \quad (16)$$

En utilisant l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho]$ , la nouvelle expression de la fonctionnelle énergie du système (Equation 13) est donnée par:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + V_{ne}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (17)$$

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \Phi_i | \nabla_i^2 | \Phi_i \rangle - \sum_{K=1}^n \int \frac{Z_K}{r_{K1}} \rho(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad (18)$$

D'après les équations (17) et (18), le seul terme dont l'expression reste inconnue est le terme d'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}$ . Ce dernier prend en compte l'énergie cinétique des électrons interagissant, l'énergie d'échange et la corrélation dynamique du mouvement électronique. Cette énergie a pour but de corriger les termes d'énergie  $T_s$  et  $J$  qui servent d'approximation pour la contribution énergétique  $T_e$  et  $V_{ee}$ . Soit:

$$E_{xc} = (T_e - T_s) + (V_{ee} - J) \quad (20)$$

Pour des électrons indépendants, il est possible de définir un système d'équations Kohn-Sham pour un électron donné comme suit:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + V_{\text{eff}}(r)\right) \Phi_i(r) = \epsilon_i \Phi_i(r) \quad (21)$$

où  $\Phi_i(r)$  sont les orbitales de Kohn-Sham et  $\epsilon_i$  les énergies des états décrits par ces orbitales.  $V_{\text{eff}}(r)$  est le potentiel effectif pour chaque électron, défini par:

$$V_{\text{eff}}(r) = -\sum_{\alpha}^n \frac{Z_{\alpha}}{|r-r_{\alpha}|} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}(r) \quad (22)$$

Le potentiel d'échange-corrélation s'écrit comme :

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (23)$$

Tous les termes d'énergies avec le potentiel associé (Eq.21), peuvent être évalués, excepté le terme d'échange-corrélation. Pour établir une expression approchée de ce terme, il faut alors avoir recours à une approximation pour y remédier. Pour cela, de nombreuses approximations et corrections peuvent être introduites dans le développement des méthodes DFT. Il existe plusieurs grandes classes de fonctionnelles et dont les performances sont connues, à savoir, les fonctionnelles de type LDA (Local Density Approximation) [14], de type GGA (Generalized Gradient Approximation) [15], de type meta-GGA (meta-Generalized Gradient Approximation) et les fonctionnelles hybrides [16]. Dans le présent travail, ce sont ces dernières qui ont été utilisées.

### I.3.3. Les fonctionnelles hybrides

Dans cette catégorie, l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho]$  est exprimée en utilisant la fonctionnelle d'échange calculée dans le modèle HF (énergie exacte) et les fonctionnelles locales LDA et non-locales NLD [17], sous la forme :

$$E_{xc}[\rho] = (1-a_1)E_x^{HF}[\rho] + a_1E_x^{LDA}[\rho] + a_2E_x^{NLD}[\rho] + a_3E_c^{LDA}[\rho] + a_4E_c^{NLD}[\rho] \quad (24)$$

où  $a_1, a_2, a_3, a_4$  sont des paramètres semi-empiriques ajustés par Becke [16].

Dans ce travail, les calculs ont été effectués en utilisant deux fonctionnelles hybrides PBE0 [18] élaborées par Perdew, Burke et Ernzerhof. Cette fonctionnelle utilise 25% de calcul exact HF et sa formule est donnée par :

$$E_{xc}^{PBE0} = E_{xc}^{PBE} + 0.25(E_x^{HF} + E_x^{PBE}) \quad (25)$$

La fonctionnelle B3PW91, proposée par Becke et Perdew [19], est donné par :

$$E_{xc}^{B3PW91} = E_{xc}^{LSDA} + 0.2 (E_x^{exact} - E_x^{LSDA}) + 0.72 \Delta E_x^{B88} + 0.81 \Delta E_c^{PW91} \quad (26)$$

où  $E_x^{LSDA}$  est l'approximation de densité de spin locale (LSDA) dont la partie de corrélation est celle proposée par Perdew et Wang ;  $E_x^{exact}$  est l'énergie d'échange exact,  $\Delta E_x^{B88}$  la correction du gradient pour l'échange proposée par Becke et  $\Delta E_c^{PW91}$  la correction de gradient pour la corrélation de Perdew et Wang.

### I.3.4. Choix de la base utilisée pour représenter les orbitales de Kohn-Sham

La meilleure représentation des fonctions mono-électroniques doit être développée sur une base infinie d'orbitales atomiques  $\Phi_r$ . Les fonctions de base les plus utilisées sont appelées bases de GTO (Gaussian Type Orbitals) [20, 21] et sont exprimées comme la combinaison linéaire de fonctions gaussiennes  $g(r)$ :

$$\chi_i(r) = \sum_{\mu} d_{\mu i} g_{\mu}(r) \quad (27)$$

où chaque orbitale atomique  $\chi_i$  est une combinaison linéaire de  $\mu$  gaussiennes et  $d_{\mu i}$  le coefficient déterminant la contribution de chaque gaussienne  $g_{\mu}$  dans la fonction de base  $\chi_i$ .

Dans ce travail, afin de décrire les orbitales moléculaires de nos systèmes, la base Lanl2DZ (Los Alamos National Laboratory 2 Double-Zeta) est utilisée. Celle-ci étant très répandue pour l'étude des métaux de transition où les électrons de cœur du métal sont isolés, alors que

les électrons de valence sont pris en compte [22]. La base 6-311++G\*\* est aussi bien indiquée pour permettre d'obtenir les bonnes structures géométriques et les propriétés spectroscopique des ligands hétérocycliques bidentés.

### I.4. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité Dépendante du Temps (TD-DFT)

La méthode TD-DFT est essentiellement utilisée pour calculer les énergies d'excitation électronique verticale à partir de l'état fondamental [23, 24]. Ces énergies peuvent être obtenues en étudiant la réponse linéaire d'une molécule à une perturbation du champ extérieur, dépendante du temps  $\delta v_{\text{ext}}(t)$ . Pour une excitation verticale, la structure de la molécule à l'état excité est celle de l'état fondamental (Principe de Franck-Condon).

En TD-DFT, une transition électronique est exprimée comme une combinaison linéaire des mono-excitations entre les orbitales de Kohn et Sham occupées (p) et vacantes (q).

L'expression de la fonction d'onde d'un état excité est donnée par l'équation suivante :

$$|\Psi_{\text{ex}}\rangle = \sum_p \sum_q c_{pq} a_p^\dagger a_q |\Psi_0\rangle \quad (28)$$

où  $a_q$  est l'opérateur qui met un électron dans une orbitale vacante q,  $a_p^\dagger$  est l'opérateur d'annihilation qui enlève un électron d'une orbitale occupée p et  $c_{pq}$  est le coefficient de la configuration excitée correspondant à une mono-excitation entre les orbitales p et q.

La méthode TD-DFT est une approche qui décrit les excitations électroniques. Similairement au premier théorème de Hohenberg et Kohn de la méthode DFT, le théorème de Runge-Gross [25] établit une relation directe entre la densité électronique dépendante du temps et le potentiel dépendant du temps  $v[\rho(r,t)]$ . Dès lors, le potentiel et la fonction d'onde seront dépendants de la densité électronique.

Récemment, Van Leeuwen a généralisé le théorème de Runge-Gross aux systèmes moléculaires [26]. De la même manière, les équations de Kohn-Sham dépendantes du temps devront être dérivées, en supposant qu'il existe un système de référence dépendant du temps sans interaction avec le potentiel extérieur  $v_s(r,t)$  dont la densité électronique  $\rho_s(r,t)$  est égale à la densité exacte  $\rho(r,t)$  du système réel avec interaction.

$$\rho(r,t) = \rho_s(r,t) = \sum_i^n |\Phi(r,t)|^2 \quad (29)$$

Si le potentiel extérieur existe, on peut déduire les équations de Kohn et Sham dépendantes du temps comme suit :

$$E[\rho(r),t]= T_s[\rho(r)]= \int v[\rho(r, t)] \rho(r, t) dr \quad (30)$$

$$v[\rho(r),t]= V_{ne}(r,t) + \int \frac{\rho(r',t)}{r-r'} dr' + \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r,t)} \quad (31)$$

Il suffit ensuite de résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps:

$$[T_s+v]\Psi_i(r,t)= i \frac{\partial \Psi_i(r,t)}{\partial t} \quad (32)$$

Le calcul des états excités avec la méthode TD-DFT est plus rapide comparativement à ceux avec les méthodes ab-initio. La théorie de la réponse linéaire est appliquée à la densité de charge d'une molécule soumise à un champ électrique oscillant dans le temps. La polarisabilité dynamique est obtenue à partir de la réponse du moment dipolaire, et les énergies d'excitations sont alors calculées comme les pôles et les forces d'oscillateurs comme les résidus de cette réponse, développés dans la base des états propres de l'opérateur hamiltonien DFT.

Les fonctions d'onde sont déterminées à posteriori pour les états excités sous la forme de combinaisons linéaires de simples excitations à partir du déterminant de Kohn-Sham. Cette méthode n'est vraie que dans la limite d'une fonctionnelle de la densité exacte. En pratique, elle est très sensible au mauvais comportement du potentiel d'échange-corrélation à longue portée, là où la densité est la plus polarisable. En conséquence, les énergies calculées pour les états excités peuvent s'en trouver gravement affectées [27, 28]. Cette méthode est adaptée aux systèmes de grande taille, du fait de son coût modique, elle n'est donc pas fiable dans tous les cas et doit être utilisée avec précaution.

### I.5. Analyse de populations

L'analyse de populations est l'étude de la répartition de charges partielles dans une molécule. Le calcul des charges atomiques joue un rôle important dans l'application des calculs quantiques, car ces derniers affectent certaines propriétés des systèmes incluant le moment dipolaire et la polarisabilité moléculaire.

Les charges atomiques sont utilisées, premièrement pour décrire les processus de l'égalisation de l'électronégativité, deuxièmement pour décrire les surfaces du potentiel électrostatique

moléculaire et le transfert de charge dans les réactions chimiques, et finalement pour estimer la réactivité condensée. Plusieurs méthodes théoriques donnent différentes distributions de ces charges partielles. Dans ce travail, la présentation proposée concerne l'analyse des populations de Mulliken et l'analyse des charges naturelles (NBO).

### I.5.1. Analyse de Mulliken:

La distribution de charges, fournie dans cette analyse, se base sur la répartition identique des électrons sur deux atomes liés pour former une liaison moléculaire. Les orbitales moléculaires  $\Phi_i$  sont des combinaisons linéaires des orbitales atomiques  $\chi_i$ .

Considérons le cas d'une molécule polyatomique, les orbitales moléculaires sont données par l'expression suivante :

$$\Phi_i = \sum_{\alpha=A}^n c_{i\alpha} \chi_{i\alpha} \quad (33)$$

$$\|\Phi_i\|^2 = \sum_{\alpha=A}^n c_{i\alpha}^2 + \sum_{\alpha \neq \beta} c_{i\alpha} c_{i\beta} S_{\alpha\beta} \quad (34)$$

où  $\alpha, \beta$  représentent les  $n$  atomes,  $\Phi_i$  étant la  $i^{\text{ème}}$  orbitale moléculaire ;  $S$  est le recouvrement entre les deux orbitales atomiques de  $\alpha$  et  $\beta$ . Le terme  $c_{i\alpha}^2$  représente la probabilité de trouver un électron situé dans l'orbitale  $\Phi_i$  localisée sur l'atome  $\alpha$ . Le terme  $S_{\alpha\beta}$  représente plus au moins une probabilité de délocalisation de l'électron entre  $\alpha$  et  $\beta$ .

Mulliken partage la délocalisation  $S_{\alpha\beta}$  de manière équivalente entre les deux atomes  $\alpha$  et  $\beta$  qui forment la liaison. La population  $P_\alpha$  d'une orbitale atomique occupée correspondant à l'atome  $\alpha$  dans une orbitale moléculaire  $\Phi_i$ , est égale au carré de son coefficient  $c_{i\alpha}^2$  dans l'orbitale plus la moitié du terme  $c_{i\alpha} c_{i\beta} S_{\alpha\beta}$  entre l'orbitale atomique  $\chi_\alpha$  et les orbitales atomiques  $\chi_\beta$  des autres atomes.

$$P_\alpha = n_i c_{i\alpha}^2 + \sum_{\alpha \neq \beta} c_{i\alpha} c_{i\beta} S_{\alpha\beta} \quad (35)$$

avec  $n_i$  nombre d'électrons dans une orbitale moléculaire  $i$ .

La charge électronique de l'atome  $\alpha$  étant  $q_\alpha$ , correspondant à sa contribution dans le nuage électronique, est égale à la somme des populations atomiques de l'atome  $\alpha$  sur toutes les orbitales moléculaires occupées  $\Phi_i^{occ}$ .

$$q_{\alpha} = \sum_i \rho_i^{occ} P_{\alpha} \quad (36)$$

La charge nette de l'atome  $\alpha$ , calculée dans le cadre de l'analyse de Mulliken, notée  $Q_{\alpha}$  est définie par :

$$Q_{\alpha} = Z_{\alpha} - q_{\alpha} \quad (37)$$

avec  $Z_{\alpha}$  nombre atomique.

Le calcul de la charge nette est très utilisé pour localiser les centres les plus réactifs d'une molécule chargée. Un atome chargé négativement réagira avec des sites électrophiles, tandis qu'un centre chargé positivement sera attaqué par des nucléophiles.

### I.5.2. Analyse NBO (Natural Bond Orbitals)

Afin d'attribuer une bonne répartition des électrons de chaque atome dans une molécule, il faut définir d'autres types d'orbitales atomiques dites naturelles qui permettent d'obtenir les charges naturelles portées sur chaque atome dans la molécule et d'obtenir une représentation des la structure électronique des électrons de valence en termes de liaisons localisés entre atomes proches, et de paires libres localisés sur les atomes.

Les orbitales naturelles de liaison NBO sont formulés en termes d'orbitales atomiques naturelles NAO qui sont les orbitales atomiques d'un atome engagés dans un système moléculaire, pour les déterminer nous considérons la matrice densité relative à une molécule comportant N atomes :

$$D = \begin{pmatrix} D_{\alpha} & D_{\alpha\beta} & D_{\alpha n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ D_{n\alpha} & \dots & D_n \end{pmatrix}$$

où  $D_x$  ( $x$  allant de  $\alpha$  à  $n$ ) sont les matrices spécifiques aux orbitales de l'atome  $x$ ,  $D_{\alpha\beta}$  sont les matrices reflétant l'interaction entre les orbitales de l'atome  $\alpha$  et  $\beta$ . La diagonalisation de chaque bloc des  $D_{\alpha\beta}$  va définir les NAOs respectifs pour les atomes  $\alpha$  et  $\beta$ . L'ensemble des diagonalisations des  $D_{\alpha\beta}$  permet d'obtenir les NAOs de chaque atome dans tous l'environnement moléculaire.

Les orbitales NAOs de chaque atome sont définies selon leurs occupations  $P_{\alpha}$  (obtenues par le calcul de la densité  $|\chi_{\alpha}|^2$ ), qu'elles soient inoccupées ou porteuses d'électron célibataire ou d'une paire libre qui lui permet une liaison.

La détermination des NAOs et leur occupations qui permettent de définir les NBOs qui représentent l'interaction entre les NAOs des différents atomes; elles sont de type (i) et (ii) Lewis ou (iii) non Lewis.

(i) à des paires libres  $P_\alpha \approx 2$ , localisées sur l'atome A ou B.

(ii) à des orbitales décrivant la liaison A-B,  $P_\alpha \approx 1$ , ou un caractère anti-liant,  $P_\alpha \approx 0$ .

(iii) à des orbitales de faible  $P_\alpha$  (délocalisation électronique p entre les atomes A et B).

### I.6. Potentiel électrostatique

Les noyaux et les électrons d'une molécule créent un potentiel électrostatique  $V(r)$  en chaque point  $r$  de l'espace :

$$V(r) = \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|r-r_{\alpha}|} - \int \frac{\rho(r')dr'}{|r'-r|} \quad (38)$$

où  $Z_{\alpha}$  est la charge atomique de l'atome  $\alpha$  et  $\rho(r')$  la densité électronique de la molécule.

Afin de bien visualiser le potentiel électrostatique d'une molécule, une surface colorée englobant le potentiel de toutes les régions est utilisée. La couleur rouge indique les zones à faible potentiel caractérisées par une abondance des électrons par opposition à la couleur bleue qui indique des zones à fort potentiel, caractérisées par une absence relative d'électrons.

Le potentiel électrostatique est utilisé pour interpréter la réactivité moléculaire, en particulier dans la détermination des substituants donneurs ou accepteurs d'une molécule, en regardant le changement de couleur sur la surface [29-30].

### I.7. Méthode de solvation

Nous avons vu comment obtenir l'énergie électronique, la densité électronique et l'énergie d'excitation pour une molécule isolée. La possibilité d'intégrer les effets dus au solvant dans le calcul des différentes propriétés des systèmes chimiques reste un défi à relever en chimie quantique, car cela implique l'intervention de la mécanique statistique et donc, l'ajout de difficultés d'ordre supérieur. Etant donné que la majorité des réactions chimiques et biologiques ont lieu en solution, le souhait du chimiste théoricien est d'utiliser des modèles permettant de tenir compte des effets dus au solvant. Deux grandes classes de modèles de solvation sont distinguées :

- Les modèles discrets dont lesquels les molécules de solvant sont traitées explicitement dans le calcul. Ils sont adaptés pour tenir compte des interactions à courte distance soluté-solvant. L'inconvénient majeur de cette technique est l'augmentation considérable de la taille du système à modéliser;
- Les modèles de continuum pour lesquels les effets du solvant sont simulés par un diélectrique. Ils sont adaptés pour reproduire les interactions entre le soluté et le solvant avec simulation d'un champ électrique créé par le solvant. Cette technique est prise en considération dans le présent travail.

### - Le modèle continuum polarisable (PCM)

Le modèle PCM (Polarizable Continuum Model) [31, 32] est une bonne approche pour représenter les effets de solvation, en raison du temps de calcul réduit pour simuler une molécule en solution. Un autre avantage est que le modèle de continuum est une approche systématique où il ne faut pas construire les couches de solvation pour chaque système étudié.

Dans le modèle de continuum, le système considéré est une solution infiniment diluée à l'équilibre, représentée par la constante diélectrique du solvant réel. Grace à ce modèle, qui est basé sur le principe du champ de réaction auto-cohérent (SCRF), l'ensemble des interactions moyennes entre le soluté et le solvant à l'équilibre thermique est calculé. Cette approximation n'est valable que si aucune interaction spécifique n'existe entre le soluté et le solvant.

Afin de calculer l'énergie d'interaction soluté-solvant, la première étape consiste à définir la limite soluté-solvant obtenue en formant une cavité qui englobe le soluté au sein du milieu diélectrique et qui est inaccessible au solvant. Cette cavité est construite à l'aide de sphères centrées sur chaque atome de manière à respecter la forme du soluté; elle possède une constante diélectrique égale à 1 pour simuler le vide. Le milieu diélectrique extérieur possède la constante diélectrique du solvant considéré  $\epsilon_s$ .

Dans une seconde étape, le soluté est placé dans la cavité et il interagit avec le continuum. Cette interaction se déroule par le biais de la distribution de charge du soluté qui polarise la surface de la cavité du continuum. Des charges apparaissent à l'interface soluté-continuum et induisent un potentiel de réaction modifiant la densité électronique du soluté. Le continuum doit ensuite s'adapter à une nouvelle modification de la distribution de charges qui apparaît à l'interface soluté-continuum, et ainsi de suite jusqu'à obtention d'une convergence

électrostatique entre la distribution des charges propre au soluté et celle de la surface de la cavité.

L'énergie totale d'interaction soluté-solvant est donnée par :

$$\Delta E_{inter} = \Delta E_{elec} + \Delta E_{cav} + \Delta E_{dis} + \Delta E_{rep} \quad (39)$$

Les termes de dispersion et répulsion ( $\Delta E_{dis}/\Delta E_{rep}$ ) sont liés aux interactions soluté-solvant à l'interface de la cavité.

L'énergie électronique totale de la molécule solvatée est la somme de l'énergie électronique du soluté  $E_{elec}$  calculée par la méthode DFT en absence du solvant et l'énergie d'interaction  $\Delta E_{inter}$  entre le soluté et le solvant.

Le modèle PCM utilisé dans ce travail est le formalisme des équations intégrales de Cancès [33] et Tomasi [34] implémenté dans le logiciel Gaussian.

### I.8. Exploitation de la surface d'énergie potentielle

#### I.8.1. Surface d'énergie potentielle

L'énergie  $E$  d'une molécule dans l'approximation de Born-Oppenheimer est obtenue en ajoutant l'énergie de répulsion internucléaire  $V_{nn}$  à l'énergie électronique  $E_{elec}$ . Soit :

$$E = V_{nn} + E_{elec} \quad (40)$$

Une molécule à  $n$  atomes est décrite par un ensemble de paramètres géométriques. La surface qui décrit l'énergie potentielle (PES) d'une molécule en fonction de ses coordonnées internes est une hypersurface multidimensionnelle.

L'optimisation de la géométrie d'une molécule ramène à un minimum sur la PES. La géométrie est optimisée lorsque toutes les dérivées partielles premières de l'énergie totale par rapport aux paramètres  $q_i$  sont nulles, soit :

$$\frac{\partial E_{tot}}{\partial q_i} = 0, \forall q_i \quad (41)$$

où  $q_i$  représentent les coordonnées relatives à la géométrie moléculaire.

#### I.8.2. Calcul de fréquence

Pour caractériser la géométrie optimisée, un calcul supplémentaire des secondes dérivées partielles de l'énergie est effectué. Ce calcul requiert la diagonalisation de la matrice

Hessienne  $H$  dont les éléments  $H_{ij}$  donnent la valeur des secondes dérivées partielles de l'énergie totale par rapport aux modes de déformation  $q_i$ , soit :

$$H_{ij} = \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial q_i \partial q_j} \quad (42)$$

En revanche, pour un minimum, toutes les dérivées partielles secondes de l'énergie totale par rapport aux  $q_i$  sont positives.

### I.9. méthode de calcul des constantes d'écran de RMN

La popularité des orbitales atomiques invariantes de jauge (GIAO) a démarré dans les années 90, grâce aux travaux de Pulay [35]. Étant considérée comme la plus élégante voie en rapport avec le problème de jauge, elle a été adoptée par plusieurs groupes de scientifiques pour être implémentée dans plusieurs codes de chimie quantique, pour le calcul des propriétés magnétiques. Il faut également signaler le grand intérêt du calcul des propriétés magnétiques dans le cadre des méthodes de type DFT. Des résultats très prometteurs ont ainsi été obtenus. Pour les grands systèmes moléculaires, il faut signaler l'existence de quelques développements algorithmiques concernant les calculs de RMN, l'implémentation de méthodes directes pour GIAO-SCF [36] ou IGLO [37] permettant actuellement le traitement routinier de molécules renfermant plus de 100 atomes. Grâce à l'utilisation de la théorie des groupes ponctuels de symétrie moléculaire, la méthode GIAO-MP2 [38, 39] permet quant à elle de traiter des molécules ayant plus de 50 atomes décrits par plus de 600 fonctions de base. Il y a d'autres domaines où les développements méthodologiques, concernant les calculs de grandeurs magnétiques, incluent les effets relativistes [40-44] importants pour les éléments lourds, et les effets de solvant [45-47]. Ce dernier point est très important à souligner, puisque en pratique les spectres RMN sont mesurés en solution ou en phase gazeuse.

### I.10. Code de calcul Gaussian

Gaussian est un logiciel de chimie quantique créé à l'origine par John Pople et sorti en 1970 [48,49]. Ce logiciel tient son nom du fait de l'utilisation des orbitales gaussiennes pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. Gaussian est rapidement devenu un programme de structure électronique très populaire et largement utilisé. De nos jours, plusieurs chercheurs collaborent à enrichir cet outil de chimie quantique.

Le programme Gaussian prédit les énergies, les structures et les fréquences de vibration des systèmes moléculaires, ainsi que de nombreuses autres propriétés. Il peut être utilisé pour étudier des systèmes chimiques et des réactions dans une large gamme de conditions, incluant à la fois les espèces stables et les composés difficiles ou impossibles à observer expérimentalement, comme les états de transition.

Tous les calculs effectués dans le cadre de ce travail ont été réalisés avec la version 09 révisée D du logiciel Gaussian (Gaussian09-D) pour les complexes de l'or et sa version 16 révisée A (Gaussian16-A) pour les ligands et complexes hétérocycliques.

## Partie II. Notions théoriques

### I.11. Rappels bibliographiques sur la chimie de coordination

#### I.11.1. Le ligand

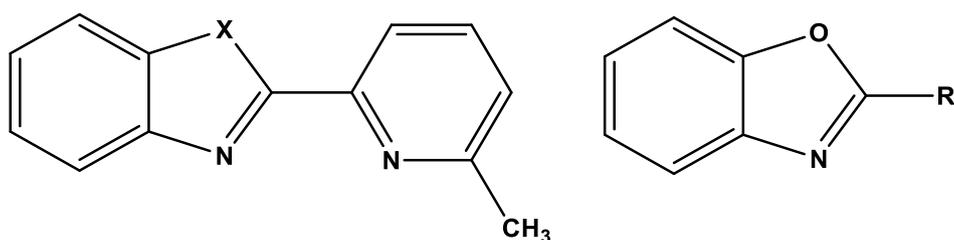
Un ligand est un atome, un ion ou une molécule associé à l'atome central dans un complexe neutre ou chargé négativement. Les ligands peuvent être constitués d'un seul atome tels que les halogénures, des molécules neutres ou chargées (organiques ou inorganiques) et sont généralement des donneurs d'électrons.

On appelle coordinaat unidenté, un coordinaat fixé en un seul point à l'ion métallique. Les molécules ou les ions possédant deux ou plusieurs atomes donneurs susceptibles de former deux, trois, quatre liaisons de coordination; de tels ligands sont alors bidentés, tridentés, tétradentés et plus généralement multidentés.

Les ligands fixateurs constituent une classe intéressante d'agents chélatants capables de coordonner les ions métalliques en donnant des complexes qui peuvent servir de modèles pour la dépollution métallique. De nombreuses catégories de ligands ont prouvé leur efficacité dans la chimie de coordination à savoir les phosphines, les phosphites, les ligands mixtes possédant des phosphines et des hétéroatomes (N, S ou O) et les ligands non-phosphorés de type carbènes.

Les ligands hétérocycliques ont reçu beaucoup d'attention en raison de leurs potentielles applications en fluorescence, catalyse, électrochimie, biologie (connu pour leurs activités anti tumorale et antibactérienne).

Les ligands hétérocycliques étudiés sont les dérivés et les analogues du benzoxazole.



**Figure I.1. Structure des ligands hétérocycliques.**

avec X= hétéroatome, R= dérivés de la pyridine

Ces ligands possédant des sites donneurs comme l'azote, l'oxygène et le soufre qui présentent une cavité suffisamment riche en électrons pour accueillir des ions métalliques.

### I.11.2. Complexes de coordination

L'étude des composés organométalliques a contribué de manière significative au développement, aussi bien de la chimie théorique qu'expérimentale.

Un complexe de coordination peut être défini comme une entité composée d'un ou plusieurs atomes métalliques constituant un cœur ou une position centrale, entouré de molécule ou ions ou groupes d'atomes possédant des paires libres d'électrons appelés ligands. Cette entité peut être électriquement neutre ou chargée positivement ou négativement; donc, un ion métallique accepte une ou plusieurs paires d'électrons par les sites donneurs libres pour former des liaisons qui sont qualifiées de "covalentes coordinatives" et l'ensemble forment le complexe de coordination [49].

Le nombre de ligands fixés à l'atome métallique central est un nombre entier qui fixe la géométrie du complexe; il vaut le plus souvent 4 (géométrie plan carré ou tétraédrique) ou 6 (géométrie octaédrique).

### I.11.3. Structure des complexes

En fonction de la disponibilité des états (s, p, d) de l'ion central vis-à-vis des doublets, on peut générer différentes hybridations possibles, d'où la diversité des géométries possibles:

$sp^3$ : Tétraédrique,  $dsp^2$ : Plan carré,  $sp^3d^2$ : Octaédrique. On distingue aussi deux types de complexes :

- Les complexes à orbitales externes qui forment des composés labiles.
- Les complexes à orbitales internes dont les liaisons s'appuient sur la coordination des

orbitales «d» incomplètes de l'ion central et le doublet libre d'un atome, généralement d'oxygène, d'azote ou de soufre, forment un cycle. Ils sont appelés aussi chélates lorsqu'un coordinat multidenté peut se fixer au métal par deux ou plusieurs dents enformant une structure cyclique qui est particulièrement stable.

### **I.11.4. Facteurs influençant la stabilité d'un complexe**

Il est difficile de prévoir à priori la stabilité d'un complexe car elle dépend de plusieurs facteurs; un même cation métallique formera des liaisons plus ou moins stables avec des ligands différents.

Lors de la formation des complexes, la stabilité relative des complexes formés sera fortement influencée par la répulsion électrostatique et l'encombrement stérique que peuvent exercer les ligands déjà liés au cation métallique sur d'éventuels nouveaux ligands. Ainsi, les ligands neutres et peu volumineux donneront fréquemment des complexes successifs de stabilité voisine, alors que les ligands fortement chargés et très volumineux donneront des complexes successifs de stabilité rapidement décroissante. Le plus souvent, la stabilité d'un complexe diminue quand le nombre de ligands coordonnés au cation métallique augmente [50].

### **I.12. Généralités sur les métaux de transition**

Les éléments du bloc « d » du tableau périodique ou éléments de transition tiennent ce nom de leur situation dans le tableau périodique, placés entre les éléments du bloc s et du bloc p. L'une des caractéristiques les plus frappantes des éléments de transition est leur aptitude à posséder des valences variables. Les éléments de transition forment de nombreux composés de coordination contrairement aux éléments du bloc s et p.

En effet, ces éléments possèdent des petits ions, très chargés avec des orbitales vides et les énergies de ces orbitales possèdent des valeurs qui sont capables de recevoir des doublets électroniques, apportés par d'autres groupes appelés ligands ou coordinats.

Des propriétés particulières des complexes métaux de transition, telle que la stabilité de plusieurs états redox, la flexibilité de la sphère de coordination sont des facteurs privilégiés pour en faire des catalyseurs.

La réactivité de ces métaux, essentiels à la vie, dépend de leurs propriétés chimiques spécifiques, principalement de leurs propriétés d'oxydoréduction, ainsi que leurs propriétés structurales qui résultent de la nature du ligand auquel ils seraient liés [51-52].

### I.12.1. Le zinc

Le zinc est un élément de transition du groupe II B, moyennement abondant dans l'écorce terrestre. C'est l'un des oligo-éléments les plus abondants chez l'homme; sa structure électronique est  $[Ar]3d^{10} 4s^2$ . En raison du remplissage complet de la couche 3d, le zinc est exclusivement présent sous l'état d'oxydation (+II) dans le milieu naturel.

Le zinc, relativement mobile est facilement adsorbé par les constituants du sol organique et minéral. Une baisse d'une unité pH multiplie la solubilité du zinc par 100. Dans les sols lessivés acides, le zinc accompagne l'argile dans sa migration en s'accumulant [53]. Le zinc peut donc être mobile et migrer facilement en profondeur.

La phytotoxicité du zinc est accrue par la pollution en Cd qui accompagne celle du Zn; elle touche tous les organismes vivants (flore et faune du sol). La toxicité en Zn est accrue par l'acidité du milieu. Les apports excessifs de boues contaminées en zinc peuvent conduire à une diminution de l'activité microbienne, à une réduction de la décomposition de la litière, à une diminution de la fixation symbiotique de l'azote, se traduisant par une diminution de la croissance des plantes [54]. Selon, Luo et collaborateurs [55], le zinc peut former des complexes aminés, cyanés, thiocyanés, oxaliques, chlorhydriques ainsi que des complexes avec l'éthylène diamine, la pyridine.

### I.12.2. Le cadmium

Le cadmium est un métal du sous-groupe IIB (qui comprend également le zinc et le mercure) dans la série de transition du tableau périodique des éléments. Il est de configuration électronique  $[Kr]4d^{10} 5s^2$ ; à l'état naturel, le cadmium peut se présenter sous deux degrés d'oxydation (0 et +2); toutefois, on observe rarement le cadmium au degré 0, c'est-à-dire à l'état métallique (CNRC, 1979). Le cadmium ne se dégrade pas dans l'environnement, mais sa mobilité, sa biodisponibilité et son temps de séjour dans différents milieux peuvent subir l'influence de processus physiques et chimiques.

Le cadmium, est un métal extrêmement toxique, c'est un sous-produit du raffinage du zinc, plomb et cuivre, il constitue un problème majeur de santé publique et son élimination efficace

de l'environnement est un véritable défi. Ce travail vise à une étude de la chélation du cadmium (II) avec un ligand bidenté pour former un complexe stable [54].

### I.12.3. L'or

L'or est un métal précieux pour lequel l'humanité a montré le plus d'intérêt à travers l'histoire; il était connu pour sa couleur, sa brillance, sa malléabilité, sa grande stabilité et sa relative rareté. C'est un métal qui appartient au bloc d, avec des états d'oxydation les plus stables (+I) et (+III).

Les complexes d'Au(III) sont des composés dont la configuration électronique est [Xe] 4f<sup>14</sup>5d<sup>8</sup>. La présence d'un ligand peut moduler la réactivité des complexes d'Au(III); les ligands les plus utilisés dans les complexes de l'or sont les dérivés de la pyridine.

### I.13. Comportement redox des ligands bidentés et leurs complexes:

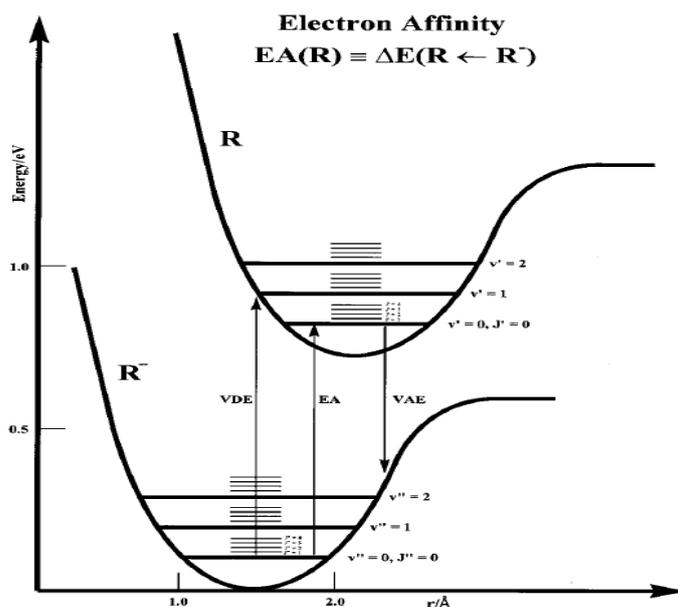
L'analyse des propriétés redox des ligands bidentés dérivés du benzoxazole et leurs complexes constitue une étape essentielle dans l'étude de leur stabilité et réactivité. Dans le but d'orienter la synthèse, il est important de prévoir l'influence du pouvoir électro-donneur ou accepteur sur la stabilité des composés.

La détermination de l'affinité électronique par le biais de la modélisation moléculaire est nécessaire dans la classification des espèces, elle joue un rôle majeur dans plusieurs domaines de chimie pure, en sciences des matériaux et dans la chimie de l'environnement. Il a été montré que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une des méthodes computationnelles les plus utilisées dans le cas des grandes molécules, et par sa large applicabilité et sa facilité d'emploi, permettent d'atteindre une précision satisfaisante (moins de 0.2eV).

- **Affinité électronique (EA):**

L'affinité électronique d'une molécule est l'énergie de liaison d'un électron additif à la molécule. D'un point de vue expérimental, il est utile de penser à faire l'analogie avec une transition spectroscopique, comme représentée sur la figure I.2. Considérons un ion négatif R<sup>-</sup> stable par rapport à son correspondant neutre R, et un électron libre. L'affinité électronique de R est l'énergie de transition :

$$EA(R) = \Delta E(R \leftarrow R^-)$$



**Figure I.2:** Diagramme qualitatif des surfaces d'énergie potentielle pour une molécule anionique  $R^-$  et une molécule neutre  $R$ .

Plus spécifiquement, la figure I.2 indique que l'affinité électronique de  $R$  est l'énergie de transition à partir de l'état vibrationnel/rotationnel fondamental de l'anion vers l'état vibrationnel/rotationnel fondamental du neutre.

L'affinité électronique associée à la bande (0, 0) sur la figure 3 est désignée sous le nom "EA adiabatique"; du point de vue théorique, si le calcul de l'EA d'un atome ne présente pas de difficulté majeure, il en est autrement pour un système moléculaire constitué donc par un ensemble d'atomes. Un changement de configuration nucléaire accompagne la transition entre la molécule neutre et son anion.

Trois méthodes sont particulièrement utilisées pour déterminer l'EA d'une molécule, montrées sur la figure I.2. La méthode utilisée dans nos calculs est connue comme EA adiabatique, tandis que les deux autres sont connues via l'énergie de détachement verticale (VDE) et l'énergie d'attachement verticale (VAE). La VDE est l'énergie requise pour l'arrachement d'un électron de l'anion. La VAE est l'énergie libérée lors de l'addition d'un électron à une molécule neutre. Durant un tel processus, il n'y a pas de temps pour une relaxation géométrique; à la fois, les espèces neutre et anionique sont ainsi à la configuration nucléaire d'équilibre optimisée de la molécule neutre.

$$\text{VAE} = E(\text{neutre optimisé}) - E(\text{anion à lagéométrie optimisée du neutre}) \quad (43)$$

$$\text{VDE} = E(\text{neutre à la géométrie optimisée de l'anion}) - E(\text{anion optimisé}) \quad (44)$$

$$\text{EA} = E(\text{neutre optimisé}) - E(\text{anion optimisé}) \quad (45)$$

Ces équations peuvent être corrigées en ajoutant les énergies de vibration au point zéro (ZPVEs : Zero-Point Vibrational Energies) à toutes les énergies des espèces neutre et anionique, avec :

$$\text{ZPVE} = \frac{1}{2} \sum^{3n-6} h\omega_e \quad (46)$$

de sorte que l'EA corrigée s'écrive:

$$\text{ZPVE EA} = [E(\text{neut. optimisé}) + \text{ZPVE}_{\text{neut.}}] - [E(\text{anion optimisé}) + \text{ZPVE}_{\text{anion}}] \quad (47)$$

Cependant, dans la plupart des cas, les ZPVE sont négligées, car elles sont habituellement très similaires [56]. Dans notre étude du comportement redox, on a utilisé l'équation (4

5) pour déterminer théoriquement l'affinité électronique des ligands et complexes hétérocycliques.

## I.14. Indices globaux

La théorie des orbitales frontières a permis de faire beaucoup de progrès dans la rationalisation de la réactivité chimique. Celle-ci a été développée dans les années 1950 par K. Fukui pour expliquer la régiosélectivité observée lors de réactions mettant en jeu des composés aromatiques. Depuis, son champ d'application a été considérablement élargi, d'abord à l'ensemble des systèmes  $\pi$ , puis aux systèmes  $\sigma$ . L'idée originale de Fukui consiste à postuler qu'au cours d'une réaction entre un nucléophile et un électrophile, le transfert de charge qui a lieu au voisinage de l'état de transition met en jeu principalement les électrons de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) du

nucléophile. Il doit en résulter que la densité électronique associée à ces électrons, qu'il qualifie de frontaliers, doit permettre d'expliquer la réactivité et la sélectivité.

### I.14.1. Electronégativité et potentiel chimique électronique ( $\mu$ ):

Par analogie avec le potentiel chimique  $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j}$  défini en thermodynamique, la dérivée partielle de l'énergie libre par rapport au nombre d'électrons  $\mu$  a été appelée potentiel chimique électronique.

D'autre part, la quantité  $\chi = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)$  a été dans les années 60 identifiée à l'électronégativité.

Parr [57] a défini donc le potentiel chimique électronique par :

$$\mu = -\chi = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right) \quad (48)$$

L'application des différences finies de la relation (3) conduit à la relation proposée par Mulliken:

$$\chi = -\left(\frac{I+A}{2}\right) \quad (49)$$

où I et A sont respectivement l'énergie de la première ionisation et de l'affinité. Cette relation est l'une des nombreuses relations pour exprimer l'électronégativité.

L'électronégativité ou le potentiel chimique représente la tendance d'un atome ou d'une molécule à ne pas laisser s'échapper ses électrons. En effet, si on considère deux systèmes électroniques A et B en interaction, la variation d'énergie du système total (AB) au premier ordre, en supposant le potentiel externe constant, est :

$$\Delta E = \Delta E_A + \Delta E_B = (\mu_A^0 - \mu_B^0)\Delta N_A \quad (50)$$

Avec  $\Delta E_A = -\Delta E_B$  car on considère le système (AB) comme fermé, c'est à dire que le nombre d'électrons est constant. Ainsi pour  $\mu_A^0 < \mu_B^0$  d'après l'équation (50), un flux d'électrons circulant de B vers A stabilisera le système.

### I.14.2. La dureté chimique ( $\eta$ ):

La dureté chimique est définie comme la dérivée seconde de l'énergie 'E' d'une molécule par rapport au nombre d'électrons [58-60], à un potentiel externe fixe, ce qui est interprété comme la résistance du potentiel chimique  $\mu$  aux changements de nombre d'électrons  $N$ ; elle peut être vue comme la résistance d'un système moléculaire au transfert d'électron, qu'il

s'agisse d'un gain ou d'une perte, il s'agit également d'une mesure de la stabilité d'une molécule au sens où plus la résistance à un transfert de charge est élevée, moins ce dernier a de chance de se produire. Elle s'écrit:

$$\eta = 1/2(I - A) \quad (51)$$

I et A sont le potentiel de la 1<sup>ère</sup> ionisation verticale et l'affinité électronique de la molécule respectivement.

Le potentiel chimique électronique  $\mu$  et la dureté globale  $\eta$  peuvent être calculés à partir des énergies des orbitales moléculaires frontières  $\epsilon_{\text{HOMO}}$  et  $\epsilon_{\text{LUMO}}$  comme suit [61, 62]:

$$\mu = (\epsilon_{\text{HOMO}} + \epsilon_{\text{LUMO}}) / 2 \quad (52)$$

$$\eta = \epsilon_{\text{HOMO}} - \epsilon_{\text{LUMO}} \quad (53)$$

### I.14.3. La mollesse globale ( $S$ ):

La mollesse globale d'une molécule est exprimée comme l'inverse de la dureté et traduit une mesure de la polarisabilité de la molécule ; elle s'écrit:

$$S = 1/2\eta \text{ ou } S = 1/I - A \quad (54)$$

La mollesse correspond à la capacité d'un atome ou d'une molécule à conserver une charge acquise. Les concepts de dureté et de mollesse ont été largement utilisés pour interpréter le résultat des réactions chimiques. À partir de ces descripteurs globaux, des indices dérivés ont été élaborés. Les plus importants sont sans doute l'indice d'électrophilie et nucléophilie.

### I.14.4. Indice d'électrophilie globale ( $\omega$ ):

Parr et collaborateurs ont défini un indice pour la puissance globale d'électrophilie  $\omega'$  d'un système en termes de potentiel chimique  $\mu$  et de dureté chimique  $\eta$ ; cet indice a été proposé dans le but de savoir combien un électrophile peut acquérir d'électrons, s'il est émergé dans une mer d'électrons libres. Donc, le nombre d'électrons acquis et la stabilisation énergétique qui en découlerait vont nous permettre de comparer le pouvoir électrophile entre deux espèces [63]. Le pouvoir électrophile, noté ' $\omega$ ', sera donc défini comme la stabilisation énergétique due au transfert de charge :

$$\omega = \mu^2 / 2 \eta \quad (55)$$

### I.14.5. Indice de nucléophilie ( $Nu$ ):

Un bon nucléophile est caractérisé par une valeur élevée de l'indice de nucléophilie, tandis qu'un bon électrophile est caractérisé par une faible valeur du potentiel chimique  $\mu$  et une valeur élevée de l'indice d'électrophilie globale  $\omega$  [64-67].

L'indice de nucléophilie peut être défini par la valeur opposée du potentiel d'ionisation et s'écrit :

$$\text{Nu} = -I \quad (56)$$

### I.15. Indices locaux

Les indices globaux nous permettent de calculer le potentiel chimique électronique, l'électronégativité, la dureté globale et la mollesse globale d'une molécule. Toutes ces propriétés caractérisent le système moléculaire à l'état isolé. Cependant, les chimistes s'intéressent surtout aux interactions entre molécules, c'est à dire à la réactivité chimique.

Si l'étude de la réactivité des molécules se base sur des indices globaux, l'étude de la sélectivité doit s'appuyer sur des indices locaux. La fonction Fukui est un descripteur de réactivité local qui indique les régions préférées où les espèces chimiques changeront leur densité lorsque le nombre d'électrons sera modifié [68]. Par conséquent, elle indique la propension de la densité électronique à se déformer à une position donnée, lors de l'acceptation ou la donation des électrons [68-70].

La fonction de Fukui  $f_k$ , correspondant au site  $k$  d'une molécule, est définie comme la première dérivée de la densité électronique  $\rho(r)$  d'un système par rapport au nombre d'électrons  $N$ , à un potentiel externe  $v(r)$  constant [71]:

$$f_k = \left[ \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_{v(r)} = \left[ \frac{\partial \mu}{\partial v(r)} \right]_N \quad (57)$$

Pour les molécules isolées à la température zéro, la fonction de Fukui est mal définie en raison de la discontinuité de la dérivée [72]. Pour résoudre cette difficulté, des fonctions de Fukui positive et négative sont définies à l'aide des dérivées séparées à gauche et à droite.

$$f_{v,N}^+(r) = \left[ \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_{v(r)}^+ = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{\rho_{N+\varepsilon}(r) - \rho_N(r)}{\varepsilon} \quad (58)$$

$$f_{v,N}^-(r) = \left[ \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_{v(r)}^- = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{\rho_N(r) - \rho_{N-\varepsilon}(r)}{\varepsilon} \quad (59)$$

$$f_{v,N}^0(r) = \frac{1}{2} (f_{v,N}^+(r) + f_{v,N}^-(r)) \quad (60)$$

- Quand une molécule accepte des électrons, les électrons tendent à aller au site qui possède la plus grande valeur de  $f_k^+$  parce que c'est sur ce site que la molécule peut stabiliser les électrons additionnels. Par conséquent, une molécule est susceptible de subir l'attaque nucléophile sur ce site.
- De même, une molécule est susceptible de subir l'attaque électrophile au site possédant la plus grande valeur de  $f_k^-$ , car c'est la région où le déplacement d'électron déstabilise moins la molécule.

En chimie, la question la plus fréquente pour l'étude de la réactivité locale est souvent quel atome ou groupement fonctionnel est plus réactif ? Et non pas quel point de la molécule est plus réactif ? Pour répondre à cette question, il faudra donc condenser les fonctions de Fukui sur des atomes ou groupement fonctionnels. La forme condensée des fonctions de Fukui dans une molécule avec N électrons a été proposée par Yang et Mortier [73]:

- Pour une attaque électrophile :  $f_k^- = [q_k(N) - q_k(N-1)]$  (61)

- Pour une attaque nucléophile :  $f_k^+ = [q_k(N+1) - q_k(N)]$  (62)

- Pour une attaque radicalaire  $f_k^0 = [(q_k(N+1) - q_k(N-1))]/2$  (63)

Avec :  $q_k(N)$  : population électronique de l'atome k dans la molécule neutre;  $q_k(N+1)$  : population électronique de l'atome k dans la molécule anionique;  $q_k(N-1)$  : population électronique de l'atome k dans la molécule cationique.

### **I.16. Spectroscopie d'absorption et d'émission des ligands bidentés et de leurs complexes**

En spectroscopie d'absorption UV-Visible, de fluorescence et de phosphorescence, les orbitales moléculaires (OM) sont utilisées pour décrire l'état fondamental et l'état excité d'une molécule. Les orbitales moléculaires occupées de hautes énergies sont nommées HOMOs (Highest Occupied Molecular Orbital) et les orbitales moléculaires inoccupées de basse énergie sont appelées LUMOs (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

La molécule, à l'état de repos, a la propriété d'absorber l'énergie émise par une source lumineuse sous forme de photon et gagner un niveau d'énergie supérieur ; une telle transition correspond à la promotion d'un électron dans une orbitale inoccupée d'énergie supérieure. La molécule est dite excitée par gain d'énergie [74, 75].

L'absorption d'un photon d'énergie appropriée (domaine UV-visible) fait passer une molécule de l'état fondamental à un état électronique excité ; les bandes d'absorptions UV-Visible des molécules sont caractérisées par une longueur d'onde maximale d'absorption ( $\lambda_{\max}$ ) et une intensité maximale ( $I_{\max}$ ) qui est liée au coefficient d'absorption molaire ( $\epsilon$ ).

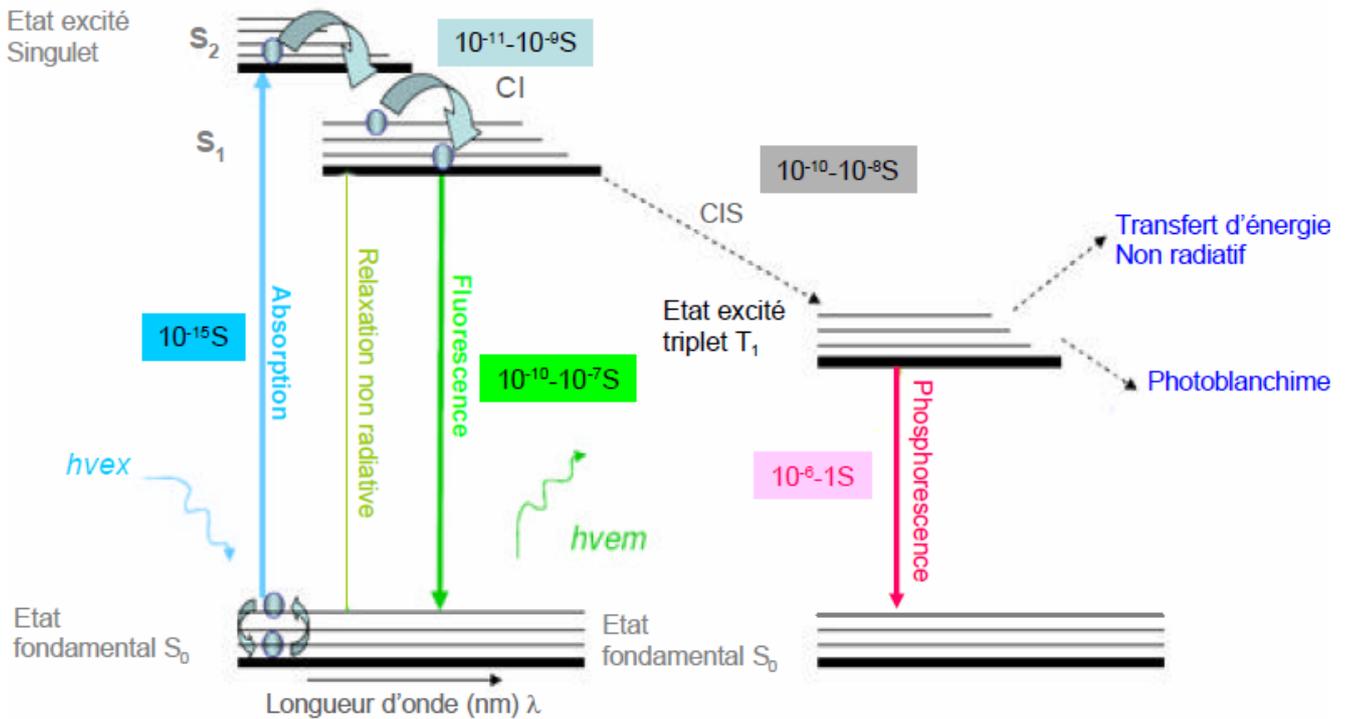
Les ligands non complexés donnent des transitions électroniques intra-ligands qui apparaissent généralement sur leurs spectres UV-Visible. On trouve trois principaux types de transitions électroniques :

- Des transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  correspondent aux molécules qui ont des doubles ou triples liaisons, ces molécules ont une orbitale  $\pi$  liante comme niveau occupé le plus haut et une orbitale  $\pi^*$  comme niveau vacant le plus bas.
- Des transitions  $n \rightarrow \sigma^*$  sont dues aux paires d'électrons non liants ( $n$ ) qui peuvent être promus dans une orbitale non liante  $\sigma$ .
- Des transitions  $n \rightarrow \pi^*$  sont observées lorsque des atomes participent à la fois à une liaison  $\pi$  et possèdent des paires d'électrons non liants.

Quand, au sein d'une molécule à l'état fondamental, un des deux électrons de spins opposés d'une orbitale moléculaire est promu dans une orbitale moléculaire d'énergie plus élevée, son spin est en principe inchangé, de telle sorte que le nombre quantique total de spin ( $S = \sum s_i$ , avec  $s_i = +1/2$  ou  $-1/2$ ) reste égal à zéro. Les multiplicités des états fondamental et excité ( $M = 2S + 1$ ) étant égales à 1, ces deux états sont appelés états singulets (habituellement notés  $S_0$  pour l'état fondamental, et  $S_1, S_2 \dots$  pour les divers états excités ; cité dans le diagramme de Perrin Jablonski (figure I.3).

La transition correspondante est appelée transition singulet-singulet. Une molécule dans un état singulet peut aussi bien subir une conversion vers un état dans lequel le spin de l'électron impliqué a changé; dans ces conditions, il y a deux électrons ayant leurs spins parallèles, le nombre quantique total de spin est égal à 1 et la multiplicité est de 3. Un tel état est dit état triplet parce qu'il correspond à trois états d'égales énergies.

Le diagramme de Perrin-Jablonski est utile pour visualiser les divers processus mis en jeu: absorption d'un photon, relaxation vibrationnelle, conversion interne, fluorescence, passage inter système, phosphorescence, fluorescence retardée, transitions triplet-triplet (figure I.3).



**Figure I.3:** Diagramme de Perrin-Jablonski

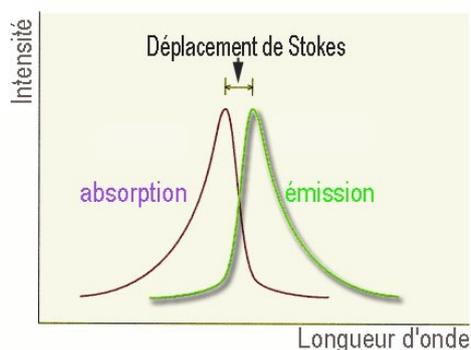
Les flèches correspondant à l'absorption partent du plus bas niveau vibrationnel  $S_0$  à l'un des états vibrationnels  $S_1, S_2 \dots$  les processus de désexcitation qui s'ensuivent vont maintenant être décrits.

La luminescence est le phénomène d'émission de photons par une molécule se trouvant dans un de ses états excités. Si, au cours de son retour à l'état fondamental, l'énergie perdue par la molécule est transformée en un photon, le phénomène est nommé radiatif.

Deux principaux phénomènes d'émission radiatifs peuvent être cités: l'émission des états singlets, appelée fluorescence et celle des états triplets, nommée phosphorescence.

### I.16.1. Emission par fluorescence

L'émission de photons accompagnant la relaxation  $S_1-S_0$  est appelée fluorescence. À quelques exceptions près, il est important de remarquer que l'émission de fluorescence se produit à partir de l'état  $S_1$ . Le spectre de fluorescence est situé à des longueurs d'ondes plus grandes (ce qui correspond à des énergies plus basses) que le spectre d'absorption, en raison de la perte d'énergie par relaxation vibrationnelle dans l'état excité. L'écart entre le maximum de première bande d'absorption et le maximum de fluorescence est appelé déplacement de Stokes, représenté en figure I.4.



**Figure I.4:** Déplacement de Stokes

Les ligands hétérocycliques bidentés et leurs complexes liés aux métaux de transition, tels que le zinc et le cadmium, sont dotés d'une remarquable activité biologique et pharmacologique, notamment antimicrobienne [76-79], antivirale [78,79], anti tumorale [80]; d'autres peuvent servir également de modèle pour la dépollution métallique. Par ailleurs, on leur reconnaît aussi un impressionnant éventail d'activités spectroscopiques et l'intérêt porté à de tels complexes provient du fait qu'ils présentent souvent un grand déplacement de Stokes et une longue durée de vie d'émission, en comparaison aux ligands. Les chimistes expérimentateurs ont commencé à élaborer et synthétiser des ligands liés à différents métaux de transition (Zn, Cd, Cu, Hg...) en raison de leur excellente performance dans la région du visible.

### I.16.2. Emission par phosphorescence

Le passage entre des états de multiplicités différentes est en principe interdit, mais le couplage spin-orbite (c'est-à-dire le couplage entre le moment magnétique orbitalaire et le moment magnétique de spin) peut être suffisamment important pour le rendre possible.

La transition d'un électron d'un état triplet  $T_1$  à un état singulet  $S_0$  s'accompagne de l'émission d'un photon de phosphorescence. La probabilité d'émission de phosphorescence est plus faible

que celle de la fluorescence. En effet, la probabilité de désexcitation  $T_1-S_0$  (dû au couplage spin-orbite) demeure faible, puisque cette transition est théoriquement interdite. Lors d'un processus aussi lent, les nombreuses collisions avec les molécules de solvant favorisent le passage inter-système et la relaxation vibrationnelle au niveau  $S_0$ . Au contraire, à basse température et/ou dans un milieu rigide, les collisions sont inhibées et une émission de phosphorescence peut être observée. La durée de vie de l'état triplet peut être, dans certaines conditions, suffisamment longue pour que l'on puisse observer la phosphorescence.

Les complexes à base d'or, possédant un phénylpyridine dans leur architecture synthétisée par Yam et collaborateurs [81], sont de bons candidats pour des applications liées à la luminescence (capteurs, dispositifs OLEDs ) grâce à leurs capacités à être phosphorescents.

### I.17. Conclusion

Les méthodes quantiques, qui ont été exposées donnent accès aux chimistes théoriciens à l'ensemble des propriétés électroniques des systèmes moléculaires, ainsi qu'à leurs propriétés optiques. Ces méthodes permettent donc de déterminer efficacement les structures électroniques des molécules, leurs propriétés de luminescence ainsi que leur comportement redox. Néanmoins il faut garder en mémoire que le monde microscopique réel est très complexe, et que la plupart des valeurs numériques obtenues ne sont qu'un résultat d'un modèle qui ne décrit que très particulièrement la réalité physique.

La prise en compte de l'ensemble des facteurs est possible, mais rend souvent les résultats théoriques difficiles à interpréter. De plus, ces résultats ne sont généralement pas transposables à d'autres systèmes similaires.

### I.18. Bibliographie

- [1] E. Schrödinger, *Ann. Physique*, Vol.79, 361 (1926).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, 1927, 84, 457.
- [3] D.R. Hartree, *Pro. Cambridge Philos*, 1928, 24, 89.
- [4] J.C. Slater, *Phys. Rev*, 1929, 34, 1293.
- [5] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc*, 1928, 24, 89.
- [6] V.Fock, *Ann. Phys*, 1930, 61, 126.
- [7] A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory*. Dover Publications Inc, New York (1996).
- [8] L.H. Thomas, *Proc. Camb. Philos. Soc*, 1927, 23, 542.
- [9] E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei*. 1927, 6, 602.
- [10] P.A.M. Dirac, *Proc. Camb. Philos. Soc*, 1930, 26, 376.
- [11] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 1964, 136, 864.
- [12] C.C. Roothaan, *J. Rev. Mod. Phys*, 1951, 29, 63.
- [13] G.G. Hall, *Proc. Roy. Soc*, 1951, 208, 328.
- [14] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Canadian J.Phys*, 1980, 58, 1200.
- [15] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 1988, 38, 3098.
- [16] A. D. Boese, N. C. Handy, *J.Chem. Phys*, 2002, 116, 9559.
- [17] A. D. Becke, *J. Chem. Phys*, 1993, 98, 1372.
- [18] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys*, 1999, 110, 6158.
- [19] (a) J P Perdew , *Phys. Rev. B*, 1986, 3, 8822. (b) A.D Becke, A. D, *J. Chem. Phys*, 1993, 5, 5648. (c) J.P. Perdew, K. Burke, Y.Wang, *Phys. Rev. B*, 1996, 7, 16533.
- [20] S.F. Boys, *Proc. Roy. Soc. A*, 1950, 200, 542.
- [21] S.F. Boys, G.B. Cook, C.M. Reeves, I. Shavitt, *Nature*, 1956, 178, 1207.
- [22] P.J Hay, W.R Wadt. *J. Chem. Phys*, 1985, 82, 299.
- [23] M.A.L. Marques, E.K.U. Gross, *Annu. Rev. Phys. Chem*, 2004, 55, 427.
- [24] E. Ruge, E.K.U. Gross, *Phys. Rev. Lett*, 1984, 52, 997.
- [25] E. Runge, E.K.U. Gross, *Phys. Rev. Lett*, 1984, 52, 997.

- [26] R. Van Leeuwen, *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 82, 3863.
- [27] I.R. Laskar, T-M. Chen, *Chem. Mater.*, 2004, 16, 111.
- [28] M.G. Colombo, H.U. Güdel, *Inorg. Chem.*, 1993, 32, 3081.
- [29] J.S. Murray, P. Politzer, *WIREs Comp. Mol. Sci.*, 2011, 1, 153.
- [30] J.S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1998, 425, 107.
- [31] J. Tomasi, b. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.*, 2005, 105, 2999.
- [32] G. Scalmani, M.J.J. Frisch, *Chem. Phys.*, 2010, 132, 114110.
- [33] E. Cancès, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.*, 1997, 107, 3032.
- [34] J. Tomasi, B. Mennucci, E. Cancès, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1999, 464, 211.
- [35] K. Wolinsky, J.F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 8251.
- [36] M. Häser, R. Ahlrichs, H.P. Baron, P. Weis, H. Horn, *Theor. Chim. Acta*, 1992, 83, 435.
- [37] U. Meier, C.van Wüllen, M. Schindler, *J. Comp. Chem.*, 1992, 13, 551.
- [38] M. Kollwitz, J. Gauss, *Chem Phys. Lett.*, 1996, 260, 639.
- [39] M. Kollwitz, M. Häser, J. Gauss, *J. Chem Phys.*, 1998, 108, 8295.
- [40] M. Kaupp, O.L. Malkina, V.G. Malkin, P. Pyykkö, *Chem. Eur. J.* 4, 1998, 118, 43.
- [41] H. Nakatsuji, H. Takashima, M. Hada, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, 233, 95.
- [42] V.G. Malkin, O.L. Malkina, D.R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, 261, 335.
- [43] J. Vaara, K. Ruud, O. Vahtras, H. Agren, J. Jokisaari, *J. Chem. Phys.*, 1998, 109, 1212.
- [44] G. Schreckenbach, T. Ziegler, *Int. J. Quantum Chem.*, 1996, 60, 753.
- [45] D. Cremer, L. Olsson, F. Reichel, E. Kraka, *Isr. J. Chem.*, 1993, 33, 369.
- [46] K.V. Mikkelsen, P. Jorgensen, K. Ruud, T. Helgaker, *J. Chem. Phys.*, 1997, 106, 1170.
- [47] R. Cammi, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.*, 1999, 110, 7627.
- [48] W. J. Hehre, W.A. Lathan, R. Ditchfield, M.D. Newton, J.A. Pople, *Gaussian 70* (Quantum Chemistry Program Exchange, Program No. 237, 1970).
- [49] *Computational Chemistry*, David Young, Wiley-Interscience, 2001. Appendix A. A.2.4 pg 336 Gaussian.
- [50] D. Commeruc: *Catalyse de Coordination. Technique d'ingénieur* (1990) 1220.
- [51] M. Roche, J. Desbarres, C. Colin, A. Jard, D. Bauer: *Chimie des solutions.* (1990) 125.
- [52] R.K. Zalups, D. J. Koropatnick. *Molecular Biology and Toxicology of Metals.* CRC Press, Taylor and Francis, Londres (2000).
- [53] A. Sigel, H. Sigel, R. K. O. Sigel. *The Alkali Metal Ions: Their Role for Life. Volume 2,* Springer, Heidelberg (2016).
- [54] Duchaufour, P. (2001) *Introduction à la science du sol: Sol, végétation, environnement.* DUNOD, Paris, 331p.

- [55] Adriano, D. C. (2001) Trace elements in the Terrestrial Environment. Springer Verlag, New York, 866p.
- [56] X Luo, D. Zhou, X. Liu, Y. Wang, J. Hazard. Mater, 2006, 8, 19.
- [57] (a) K. Jr. Street, G.T. Seaborg, J. Am. Chem. Soc, 1950, 72, 2790. (b) R.E. Connick, Z.Z. Hugus, J. Am. Chem. Soc, 1952, 74, 6012.
- [58] R.G. Parr, R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc, 1983, 105, 7512.
- [59] R.G. Pearson, J.Chem. Ed, 1987, 64, 561.
- [60] R.G. Parr, P.K. Chattaraj, J. Am. Chem. Soc, 1991, 113, 1854.
- [61] R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc, 1985, 107, 6801.
- [62] Parr, R.G.; Yang, W. Oxford University Press, New York, 1989.
- [63] T. M. Lowry, Chem. Ind, 1923, 42, 43.
- [64] R.G. Parr, L. Szentpaly, S. Liu, J. Am. Chem. Soc, 1999, 121, 1922.
- [65] R. Contreras, J. Andres, V.S. Safont, P. Campodonico, J.G. Santos, J. Phys. Chem. A, 2003, 107, 5588.
- [66] A. Cedillo, R. Contreras, M. Galván, A. Aizman, J. Andrés, and V. S. Safont, J. Phys. Chem. A, 2007, 111, 2442.
- [67] P. Jaramillo, P. Pérez, R. Contreras, W. Tiznado, and P. Fuentealba, J. Phys. Chem. A, 2006, 110, 8181.
- [68] P. Campodonico, J.G. Santos, J. Andres, R. Contreras, J. Phys. Org. Chem, 2004, 17, 273.
- [69] Parr, R.G.; Yang, W. Oxford University Press, New York, 1989.
- [70] P.W. Ayers, R.G. Parr, J. Am. Chem. Soc, 2000, 122, 2010.
- [71] R.G. Parr, W. Yang, J. Am. Chem. Soc, 1984, 106, 4048.
- [72] R. G. Parr, W. Wang, Density Theory for atoms and Molecules, Oxford University Press: Oxford, (1989).
- [73] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, and J. L. Jr. Balduz, Phys. Rev. Lett, 1982, 49, 1691.
- [74] W. T. Yang, W. J. Mortier, J. Am. Chem. Soc, 1986, 108, 5708.
- [75] B. Valeur, Molecular fluorescence, 2002, 4, 21.
- [76] X.-Y. Li, C.-X. Hu, M.-L. Li, Z.-G. Liu, J. Mol. Struct. (Theochem), 2004, 674, 257.
- [77] I. Yildiz-Oren, I. Yalcin, E. Aki-Sener, N. Ucarturk, Eur. J. Med. Chem, 2004, 39, 291.
- [78] G. Turan-Zitoni, S. Demirayak, A. Ozdemir, Z.A. Kaplancıklı, M.T. Yildiz, Eur. J. Med. Chem, 2004, 39, 267.
- [79] J. Vinsova, V. Horak, V. Buchta, J. Kaustova, Molecules, 2005, 10, 783.

[80] I.N. Houpis, A. Molina, J. Lynch, R.A. Reamer, R.P. Volante, P.J. Reider, *J. Org.Chem*, 1993, 58, 3176.

[81] Au VK-M, Tsang DP-K, Wong KM-C et col, *Inorg Chem*, 2013, 52,12713.

CHAPITRE II: PROPRIETES  
STRUCTURALES, ELECTRONIQUES,  
SPECTROSCOPIQUES ET REDOX  
DES LIGANDS HETEROCYCLIQUES  
BIDENTÉS



## Chapitre II : Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés

### II.1. Introduction

La chimie de coordination des composés azotés connaît une progression importante en raison de la diversité des propriétés chimiques et catalytiques des complexes contenant, dans leur sphère de coordination, une ou plusieurs fonctions azotées [1-3].

De nombreuses catégories de ligands ont prouvé leur efficacité dans la chimie de coordination; parmi les plus importants, on cite les ligands hétérocycliques dérivés du benzoxazole, qui sont largement utilisés en médecine en raison de leurs remarquables activités biologiques et pharmacologiques, telles que l'activité antimicrobienne [4-6], antivirale [7,8] et anti-tumorale [9]; ces ligands fixateurs constituent une classe intéressante d'agents chélatants capables de coordonner les ions métalliques à travers l'atome d'azote en donnant des complexes qui peuvent servir de modèle pour la dépollution métallique [10,11].

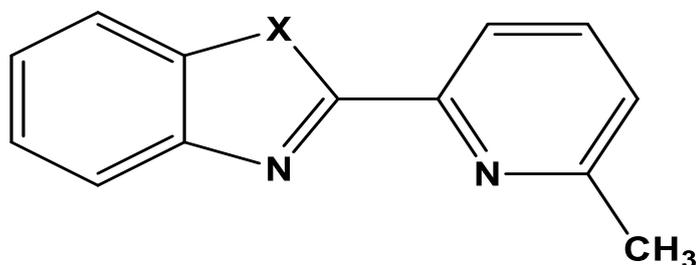
Ces ligands, possédant des sites donneurs comme l'azote, l'oxygène et le soufre, ont été donc choisis car ils présentent une cavité suffisamment riche en électrons pour accueillir des ions métalliques [12-17]. Ils sont aussi utilisés pour l'élaboration de pièges moléculaires afin d'éliminer des traces de métaux lourds contenues dans une eau. Ce travail s'intègre dans le domaine de l'environnement.

Dans ce contexte, deux séries de ligands hétérocycliques du benzoxazole (dérivés et analogues), fonctionnalisés par des fonctions amides, ont été choisies comme molécules complexantes des ions de zinc et cadmium. Les propriétés de complexation de ces hétérocycles ont été étudiées dans le troisième chapitre. Ces deux séries de ligands hétérocycliques, abordées dans ce chapitre, sont présentées, selon leurs structures, sous les formes suivantes :

## Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés

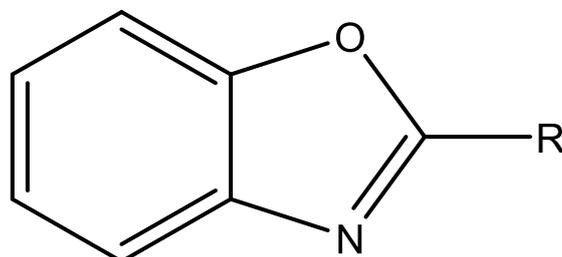
---

- **Première série:** Ligands hétérocycliques dérivés du benzoxazole et ses analogues: 2-(6-méthylpyridin-2-yl)benzo-X-azole ; (X=O, L1; X =S, L2; X =NCH<sub>3</sub>, L3) présentés dans la figure 2.1.



**Figure 2.1 :** Représentation de la première série de ligands, avec X = O (L1), X = S (L2) et X = NCH<sub>3</sub> (L3)

- **Deuxième série:** Ligands hétérocycliques dérivés du benzoxazole: 2-(R) benzoxazole; (R = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, L4; R = C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N, L5; R= C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F<sub>3</sub>N, L6) présentés dans la figure 2.2.

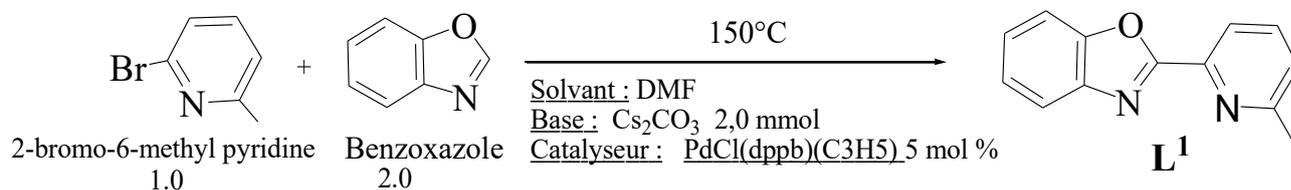


**Figure 2.2 :** Représentation de la deuxième série de ligands, avec R=Pyridine (L4), R=Quinoline (L5) et R=3-(trifluorométhyl) Pyridine (L6).

En 2015, F. Derridj a fourni un certain nombre de données expérimentales (structures, mesures électrochimiques, spectres IR, spectroscopie de masse, déplacements chimiques RMN et la spectroscopie d'absorption) pour ces deux séries de ligands hétérocycliques à base de benzoxazole. Cette disponibilité des données expérimentales sur de tels composés rares nous donne l'opportunité d'appliquer notre méthodologie pour l'étude de cette classe importante de ligands.

# Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés

Les différents ligands L1-L6 ont été préparés par réactions de couplage avec le même protocole de synthèse, la synthèse du ligand L1 étant décrite ci-dessous :



Le but de ce travail est de réaliser une étude DFT des propriétés structurales, électroniques et du comportement redox de ces ligands particuliers, en déterminant notamment leurs affinités électroniques (EA). D'autres propriétés moléculaires sont discutées comme l'optimisation de géométries moléculaires, les fréquences de vibration, et autres indices électroniques. Aussi bien que l'étude des états excités avec la TD-DFT afin de déterminer les énergies d'excitation des dix premiers états excités et les longueurs d'onde d'absorption et d'émission.

## II.2. Méthode de calcul théorique

Tous les ligands sont complètement optimisés au niveau 'spin-restreint' (restricted spin) pour les trois formes neutre, anionique et cationique, en utilisant le code de calcul Gaussian 09 [18]. Les calculs ont été effectués en phase gazeuse et en phase solvatée, en utilisant le modèle du continuum polarisable (PCM) [19], avec le même solvant de synthèse qui est le diméthylformamide (DMF)). Des calculs DFT standards ont été donc effectués en utilisant la fonctionnelle PBE0 [20], associée à la base 6-311++G\*\* ; ces optimisations de géométries ont été suivies d'un calcul de fréquence dans le but de s'assurer que les structures optimisées correspondent bien à des minima sur la surface d'énergie potentielle (toutes les fréquences sont bien réelles).

Par la suite, afin de déterminer les spectres de résonance magnétique nucléaire (du proton <sup>1</sup>H et du carbone <sup>13</sup>C), on a procédé à des calculs de spectroscopie RMN en utilisant la méthode GIAO [21], qui consiste à choisir des origines locales de jauge pour les orbitales atomiques  $\phi_i$  avec la prise en compte du solvant (CDCl<sub>3</sub>).

Dans une deuxième étape, la technique DFT dépendant du temps (TD-DFT) a été appliquée dans le DMF afin de déterminer les longueurs d'onde d'absorption des ligands bidentés étudiés

## Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés

---

(L1-L6), la fonctionnelle et la base utilisées étant (PBE0/6-311++G\*\*); ainsi, les énergies d'excitation verticale ont été calculées pour les dix premiers états excités singulets dans le but de reproduire les longueurs d'onde d'absorption et les spectres électroniques expérimentaux. Seul le premier état excité correspondant à la longueur d'onde maximale  $\lambda_{\text{max}}$  est présenté dans ce chapitre.

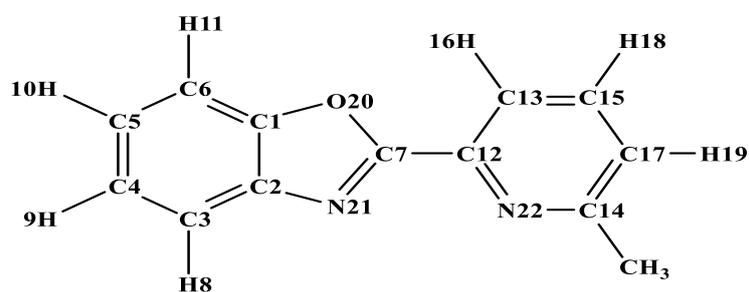
Enfin, la dernière étape a consisté en l'optimisation de la géométrie de l'état excité possédant la plus grande longueur d'onde d'absorption, via la méthode TD-DFT au niveau PBE0/6-311++G\*\*; cette étape nous a permis d'obtenir les longueurs d'onde d'émission de l'état excité.

### **II.3. Propriétés structurales et électroniques des ligands hétérocycliques dérivés du benzoxazole et analogues L1-L6**

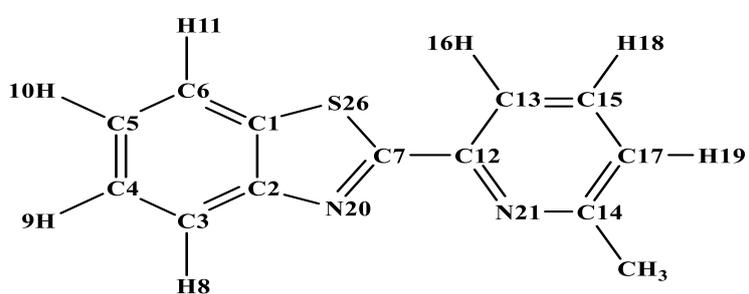
Dans cette partie, nous avons traité les ligands hétérocycliques dérivés du benzoxazole (et analogues) L1-L6, dont les géométries (avec numérotation des atomes) sont données en figure 2.3 et 2.4 pour les ligands L1-L3 et L4-L6 respectivement.

# Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés

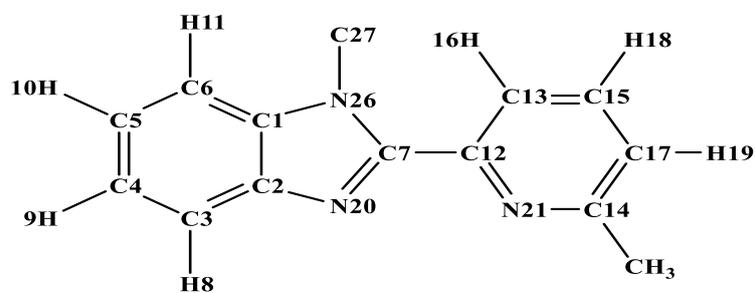
---



**Ligand L1**



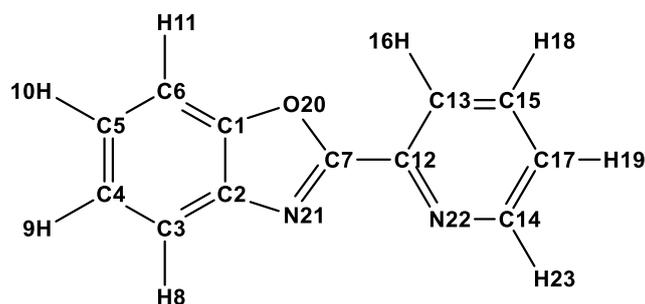
**Ligand L2**



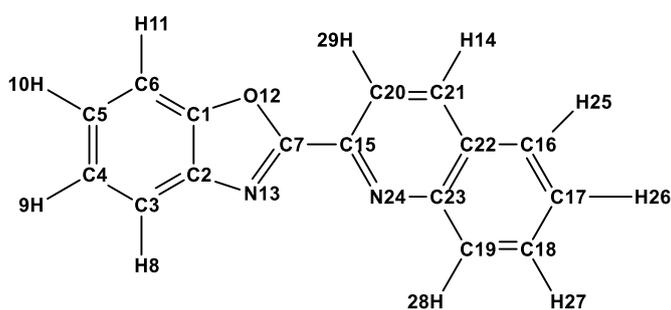
**Ligand L3**

**Figure 2.3** : Structures des ligands de la 1<sup>ère</sup> série: L1, L2 et L3.

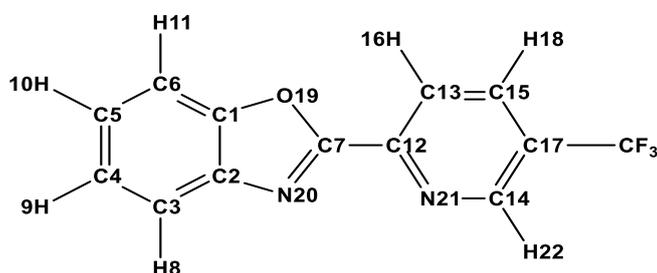
## Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés



**Ligand L4**



**Ligand L5**



**Ligand L6**

**Figure 2.4** : Structures des ligands de la 2<sup>ème</sup> série: L4, L5 et L6.

Les optimisations de géométries des ligands hétérocycliques L1-L6 ont été effectuées en utilisant la DFT, d'abord à l'état gazeux, puis à l'état solvato dans le DMF; les structures obtenues des deux séries sont représentées en figure 2.3 et 2.4, avec la numérotation des atomes. Les principaux paramètres géométriques des ligands sont consignés dans les tableaux 2.1 pour les ligands L1-L3 et 2.2 pour L4-L6, où les longueurs de liaisons sont données en angströms et les angles en degrés en noir pour les résultats obtenus en phase gazeuse et en rouge pour ceux du solvant. Nos résultats théoriques ont par la suite été comparés à des

## Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés

données expérimentales obtenues sur des ligands similaires (Le groupe d'expérimentateurs dirigé par F. Derridj n'a pu réaliser l'étude structurale de la diffraction des rayons X sur les ligands synthétisés) [22-27].

**Tableau 2.1:** Principaux paramètres géométriques des ligands L1, L2 et L3 obtenus en phase gazeuse (données en couleur noire) et en solution dans le DMF (en couleur rouge); les distances sont en angströms (Å) et les angles en degrés (°).

Paramètre	L1	Paramètre	L2	Paramètre	L3	Données expérimentales
<b>C1-C2</b>	1.394 1.393	<b>C1-C2</b>	1.408 1.408	<b>C1-C2</b>	1.406 1.406	1.379 <sup>e</sup> , 1.4 <sup>f</sup>
<b>C2-N21</b>	1.383 1.386	<b>C2-N20</b>	1.371 1.374	<b>C2-N20</b>	1.374 1.375	1.409 <sup>a</sup> , 1.409 <sup>b</sup> , 1.396 <sup>c</sup> , 1.402 <sup>e</sup> , 1.39 <sup>f</sup>
<b>N21=C7</b>	1.288 1.292	<b>N20=C7</b>	1.288 1.292	<b>N20=C7</b>	1.306 1.314	1.283 <sup>a</sup> , 1.289 <sup>b</sup> , 1.288 <sup>c</sup> , 1.292 <sup>e</sup> , 1.299 <sup>f</sup>
<b>C7-O20</b>	1.371 1.364	<b>C7-S26</b>	1.765 1.759	<b>C7-N26</b>	1.379 1.372	-
<b>O20-C1</b>	1.359 1.361	<b>S26-C1</b>	1.729 1.73	<b>N26-C1</b>	1.375 1.374	-
<b>C7-C12</b>	1.465 1.465	<b>C7-C12</b>	1.473 1.474	<b>C7-C12</b>	1.476 1.475	1.467 <sup>f</sup>
<b>N22=C12</b>	1.332 1.334	<b>N21=C12</b>	1.332 1.335	<b>N21=C12</b>	1.331 1.335	-
<b>C7N21C2</b>	104 105	<b>C7N20C2</b>	111 111	<b>C7N20C2</b>	105 105	104.7 <sup>a</sup> , 103.1 <sup>b</sup> , 104.3 <sup>c</sup> , 104.3 <sup>d</sup> , 104.7 <sup>f</sup>
<b>O20C7N21</b>	115 115	<b>S26C7N20</b>	115 115	<b>N26C7N20</b>	113 113	114.9 <sup>a</sup> , 117.3 <sup>b</sup> , 115.1 <sup>c</sup> , 115.3 <sup>d</sup> , 116.3 <sup>e</sup> , 115.1 <sup>f</sup>
<b>N21C7C12C13</b>	-180 -180	<b>N20C7C12 C13</b>	168 174	<b>N20C7C12C13</b>	128 132	-

<sup>a</sup> Ref. [22], <sup>b</sup> Ref. [23], <sup>c</sup> Ref. [24], <sup>d</sup> Ref. [25], <sup>e</sup> Ref. [26] et <sup>f</sup> Ref [27]

## Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés

---

À la lecture des données du tableau 2.1, les valeurs théoriques obtenues par DFT sont globalement en bon accord avec les données expérimentales disponibles. À titre d'exemple, les distances entre les carbone C7 et C12 liant le benzoxazole et la pyridine étant égales à (1.465 pour le ligand L1, 1.475 pour le ligand L2 et 1.476 pour le ligand L3), et l'angle de torsion équivalent à (115 pour l'angle O20C7N12 et S26C7N20 dans le cas des ligands L1 et L2 respectivement, 113 pour l'angle N26C7N20 dans le cas du ligand L3. Ces valeurs reproduisant bien les données expérimentales dans la limite de l'erreur expérimentale, les écarts entre théorie et expérience étant inférieurs à 2% pour les longueurs de liaison et à 6% pour les angles de torsions et dièdres; ces résultats confortent ainsi la bonne fiabilité de la méthode quantique employée.

Un autre constat important, différenciant les géométries des ligands, est celui relatif à la planéité du ligand L1, alors que ses homologues L2 et L3 présentent une déformation (angles dièdres non nuls, soit 168° (174° dans le solvant) pour L2 et 128° (132° en phase solvatée) pour L3, respectivement.

On remarque aussi que le milieu réactionnel (solvant) est pratiquement sans effets sur les longueurs de liaisons des trois ligands L1-L3, mais influence quelque peu les angles dièdres (augmentation de 4°) avec pour conséquence un ligand L2 tendant vers la planéité.

Par ailleurs, on constate, pour les trois ligands L1, L2 et L3, que la longueur de liaison C=N de la pyridine est plus grande que celle du groupement benzoxazole, ceci pouvant être la conséquence de la présence du groupement donneur CH<sub>3</sub> en position méta de la pyridine, qui engendre un effet inductif important, donc une densité électronique supérieure menant à une liaison  $\pi$  plus longue.

## Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés

**Tableau 2.2:** Paramètres géométriques des ligands L4, L5 et L6 calculés par DFT/PBE0/ 6-311++G\*\* en phase gazeuse et en solution (en rouge); les distances sont données en angströms (Å) et les angles en degrés (°).

Paramètre	L4	Paramètre	L5	Paramètre	L6	Données expérimentales
<b>C1-C2</b>	1.394 1.393	<b>C1-C2</b>	1.394 1.394	<b>C1-C2</b>	1.394 1.393	1.379 <sup>e</sup> , 1.4 <sup>f</sup>
<b>C2-N21</b>	1.383 1.386	<b>C2-N13</b>	1.383 1.385	<b>C2-N20</b>	1.383 1.385	1.409 <sup>a</sup> , 1.409 <sup>b</sup> , 1.396 <sup>c</sup> , 1.402 <sup>e</sup> , 1.39 <sup>f</sup>
<b>N21=C7</b>	1.288 1.292	<b>N13-C7</b>	1.288 1.292	<b>N20-C7</b>	1.288 1.291	1.283 <sup>a</sup> , 1.289 <sup>b</sup> , 1.288 <sup>c</sup> , 1.292 <sup>e</sup> , 1.299 <sup>f</sup>
<b>C7-O20</b>	1.37 1.363	<b>C7-O12</b>	1.371 1.364	<b>C7-O19</b>	1.369 1.362	1.380 <sup>a</sup> , 1.359 <sup>b</sup> , 1.380 <sup>c</sup> , 1.367 <sup>e</sup> , 1.368 <sup>f</sup>
<b>O20-C1</b>	1.359 1.361	<b>O12-C1</b>	1.359 1.36	<b>O19-C1</b>	1.36 1.361	1.373 <sup>a</sup> , 1.386 <sup>b</sup> , 1.375 <sup>c</sup> , 1.368 <sup>f</sup>
<b>C7-C12</b>	1.464 1.464	<b>C7-C15</b>	1.465 1.465	<b>C7-C12</b>	1.463 1.463	1.467 <sup>f</sup>
<b>N22=C12</b>	1.334 1.337	<b>N24-C15</b>	1.312 1.315	<b>N21-C12</b>	1.333 1.335	-
<b>C7N21C2</b>	104 104	<b>C7N13C2</b>	104 105	<b>C7N20C2</b>	104 104	104.7 <sup>a</sup> , 103.1 <sup>b</sup> , 104.3 <sup>c</sup> , 104.3 <sup>d</sup> , 104.7 <sup>f</sup>
<b>O20C7N21</b>	115 115	<b>O12C7N13</b>	115 115	<b>O19C7N20</b>	115 115	114.9 <sup>a</sup> , 117.3 <sup>b</sup> , 115.1 <sup>c</sup> , 115.3 <sup>d</sup> , 116.3 <sup>e</sup> , 115.1 <sup>f</sup>
<b>N21C7C1213</b>	-180 -180	<b>N13C7C15C20</b>	180 180	<b>N20C7C12C13</b>	-180 -180	-

<sup>a</sup> Ref. [22], <sup>b</sup> Ref. [23], <sup>c</sup> Ref. [24], <sup>d</sup> Ref. [25], <sup>e</sup> Ref. [26] et <sup>f</sup> Ref.[27]

Comme mentionné dans le tableau 2.2, les valeurs théoriques sont en bon accord avec les données expérimentales, insérées dans la dernière colonne du tableau, les écarts entre les paramètres calculés et les valeurs expérimentales ne dépassant pas les 2% pour les longueurs de liaisons et 1% pour les angles. À titre d'exemple, les distances calculées C1-C2 et N-C7

## Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés

---

sont de 1.394 et 1.288 Å respectivement reproduisent bien les valeurs expérimentales de 1.400 et 1.299 Å de la référence [27]. Il en est de même pour l'angle C7-N<sub>i</sub>-C2 de 104° similaire au même angle de la référence suscitée (104.7°). De plus, les résultats obtenus montrent que la longueur de liaison C=N de la pyridine est plus grande que celle du groupement benzoxazole dans les deux ligands L4 et L6, alors que dans le cas du ligand L5, les deux liaisons  $\pi$  sont pratiquement similaires, en raison de la délocalisation électronique qui est la même pour la quinoléine et le benzoxazole.

Une remarque importante réside dans la planéité affichée par les 3 ligands L4, L5 et L6 (angles dièdres de 180°). Enfin, on constate que le solvant est pratiquement sans influence sur les paramètres structuraux des trois ligands L4-L6.

Dans le but de révéler d'autres aspects de l'interaction entre les différents atomes composant les ligands et prospector les principaux transferts de charge au sein des ligands étudiés, deux analyses de population électroniques ont été effectuées sur les ligands hétérocycliques étudiés, à savoir l'analyse des populations de Mulliken (MPA) et le modèle du potentiel électrostatique.

En dépit de ses limitations bien connues (notamment sa sensibilité à la base utilisée), la MPA permet de décrire qualitativement l'évolution des transferts de charge et des interactions entre les différents atomes des ligands. Ainsi, dans les tableaux 2.3 et 2.4, sont collectées les charges nettes de Mulliken des atomes composant les ligands L1-L3 et L4-L6 respectivement, calculées en phase gazeuse et dans le solvant (DMF).

## Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés

**Tableau 2.3:** Charges nettes de Mulliken des atomes calculées par la méthode PBE0/6-311++G\*\* pour les ligands L1-L3 à l'état fondamental en phase gazeuse et dans le solvant DMF (valeurs en rouge).

L1		L2		L3	
atome	charge	atome	charge	Atome	charge
C1	0.488 0.511	C1	1.546 1.549	C1	0.614 0.600
C2	0.531 0.535	C2	-0.961 -0.911	C2	-0.123 -0.113
O20	-0.433 -0.433	S26	-0.932 -0.894	N26	0.224 0.243
C7	0.489 0.521	C7	0.743 0.754	C7	0.067 0.125
N21	-0.293 -0.379	N20	-0.129 -0.211	N20	-0.291 -0.411
C12	0.493 0.518	C12	0.011 0.046	C27	-0.183 -0.145
C13	-0.348 -0.326	C13	0.178 0.227	C12	-0.132 -0.098
N22	-0.069 -0.158	N21	-0.076 -0.168	N21	-0.074 -0.179

L'analyse des charges nettes atomiques de Mulliken, données au tableau 2.3, montre que la charge négative de l'azote du groupement benzoxazole est plus importante que la charge négative de l'azote de la pyridine, notamment la charge d'azote du benzoxazole est égale à -0.293 pour le ligand L1, -0.129 pour le ligand L2 et -0.291 pour le ligand L3, et la charge de l'atome d'azote de la pyridine est égale à -0.069 pour le ligand L1, -0.076 pour le ligand L2 et -0.074 pour le ligand L3; ceci est dû à la grande conjugaison du groupement benzoxazole. Ces résultats montrent une forte augmentation de la charge négative en passant de la phase gazeuse à la phase solvaté pour les atomes d'azote des différents ligands; ce qui explique la grande valeur du moment dipolaire à l'état solvaté pour les ligands L1-L3: 4.142, 3.723 et 7.193 Debye respectivement.

D'autre part, les atomes d'azote du noyau benzénique présentent une charge négative supérieure à celle des atomes d'oxygène, de soufre et du groupe NCH<sub>3</sub>, la charge de l'atome

## Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés

d'azote du benzoxazole étant égale à (-0.293 pour le ligand L1, -0.129 pour le ligand L2 et -0.291 pour le ligand L3) d'une part et de l'autre part la charge de l'oxygène est égale à -0.0433, la charge du soufre est égale à -0.932 et la charge du groupe NCH3 est égale à -0.224. Ce résultat suggère que les atomes d'azote du noyau benzénique sont des sites réactifs pour l'attaque métallique, entraînant de ce fait une coordination des ligands L1, L2 et L3 aux ions métalliques par le biais de l'azote, résultat conforme à ceux obtenus dans des études précédentes [27, 28].

**Tableau 2.4:** Charges atomiques de Mulliken calculées par la méthode PBE0/6-311++G\*\* pour les ligands L4-L6, à l'état fondamental, en phase gazeuse et dans le DMF (en rouge).

L4		L5		L6	
atome	charge	atome	charge	atome	charge
C1	0.545 0.519	C1	0.437 0.468	C1	0.470 0.484
C2	0.349 0.251	C2	0.253 0.265	C2	0.298 0.308
O20	-0.442 -0.432	O12	-0.429 -0.428	O19	-0.427 0.422
C7	0.553 0.568	C7	0.506 0.549	C7	0.423 0.454
N21	-0.309 -0.372	N13	-0.274 -0.357	N20	-0.275 -0.354
C12	0.110 -0.081	C15	0.724 0.727	C12	0.092 0.152
C13	-0.068 0.501	C20	-0.502 -0.488	C23	1.609 1.580
N22	-0.123 -0.225	N24	-0.116 -0.203	N21	-0.147 -0.223

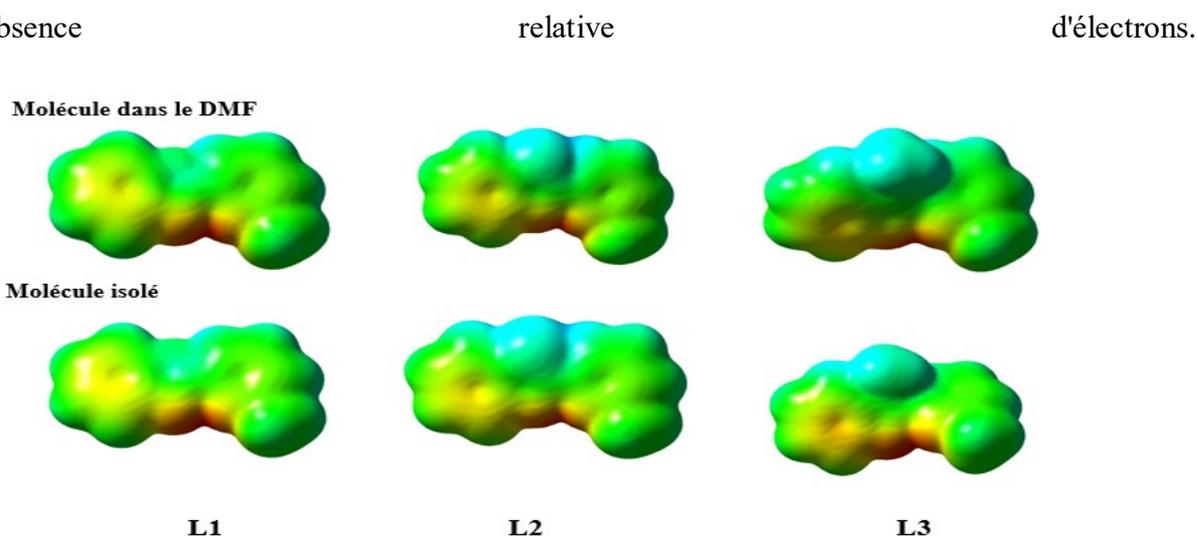
Il est intéressant de noter que l'atome C23 dans le ligand L6 a la charge atomique positive la plus élevée (1.609 en phase gazeuse et 1,580 dans le solvant), comparativement aux autres atomes; ceci peut être expliqué par la présence de trois atomes de fluor électronégatifs dans son environnement, avec des charges de -0.36, -0.362, -0.357 pour F24, F25 et F26

## Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés

respectivement. On remarque aussi que la charge négative de l'azote du groupement benzénique est plus importante que celle de la pyridine. On donne l'exemple du ligand L6 dont la charge de l'azote du benzoxazole est égale à (-0.275 en phase gazeuse et -0.354 en phase solvatée), étant considérablement supérieure à la charge de l'azote de la pyridine, égale à (-0.147 en phase gazeuse et -0.223 dans le DMF); ceci est expliqué par la grande conjugaison du benzoxazole.

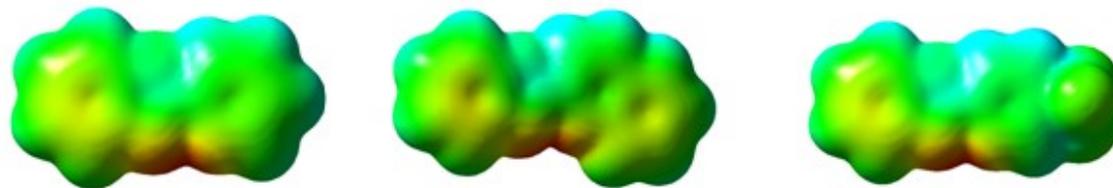
D'autre part, l'augmentation de la charge négative sur les atomes d'azote, en passant de la phase gazeuse à la phase solvatée pour les trois ligands, est dû à la différence d'électronégativité marquée entre les différents atomes constituant les ligands, comme le montrent les valeurs du moment dipolaire (4.976 D pour le ligand L4, 4.356 D pour le ligand L5 et 4.622 D pour le ligand L4).

Une approche qualitative des principaux transferts de charge et interactions atomiques a été effectuée avec le modèle du potentiel électrostatique, qui permet de déterminer les sites les plus réactifs aux attaques métalliques, à savoir les attaques électrophiles et nucléophiles. Dans la figure 2.4 et 2.5, sont représentées les potentiels électrostatique des ligands L1-L3 et L4-L6 respectivement, déterminé en phase gazeuse et en solution (DMF), correspondant à l'état fondamental relaxé ( $S_0$ ). Les zones à faible potentiel (rouge) se caractérisent par une abondance d'électrons, alors que les zones à fort potentiel (bleu) sont caractérisées par une absence

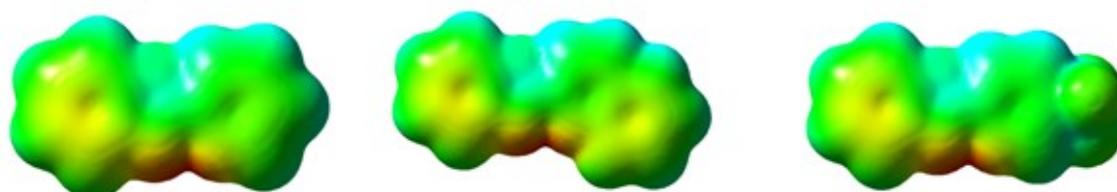


**Figure 2.4 :** Potentiel électrostatique des ligands L1, L2 et L3 (correspondant à l'état fondamental), déterminé en phase gazeuse et en phase solvaté (dans le DMF), de gauche à droite.

**Molécule dans le DMF**



**Molécule isolée**



**L4**

**L5**

**L6**

**Figure 2.5 :** Potentiel électrostatique des ligands L4, L5 et L6 (correspondant à l'état fondamental), déterminé en phase gazeuse et dans le DMF, de gauche à droite.

L'oxygène, le soufre et l'azote, ayant des valeurs d'électronégativités supérieures à celle du carbone (donnée en couleur rouge), ont par conséquent une densité d'électrons plus importante que celle entourant les atomes de carbone (schématisée en couleur bleue). Ces figures montrent également que le potentiel électrostatique autour des atomes d'azote du ligand L1 et L4 s'avère inférieur à celui observé avec les autres ligands; cette différence s'accroît dans le solvant DMF.

Ces résultats suggèrent que les atomes d'azote sont des sites plus réactifs que les atomes d'oxygène et de carbone pour une attaque métallique, impliquant ainsi une coordination des ligands L1-L6 aux ions métalliques par le biais de l'atome d'azote, résultat conforme aux données expérimentales [27, 28].

#### **II.4. Spectroscopie infrarouge (IR) des ligands L1-L6**

Après avoir fait l'étude des propriétés structurales et électroniques de l'état fondamental des ligands L1-L6, les résultats obtenus nous ont incités à identifier les groupements moléculaires et obtenir les informations concernant leur conformation et leurs éventuelles interactions,

## Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés

cependant la spectroscopie infrarouge reste la plus adaptée pour l'élucidation de la composition moléculaire d'un composé.

Les spectres infrarouge théoriques ont été déterminés au moyen de la méthode DFT associé à l'ensemble de fonctionnelle et base PBE0/6-311++G\*\*, afin de permettre l'attribution des pics expérimentaux; nous avons analysé les principales bandes de vibration et comparé aux valeurs expérimentales (tableau 2.5 et 2.6) ; les figures 2.6-2.8 et 2.9-2.11 représentent les spectres infrarouge théoriques (obtenus par l'interface graphique gaussview) et expérimentaux des ligands L1-L3 et L4-L6 respectivement.

Les principales vibrations caractérisant les ligands L1- L6 sont les suivantes:

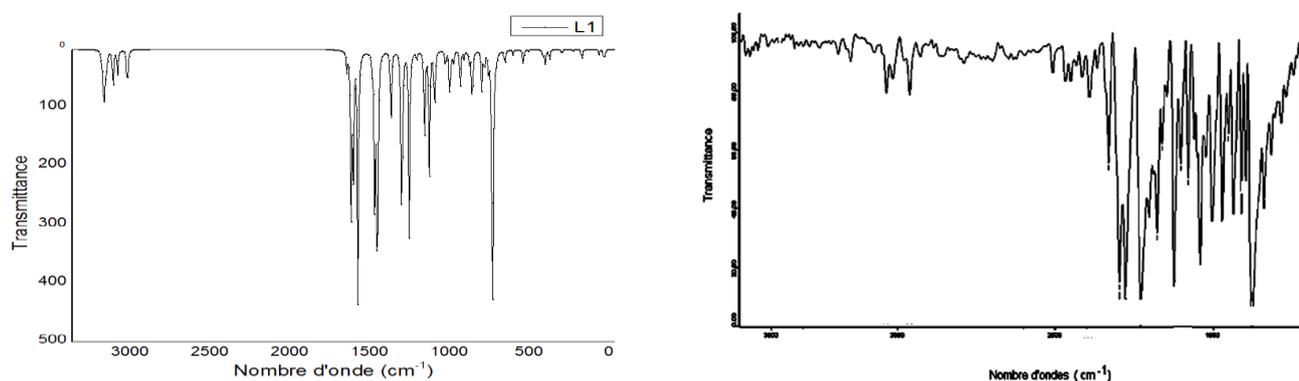
- des bandes de faibles intensités, dues aux vibrations de la liaison C-H dans le groupement CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> apparaissent dans la région 3000-3290 cm<sup>-1</sup>[29].
- dans la zone 1340-1670 cm<sup>-1</sup>, apparaissent des bandes d'intensités moyennes, dues aux vibrations d'élongations des liaisons C=N et C=C du cycle benzénique [30, 31].
- des bandes observées dans l'intervalle 1300-900 cm<sup>-1</sup> sont causées par les vibrations d'élongation des liaisons C-N, C-O, C-F, ainsi que celles des atomes d'hydrogène dans le plan pour un cycle aromatique [32-34].

**Tableau 2.5:** Principales bandes IR théoriques des ligands L1-L3 (cm<sup>-1</sup>) en phase gazeuse, les données expérimentales sont données entre parenthèses.

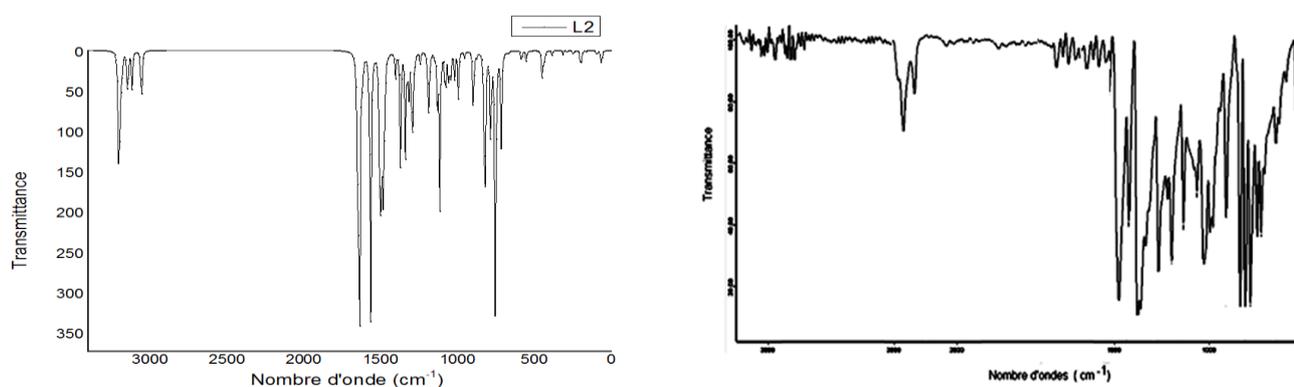
L1		L2		L3	
Bande	Fréquence	Bande	Fréquence	Bande	Fréquence
C7=N21	1609 (1588) <sub>i</sub>	C7=N20	1566(1569) <sub>i</sub>	C7=N20	1652 <sub>i</sub> (1590) <sub>i</sub>
C12=N22	1504 <sub>i</sub> (1549) <sub>i</sub>	C12=N21	1504 <sub>i</sub> (1504) <sub>m</sub>	C12=N21	1640 <sub>i</sub> (1575) <sub>i</sub>
C2-N21	1287 <sub>m</sub> (1241) <sub>i</sub>	C2-N20	1319 <sub>m</sub> (1233) <sub>i</sub>	C2-N20	1322 <sub>i</sub> (1290) <sub>m</sub>
C14-N22	1329(1199) <sub>m</sub>	C14-N21	1060 <sub>m</sub> (1158) <sub>m</sub>	C14-N21	1273 <sub>f</sub> (1249) <sub>f</sub>
C1-O	1161(1151) <sub>m</sub>	C1-S	1116 <sub>i</sub> (1072) <sub>f</sub>	C1-N26	1126 <sub>m</sub> (1154) <sub>m</sub>
C7-O	1131 <sub>m</sub> (1075) <sub>i</sub>	C7-S	1079 <sub>m</sub> (1029) <sub>i</sub>	C7-N26	1154 <sub>m</sub> (1074) <sub>f</sub>

i = intense; m = moyenne; f = faible

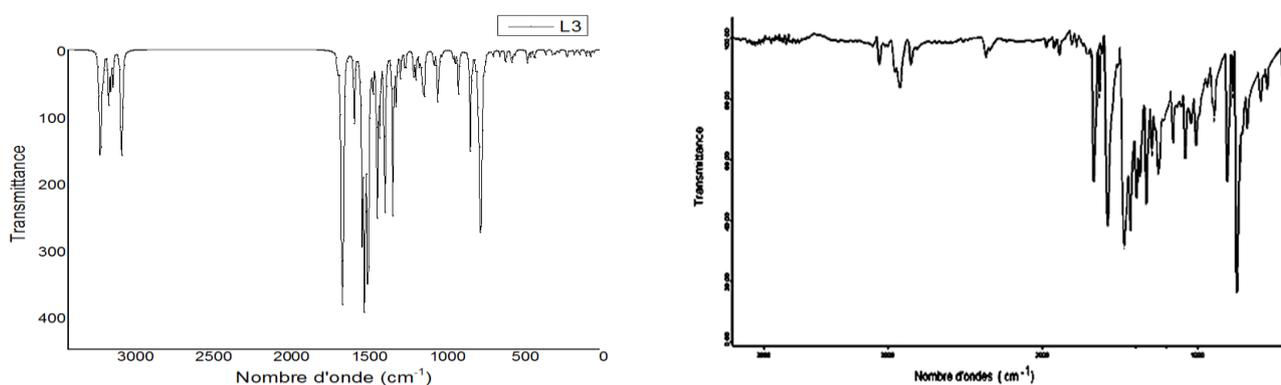
# Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés



**Figure 2.6 :** Spectres IR théorique (à gauche) et expérimental (à droite) du ligand L1



**Figure 2.7:** Spectres IR théorique (à gauche) et expérimental (à droite) du ligand L2



**Figure 2.8 :** Spectres IR théorique (à gauche) et expérimental (à droite) du ligand L3

## Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés

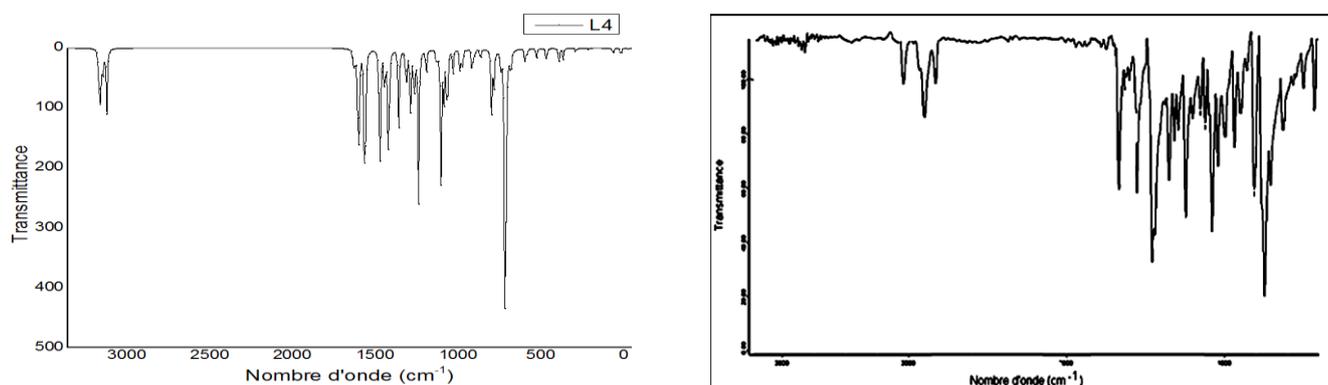
Après l'analyse du tableau 2.5, Les bandes de vibrations de la liaison C=N du benzoxazole et C=N de la pyridine apparaissent suivant l'ordre de liaison :  $\bar{\nu}_{L3} > \bar{\nu}_{L1} > \bar{\nu}_{L2}$ ; ce qui est dû au substituant 'X' du noyau benzenique.

La bande de vibration de C=N du benzoxazole apparaît vers des nombres d'onde supérieurs à ceux de C=N de la pyridine pour les trois ligands; ceci est expliqué par la présence du groupement méthyle donneur en position méta de la pyridine.

**Tableau 2.6:** Principales bandes de vibration IR des ligands L4-L6 (en  $\text{cm}^{-1}$ ) en phase gazeuse; les valeurs expérimentales sont données entre parenthèses.

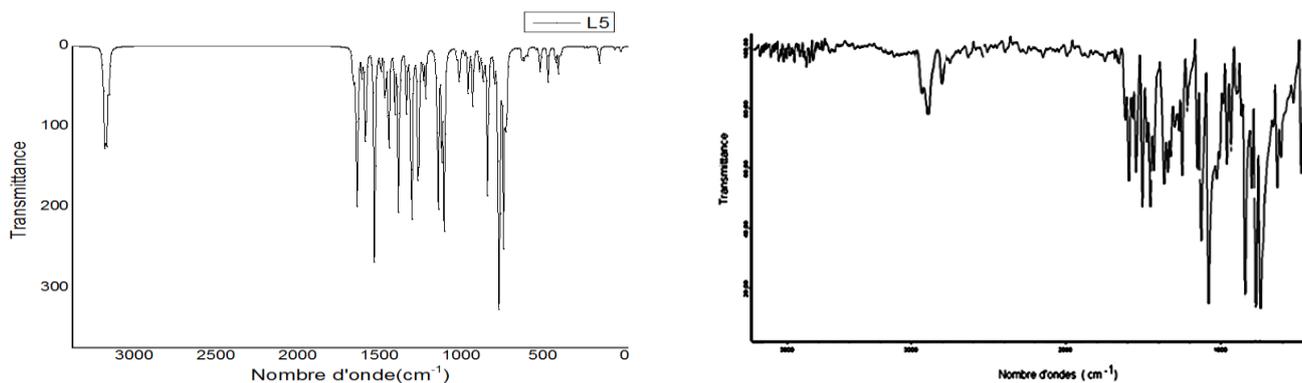
L4		L5		L6	
Bonde	Fréquence	Bonde	Fréquence	Bonde	Fréquence
C7-N21	1678 <sub>f</sub> (1602) <sub>i</sub>	C7-N13	1657 <sub>m</sub> (1588) <sub>m</sub>	C7-N20	1606 <sub>m</sub> (1585)
C12-N22	1608 <sub>i</sub> (1550) <sub>i</sub>	C15-N24	1606 <sub>i</sub> (1542) <sub>m</sub>	C12-N21	1534 <sub>m</sub> (1504) <sub>m</sub>
C2-N21	1283 <sub>i</sub> (1251) <sub>i</sub>	C2-N13	1254 <sub>m</sub> (1242) <sub>m</sub>	C2-N20	1284 <sub>f</sub> (1241) <sub>f</sub>
C14-N22	1333 <sub>m</sub> (1207) <sub>m</sub>	C23-N24	1164 <sub>i</sub> (1169) <sub>f</sub>	C14-N21	1078 <sub>i</sub> (1147) <sub>i</sub>
C1-O20	1112 <sub>i</sub> (1073) <sub>i</sub>	C1-O12	1163 <sub>i</sub> (1119) <sub>i</sub>	C1-O19	1120 <sub>i</sub> (1124) <sub>i</sub>
C7-O20	1149 <sub>i</sub> (1036) <sub>i</sub>	C7-O12	1125 <sub>i</sub> (1072) <sub>i</sub>	C7-O19	1152 <sub>i</sub> (1061) <sub>i</sub>
				C23-F	1035 <sub>i</sub> (1008) <sub>i</sub>

i = intense; m = moyenne; f = faible

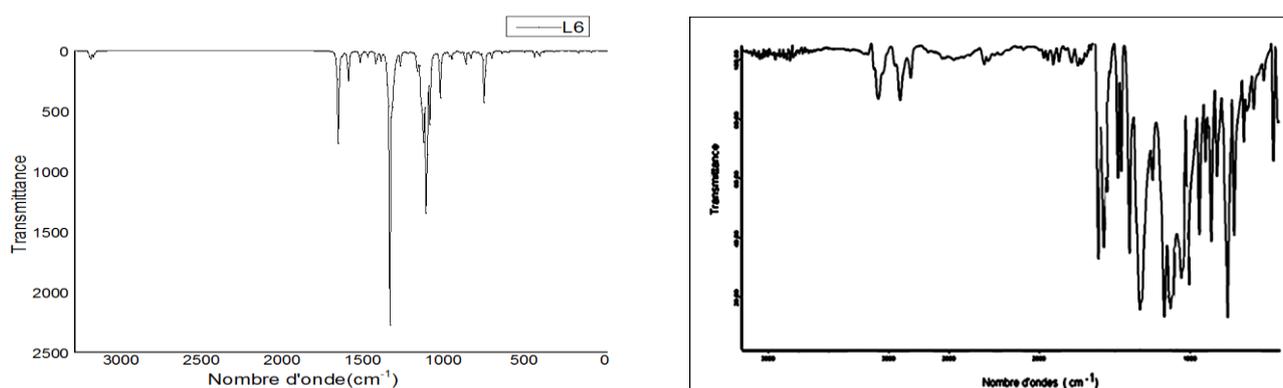


**Figure 2.9:** Spectre infrarouge théorique (gauche) et expérimental (droite) du ligand L4

## Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés



**Figure 2.10:** Spectre infrarouge théorique (gauche) et expérimental (droite) du ligand L5



**Figure 2.11** Spectre infrarouge théorique (gauche) et expérimental (droite) du ligand L6

L'analyse des principales bandes de vibrations, citées dans le tableau 2.6, montre que les fréquences de vibration de la liaison (C=N) du noyau benzénique et (C=N) de la pyridine subissent le même effet; ces liaisons vibrent avec des énergies plus élevées ou des nombres d'ondes plus grands, en allant du ligand L6 au ligand L4. Ce résultat était attendu car le groupement trifluorométhylpyridine du ligand L6 est moins donneur que le groupement quinoline du ligand L5, à son tour moins donneur que le radical pyridine du ligand L4.

Ces résultats montrent également que les fréquences de vibrations de la liaison C=N du noyau benzénique et C=N de la pyridine croissent en allant du ligand L4 au ligand L6, en raison de la présence du groupement 'R' lié au benzoxazole.

## Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés

---

Afin de tester la fiabilité de la méthodologie employée, un calcul d'erreur relative a été effectué sur les principales bandes de vibrations; les écarts trouvés sont de : (4.7 % pour le ligand L1, entre 3.5% pour le ligand L2 et entre 2.7% pour le ligand L3, 5 % environ pour le ligand L4, 3 % pour le ligand L5 et de 3.4% pour L6), jugés satisfaisants augmentent ainsi la crédibilité de la méthode quantique employée.

Ces résultats nous ont poussés à explorer la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire pour confirmer les résultats obtenus par la spectroscopie infrarouge.

### II.5. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire des ligands L1-L6

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) constitue l'une des plus puissantes méthodes de détermination de la structure des espèces aussi bien organiques et inorganiques, elle permet également de confirmer les résultats obtenus par la spectroscopie infrarouge. L'utilisation de techniques de RMN à deux dimensions ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  ou  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ ) facilite grandement l'identification des protons ou des carbones couplés; puisque l'attribution des signaux expérimentaux n'est pas évidente, les calculs théoriques des déplacements chimiques ( $\delta$  en ppm) peuvent être utilisés pour faciliter l'attribution des données expérimentales.

L'étude des déplacements chimiques des différents types de protons et de carbones est donnée par la méthode GIAO implémentée dans le code de calcul Gaussian en présence du solvant  $\text{CDCl}_3$  [21]; le déplacement chimique reflète le décalage entre la fréquence de résonance des protons d'une molécule et la fréquence de résonance des protons de la molécule de tétraméthylsilane (TMS).

Les tableaux 2.7, 2.8 et 2.9, 2.10 résument les différents déplacements chimiques des protons et carbones pour les ligands L1-L3 et L4-L6 respectivement.

Les résultats de spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  consignés dans le tableau 2.7 montrent l'existence d'un singulet aux alentours de 2,70 ppm correspondant aux protons du méthyle lié à la pyridine pour les trois ligands L1-L3, et à environ 4 ppm un singulet correspondant aux protons du groupement méthyle lié au benzoxazole pour ligand L3. D'autre part, des signaux correspondant aux hydrogènes des groupements aromatiques apparaissent sous forme de massif entre 7-8 ppm pour les trois ligands L1-L3.

## Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés

**Tableau 2.7:** Déplacements chimiques  $\delta$  (ppm) des différents protons des ligands L1-L3 obtenus dans le  $\text{CDCl}_3$  par la méthode GIAO.

$\delta$ (ppm) L1-L3	L1			L2			L3		
	Proton	$\delta_{\text{cal}}$	$\delta_{\text{exp}}$	proton	$\delta_{\text{cal}}$	$\delta_{\text{exp}}$	proton	$\delta_{\text{cal}}$	$\delta_{\text{exp}}$
Noyau benzénique	H8	8.07		H8	8.41		H8	8.05	
	H9	7.69		H9	7.78		H9	7.63	
	H10	7.69		H10	7.69		H10	7.63	
	H11	7.85	7,10	H11	8.20	7,26 -	H11	7.63	7.23-8.18
Pyridine	H16	8.38	-8,14	H16	7.95	8,19	H16	7.50	
	H18	8.00		H18	7.95		H18	7.96	
	H19	7.53		H19	7.45		H19	7.50	
CH <sub>3</sub> lié a la pyridine	H24	2.79		H23	2.78		H23	2.74	
	H25	2.79	2.70	H24	2.78	2,71	H24	2.83	2.7
	H26	2.33		H25	2.32		H25	2.34	
CH <sub>3</sub> lié au noyau benzénique	-	-	-	-	-	-	H28	3.76	
							H29	3.76	4.3
							H30	3.94	

**Tableau 2.8:** Déplacements chimiques  $\delta$  (ppm) des différents carbones dans les ligands L1-L3 dans le  $\text{CDCl}_3$  par la méthode GIAO.

$\delta$ (ppm) L1-L3	L1		L2		L3	
	$\delta_{\text{cal}}$	$\Delta_{\text{exp}}$	$\Delta_{\text{cal}}$	$\delta_{\text{exp}}$	$\delta_{\text{cal}}$	$\delta_{\text{exp}}$
Pyridine+ CH3	168,151,	162,159,	167,157,	159, 154,	185,173,	157,150,
	141,129,	137,125,	142, 127,	136,122,	158,144,	137,122,
	124,25	121,25	125,25	118 ,24	143,43	121,24
Benzoxazole	168,157,	151, 145,142 ,	176,159,145,	151,137,	177,167,	142, 137,
	149,130,	126,125,120	130,130,129,	128, 125,	159,144,	123,123,122,
	129,125,113	111	125	125,123,122	143,142,	119,110,33
				130,49		

## Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés

Les résultats des spectroscopie RMN  $^{13}\text{C}$  résumés dans le tableau 2.8 montrent des signaux apparaissant à 25 ppm, qui sont attribués aux carbones des groupements méthyle de la pyridine pour les trois ligands, et un signal du carbone du groupement méthyle lié au benzoxazole du ligand L3, qui apparaît à 49 ppm. D'autre part, des signaux de carbones des groupements aromatiques apparaissent entre 111 et 160 ppm.

**Tableau 2.9:** Déplacement chimique  $\delta$  (ppm) des différents protons dans les ligands L4-L6

$\delta$ (ppm)	L4			L5			L6		
	L4-L6 proton	$\delta_{\text{cal}}$	$\delta_{\text{exp}}$	proton	$\delta_{\text{cal}}$	$\delta_{\text{exp}}$	proton	$\delta_{\text{cal}}$	$\delta_{\text{exp}}$
<b>Noyau benzénique</b>	<b>H8</b>	8.107		<b>H8</b>	8.167		<b>H8</b>	8.141	
	<b>H9</b>	7.703	7.2-	<b>H9</b>	7.74	7,76 -	<b>H9</b>	7.745	7.3-
	<b>H10</b>	7.703	7.55	<b>H10</b>	7.74	7,40	<b>H10</b>	7.778	7.81
	<b>H11</b>	7.856		<b>H11</b>	7.916		<b>H11</b>	7.892	
<b>Pyridine</b>				<b>H14</b>	8.702				
	<b>H16</b>	8.605	7.55-	<b>H25</b>	8.249		<b>H16</b>	8.671	8.09-
	<b>H18</b>	8.107	8.7	<b>H26</b>	7.987	8,46 -	<b>H18</b>	8.383	9.02
	<b>H19</b>	7.644		<b>H27</b>	8.167	7,77	<b>H22</b>	9.414	
	<b>H23</b>	9.150		<b>H28</b>	8.624				
				<b>H29</b>	8.702				

D'après les résultats donnés dans le tableau 2.9, le ligand L4 donne plusieurs signaux entre 7.7-8.2 ppm, correspondant aux protons du noyau benzénique, et de 7.6-9.1 relatifs aux protons de la pyridine.

Le blindage chimique des différents protons du ligand L5 fait apparaître des signaux dans le domaine 7.7-8.1 ppm correspondants aux protons du noyau benzénique, et de 7.9-8.7 pour les protons de la pyridine.

Le spectre RMN-  $^1\text{H}$  du ligand L6 calculé montre des signaux entre 7.7 et 8,1 ppm correspondants aux trois protons du noyau benzénique et de 8.3-9.4 ppm correspondants aux protons de la pyridine.

## Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés

**Tableau 2.10.** Déplacement chimique  $\delta$  (ppm) des différents atomes de carbone dans les ligands L4-L6.

$\delta$ (ppm)	L4		L5		L6	
	$\delta_{cal}$	$\delta_{exp}$	$\Delta_{cal}$	$\delta_{exp}$	$\delta_{cal}$	$\delta_{exp}$
<b>Pyridine</b>	152,156,141, 129,127	161,146, 137, 126,123	154,151,142,136, 135,133,132,132, 123	162,146, 130, 130,137, 129,128 ,128, 121	155 ,153,139 ,135,132 ,126	159,147, 134, 128, 126,122
<b>noyau benzénique</b>	168,157, 149, 130, 129, 125, 113,	151,150.5,142.1 ,125.9 ,125.2, , 120.9,111.5,	168,157,149,130, 129,125,114	151,148, 142,126, 125, 120,111,	167,157,149, 131,129,125,1 14	150, 148, 141,127, 125,120,111

Les résultats de spectroscopie RMN- $^{13}\text{C}$ , résumés dans le tableau 2.10, montrent :

- des signaux qui apparaissent entre 152-127 ppm et qui sont attribués aux atomes de carbone de la pyridine et de 113-168 ppm attribués à ceux du benzoxazole du ligand L4.
- des signaux apparaissant entre 123-154 ppm, attribués aux atomes de C de la pyridine et de 114-168 ppm attribués à ceux du benzoxazole du ligand L5.
- Enfin, des signaux situés dans la bande 155-126 ppm, correspondant aux atomes de C de la pyridine et des signaux dans le domaine 114-167 ppm attribués aux carbones du benzoxazole du ligand L6.

Comme on peut constater les valeurs des déplacements chimique des différents protons et carbones calculés sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales; ces bons résultats nous ont conforté dans l'idée d'explorer plus en détails la réactivité par la détermination des sites les plus réactifs aux attaques métalliques.

### II.6. Indices de réactivité des ligands L1-L6

La prédiction de la réactivité et de la sélectivité d'un processus chimique est cruciale. La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique conceptuelle est le cadre théorique dans

## Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés

lequel tous les indices locaux et globaux qui décrivent la réactivité chimique ont été rationalisés.

La réactivité des molécules se base principalement sur les indices globaux déduits des propriétés électroniques; dans le tableau 2.11 et 2.12, sont résumés les potentiels d'ionisation, l'affinité électronique, la dureté chimique, la mollesse globale, les indices globaux d'électrophilie et de nucléophilie des ligands L1-L3 et L4-L6, respectivement, grandeurs calculées en utilisant les équations cités dans le Chapitre I.

**Tableau 2.11:** Indices globaux de la réactivité des ligands L1-L3 obtenus au niveau de théorie PBE0/6-311++G\*\*.

Indices	L1	L2	L3
E(HOMO)	-6.79	-6.81	-6.59
E(LUMO)	-1.96	-2.06	-1.49
$\Delta E$	4.84	4.75	5.11
I	6.37	6.38	6.11
A	-2.47	-2.57	-2.11
$\mu$	-1.95	-1.91	-2.00
S	0.11	0.11	0.12
W	0.43	0.40	0.49
Nu	-6.37	-6.38	-6.11

$\Delta E = |E \text{ HOMO} - E \text{ LUMO}|$

D'après les valeurs reportées dans le tableau 2.11, la mollesse augmente de L2 à L3, soit  $S(L3) > S(L1) > S(L2)$ , contrairement à la variation de la dureté chimique qui diminue :  $\eta(L3) < \eta(L1) < \eta(L2)$ ; d'après ces valeurs, le transfert de charge est prédominant dans L3, puis dans L1, alors que le ligand L2 peut être qualifié comme étant le moins réactif de la série.

Les électrophiles ont été classés selon la valeur du pouvoir électrophile. En effet, un électrophile est considéré comme fort quand  $W > 1.5$  eV, modéré lorsque  $W < 1.5$  eV ; ceci nous amène à qualifier nos ligands de modérément électrophiles.

Le classement dans le sens décroissant de l'index de nucléophilie s'établit comme suit :  $Nu(L2) > Nu(L1) > Nu(L3)$ , faisant de ce dernier ligand celui étant le moins nucléophile de la série ; cette différence observée sur le pouvoir électrophile des différents ligands

## Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés

hétérocycliques peut s'expliquer par la nature du substituant X (qui peut être un oxygène, un soufre ou une amine tertiaire). La différence d'électronégativité marquée entre les atomes des trois ligands a pour conséquence un moment dipolaire élevé pour le ligand L3 (7.193 Debyes), devant celui de L1 (4.142 Debyes); l'influence du solvant est importante sur les valeurs du moment dipolaire, du fait de la forte interaction entre les ligands et le solvant DMF (et son moment dipolaire de 3.78 Debyes).

**Tableau 2.12** : Indices globaux de réactivité des ligands L4-L6 obtenus via la méthode PBE0/6-311++G\*\*.

Indices	L4	L5	L6
E(HOMO)	-6.85	-6.76	-6.99
E(LUMO)	-2.00	-2.32	-2.36
$\Delta E$	4.84	4.44	4.63
I	6.43	6.37	6.58
A	2.50	2.77	3.16
$\mu$	-1.97	-1.78	-1.71
$\eta$	4.47	4.57	4.87
S	0.11	0.11	0.10
$\omega$	0.43	0.35	0.30
Nu	-6.43	-6.37	-6.58

$\Delta E = |E \text{ HOMO} - E \text{ LUMO}|$

D'après les valeurs du tableau 2.12, la mollesse augmente en allant de L4 à L6 :

( $S(L4) < S(L5) < S(L6)$ ), entraînant ainsi un transfert de charge prédominant dans L4, qui s'avère donc plus réactif comparativement aux deux autres ligands (L5 et L6).

La dureté chimique étant une mesure de la stabilité d'une molécule, et donc une résistance à un transfert de charge, on constate donc au regard des résultats obtenus, que le ligand L6 est le moins réactif des trois ligands.

L'indice global d'électrophilie  $\omega$  est une grandeur qui nous renseigne sur le pouvoir électrophile. Plus la valeur de  $\omega$  est élevée et la valeur du potentiel chimique  $\mu$  basse, plus le système est électrophile. On en conclut donc que le ligand L4 est le plus électrophile des ligands étudiés, au contraire du ligand L6, le moins électrophile de la série.

## Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés

---

On peut conclure également que ces ligands L4-L6, dont les valeurs de  $\omega$  sont inférieures à 1.5, peuvent être qualifiés d'être modérément électrophiles.

On peut justifier la différence observée concernant le pouvoir électrophile des différents ligands hétérocycliques par la nature du radical lié au noyau benzénique. Les substituants électro-attracteurs augmentent le pouvoir électrophile des ligands, alors que les substituants électrodonneurs le diminuent.

Après la présentation des indices globaux de réactivité, on donne maintenant les indices locaux en reportant, dans le tableau 2.13 et 2.14, les valeurs des fonctions de Fukui calculées à partir de l'analyse des charges naturelles NBO pour les ligands L1-L3 et L4-L6 respectivement. Ces indices pourraient fournir des renseignements précieux sur la façon dont les électrons se distribuent au sein de la molécule. Ayres et al [27], ont rapporté que des fonctions de Fukui  $f_k^-$  nous renseignent sur les sites pauvres en densité électronique susceptibles de subir une attaque électrophile tant dit que la fonction Fukui  $f_k^+$  nous renseigne sur les sites qui subissent une attaque nucléophile.

## Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés

**Tableau 2.13:** Indices locaux de réactivité des ligands L1-L3 obtenus par la méthode PBE0/6-311++G\*\*.

L1			L2			L3		
Atome	$f^+$	$f^0$	atome	$f^+$	$f^0$	atome	$f^+$	$f^0$
<b>C1</b>	-0.241	-0.06	<b>C1</b>	-0.057	-0.088	<b>C1</b>	-0.148	0.056
<b>C2</b>	0.016	-0.015	<b>C2</b>	-0.05	0.01	<b>C2</b>	-0.104	-0.032
<b>C3</b>	0.031	-0.029	<b>C3</b>	0.002	0.004	<b>C3</b>	0.098	-0.159
<b>C4</b>	-0.018	0.014	<b>C4</b>	-0.06	-0.023	<b>C4</b>	0.002	-0.069
<b>C5</b>	-0.13	-0.058	<b>C5</b>	-0.116	-0.074	<b>C5</b>	-0.031	-0.104
<b>C6</b>	0.13	0.028	<b>C6</b>	0.039	-0.03	<b>C6</b>	0.014	0.002
<b>O20</b>	<b>-0.059</b>	<b>-0.057</b>	<b>S26</b>	<b>-0.064</b>	<b>-0.12</b>	<b>N26</b>	<b>-0.072</b>	<b>-0.053</b>
<b>C7</b>	-0.029	-0.01	<b>C7</b>	-0.03	0.042	<b>C7</b>	-0.246	0.364
<b>N21</b>	<b>-0.11</b>	<b>-0.15</b>	<b>N20</b>	<b>-0.114</b>	<b>-0.159</b>	<b>N20</b>	<b>-0.13</b>	<b>-0.144</b>
<b>C12</b>	0.119	-0.097	<b>C12</b>	0.175	-0.022	<b>C12</b>	0.127	0.066
<b>C13</b>	-0.181	-0.007	<b>C13</b>	-0.217	-0.083	<b>C13</b>	0.152	-0.549
<b>C15</b>	-0.135	-0.029	<b>C15</b>	-0.14	0.029	<b>C15</b>	-0.193	0.253
<b>C17</b>	-0.444	-0.131	<b>C17</b>	-0.376	-0.159	<b>C17</b>	-0.366	-0.282
<b>C14</b>	0.366	0.035	<b>C14</b>	0.315	0.068	<b>C14</b>	0.226	0.135
<b>N22</b>	<b>0.018</b>	<b>-0.156</b>	<b>N21</b>	<b>0.029</b>	<b>-0.137</b>	<b>N21</b>	<b>0</b>	<b>-0.131</b>
<b>C23</b>	-0.033	-0.001	<b>C22</b>	-0.051	-0.004	<b>C22</b>	-0.025	-0.005
<b>H8</b>	-0.04	-0.03	<b>H8</b>	-0.033	-0.027	<b>C27</b>	0.002	0.008

D'après les valeurs de l'indice de Fukui  $f_k^-$ , données dans le tableau 2.7, les valeurs de la fonction de Fukui  $f_k^-$  nous renseignent sur les attaques électrophiles, on donne l'exemple du ligand L1 dont la valeur de la fonction Fukui  $f_k^-$  (-0.059) sur l'atomes d'oxygène et (-0.11, 0.018) sur les atomes d'azotes du benzoxazole et de la pyridine respectivement; on constate que, les atomes d'azote sont des sites plus réactifs pour les attaques des métaux que ceux de l'oxygène qui interviennent en deuxième position..

## Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés

**Tableau 2.14 :** Indices locaux de réactivité des ligands L4-L6 déterminés via la méthode PBE0/6-311++G\*\*.

L4			L5			L6					
atome	$f^-$	$f^+$	$f^0$	atome	$f^-$	$f^+$	$f^0$	atome	$f^-$	$f^+$	$f^0$
<b>C1</b>	-0.234	-0.06	-0.147	<b>C1</b>	-0.171	0.167	-0.002	<b>C1</b>	-0.171	-0.044	-0.107
<b>C2</b>	-0.004	0.016	0.006	<b>C2</b>	0.002	-0.037	-0.016	<b>C2</b>	0.097	-0.0005	0.048
<b>C3</b>	0.049	-0.03	0.01	<b>C3</b>	0.001	-0.034	-0.015	<b>C3</b>	-0.074	-0.008	-0.041
<b>C4</b>	-0.077	-0.01	-0.042	<b>C4</b>	-0.052	-0.146	-0.098	<b>C4</b>	-0.029	-0.001	-0.015
<b>C5</b>	-0.108	-0.051	-0.08	<b>C5</b>	-0.081	0	-0.04	<b>C5</b>	-0.143	-0.025	-0.084
<b>C6</b>	0.08	0.013	0.047	<b>C6</b>	0.019	-0.012	0.004	<b>C6</b>	-0.044	0.009	-0.017
<b>O20</b>	-0.061	-0.057	-0.059	<b>O12</b>	-0.051	-0.048	-0.048	<b>O19</b>	-0.065	-0.026	-0.045
<b>C7</b>	-0.043	0.007	-0.018	<b>C7</b>	0.011	-0.031	-0.01	<b>C7</b>	0.043	0.017	0.03
<b>N21</b>	<b>-0.116</b>	<b>-0.148</b>	<b>-0.132</b>	<b>N13</b>	<b>-0.099</b>	<b>-0.086</b>	<b>-0.092</b>	<b>N20</b>	<b>-0.129</b>	<b>-0.066</b>	<b>-0.097</b>
<b>C12</b>	0.019	-0.075	-0.028	<b>C15</b>	-0.002	0.106	0.052	<b>C12</b>	-0.083	-0.032	-0.057
<b>C13</b>	-0.049	-0.034	-0.04	<b>C20</b>	0.039	-0.213	-0.087	<b>C13</b>	-0.154	-0.012	-0.083
<b>C15</b>	0.011	-0.041	-0.015	<b>C21</b>	0.027	0.157	0.092	<b>C15</b>	0.499	0.035	0.267
<b>C17</b>	-0.138	-0.12	-0.129	<b>C22</b>	-0.284	0.602	0.159	<b>C17</b>	-0.511	-0.101	-0.306
<b>C14</b>	0.031	0.002	0.017	<b>C23</b>	0.13	-1.159	-0.514	<b>C14</b>	-0.18	-0.038	-0.109
<b>N22</b>	<b>-0.063</b>	<b>-0.144</b>	<b>-0.102</b>	<b>N24</b>	<b>-0.097</b>	<b>-0.193</b>	<b>-0.145</b>	<b>N21</b>	<b>-0.045</b>	<b>-0.074</b>	<b>-0.059</b>
<b>H8</b>	-0.041	-0.029	-0.035	<b>C16</b>	-0.069	0.402	0.167	<b>C23</b>	0.255	0.01	0.133
<b>H9</b>	-0.045	-0.024	-0.033	<b>C17</b>	-0.055	0.177	0.061	<b>F24</b>	0.045	-0.004	0.02
<b>H10</b>	-0.062	-0.026	-0.044	<b>C18</b>	0.042	-0.192	-0.075	<b>F25</b>	-0.008	-0.014	-0.011
<b>H11</b>	-0.04	-0.024	-0.032	<b>C19</b>	-0.016	-0.165	-0.09	<b>F26</b>	-0.045	-0.021	-0.033

On constate, à la lecture du tableau 2.8, que les atomes d'azote sont des sites plus réactifs aux attaques des ions métalliques, comparativement aux atomes d'oxygène; à titre d'exemple, dans le cas du ligand L6, les valeurs de la fonction Fukui  $f_k^-$  sont de -0.065 pour l'oxygène, -0.129 et -0.045 pour les atomes d'azote du benzoxazole et de la pyridine respectivement.

Les résultats obtenus sont confirmés par le potentiel électrostatique, représenté précédemment en figure 2.4 et 2.5, où la couleur rouge sur les atomes d'azote de la pyridine et du benzoxazole montre l'abondance électronique sur ces sites; cette information indique que les ligands L1-L6 sont coordonnés aux ions métalliques de manière bidentée, en conformation Cis

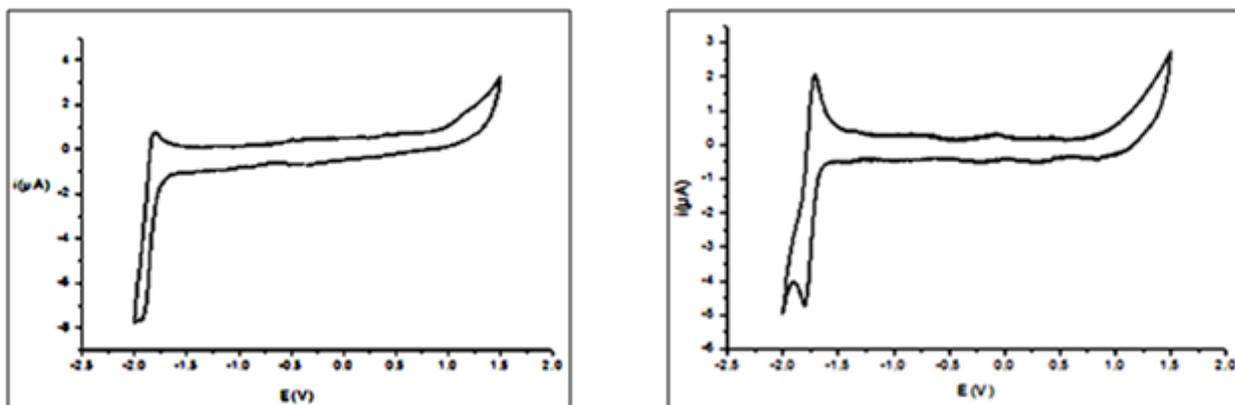
# Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés

à travers les atomes d'azote de pyridine et du benzoxazole. Ce résultat confirme les données expérimentales.

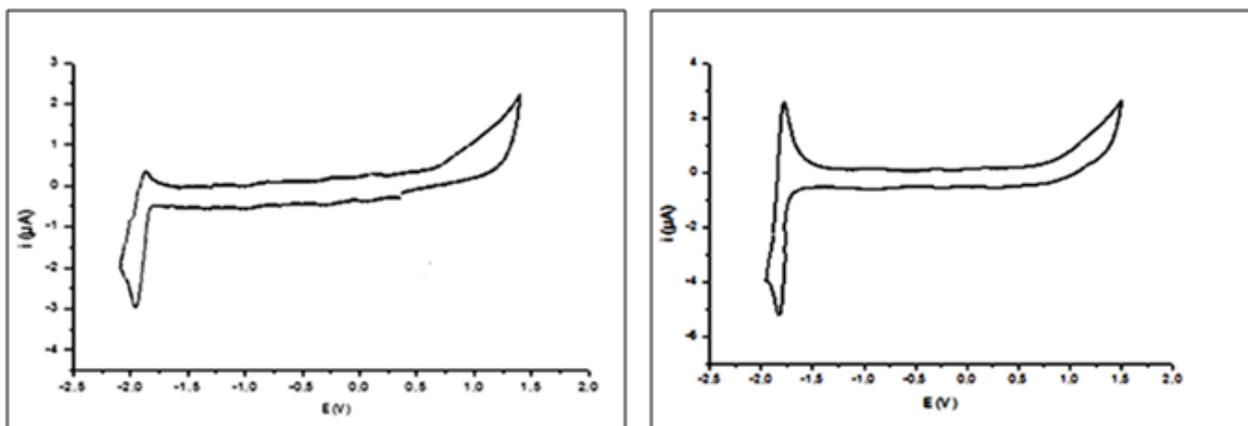
## II.7. Comportement redox des ligands L1-L6

L'analyse des propriétés redox des ligands bidentés dérivés du benzoxazole constitue une étape essentielle dans l'étude de leur stabilité et réactivité. Afin de pouvoir orienter la synthèse, il est important de prévoir l'influence relative de l'encombrement stérique et du pouvoir électro-donneur ou accepteur sur la stabilité de ces composés. Aussi, la détermination de l'affinité électronique est un outil nécessaire dans la classification de ces ligands. Cependant, l'étude expérimentale des propriétés redox de ces ligands a été réalisée par voltammétrie cyclique dans le domaine de potentiel compris entre +2 et -2,5 V/ESC. Les voltamogrammes expérimentaux obtenus ont montré que les ligands subissent un processus de réduction réversible monoélectronique.

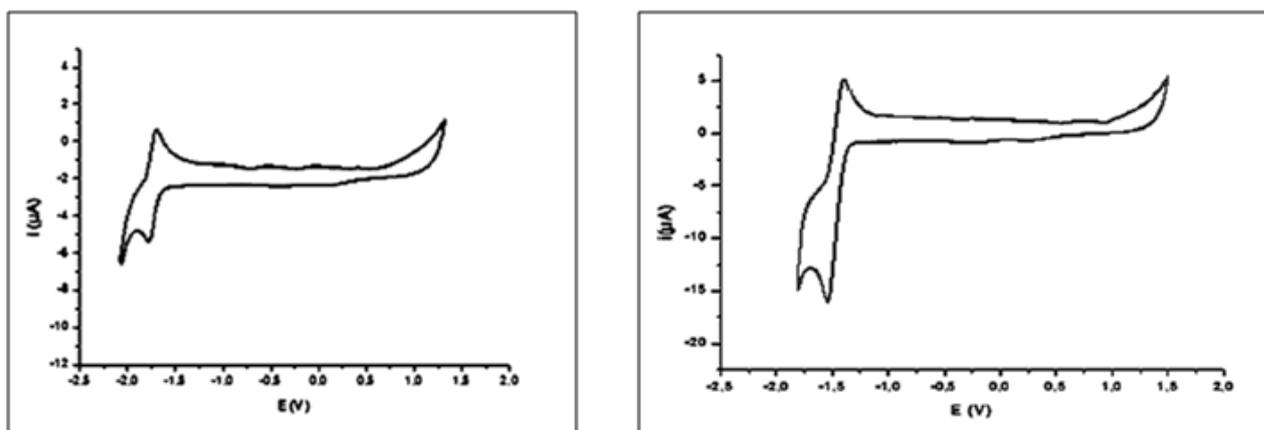
En figure 2.12-2.14, sont montrés les voltamogrammes cycliques respectifs des ligands L1-L6 obtenus par électrochimie.



**Figure 2.12:** Voltamogramme cyclique expérimental du ligand L1 (à gauche) et du ligand L2 (à droite) dans le DMF



**Figure 2.13:** Voltamogramme cyclique expérimental du ligand L3 (à gauche) et du ligand L4 (à droite) dans le DMF



**Figure 2.14:** Voltamogramme cyclique expérimental du ligand L5 (à gauche) et du ligand L6 (à droite) dans le DMF

L'étude théorique du comportement redox des ligands dérivés du benzoxazole est nécessaire pour orienter les procédures de synthèse; on a procédé ainsi à la détermination d'une grandeur énergétique fondamentale, à savoir l'affinité électronique EA, les calculs théoriques ayant été effectués via la méthode PBE0/6-311++G\*\*. On rappelle que l'EA est calculée comme la différence des énergies totales des formes neutres et anioniques des ligands (comme défini précédemment dans le chapitre I). On a ainsi reporté, dans les tableaux 2.15 et 2.16, les

## Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés

valeurs obtenues par DFT des affinités électroniques des ligands L1-L3 et L4-L6, respectivement, ainsi que les valeurs expérimentales des potentiels demi-vagues issues des mesures électrochimiques.

**Tableau 2.15:** Affinité électronique, potentiel de demi-vague, différence de potentiel des ligands L1-L3 dans la DMF.

	<b>L1</b>	<b>L2</b>	<b>L3</b>
<b>E(HOMO)</b>	-6.70	-6.80	-6.50
<b>E(LUMO)</b>	-1.96	-2.05	-1.48
<b>EA</b>	2.40	2.50	2.10
<b><math>E_{1/2}</math>(V)</b>	-1.87	-1.75	-1.93
<b><math>\Delta E</math>(mV)</b>	80	80	80

$$E_{1/2} = (E_{pc} + E_{pa})/2; \Delta E = E_{pc} - E_{pa}$$

D'après les valeurs du tableau 2.15, on remarque que les affinités électroniques sont toutes positives, indiquant que les espèces anioniques des ligands, dans leur état triplet, sont plus stables que leurs homologues neutres, dans leur état doublet. Le ligand L2 ayant l'affinité électronique la plus élevée (2.50 eV), présente également le potentiel demi-vague le plus haut (-1.75 V); il s'avère donc le plus facile à réduire, au contraire de son homologue L3 possédant une EA et un potentiel de réduction les plus bas, le rendant ainsi le plus difficile à réduire.

Un autre constat important concerne la variation des valeurs des EA, calquée sur celle des potentiels électrochimiques de réduction; ainsi on a :  $EA(L2) < EA(L1) < EA(L3)$  en corrélation avec la variation des potentiels demi-vague :  $E_{1/2}(L2) < E_{1/2}(L1) < E_{1/2}(L3)$ . La difficulté de réduction observée pour le ligand L3 peut s'expliquer par la présence du groupement méthyle, porté par l'azote dans le cas de l'imidazole; CH<sub>3</sub> est un groupement à effet inductif donneur d'électrons, ce qui rend le nuage électronique plus dense et, donc, la réduction plus difficile.

## Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés

**Tableau 2.16:** Affinité électronique, potentiel demi-vague et différence de potentiel des ligands L4-L6 dans le DMF.

	<b>L4</b>	<b>L5</b>	<b>L6</b>
<b>E(HOMO)</b>	-6.85	-6.76	-6.79
<b>E(LUMO)</b>	-2.00	-2.32	-2.55
<b>EA (eV)</b>	2.50	2.70	3.1
<b><math>E_{1/2}</math>(V)</b>	-1.75	-1.66	-1.48
<b><math>\Delta E</math>(mV)</b>	90	80	70

$$E_{1/2} = (E_{pc} + E_{pa})/2 ; \Delta E = E_{pc} - E_{pa}$$

D'après les valeurs du tableau 2.16, le ligand L6, possédant l'affinité électronique (3.1 eV) et le potentiel de demi-vague  $E_{1/2}$  (-1.48 V) les plus élevés, se révèle donc le plus facile à réduire, comparativement aux ligands L4 et L5 dont les valeurs EA et  $E_{1/2}$  sont respectivement 2.50 eV/-1.75 V et 2.70 eV/-1.66 V.

Un résultat important à noter est celui de la corrélation entre la variation de l'affinité électronique et celle du potentiel de demi-vague de réduction électrochimique pour les trois ligands L4-L6; on a ainsi:  $EA(L4) < EA(L5) < EA(L6)$  et  $E_{1/2}(L4) < E_{1/2}(L5) < E_{1/2}(L6)$ .

La facilité de réduction du ligand L6, comparativement aux autres ligands de la série, est expliquée par la présence du groupement 3-(trifluorométhyl) pyridine) qui est moins donneur que les autres radicaux (quinoline et pyridine) liés au benzoxazole.

On note également que les affinités électroniques sont positives pour les trois ligands L4-L6, dénotant ainsi une plus grande stabilité des espèces anioniques relativement à leurs homologues neutres.

Les trois ligands étudiés possèdent des énergies relativement élevées des plus basses orbitales vacantes (LUMO), ce qui les rend capables de subir aisément un processus de réduction réversible; ceci a été confirmé par l'étude électrochimique où les écarts  $\Delta E$  entre les valeurs des potentiels de réduction ne sont guère supérieurs à 100 mV (calculés à 80 mV pour les ligands L1-L3 et 90, 80 et 70 mV pour les ligands L4, L5 et L6 respectivement).

# Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés

## II.8. Spectroscopie d'absorption UV-Visible des ligands L1-L6

### II.8.1. Propriétés structurales des états excités singulets S<sub>1</sub> des ligands L1-L6

Jusqu'à présent, tous nos calculs ont été effectués à l'état fondamental (S<sub>0</sub>); l'utilisation de la TDDFT intervient essentiellement pour le calcul des énergies d'excitation électronique verticale, à partir de l'état fondamental. Les géométries du premier état excité (S<sub>1</sub>) de chaque série de ligands ont été optimisées à l'état gazeux, puis en solution (le solvant étant le DMF), au niveau théorique TDDFT/PBE0/6-311++G\*\*. Nous présentons, dans les tableaux 2.17 et 2.18, les principaux paramètres géométriques calculés en phase gazeuse et dans le diméthylformamide du premier état singulet des ligands L1-L3 et L4-L6 respectivement, alors que les structures des ligands (avec la numérotation des atomes) sont représentées dans les figures 2.3 et 2.4 pour les ligands de la première série et de la seconde respectivement.

**Tableau 2.17** : Paramètres géométriques à l'état excité S<sub>1</sub> des ligands L1, L2, L3 déterminés en phase gazeuse et en solution (en rouge) ; les distances sont données en angströms (Å) et les angles en degrés (°)

Paramètre	L1	Paramètre	L2	Paramètre	L3
C2-N21	1.342 1.336	C2-N20	1.357 1.328	C2-N20	1.331 1.329
N21=C7	1.344 1.360	N20-C7	1.327 1.360	N20-C7	1.379 1.392
C7-O20	1.394 1.389	C7-S26	1.772 1.796	C7-N26	1.364 1.391
O20-C1	1.350 1.350	S26-C1	1.745 1.730	N26-C1	1.391 1.374
C7-C12	1.408 1.390	C7-C12	1.398 1.396	C7-C12	1.433 1.415
N22=C12	1.369 1.379	N21=C12	1.351 1.378	N21=C12	1.375 1.390
C7N21C2	105 105	C7N20C2	111 111	C7N20C2	106 106
O20C7N21	114 113	S26C7N20	115 114	N26C7N20	111 111
N21C7C12C13	180 -180	N20C7C12C13	-180 180	N20C7C12C13	-150 -166

## Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés

En comparant les paramètres géométriques des ligands L1-L3 indiqués dans les tableaux 2.1 et 2.17 respectivement pour l'état fondamental S0 et l'état excité S1, on remarque, comme attendu, un allongement des longueurs de liaisons pour les trois ligands, surtout celle de la double liaison C=N du benzoxazole et celle de C=N de la pyridine dans la géométrie de l'état excité S1, à titre d'exemple la longueur liaison C=N du noyaux benzénique passe de 1.292 Å à 1.334 Å pour le ligand L1 dans le DMF quant à la C=N de la pyridine passe de 1.36 à Å 1.379 Å pour le même ligand en phase solvatée. Cela signifie une augmentation de la délocalisation électronique à l'état excité. Par ailleurs, les angles dièdres des ligands L2 et L3, évalués dans l'état excité S1, sont maintenant proches de 180°, rendant ces derniers planaires. Enfin, l'influence du solvant sur les paramètres géométriques de l'état excité reste minimale pour les trois ligands L1, L2 et L3.

**Tableau 2.18:** Paramètres géométriques des ligands L4, L5 et L6 à l'état excité S1, en phase gazeuse et en solution (en rouge); les distances sont données en angströms (Å) et les angles en degrés (°).

Paramètre	L4	Paramètre	L5	Paramètre	L6
C2-N22	1.341 1.334	C2-N13	1.348 1.342	C2-N21	1.344 1.337
N22=C7	1.347 1.361	N13-C7	1.333 1.349	N21-C7	1.343 1.356
C7-O21	1.387 1.385	C7-O12	1.376 1.378	C7-O20	1.374 1.376
O21-C1	1.353 1.351	O12-C1	1.354 1.351	O20-C1	1.374 1.353
C7-C12	1.409 1.390	C7-C15	1.418 1.396	C7-C12	1.420 1.397
N23=C12	1.374 1.382	N24-C15	1.367 1.378	N22-C12	1.371 1.381
C7N22C2	104 105	C7N13C2	105 105	C7N21C2	104 105
O21C7N22	114 113	O12C7N13	114 113	O20C7N21	114 113
N22C7C12C13	-180 180	N13C7C15C20	-180 180	N21C7C12C13	-180 -180

## Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés

---

En faisant une comparaison des paramètres géométriques des ligands L4-L6 donnés dans les tableaux 2.2 et 2.18 pour l'état fondamental S0 et l'état excité S1, respectivement, on remarque que les longueurs de liaisons pour les trois ligands L4, L5 et L6 à l'état excité sont pratiquement similaires à celles de l'état fondamental, excepté l'allongement relativement important des deux distances C=N du benzoxazole (la longueur de liaison passe de 1.288 Å à 1.347 Å pour le ligand L4) et C=N de la pyridine (la longueur de liaison passe de 1.334 Å à 1.374 Å pour le ligand L4). Cela est dû à l'augmentation de la délocalisation électronique dans l'état excité.

On remarque aussi que les valeurs des angles dièdres sont similaires (180°), indiquant que les trois ligands sont planaires à l'état excité. Par ailleurs, les paramètres géométriques des trois ligands L1, L2 et L3 restent pratiquement insensibles à la présence du solvant.

Comme pour l'état fondamental, deux analyses ont été effectuées, à savoir l'analyse des charges atomiques de Mulliken et celle du potentiel électrostatique. Dans le tableau 2.19 et 2.20, sont présentées les valeurs calculées des charges nettes portées par les atomes des ligands L1-L3 et L4-L6, respectivement, au premier état excité (S1), charges évaluées en phase gazeuse et en solution (dans le DMF).

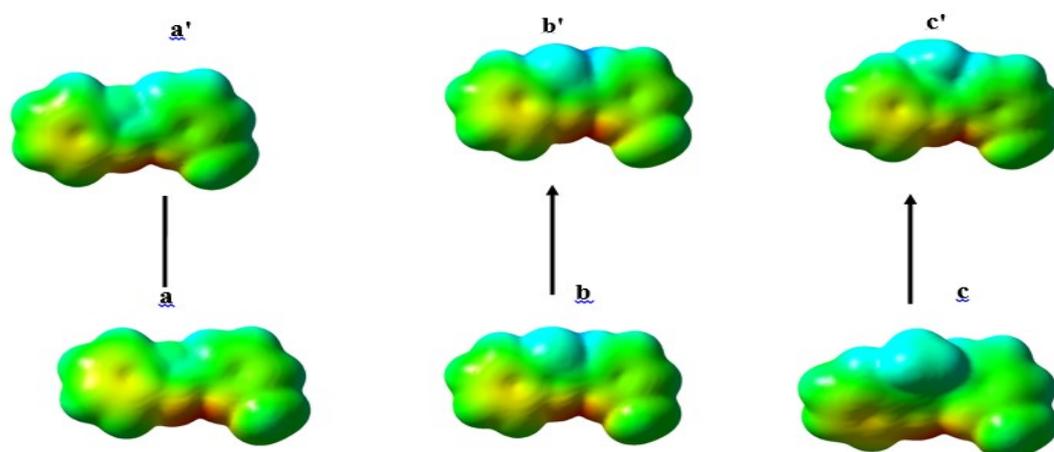
Dans les figures 2.18 et 2.19 sont présentés les potentiels électrostatique correspondant à l'état fondamental et excité calculé en solution des ligands L1-L3 et L4-L6 respectivement.

## Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés

**Tableau 2.19:** Charges atomiques de Mulliken des ligands L1-L3 calculées par la méthode PBE0/6-311++G\*\*, à l'état excité considéré en phase gazeuse, puis en solution(en rouge).

L1		L2		L3	
atome	charge	atome	charge	atome	charge
C1	1.029 1.061	C1	1.857 1.873	C1	0.243 0.256
C2	0.758 0.720	C2	-1.166 -1.148	C2	0.111 0.121
O20	-0.203 -0.217	S26	-0.683 -0.641	N26	0.316 -0.074
C7	-0.239 -0.138	C7	0.093 0.082	C7	0.510 0.151
N21	-0.095 -0.234	N20	0.110 -0.021	N20	-0.208 -0.241
C12	0.328 0.375	C12	-0.222 -0.134	C12	0.044 0.083
C13	-0.465 -0.409	C13	0.199 0.314	C13	-0.213 0.004
N22	0.185 0.028	N21	0.151 -0.027	N21	0.154 -0.173

Le passage de l'état fondamental S<sub>0</sub> à l'état excité S<sub>1</sub> (voir les deux tableaux 2.3 et 2.19) induit une augmentation de charges sur les atomes d'azote des ligands, entraînant par conséquent une **diminution** du potentiel électrostatique. Ce constat est montré sur la figure 2.15 représentant le potentiel électrostatique: une **augmentation** de l'intensité de la couleur rouge et une **diminution** de l'intensité de la couleur bleue des atomes d'azote en passant de l'état fondamental au premier état excité singulet, indiquant que les charges sont plus grandes à l'état S<sub>1</sub>.



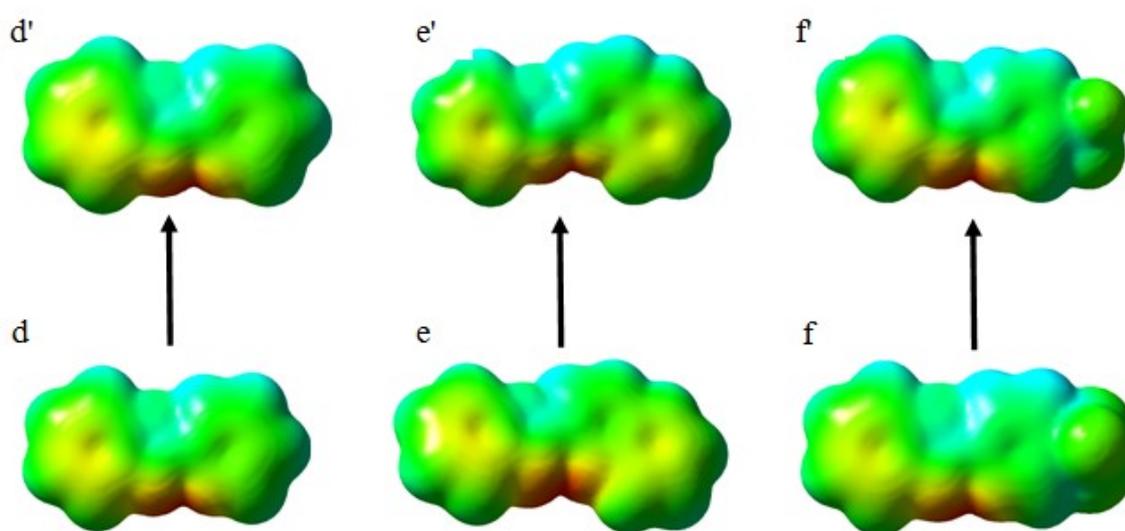
**Figure 2.15:** Potentiel électrostatique correspondant à l'état fondamental  $S_0$  des ligands L1(a), L2(b), L3(c), et à l'état excité singulet de L1(a'), L2(b'), L3(c'), calculés en phase solvatée (DMF) (de gauche à droite).

**Tableau 2.22:** Charges atomiques de Mulliken calculées par la méthode PBE0/6-311++G\*\* pour l'état excité des ligands L4-L6, en phase gazeuse et en solution dans le DMF (en rouge).

L4		L5		L6	
atome	charge	atome	charge	atome	charge
C1	0.758 0.813	C1	0.528 0.568	C1	0.849 0.889
C2	0.339 0.316	C2	0.096 0.098	C2	0.172 0.146
O21	-0.328 -0.335	O12	-0.322 -0.329	O20	-0.319 -0.324
C7	0.391 0.442	C7	0.289 0.330	C7	0.129 0.166
N22	-0.174 -0.295	N13	-0.166 -0.285	N21	-0.141 -0.255
C12	-0.062 -0.023	C15	0.507 0.523	C12	-0.263 -0.173
C13	-0.112 -0.046	C20	-0.429 -0.395	C13	-0.399 -0.347
N23	0.082 -0.056	N24	0.108 -0.028	N22	0.073 -0.047

## Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés

En comparant les tableaux 2.4 et 2.22, résumant les charges de Mulliken à l'état fondamental S0 et excité S1 respectivement, on remarque qu'il y a une augmentation de charges sur tous les atomes des ligands L4-L6, en passant au premier état singulet S1. On donne l'exemple de l'atome d'azote du groupement benzénique du ligand L6 où la charge atomique passe de -0.275 à l'état (S0) à -0.141 dans l'état (S1). Cette augmentation de charges engendre une **diminution** du potentiel électrostatique, comme le montre la figure 2.16: une **augmentation** de l'intensité de la couleur rouge en passant de l'état fondamental à l'état excité, indiquant des charges négatives **moins** fortes au premier état singulet S1.



**Figure 2.16 :** Potentiel électrostatique correspondant à l'état fondamental des ligands L4, L5 et L6 (partie basse), et à leur état excité singulet (partie haute) calculé en solution (de gauche à droite).

### II.8.2. Longueurs d'onde d'absorption et d'émission des ligands L1-L6

Afin de comprendre les transitions électroniques des ligands hétérocycliques dérivés du benzoxazole L1-L3, et simuler le spectre d'absorption UV-visible et de fluorescence, des calculs TD-DFT avec la fonctionnelle PBE0 et la base 6-311++G\*\* ont été effectués dans le solvant DMF.

Les transitions électroniques calculées sont résumées dans les tableaux 2.23 et 2.24, ainsi que les longueurs d'ondes d'absorption et d'émission observées et calculées et les forces

## Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés

d'oscillateur (f) pour les ligands L1-L3 et L4-L6, respectivement. Les spectres d'absorption théoriques obtenus sont représentés en figure 2.17 et 2.18, la non représentation des spectres expérimentaux pour les ligands L1-L3 est due à l'absence des données les concernant.

**Tableau 2.23:** Longueurs d'onde d'absorption (expérimentales et théoriques) et d'émission, type de transition mise en jeu, ainsi que la force d'oscillateur (f) des ligands L1-L3.

Ligand	$\lambda$ abs cal (nm)	$\lambda$ abs exp (nm)	F	Transition (%)	$\lambda$ fluo cal (nm)	
L1	300	306	0.87	HOMO-LUMO(97%)	386	
	226		0.02	HOMO-1-LUMO+1(70%)		
L2	309	314	0.64	HOMO- LUMO (87%)	398	
						HOMO-1-LUMO(10%)
	227		0.19	HOMO-1-LUMO+1(56%)		
L3	285	291	0.62	HOMO-LUMO(92%)	375	
						HOMO-1-LUMO(5%)
						HOMO-LUMO+2(40%)
	227		0.09	HOMO-2-LUMO (17%)		

**Tableau 2.24:** Longueurs d'onde d'absorption (expérimentales et théoriques) et d'émission, type de transition mise en jeu, ainsi que la force d'oscillateur (f) des ligands L4-L6 .

Ligand	$\lambda$ abs cal (nm)	$\lambda$ abs exp (nm)	F	Transition (%)	$\lambda$ fluo cal (nm)
L4	298	303	0.863	HOMO-LUMO(97%)	386
	226		0.027	HOMO-LUMO+2(58%)	
				HOMO-3-LUMO(23%)	
L5	327	330	0.850	HOMO-LUMO(97%)	419
	237		0.002	HOMO-5-LUMO(65%)	
				HOMO-4-LUMO+1(31%)	
L6	312	316	0.865	HOMO-LUMO(98%)	397
	222		0.007	HOMO-1-LUMO+1(49%)	
				HOMO-LUMO+2(33%)	

## Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés

---

Les valeurs déclinées dans le tableau 2.23 et 2.24 montrent que l'excitation vers le premier état singulet pour les six ligands L1-L6 est liée à deux transitions: la première vers les zones de fortes énergies est affectée à une transition de type  $n \rightarrow \pi^*$  qui est une transition faible (valeur de la force de l'oscillateur inférieur à 0.2), alors que la deuxième, dû à une transition de type  $\pi \rightarrow \pi^*$ , implique les deux orbitales frontières HOMO et LUMO [35-39].

Il est à noter que les ligands L2 et L5 possèdent les plus grande longueurs d'onde d'absorption, résultat dû à la grande délocalisation des électrons de l'atome de soufre et de la grande conjugaison engendrée par la quinoléine.

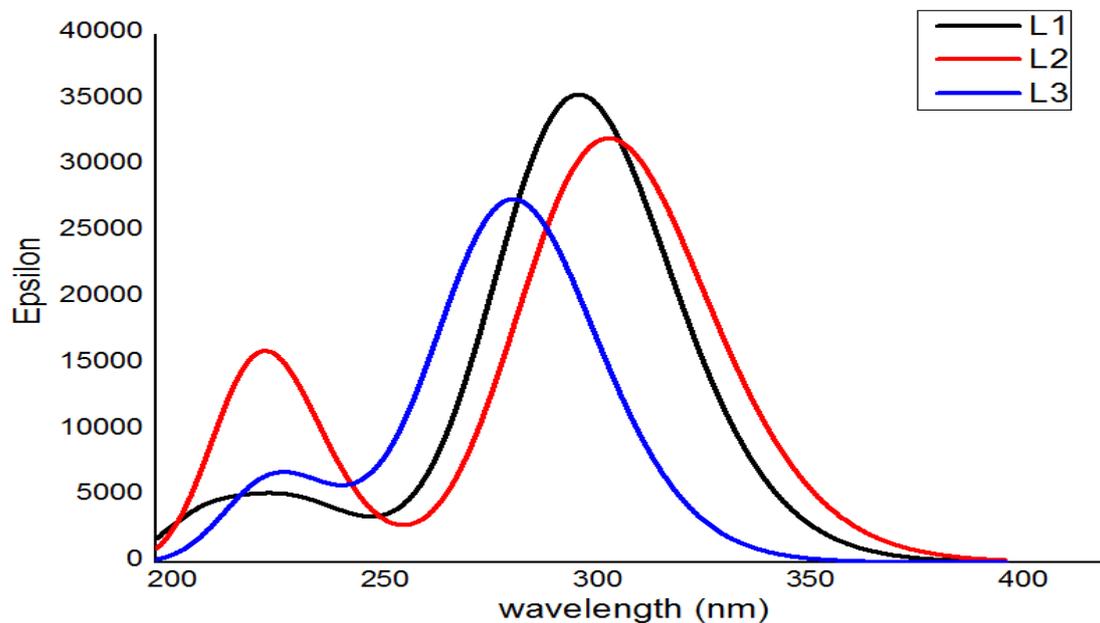
Les différences calculées entre longueurs d'onde d'absorption expérimentales et théoriques sont de 0.08, 0.06, 0.09, 0.06, 0.03 et 0.05 eV pour L1, L2, L3, L4, L5 et L6 respectivement, bien inférieures à la valeur référence de 0.4 eV, indiquant ainsi le bon choix de la méthode quantique employée pour ce type de composés.

L'optimisation de l'état fondamental des ligands L1, L2 et L3 dans le DMF a donné des énergies électroniques égales à -18646.43 eV, -27429.37eV et -19174.57eV, respectivement pour L1, L2 et L3. L'application de la TD-DFT sur la géométrie obtenue à l'état S0 donne une molécule excitée au niveau S1, avec une énergie égale à -18646.76 eV, 27429.61eV et -19172.31 eV respectivement pour les ligands L1, L2 et L3; ces transitions correspondent bien aux longueurs d'onde maximales égales à 306 nm, 314 nm et 291 nm respectivement. L'optimisation des états excités S1 mène les molécules excitées L1, L2 et L3 aux premiers niveaux vibrationnels de S1; l'émission, à partir de ce niveau, donne des longueurs d'onde de fluorescence égales à 386 nm, 398nm et 375 nm respectivement, montrant que le ligand L2 possède la plus grande longueur d'onde d'émission, dû à la grande délocalisation électronique.

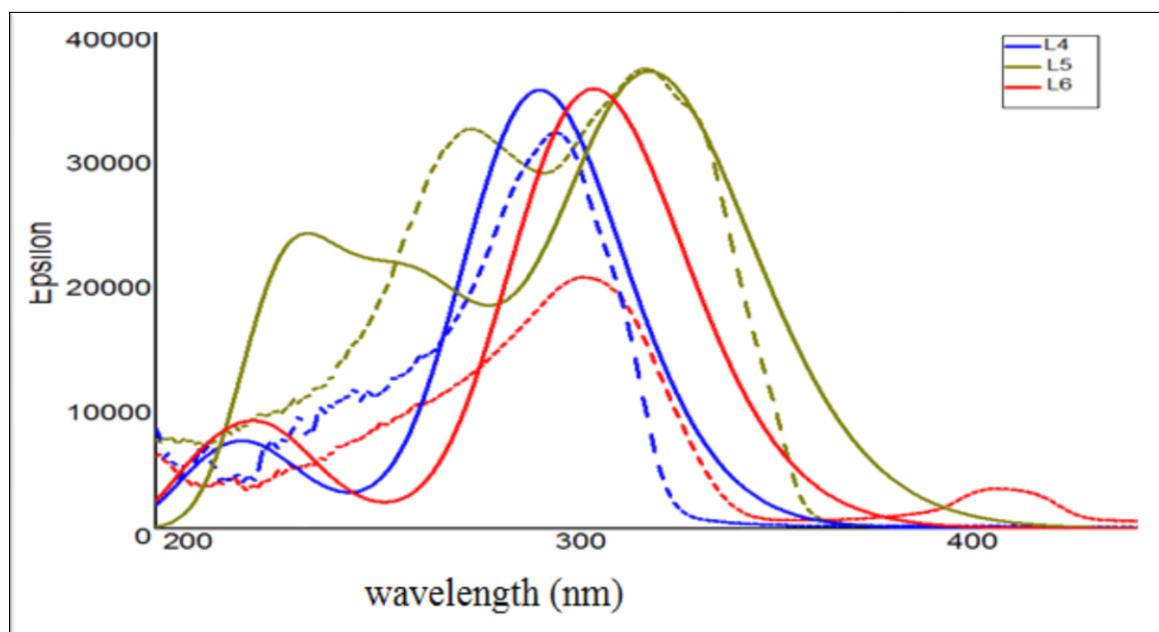
L'optimisation des premiers états excités S1 entraine les ligands excités L4, L5 et L6 aux premiers niveaux vibrationnels de S1, et l'émission, à partir de ce niveau, donne des longueurs d'ondes de fluorescence égales à 386 nm, 419nm et 397 nm pour les ligands L4, L5 et L6 respectivement. Le ligand L5 se distingue donc avec sa longueur d'onde de fluorescence la plus élevée de la série (419 nm); on remarque, par ailleurs, que les ligands L4 et L1 (de la première série) possèdent la même longueur d'onde fluorescence, prouvant ainsi que le groupement méthyle, en position méta, de la pyridine n'a pas d'influence sur la fluorescence et peut donc être substitué par un hydrogène.

## Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés

Vu l'absence des valeurs expérimentales concernant la fluorescence pour ces ligands, nos résultats théoriques restent donc prédictifs, pour une éventuelle étude expérimentale.



**Figure 2.17:** Spectre électronique d'absorption théorique des ligands L1-L3



**Figure 2.18:** Spectres électroniques d'absorption des ligands L4-L6 (théorique en traits continus et expérimental en tirets)

## Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés

Dans le but de préciser l'importance des orbitales moléculaires frontières (OMF) des ligands hétérocycliques sur la stabilité des systèmes organométalliques étudiés, une analyse orbitalaire a été effectuée sur les six ligands L1-L6, en déterminant les énergies des OMF des formes neutres, à savoir la plus haute occupée (HOMO) et la plus basse vacante (LUMO), et en traçant le diagramme correspondant, illustré en figures 2.19 et 2.20 pour les ligands L1-L3 et L4-L6 respectivement.

Selon ces figures, la HOMO est une orbitale de type  $\pi$  liante, englobant les atomes du noyau benzénique et pyridine, à l'exception du méthyle en position méta de la pyridine pour les ligands de la 1<sup>ère</sup> série, alors que la LUMO est de type  $\pi^*$  anti-liante avec ses principaux lobes enveloppant tous les atomes.

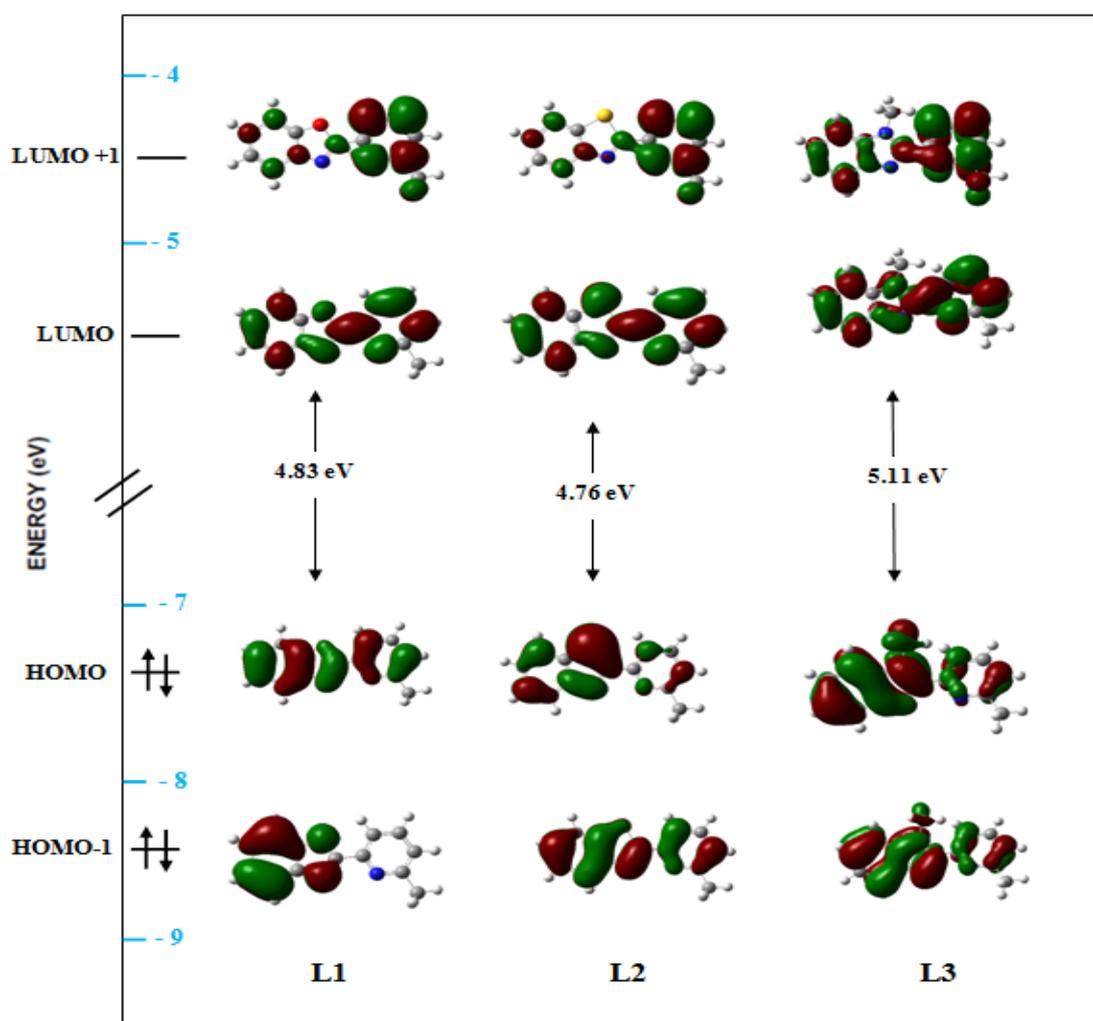


Figure 2.19: Diagramme des orbitales moléculaires frontières des ligands L1-L3.



## Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés

---

Les propriétés spectroscopiques (IR, UV-Visible et RMN) ont révélé également un très bon accord théorie-expérience, les spectres expérimentaux étant ainsi bien reproduits par les calculs effectués en TD-DFT.

Les déplacements chimiques, obtenus à partir des spectres de résonance magnétique nucléaire  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ , ont permis d'identifier clairement les ligands bidentés L1-L6 et de confirmer ainsi les résultats IR; ils ont reproduits les données expérimentales.

Le comportement redox des ligands hétérocycliques a permis la détermination des affinités électroniques, trouvées en étroite corrélation avec les potentiels de réduction obtenus par électrochimie. Un classement des ligands suivant leur pouvoir redox a été dégagé; ainsi :

- pour la 1<sup>ère</sup> série : le ligand L3 s'avère le plus difficile à réduire que L1 et L2.
- pour la 2<sup>ème</sup> série : le ligand L6 se réduit plus facilement que L4 et L5.

Compte tenu de tous ces résultats, les ligands hétérocycliques étudiés, fonctionnalisés par deux fonctions amides, rendent ces systèmes moléculaires capables de complexer les métaux de transition, tels que le zinc ou cadmium.

## II.10. Bibliographie

- [1] M. Ghosh, P. Biswas, U. flörke, K. Nag, *Inorg. Chem*, 2008, 47, 281.
- [2] Cui, X.; Zhou, Y.; Wang, N.; Liu, L.;Guo, Q.-X. *TetrahedronLett*, 2007, 48, 163.
- [3] Xiao-FengHe, C. M.Vogels, A. Decken, S.A.Westcott, *Polyhedron*, 2004, 23, 55.
- [4] I. Yildiz-Oren, I. Yalcin, E. Aki-Sener, N. Ucarturk, *Eur. J. Med. Chem*, 2004, 39, 291.
- [5] G. Turan-Zitoni, S. Demirayak, A. Ozdemir, Z.A. Kaplancıklı, M.T. Yildiz, *Eur.J.Med. Chem*, 2004, 39, 267.
- [6] J. Vinsova, V. Horak, V. Buchta, J. Kaustova, *Molecules*, 2005, 10, 783.
- [7] I.N. Houpis, A. Molina, J. Lynch, R.A. Reamer, R.P. Volante, P.J. Reider, *J. Org. Chem*, 1993, 58, 3176.
- [8] W.S. Saari, J.S. Wai, T.E. Fisher, C.M. Thomas. et col, *J. Med. Chem*,1992, 11, 3792.
- [9] S.M. Rida, F.A. Ashour, S. El-Hawash, M. El-Semary, M.H. Badr, M.A. Shalaby, *Eur. J. Med. Chem*, 2005, 40, 949.
- [10] X. Zhong, J. Yi, J. Sun, H.L. Wei, W.S. Liu, K.B. Yu, *Eur. J. Med. Chem*, 2006, 41, 1090.
- [11] A. Decken, R.A. Gossage, *J. Inorg. Biochem*, 2005, 99, 664.
- [12] S. Belaid, A. Landreau, S. Djebbar, O. Benali-Baitich, G. Bouet, J.P. Bouchara, *J. Inorg. Biochem*, 2008, 102, 63.
- [13] S. Belaid, A. Landreau, S. Djebbar, O. Benali-Baitich, M.A. Khan, G. Bouet, *Transition Met. Chem*, 2008, 33, 511.
- [14] S. Djebbar-Sid, O. Benali-Baitich, J.P. Deloume, *Transition Met. Chem*, 1998, 23, 443.
- [15] F.S. Rodembusch, F.R. Brand, D.S. Correa, J.C. Pocos, M. Martinelli, V. Stefani, *Mater. Chem. Phys*, 2005, 92, 389.
- [16] B. Tekiner-Gulbas, O. Temiz-Arpaci, I. Yildiz, N. Altanlar, *Eur. J. Med. Chem*, 2007, 2, 1293.
- [17] O. Temiz-Arpac, B. Tekiner-Gulbas, I. Yildiz, E. Aki-Sener, I. Yalcin, *Med. Chem*, 2005, 13, 6354.
- [18] MJ Frisch, GW Trucks, HB Schlegel et al Gaussian ~ 09 {R}evision {C}.01
- [19] M Cossi, G Scalmani, N Rega, V Barone , *J Chem Phys*, 2002, 43, 117.
- [20] T. Yanai , DP. Tew, NC. Handy, *Chem Phys Lett*, 2004, 7, 51.
- [21] D. Cremer, L. Olsson, F. Reichel, E. Kraka, *Isr. J. Chem*, 1993, 33, 369.
- [22] C. T. Zeyrek, H. Unver, Ö. T. Arpacı, K. Polat, N. O. İskeleli,M. Yildiz, *J. Mol. Struct*, 2015, 22, 1081.

## Propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox des ligands hétérocycliques bidentés

---

- [23] C.N. Sundaresan, Seema Dixit, P. Venugopalan, *J. Mol. Struct*, 2004, 693, 205.
- [24] H. Unver, O.T. Arpacı, M. Zengin, T.N. Durlu, *J. Mol. Struct*, 2002, 609, 205.
- [25] A.E.H. Machado, J.A. Miranda, S. Gualardi, D.E. Nicodem, D. Severino, *Spectrochim. Acta A*, 2003, 59, 345.
- [26] M. Belhouchet, C. Youssef, H. Ben Ammar, R. Ben Salem, T. Mhiri, *X-ray Structure Analysis Online* 2012, VOL. 28
- [27] S. Zaater, A. Bouchoucha, S. Djebbar, M. Brahimi, *J. Molstruc*, 2016, 1123, 344.
- [28] A. Bouchoucha, A. Terbouche, A. Bourouina, S. Djebbar, 2014, *Inorganica Chimica Acta*, 418, 187.
- [29] B. Szczeńska, Z. Urbnczyk-Lipkowska, *New J. Chem*, 2002, 26, 243.
- [30] F.M. Macdonald, P.S. Sadtler, *Polyhedron*, 1991, 10, 1443.
- [31] B.D. Rochon, R. Melanson, N. Farrel, *ActaCrystallogr. C*, 1993, 49, 1706.
- [32] T.M. Dyson, E.C. Morrison, D.A. Tocher, L.D. Dale, D.I. Edwards, *Inorg. Chim. Acta*, 1990, 169, 127.
- [33] M.B. Roy, P.C. Mandal, S.N. Bhattacharyya, *J. Radioanal. Nucl. Chem*, 1995, 191, 337.
- [34] M.B. Roy, P.C. Mandal, S.N. Bhattacharyya, *J. Chem. Soc, DaltonTrans*, 1993, 93, 2485.
- [35] A.L. Gottumukkala, F. Derridj, S. Djebbar, H. Doucet, *Eur. J. Inorg. Chem*, 2008, 49, 2926.
- [36] S. Djebbar, *Thèse de Doctorat d'état, USTHB, Alger(1997)*.
- [37] N. RanjanPramanik, S. Ghosh, T.K Raychaudhuri, Michael G.B. Drew, T.K Mandal, S.SekharMandal, *Inorg. Chim. Acta*, 2012, 383, 60.
- [38] N.T. Abdel Ghani, A. M. Mansour, *InorgChim. Acta*, 2011, 373, 249.
- [39] B. Kesimli, A. Topaçlı, *J. Mol. Struct*, 2001, 561, 55.



**CHAPITRE III: PROPRIÉTÉS  
STRUCTURALES,  
SPECTROSCOPIQUES ET REDOX DES  
COMPLEXES  
ORGANOMÉTALLIQUES DE ZINC ET  
CADMIUM**



## Chapitre III

### Propriétés structurales, spectroscopiques et redox des complexes organométalliques de zinc et cadmium

#### III.1. Introduction

La chimie des complexes de métaux de transition a fait l'objet de nombreux travaux au cours de ces dernières années [1-6]. Elle a connu un développement spectaculaire du fait de ses nombreuses applications en catalyse, en pharmacie, en biologie et dans l'environnement; un intérêt considérable a été porté aux complexes avec les ligands hétérocycles possédant des sites donneurs comme l'azote, l'oxygène et le soufre, tels que les amines, les imines, l'imidazole, les pyridines, les phosphines et les sulfamides. Ces ligands présentent une cavité suffisamment riche en électrons pour accueillir des ions métalliques [7-10].

Durant ces deux dernières décennies, l'étude des complexes des ligands dérivés du benzoxazole, de l'imidazole et du sulfamide avec les métaux de transition a donné lieu à de nombreux travaux qui ont montré que ces complexes présentent une vaste activité biologique, certains complexes de dérivés benzoxazole avec des métaux de transition ayant montré une activité anticancéreuse appréciable [11-15].

M. Massaccesi et ses collaborateurs [16] ont été les premiers à synthétiser en 1984 des complexes de Zn(II) et de Cd(II) avec des ligands hétérocycliques dérivés du benzoxazole, qui ont révélé des propriétés très intéressantes. Plusieurs complexes de palladium Pd(II) et platine Pt(II) ont été isolés et caractérisés par le groupe de Giovanni Coni, à partir de ligands d'hétérocycles dérivés du benzoxazole. Selon leur étude, les ligands se comportent comme des binucléants et leurs structures sont tétraédriques [17].

R. Michael et collaborateurs [18] ont préparé et caractérisé, par analyse IR, UV-Visible, RMN et électrochimie, des complexes de ruthénium(II) avec des ligands bidentés et tridentés dérivés de la phénanthroline, de la benzimidazole, de la benzothiazole et de la pyridine.

## Propriétés structurales, spectroscopiques et redox des complexes organométalliques de zinc et cadmium

---

J. Jiang [19] s'est intéressé à explorer l'activité de la liaison du ligand à l'ADN et l'activité antitumorale des complexes d'ions bivalents de Co, Ni, Cu et Zn avec un ligand dérivé du benzoxazole. L'analyse structurale a révélé que les complexes formés adoptent une géométrie octaédrique et que le ligand se lie d'une façon bidentée, via les deux atomes d'azote du benzoxazole; les résultats ont montré que les complexes inhibent d'une façon appréciable la croissance des cellules cancéreuses.

En 2013, A. Bouchoucha [14-15] a effectué une étude expérimentale et computationnelle des complexes de fer et de nickel avec les ligands hétérocycliques, étude ayant mis en exergue l'activité antimicrobienne de ces complexes.

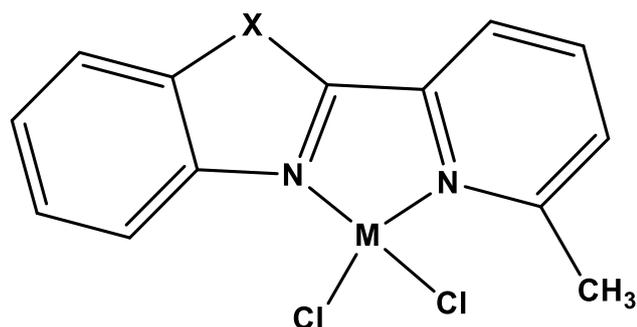
Par ailleurs, voulant explorer le comportement des ligands hétérocycliques concernés avec d'autres métaux, on s'est proposé de faire l'étude théorique des complexes de zinc(II) et de cadmium(II), synthétisés par le professeur F. Derridj à l'université de Rennes1. Le choix s'est porté sur ces deux métaux sachant que le zinc est un élément indispensable à la vie d'un grand nombre de végétaux et d'animaux marins, même s'il soit nuisible lorsqu'il est administré en excès. En revanche, le cadmium n'est connu que par son rôle toxique.

Dans le chapitre précédent, on a effectué une étude détaillée sur les propriétés structurales, spectroscopiques et redox des ligands bidentés (désignés par L1-L6) ; dans le présent chapitre, on se propose de compléter l'étude en abordant les différentes propriétés des complexes  $M(L1-L6)Cl_2$ , formés à partir de ces ligands et des ions de cadmium et de zinc.

Pour ce faire, on a décomposé ces complexes de ligands hétérocycliques en deux séries,  $M(L1-L3)Cl_2$  et  $M(L4-L6)Cl_2$ . Ces deux familles de composés, étudiés dans ce chapitre, sont présentées, selon leur structure moléculaire, sous la forme suivante:

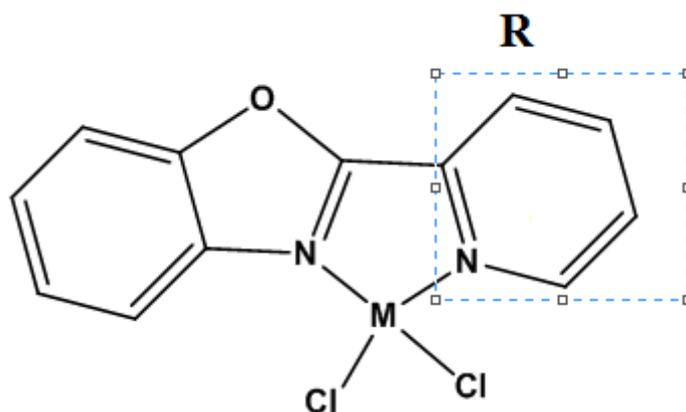
- **Première série:** Ions de Zn et Cd coordonnés aux ligands hétérocycliques dérivés du benzoxazole et de ses analogues  $M(L1-L3)Cl_2$ ; ( $X=O$ ,  $M(L1)Cl_2$ ;  $X=S$ ,  $M(L2)Cl_2$ ;  $X=NCH_3$ ,  $M(L3)Cl_2$ ;  $M=Zn$  ou  $Cd$ ), dont la structure est présentée en figure 3.1.

## Propriétés structurales, spectroscopiques et redox des complexes organométalliques de zinc et cadmium



**Figure 3.1:** Représentation de la première série de complexes, avec (X=O, M(L1)Cl<sub>2</sub>; X = S, M(L2)Cl<sub>2</sub>; X = NCH<sub>3</sub>, M(L3)Cl<sub>2</sub>; M= Zn ou Cd)

- **Deuxième série:** Ions Zn et Cd coordonnés aux ligands hétérocycliques dérivés du benzoxazole M(L4-L6) Cl<sub>2</sub>; (R = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, M(L4)Cl<sub>2</sub>; R = C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N, M(L5)Cl<sub>2</sub>; R=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F<sub>3</sub>N, M(L6)Cl<sub>2</sub>; M= Zn ou Cd; R étant le groupement lié au benzoxazole ; leur structure est donnée en figure 3.2.



**Figure 3.2:** Représentation de la deuxième série de complexes, avec (R =Pyridine, M(L4)Cl<sub>2</sub> ; R=Quinoline, M(L5)Cl<sub>2</sub>; R=3-(trifluorométhyl) Pyridine, M(L6)Cl<sub>2</sub> ; M= Zn ou Cd; R étant le groupement lié au benzoxazole.

L'objectif est d'explorer théoriquement, en utilisant la technique de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et celle dépendant du temps (TD-DFT), diverses propriétés des complexes à base de zinc et de cadmium, comme la structure électronique, la spectroscopie d'absorption, ainsi que le comportement redox des douze complexes formés M(L<sub>i</sub>)Cl<sub>2</sub> (i= 1 à 6); les résultats obtenus permettront, d'une part de trancher sur les prédictions avancées précédemment (dans le chapitre II) et, d'autre part, d'établir une confrontation avec les données expérimentales disponibles.

## III.2. Méthode de calcul

Tous nos calculs sont effectués en utilisant le programme Gaussian16 [20]. Deux étapes primordiales sont nécessaires pour obtenir les longueurs d'ondes d'absorption. La première étape consiste à optimiser l'état fondamental de chaque molécule au niveau du spin restreint ('restricted spin'), sans contrainte de symétrie, en effectuant des calculs DFT standard en ayant recours à la fonctionnelle B3PW91, associée à la base LANL2DZ augmentée avec des fonctions de polarisation sur tous les atomes, sauf pour l'hydrogène [21-23]. Dans la deuxième étape, on met en œuvre la TD-DFT pour déterminer les longueurs d'onde d'absorption de toutes les molécules étudiées, dix états excités ayant été calculés dans ce travail.

Afin de déterminer l'affinité électronique des systèmes étudiés, on a procédé à des calculs d'optimisation des géométries des espèces anioniques.

Chaque optimisation de géométrie est suivie d'un calcul de fréquence afin de s'assurer que les structures obtenues correspondent bien à des minima sur la surface d'énergie potentielle (toutes les fréquences calculées doivent être toutes positives).

Dans le but de simuler les conditions expérimentales de synthèse des composés étudiés, les effets du solvant sont pris en considération en réoptimisant les géométries précédentes au même niveau théorique, et en utilisant l'approche du continuum polarisable dans son formalisme d'équation intégrale, nommée IEF-PCM [24, 25]. On rappelle que le solvant employé dans la synthèse est le diméthylformamide (DMF).

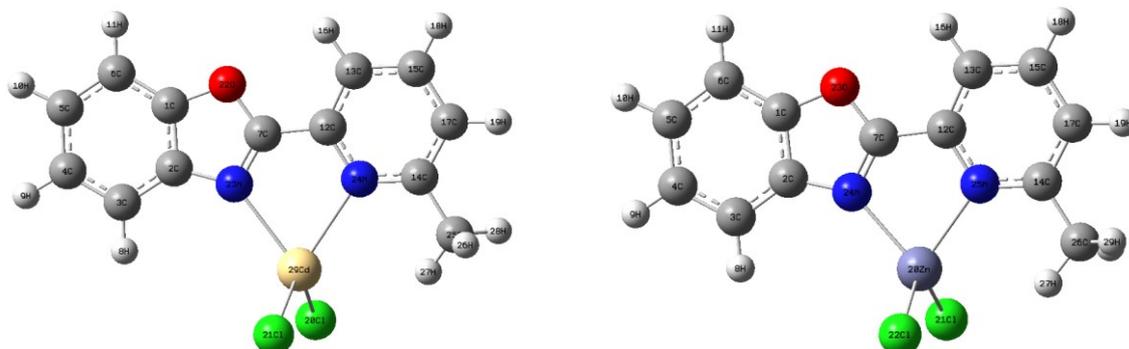
## III.3. Étude des propriétés structurales et électroniques des états fondamentaux des complexes M (L1-L6)Cl<sub>2</sub>

Les complexes de formule générale M(L1-L6)Cl<sub>2</sub> sont synthétisés par des réactions de précipitations et caractérisés par les méthodes d'analyse et techniques spectroscopiques. Ils sont de coordinence quatre puisque les données conductimétriques de ces complexes dans le DMF ont indiqué que ces chélates sont non électrolytes, ce qui suggère que les chlorures sont à l'intérieur de la sphère de coordination.

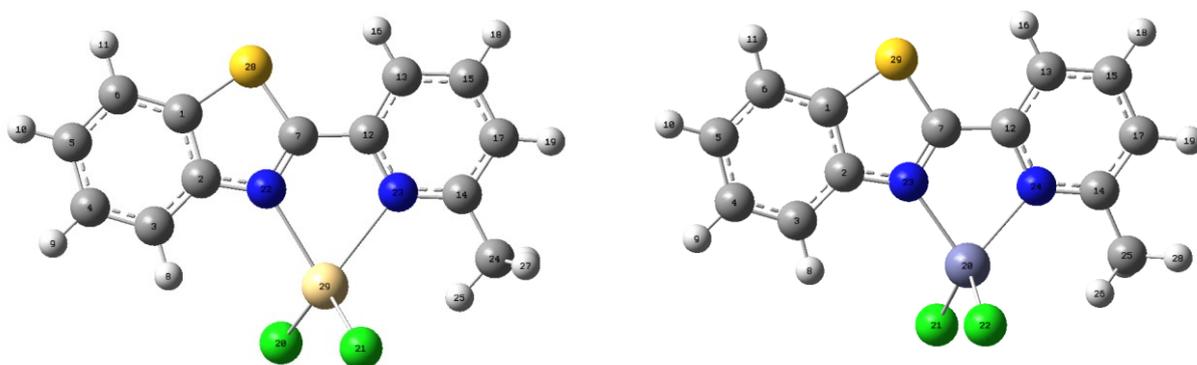
Les géométries optimisées de ses complexes, obtenus en phase gazeuse (avec numérotation des atomes) sont représentées en figures 3.3-3.8.

## Propriétés structurales, spectroscopiques et redox des complexes organométalliques de zinc et cadmium

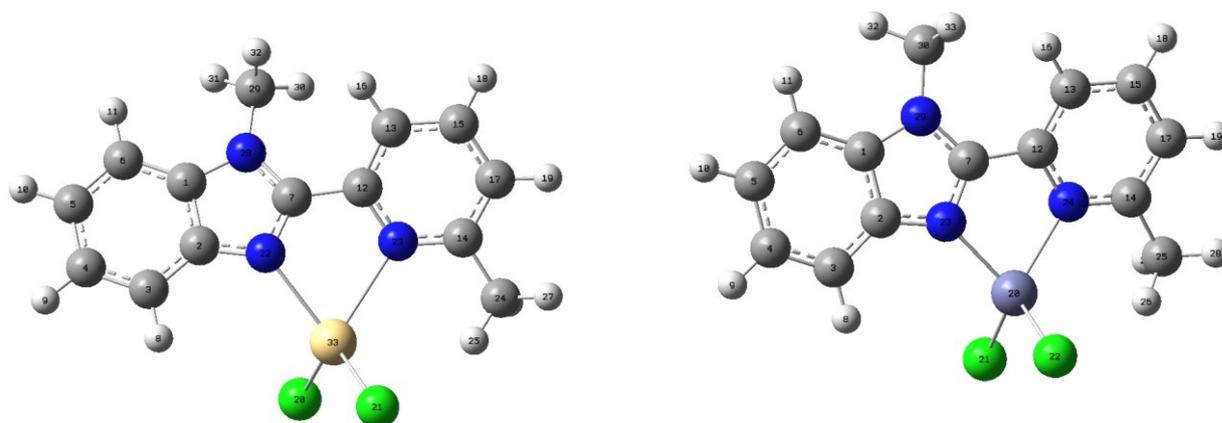
---



**Figure 3.3:** Géométries optimisées des complexes  $M(L1)Cl_2$ , à gauche le complexe  $Cd(L1)Cl_2$ , à droite le complexe  $Zn(L1)Cl_2$ .

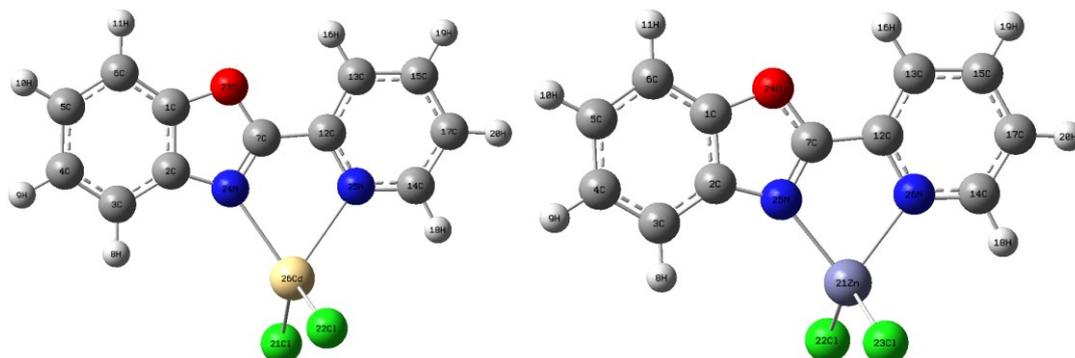


**Figure 3.4:** Géométries optimisées des complexes  $M(L2)Cl_2$ , à gauche le complexe  $Cd(L2)Cl_2$ , à droite le complexe  $Zn(L2)Cl_2$ .

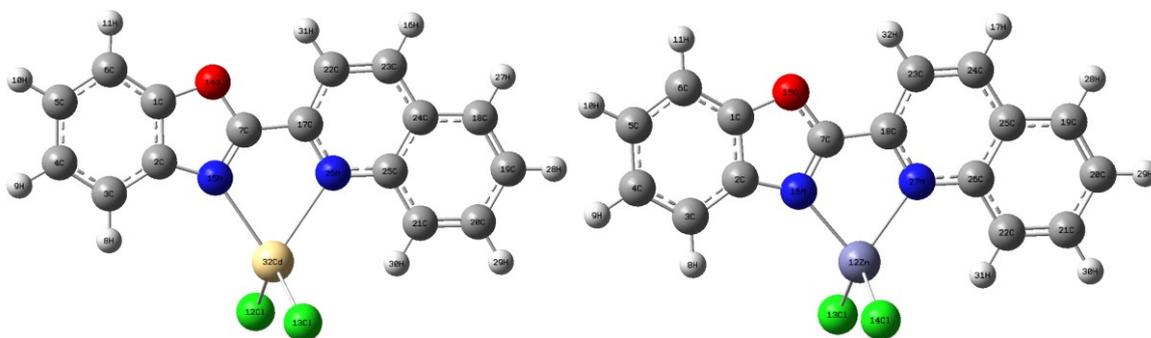


**Figure 3.5:** Géométries optimisées des complexes  $M(L3)Cl_2$ , à gauche le complexe  $Cd(L3)Cl_2$ , à droite le complexe  $Zn(L3)Cl_2$ .

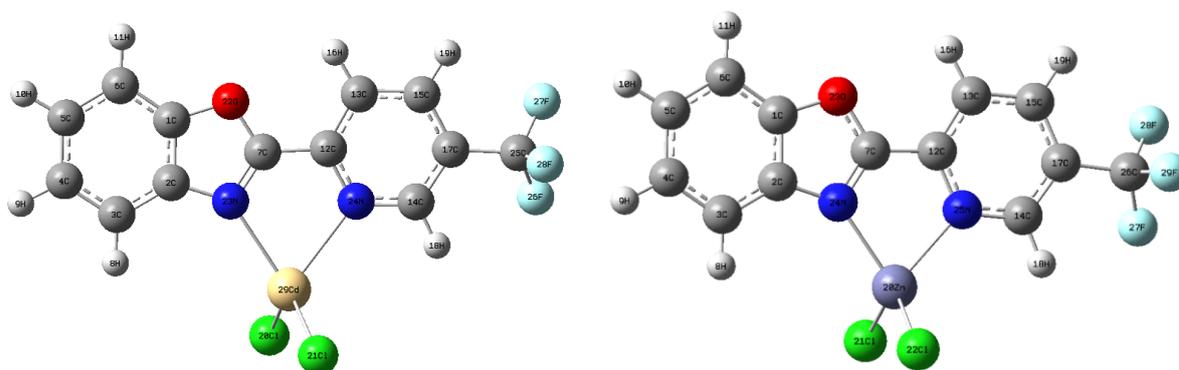
# Propriétés structurales, spectroscopiques et redox des complexes organométalliques de zinc et cadmium



**Figure 3.6:** Géométries optimisées des complexes  $M(L4)Cl_2$ , à gauche le complexe  $Cd(L4)Cl_2$ , et  $Zn(L4)Cl_2$  à droite à l'état  $S_0$ .



**Figure 3.7:** Géométries optimisées des complexes des complexes  $M(L5)Cl_2$ , à gauche le complexe  $Cd(L5)Cl_2$ , et  $Zn(L5)Cl_2$  à droite à l'état  $S_0$ .



**Figure 3.8 :** Géométries optimisées des complexes  $M(L6)Cl_2$ , à gauche le complexe  $Cd(L6)Cl_2$ , et  $Zn(L6)Cl_2$  à droite à l'état  $S_0$ .

## Propriétés structurales, spectroscopiques et redox des complexes organométalliques de zinc et cadmium

---

L'optimisation complète des géométries des complexes organométalliques de cadmium et de zinc  $M(L1-L6)Cl_2$ , avec  $M=Cd, Zn$ , a été effectuée en phase gazeuse en utilisant la méthode quantique DFT/B3PW91/Lanl2dz. Le premier constat sur les structures moléculaires obtenues est que les complexes adoptent une géométrie tétraédrique, avec les ligands liés de manière bidentée à travers les atomes d'azote, la sphère de coordination étant complétée par deux atomes de chlore, résultat conforme aux structures géométriques trouvées dans la littérature.

Les structures obtenues sont représentées en figures 3.3- 3.8, avec la numérotation des atomes. Ne disposant pas de valeurs expérimentales sur les paramètres géométriques (la technique expérimentale DRX n'a pu être réalisée pour ces complexes), on a donc comparé nos valeurs avec les résultats trouvés dans l'étude des ligands (chapitre II).

Les paramètres géométriques calculés sont résumés dans les tableaux 3.1 et 3.2, pour les complexes  $M(L1-L3)Cl_2$  et  $M(L4-L6)Cl_2$  respectivement, où les longueurs de liaisons sont données en angströms et les angles en degrés (en noir pour Cd et en rouge pour Zn).

## Propriétés structurales, spectroscopiques et redox des complexes organométalliques de zinc et cadmium

**Tableau 3.1:** Principaux paramètres géométriques des complexes M(L1-L3)Cl<sub>2</sub> obtenus en phase gazeuse, à l'état fondamental S<sub>0</sub>, (en noir pour M=Cd et en rouge M=Zn) ; les distances sont en angströms (Å) et les angles en degrés (°).

Paramètre	ML1Cl <sub>2</sub>	Paramètre	ML2Cl <sub>2</sub>	Paramètre	ML3Cl <sub>3</sub>
<b>C2-N23</b>	1.389	<b>C2-N22</b>	1.380	<b>C2-N22</b>	1.378
<b>C2-N24</b>	1.390	<b>C2-N23</b>	1.379	<b>C2-N23</b>	1.374
<b>N23=C7</b>	1.304	<b>N22=C7</b>	1.306	<b>N22=C7</b>	1.329
<b>N24=C7</b>	1.306	<b>N23=C7</b>	1.308	<b>N23=C7</b>	1.331
<b>C7-O22</b>	1.351	<b>C7-S28</b>	1.756	<b>C7-N28</b>	1.367
<b>C7-O23</b>	1.344	<b>C7-S29</b>	1.748	<b>C7-N29</b>	1.366
<b>O22-C1</b>	1.374	<b>S28-C1</b>	1.747	<b>N28-C1</b>	1.385
<b>O23-C1</b>	1.375	<b>S29-C1</b>	1.749	<b>N29-C1</b>	1.386
<b>C7-C12</b>	1.465	<b>C7-C12</b>	1.476	<b>C7-C12</b>	1.478
<b>C7-C12</b>	1.462	<b>C7-C12</b>	1.472	<b>C7-C12</b>	1.478
<b>C12=N24</b>	1.351	<b>C12=N23</b>	1.351	<b>N12=N23</b>	1.351
<b>C12=N25</b>	1.353	<b>C12=N24</b>	1.353	<b>N12=N24</b>	1.356
<b>N23-Cd</b>	2.387	<b>N22-Cd</b>	2.372	<b>N22-Cd</b>	2.331
<b>N24-Zn</b>	2.157	<b>N23-Zn</b>	2.159	<b>N23-Zn</b>	2.095
<b>N24-Cd</b>	2.457	<b>N23-Cd</b>	2.501	<b>N23-Cd</b>	2.505
<b>N25-Zn</b>	2.239	<b>N24-Zn</b>	2.198	<b>N24-Zn</b>	2.196
<b>Cd-Cl</b>	2.551	<b>Cd-Cl</b>	2.554	<b>Cd-Cl</b>	2.557
<b>Zn-Cl</b>	2.331	<b>Zn-Cl</b>	2.333	<b>Zn-Cl</b>	2.342
<b>N23C7C12C13</b>	-180	<b>N22C7C12C13</b>	-173	<b>N22C7C12C13</b>	-150
<b>N24C7C12C13</b>	-180	<b>N23C7C12C13</b>	-180	<b>N23C7C12C13</b>	-167

On constate, à la lecture des résultats donnés dans le tableau 3.1, que les longueurs des différentes liaisons au sein de la pyridine et du noyau benzénique des complexes M(L1-L3)Cl<sub>2</sub> sont légèrement supérieures à celles obtenues dans les ligands non coordonnés (L1-L3); à titre d'exemple, la liaison C1-C2 du benzoxazole est de 1.394 Å dans le ligand L1, alors que dans le complexe M(L1)Cl<sub>2</sub>, elle passe à 1.404 Å; ceci est dû à la présence de l'ion métallique (M= Cd, Zn) lié aux ligands.

Un autre constat important à signaler a trait aux longueurs de liaison C=N: cette liaison dans la pyridine est légèrement supérieure à celle dans le cycle benzénique, et ce pour les six

## Propriétés structurales, spectroscopiques et redox des complexes organométalliques de zinc et cadmium

complexes; ceci a été déjà observé précédemment dans les ligands (chapitre II) et ce résultat est probablement dû à la présence du groupement méthyle lié à la pyridine.

On note également que les paramètres structuraux calculés sont presque similaires dans les complexes de Cd et de Zn, la différence n'étant que de 0.2 Å pour longueurs de liaisons et de 8° pour les angles.

Comme cela a été observé avec les ligands, les complexes formés avec le ligand L1 sont dans le plan, contrairement aux autres composés qui présentent une déformation (angles dièdres différents de 180°, à l'exception toutefois du complexe Zn(L2)Cl<sub>2</sub> qui est dans le plan.

**Tableau 3.2:** Principaux paramètres géométriques des complexes M(L4-L6)Cl<sub>2</sub> obtenus en phase gazeuse, à l'état fondamental S<sub>0</sub>, en couleur noir pour les complexes de cadmium et en couleur rouge pour les complexes de zinc; les distances sont en angströms (Å) et les angles en degrés (°).

Paramètre	ML4Cl <sub>2</sub>	Paramètre	ML5Cl <sub>2</sub>	Paramètre	ML6Cl <sub>2</sub>
C2-N24	1.390	C2-N15	1.389	C2-N23	1.389
C2-N25	1.390	C2-N16	1.388	C2-N24	1.388
N24=C7	1.305	N15=C7	1.305	N23=C7	1.304
N25=C7	1.307	N16=C7	1.305	N24=C7	1.305
C7-O23	1.350	C7-O14	1.351	C7-O22	1.349
C7-O24	1.343	C7-O15	1.344	C7-O23	1.342
O23-C1	1.373	O14-C1	1.372	O22-C1	1.373
O24-C1	1.376	O15-C1	1.376	O23-C1	1.376
C7-C12	1.466	C7-C17	1.468	C7-C12	1.466
C7-C12	1.462	C7-C18	1.464	C7-C12	1.462
C12=N25	1.346	N26=C17	1.327	C12=N24	1.347
C12=N26	1.348	N27=C18	1.332	C12=N25	1.349
N24-Cd	2.402	N15-Cd	2.406	N23-Cd	2.387
N25-Zn	2.160	N16-Zn	2.143	N24-Zn	2.170
N25-Cd	2.468	N26-Cd	2.500	N24-Cd	2.464
N26-Zn	2.234	N27-Zn	2.213	N25-Zn	2.205
Cd-Cl	2.553	Cd-Cl	2.549	Cd-Cl	2.548
Zn-Cl	2.330	Zn-Cl	2.333	Zn-Cl	2.332
N24C7C12C13	178	N15C7C12C22	-180	N23C7C12C13	-179
N25C7C12C13	180	N16C7C18C23	-179	N24C7C12C13	179

## Propriétés structurales, spectroscopiques et redox des complexes organométalliques de zinc et cadmium

---

l'examen des longueurs de liaison donné dans le tableau 3.2 a montré que la longueur de liaison C=N de la pyridine est supérieur à la longueur de liaison C=N du benzoxazole, cette différence est importante dans le cas des complexes formés avec le ligand L6, pour le complexe Cd(L6)Cl<sub>2</sub> la longueur de liaison de C12=N24 est égale à 1.347 et la longueur de liaison C23=C7 est égale à 1.304 ; ceci est dû au groupement électro-attracteur (trifluorométhyle) liés à la pyridine.

On note également que les six complexes M(L4-L6)Cl<sub>2</sub> sont dans le plan (angle dièdre est de 180°).

Comme il a été vu avec les complexes de la première série, les paramètres géométriques calculés des complexes de Cd et de Zn sont similaires, la différence étant observée dans les longueurs de liaison N-M et M-Cl, liaisons importantes avec les complexes formés par le Cd.

D'autres grandeurs moléculaires, telles que l'énergie totale, les charges de Mulliken et le gap énergétique, fournissent un premier constat sur la stabilité relative des complexes organométalliques de cadmium et de zinc [26-28]. Les optimisations de géométries effectuées au niveau de théorie DFT/ B3PW91/ Lanl2DZ sur les douze complexes M(L1-L6)Cl<sub>2</sub> nous permettent d'accéder à ces grandeurs, obtenues en solution (avec le solvant DMF), qui sont regroupés dans les tableaux 3.3 et 3.4 pour les complexes M(L1-L3)Cl<sub>2</sub> et M(L4-L6)Cl<sub>2</sub> respectivement .

## Propriétés structurales, spectroscopiques et redox des complexes organométalliques de zinc et cadmium

**Tableau 3.3:** Energie totale (eV), moment dipolaire (Debye), charges atomiques de Mulliken, énergies des orbitales (LUMO et HOMO) et le gap énergétique  $\Delta E$ (eV) pour les complexes M(L1-L3)Cl<sub>2</sub> dans le DMF ;  $\Delta E = |E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}|$

Complexe	M(L1)Cl <sub>2</sub>		M(L2)Cl <sub>2</sub>		M(L3)Cl <sub>3</sub>							
	Métal	Cd	Zn	Cd	Zn	Cd	Zn					
<b>Energie</b>		-20786.6	-21263.0	-19016.9	-19493.4	-21315.6	-21792.1					
<b>Moment dipolaire</b>		16.70	16.01	15.86	15.98	19.91	20.72					
<b>Charge de Mulliken</b>	<b>O22</b>	-0.178	<b>O23</b>	-0.169	<b>S28</b>	0.110	<b>S29</b>	0.127	<b>N28</b>	-0.021	<b>N29</b>	-0.015
	<b>C13</b>	-0.007	<b>C13</b>	-0.0003	<b>C13</b>	-0.0007	<b>C13</b>	0.004	<b>C13</b>	-0.295	<b>C13</b>	0.029
	<b>N23</b>	-0.238	<b>N24</b>	-0.296	<b>N22</b>	-0.211	<b>N23</b>	-0.263	<b>N22</b>	-0.296	<b>N23</b>	-0.341
	<b>N24</b>	-0.191	<b>N25</b>	-0.265	<b>N23</b>	-0.207	<b>N24</b>	-0.277	<b>N23</b>	-0.200	<b>N24</b>	-0.273
	<b>Cd</b>	+0.985	<b>Zn</b>	+0.922	<b>Cd</b>	+0.987	<b>Zn</b>	+0.912	<b>Cd</b>	+0.972	<b>Zn</b>	+0.902
<b>E(HOMO)</b>		-6.770	-6.846	-6.783	-6.867	-6.517	-6.574					
<b>E(LUMO)</b>		-2.423	-2.540	-2.518	-2.670	-2.030	-2.273					
<b><math>\Delta E</math></b>		4.347	4.306	4.265	4.197	4.487	4.301					

**Tableau 3.4:** Energie totale (eV), moment dipolaire (Debye), charges atomiques de Mulliken, énergies des orbitales (LUMO et HOMO) et le gap énergétique  $\Delta E$ (eV) pour les complexes M(L4-L6)Cl<sub>2</sub> dans le DMF.

Complexe	M(L4)Cl <sub>2</sub>		M(L5)Cl <sub>2</sub>		M(L6)Cl <sub>3</sub>							
	Métal	Cd	Zn	Cd	Zn	Cd	Zn					
<b>Energie</b>		-19717.33	-20193.74	-23895.29	-24371.72	-28883.87	-29360.27					
<b>Moment dipolaire</b>		16.83	16.23	16.59	16.22	17.25	16.91					
<b>Charge de Mulliken</b>	<b>O23</b>	-0.178	<b>O24</b>	-0.168	<b>O14</b>	-0.176	<b>O15</b>	-0.166	<b>O22</b>	-0.176	<b>O23</b>	-0.166
	<b>C13</b>	0.005	<b>C13</b>	0.011	<b>C22</b>	-0.027	<b>C23</b>	-0.022	<b>C13</b>	0.032	<b>C13</b>	0.036
	<b>N24</b>	-0.238	<b>N25</b>	-0.296	<b>N15</b>	-0.231	<b>N16</b>	-0.289	<b>N23</b>	-0.233	<b>N24</b>	-0.285
	<b>N25</b>	-0.178	<b>N26</b>	-0.231	<b>N26</b>	-0.184	<b>N27</b>	-0.267	<b>N24</b>	-0.174	<b>N25</b>	-0.231
	<b>Cd</b>	1.004	<b>Zn</b>	0.946	<b>Cd</b>	0.989	<b>Zn</b>	0.923	<b>Cd</b>	1.009	<b>Zn</b>	0.949
<b>HOMO</b>		-6.830	-6.911	-6.724	-6.805	-6.959	-7.032					
<b>LUMO</b>		-2.460	-2.591	-2.737	-2.889	-2.789	-2.923					
<b><math>\Delta E</math></b>		4.370	4.320	3.987	3.916	4.170	4.109					

## Propriétés structurales, spectroscopiques et redox des complexes organométalliques de zinc et cadmium

---

Nous discutons tout d'abord les valeurs des énergies totales des complexes tétraédriques  $M(L1-L6)Cl_2$  étudiés, évaluées en solution. On note que les énergies totales des douze complexes tétraédriques de Cd(II) et de Zn(II) diminuent suivant l'ordre:  $E[Cd(L1-L6)Cl_2] > E[Zn(L1-L6)Cl_2]$ ; ce résultat montre que les complexes de zinc sont plus stables que les complexes de cadmium.

Le moment dipolaire, étant un indicateur de symétrie moléculaire, on constate que le cadmium coordonné aux deux ligands L2 et L3, présente des valeurs de moment dipolaire de 15.86 et 19.91 Debye respectivement pour les complexes  $Cd(L2)Cl_2$  et  $Cd(L3)Cl_2$ , conférant ainsi à ces composés une plus grande symétrie comparativement à leur homologues coordonnés au zinc,  $Zn(L2)Cl_2$  et  $Zn(L3)Cl_2$ . A l'opposé, les complexes formés avec le ligand L1, L4, L5 et L6 et le zinc, présentent un moment **dipolaire plus bas**, donc une symétrie plus importante. Ce résultat est expliqué par la présence du 'benzoxazole' dans les deux complexes  $M(L1)Cl_2$  et  $M(L4-L6)Cl_2$ .

Les valeurs du gap énergétique, calculé comme la simple différence entre les énergies de la HOMO et de la LUMO, sont toutes élevées (supérieures à 4.2 eV), confirmant ainsi la stabilité thermodynamique des complexes organométalliques de cadmium et de zinc.

L'analyse de population de Mulliken révèle d'autres aspects d'interaction ligand-métal; en dépit de ses limitations bien connues, l'analyse de population de Mulliken peut indiquer de façon approximative les principaux transferts de charge se produisant dans une molécule. La donation de ligand-à-métal est mise en évidence par la charge nette du métal qui est très inférieure à son état d'oxydation (+2), à savoir 0.9 pour le zinc et 1 pour le cadmium, d'une part, et d'autre part, par les faibles charges négatives portées sur les atomes électro-donneurs du ligand (oxygène et azote) [29]. Tous ces résultats montrent que le caractère covalent de la liaison métal-ligand diminue en fonction de la nature du métal, soit de Zn(II) vers Cd(II), suivant l'ordre : complexe Zn(II) > complexe Cd(II).

L'énergie de la LUMO présente l'habilité de la molécule à recevoir des électrons. Elle est calculée plus basse pour les complexes formés par le zinc, ces derniers se réduisant donc plus facilement.

On peut aussi déterminer l'énergie de complexation d'un composé, calculée comme la différence entre l'énergie du complexe optimisé et celles individuelles du métal ( $E_{Métal}$ ) et du

# Propriétés structurales, spectroscopiques et redox des complexes organométalliques de zinc et cadmium

ligand concerné ( $E_L$ ); ces dernières énergies peuvent être obtenues à partir d'un calcul 'single point', effectué en solution. L'énergie de complexation peut s'écrire donc comme suit :

$$E_{\text{complexation}} = E_{\text{complexe}} - (E_{\text{métal}} + \sum E_L) \quad [30-31].$$

Les valeurs des énergies de complexation des complexes  $M(L1-L6)Cl_2$  avec  $M = Cd, Zn$ , calculées par la méthode DFT/ B3PW91/ Lan12DZ en phase solvatée, sont résumées dans les tableaux 3.5 et 3.6 pour les complexes  $M(L1-L3)Cl_2$  et  $M(L4-L6)Cl_2$ ,  $M = (Cd \text{ ou } Zn)$ , respectivement.

**Tableau 3.5:** Energie de complexation des complexes  $M(L1-L3)Cl_2$  dans le DMF.

Complexe	Energie de complexation ( $E_c$ )	
	Kcal/mol	
	Cd	Zn
<b>M(L1)Cl<sub>2</sub></b>	-15.657	-20.231
<b>M(L2)Cl<sub>2</sub></b>	-16.450	-22.270
<b>M(L3)Cl<sub>2</sub></b>	-20.560	-21.419

**Tableau 3.6:** Energie de complexation des complexes  $M(L4-L6)Cl_2$  dans le DMF.

Complexe	Energie de complexation ( $E_c$ )	
	Kcal/mol	
	Cd	Zn
<b>M(L4)Cl<sub>2</sub></b>	-70.832	-75.407
<b>M(L5)Cl<sub>2</sub></b>	-71.247	-76.009
<b>M(L6)Cl<sub>2</sub></b>	-69.807	-74.014

D'après les valeurs trouvées des tableaux ci-dessus, l'énergie de la complexation ( $E_c$ ) suit l'ordre :  $E_c Cd(L1-L6)Cl_2 > E_c Zn(L1-L6)Cl_2$ ; on peut donc conclure que les complexes de zinc sont plus stables que leurs homologues de cadmium.

## III.4. Spectroscopie d'absorption UV-Visible des complexes $M(L1-L6)Cl_2$

### III.4.1. Propriétés structurales de l'état excité S1 des complexes $M(L1-L6)Cl_2$

## Propriétés structurales, spectroscopiques et redox des complexes organométalliques de zinc et cadmium

Les géométries des complexes tétraédriques de zinc et de cadmium ont été complètement optimisées, sans contrainte de symétrie au premier état excité  $S_1$  en utilisant la méthode TDDFT avec la fonctionnelle B3PW91 et la base Lanl2dz. On présente, dans les tableaux 3.7 et 3.8, les principaux paramètres géométriques des complexes  $M(L1-L3)Cl_2$  et  $M(L4-L6)Cl_2$ , respectivement, avec  $M=(Cd, Zn)$ , déterminés en solution (le solvant employé étant le DMF); en noir pour  $M=Cd$  et en rouge  $M=Zn$ . Les longueurs de liaisons sont données en angströms (Å) et les angles en degrés (°).

**Tableau 3.7:** Paramètres structuraux du premier état excité singulet des complexes  $M(L1-L3)$ ;  $M=(Zn, Cd)$  déterminés en solution (DMF), en noir pour les complexes de Cd et en rouge pour les complexes de Zn; les distances sont en angströms (Å) et les angles en degrés.

Paramètre	M(L1)Cl <sub>2</sub>	Paramètre	M(L2)Cl <sub>2</sub>	Paramètre	M(L3)Cl <sub>2</sub>
<b>C2-N23</b>	1.346	<b>C2-N22</b>	1.340	<b>C2-N22</b>	1.335
<b>C2-N24</b>	1.348	<b>C2-N23</b>	1.340	<b>C2-N23</b>	1.336
<b>N23=C7</b>	1.366	<b>N22=C7</b>	1.372	<b>N22=C7</b>	1.394
<b>N24=C7</b>	1.369	<b>N23=C7</b>	1.376	<b>N23=C7</b>	1.396
<b>C7-O22</b>	1.376	<b>C7-S28</b>	1.785	<b>C7-N28</b>	1.381
<b>C7-O23</b>	1.367	<b>C7-S29</b>	1.772	<b>C7-N29</b>	1.374
<b>O22-C1</b>	1.366	<b>S28-C1</b>	1.750	<b>N28-C1</b>	1.384
<b>O23-C1</b>	1.369	<b>S29-C1</b>	1.757	<b>N29-C1</b>	1.388
<b>C7-C12</b>	1.399	<b>C7-C12</b>	1.406	<b>C7-C12</b>	1.419
<b>C7-C12</b>	1.398	<b>C7-C12</b>	1.405	<b>C7-C12</b>	1.419
<b>C12=N24</b>	1.390	<b>C12=N23</b>	1.385	<b>N12=N23</b>	1.400
<b>C12=N25</b>	1.392	<b>C12=N24</b>	1.389	<b>N12=N24</b>	1.404
<b>N23-Cd</b>	2.380	<b>N22-Cd</b>	2.364	<b>N22-Cd</b>	2.312
<b>N24-Zn</b>	1.148	<b>N23-Zn</b>	2.141	<b>N23-Zn</b>	2.105
<b>N24-Cd</b>	2.418	<b>N23-Cd</b>	2.426	<b>N23-Cd</b>	2.403
<b>N25-Zn</b>	2.171	<b>N24-Zn</b>	2.165	<b>N24-Zn</b>	2.138
<b>Cd-Cl</b>	2.555	<b>Cd-Cl</b>	2.553	<b>Cd-Cl</b>	2.553
<b>Zn-Cl</b>	2.329	<b>Zn-Cl</b>	2.333	<b>Zn-Cl</b>	2.345
<b>N23C7C12C13</b>	180	<b>N22C7C12C13</b>	-180	<b>N22C7C12C13</b>	-168
<b>N24C7C12C13</b>	180	<b>N23C7C12C13</b>	-180	<b>N23C7C12C13</b>	-174

## Propriétés structurales, spectroscopiques et redox des complexes organométalliques de zinc et cadmium

En comparant les paramètres géométriques donnés dans les tableaux 3.1 et 3.7 pour l'état fondamental et excité respectivement, on constate un raccourcissement de la liaison C7-C12 pour les six complexes; à titre d'exemple, pour le complexe Cd(L1)Cl<sub>2</sub>, cette liaison sigma passe de 1.465 Å dans la géométrie de l'état fondamental à 1.399 Å dans celle de l'état excité. Par contre, on enregistre, pour la plupart des autres liaisons, un allongement lorsqu'on passe de l'état fondamental vers l'état excité, signifiant ainsi l'augmentation de la délocalisation électronique lors de l'excitation. Par ailleurs, on note que l'angle dièdre des complexes Cd(L2)Cl<sub>2</sub> et M(L3)Cl<sub>2</sub> a été affecté lors du passage électronique vers l'état singulet S<sub>1</sub>, ces composés tendant vers des structures planes.

**Tableau 3.8:** Paramètres structuraux au premier état excité singulet des complexes M(L4-L6); M=(Zn, Cd) déterminés dans le DMF, en couleur noir pour les complexes de Cd et en rouge pour les complexes de Zn ; les distances sont en angströms (Å) et les angles en degrés.

paramètre	M(L4)Cl <sub>2</sub>	paramètre	M(L5)Cl <sub>2</sub>	paramètre	M(L6)Cl <sub>3</sub>
C2-N24	1.347	C2-N15	1.354	C2-N23	1.348
C2-N25	1.348	C2-N16	1.356	C2-N24	1.350
N24=C7	1.371	N15=C7	1.355	N23=C7	1.362
N25=C7	1.370	N16=C7	1.355	N24=C7	1.364
C7-O23	1.372	C7-O14	1.371	C7-O22	1.363
C7-O24	1.363	C7-O15	1.363	C7-O23	1.354
O23-C1	1.366	O14-C1	1.365	O22-C1	1.371
O24-C1	1.372	O15-C1	1.369	O23-C1	1.376
C7-C12	1.400	C7-C17	1.405	C7-C12	1.410
C7-C12	1.399	C7-C18	1.404	C7-C12	1.408
C12=N25	1.389	N26=C17	1.388	C12=N24	1.389
C12=N26	1.393	N27=C18	1.392	C12=N25	1.392
N24-Cd	2.409	N15-Cd	2.395	N23-Cd	2.445
N25-Zn	2.154	N16-Zn	2.135	N24-Zn	2.176
N25-Cd	2.409	N26-Cd	2.436	N24-Cd	2.399
N26-Zn	2.143	N27-Zn	2.172	N25-Zn	2.158
Cd-Cl	2.544	Cd-Cl	2.555	Cd-Cl	2.547
Zn-Cl	2.334	Zn-Cl	2.35	Zn-Cl	2.326
N24C7C12C13	180	N15C7C12C22	-180	N23C7C12C13	-180
N25C7C12C13	-179	N16C7C18C23	-180	N24C7C12C13	180

## Propriétés structurales, spectroscopiques et redox des complexes organométalliques de zinc et cadmium

---

La comparaison des paramètres géométriques de l'état fondamental  $S_0$  et de l'état excité  $S_1$  pour la deuxième série des complexes de Zn et Cd, indiqués dans les tableaux 3.2 et 3.8 respectivement, permet de noter un raccourcissement des liaisons C2-Ni pour les six complexes ; par exemple, cette valeur passe de 1.390 à 1.347 Å pour la liaison C2-N23 du complexe  $Cd(L4)Cl_2$ . On constate également que les autres liaisons de tous les complexes s'allongent en allant vers l'état excité  $S_1$ .

On conclut que l'excitation de l'état fondamental vers le premier état excité des complexes  $M(L4-L6)Cl_2$  se répercute principalement sur les groupements benzoxazole et pyridine (ligand), conduisant à un changement dans certaines de leurs longueurs de liaisons. Cependant, cette transition est sans influence remarquable sur les liaisons simples de type carbone-carbone et carbone-hydrogène. Nous remarquons également que l'angle dièdre de tous les complexes n'a pas été affecté lors de l'excitation électronique.

### III.4.2. Longueurs d'onde d'absorption des complexes $M(L1-L6)Cl_2$

Pour calculer théoriquement les longueurs d'onde d'absorption, on a appliqué la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TD-DFT) au niveau B3PW91/Lanl2dz. Les résultats obtenus en phase solvatée (le solvant utilisé est le DMF), concernant la longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{max}$ ), la force de l'oscillateur ( $f$ ) et les transitions électroniques mises en jeu, sont consignés dans les tableaux 3.9 et 3.10 pour les complexes  $M(L1-L3)Cl_2$  et  $M(L4-L6)Cl_2$ , respectivement.

## Propriétés structurales, spectroscopiques et redox des complexes organométalliques de zinc et cadmium

**Tableau 3.9:** Longueurs d'onde d'absorption calculées et expérimentales, données en nanomètre (électronvolt), force de l'oscillateur(f), type de transition (%), déterminés en solution (DMF) pour les complexes M(L1-L3)Cl<sub>2</sub>.

Complexe	$\lambda$ cal max nm(eV)	$\lambda$ exp max nm (eV)	$\lambda$ exp- $\lambda$ cal (eV)	f	Transition (%)
<b>L1(Zn)Cl<sub>2</sub></b>	333(3.726)	302(4.106)	0.38	0.935	Homo-Lumo(99%)
	451(2.75)	600(2.067)	0.683	0	Homo-Lumo(86%)
<b>L1(Cd)Cl<sub>2</sub></b>	330(3.763)	305(4.066)	0.303	0.961	Homo-Lumo(99%)
	449(2.764)	500(2.480)	0.284	0	Homo-Lumo(86%)
<b>L2(Zn)Cl<sub>2</sub></b>	343(3.615)	314(3.949)	0.334	0.916	Homo-Lumo( 96%)
<b>L2(Cd)Cl<sub>2</sub></b>	337(3.680)	314(3.949)	0.270	0.915	Homo-Lumo( 96%)
<b>L3(Zn)Cl<sub>2</sub></b>	334(3.713)	314(3.949)	0.236	0.879	Homo-Lumo(98 %)
<b>L3(Cd)Cl<sub>2</sub></b>	320(3.875)	313(3.962)	0.087	0.872	Homo-Lumo(96 %)

**Tableau 3.10:** Longueurs d'onde d'absorption calculées et expérimentales, données en nanomètre (électronvolt), force de l'oscillateur(f), type de transition (%), déterminés en solution (DMF) pour les complexes M(L4-L6)Cl<sub>2</sub>.

Complexe	$\lambda$ cal max nm(eV)	$\lambda$ exp max nm (eV)	$\lambda$ exp- $\lambda$ cal (eV)	f	Transition (%)
<b>Zn(L4)Cl<sub>2</sub></b>	446(2.780)	610(2.033)	0.747	0	Homo-Lumo(85%)
	331(3.743)	303(4.092)	0.349	0.893	Homo-Lumo(99 %)
<b>Cd(L4)Cl<sub>2</sub></b>	442(2.802)	520(2.385)	0.417	0	Homo-Lumo(85%)
	327(3.792)	303(4.092)	0.300	0.926	Homo-Lumo( 99%)
<b>Zn(L5)Cl<sub>2</sub></b>	368(3.370)	317(3.912)	0.542	0.829	Homo-Lumo(98%)
<b>Cd(L5)Cl<sub>2</sub></b>	361(3.435)	319(3.887)	0.452	0.902	Homo-Lumo(98%)
<b>Zn(L6)Cl<sub>2</sub></b>	349(3.553)	306(4.052)	0.499	0.859	Homo-Lumo(99%)
<b>Cd(L6)Cl<sub>2</sub></b>	343(3.615)	307(4.039)	0.424	0.904	Homo-Lumo(99 %)

La spectrophotométrie UV-Visible nous a renseigné sur l'environnement des ions de Zn (II) et de Cd (II) dans les chélates. Les valeurs trouvées, par la méthode TDDFT associées avec la fonctionnelle B3PW91, montrent que l'excitation vers le premier état excité singulet ( $S_0 \rightarrow S_1$ )

## Propriétés structurales, spectroscopiques et redox des complexes organométalliques de zinc et cadmium

---

des complexes formés par le Zn(II), et Cd(II) avec les ligands (L1-L6) implique des transitions électroniques de type intra-ligands, ces dernières se déplaçant légèrement vers les plus grandes longueurs d'onde, comparativement aux résultats trouvés avec les ligands (Chapitre II).

Une autre transition de transfert de charge de type ligand-métal apparaît dans le cas des complexes M(L1)Cl<sub>2</sub> et M(L4)Cl<sub>2</sub>, avec une intensité faible, déterminée à 451-449 nm et 442-446 nm, pour les complexes Zn(L1)Cl<sub>2</sub>, Cd (L1)Cl<sub>2</sub> et Zn(L4)Cl<sub>2</sub>, Cd (L4)Cl<sub>2</sub>, respectivement. Ces absorptions peuvent être attribuées aux transitions  $n \rightarrow \pi^*$ .

Les longueurs d'onde d'absorption pour les complexes évoluent dans le même sens que celles des ligands, selon l'ordre:

- $\lambda[M(L2)Cl_2] > \lambda[M(L1)Cl_2] > \lambda[M(L3)Cl_2]$ , pour les complexes M(L1-L3)Cl<sub>2</sub>; la longueur d'onde d'absorption est plus grande avec les complexes M(L2)Cl<sub>2</sub>, M=Cd, Zn, ceci étant dû essentiellement à la grande conjugaison du groupement benzothiazole.
- $\lambda[M(L5)Cl_2] > \lambda[M(L6)Cl_2] > \lambda[M(L4)Cl_2]$ , pour les complexes M(L4-L6)Cl<sub>2</sub>; le complexe formé avec le ligand L5 possède la plus grande longueur d'onde d'absorption, du fait de la plus grande conjugaison du groupement quinoléine.

On note également que les longueurs d'onde d'absorption sont plus grandes avec les complexes formés par le Zinc.

Il est important de souligner que l'excitation HOMO-LUMO pour les douze complexes M(L1-L6)Cl<sub>2</sub>, est celle qui a la plus grande probabilité de transition (98%) avec une force de l'oscillateur proche de 1.

L'analyse des orbitales moléculaires frontières (OMF), effectuée sur tous les complexes M(L1-L6)Cl<sub>2</sub>, nous a permis de déterminer la nature de la transition électronique. Les diagrammes correspondants sont représentés en figures 3.9, 3.10 et 3.11, 3.12 pour les complexes M(L1-L3)Cl<sub>2</sub> et M(L4-L6)Cl<sub>2</sub>, respectivement.

## Propriétés structurales, spectroscopiques et redox des complexes organométalliques de zinc et cadmium

---

D'après les diagrammes des OMF, la HOMO est une orbitale de type  $\pi$  liante, contrairement à la LUMO qui est de type  $\pi^*$  anti-liante ; ces orbitales étant principalement centrées sur les atomes des groupements benzénique et pyridine.

Le maximum d'absorption peut être attribué à une transition de type  $\pi \rightarrow \pi^*$  impliquant les deux orbitales HOMO et LUMO. Les transitions électroniques de type d-d sont absentes, car non permises, du fait que les orbitales d sont saturées pour tous les complexes.

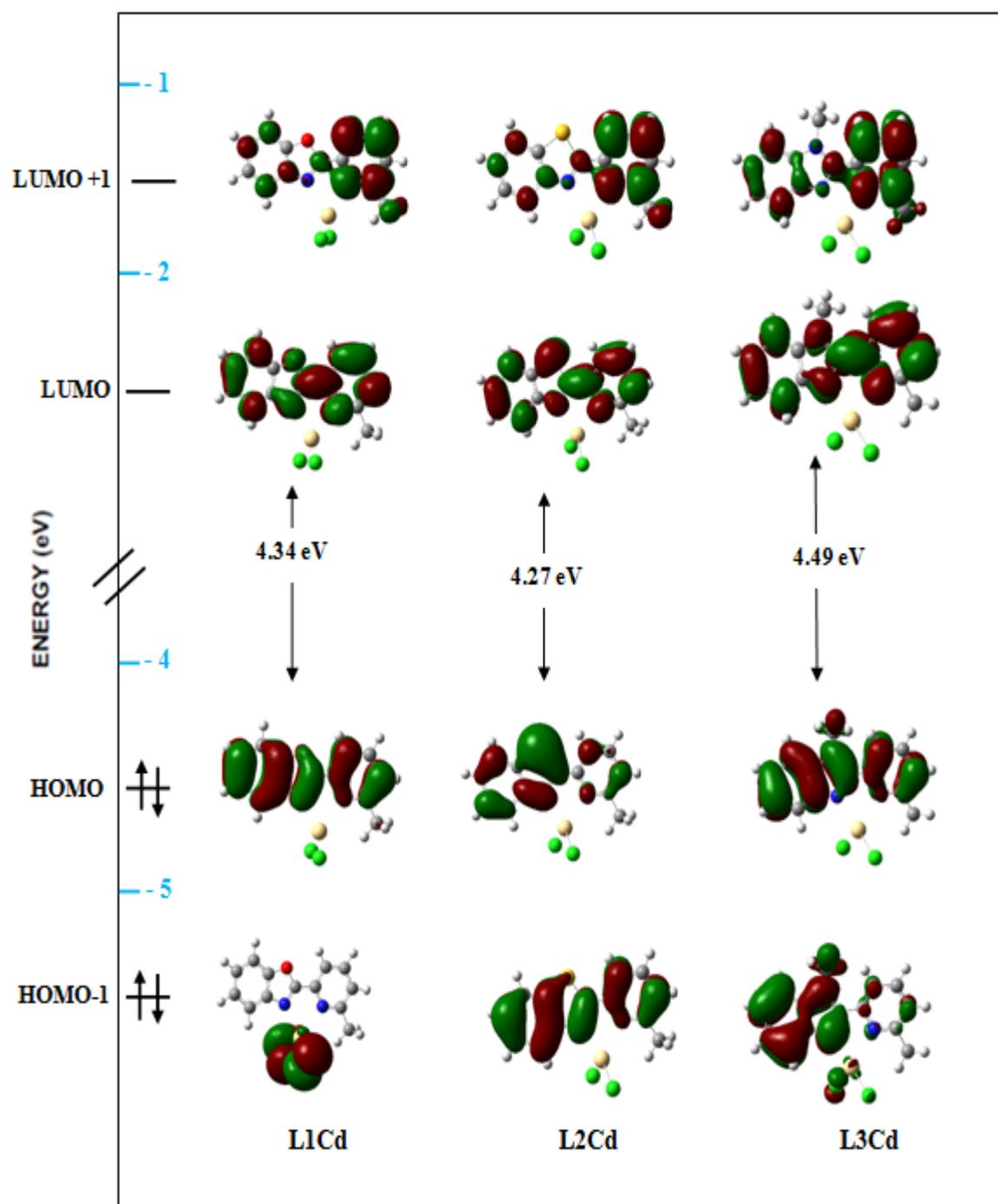


Figure 3.9 : Diagramme des orbitales moléculaires frontières des complexes Cd(L1-L3)Cl<sub>2</sub> dans le DMF.

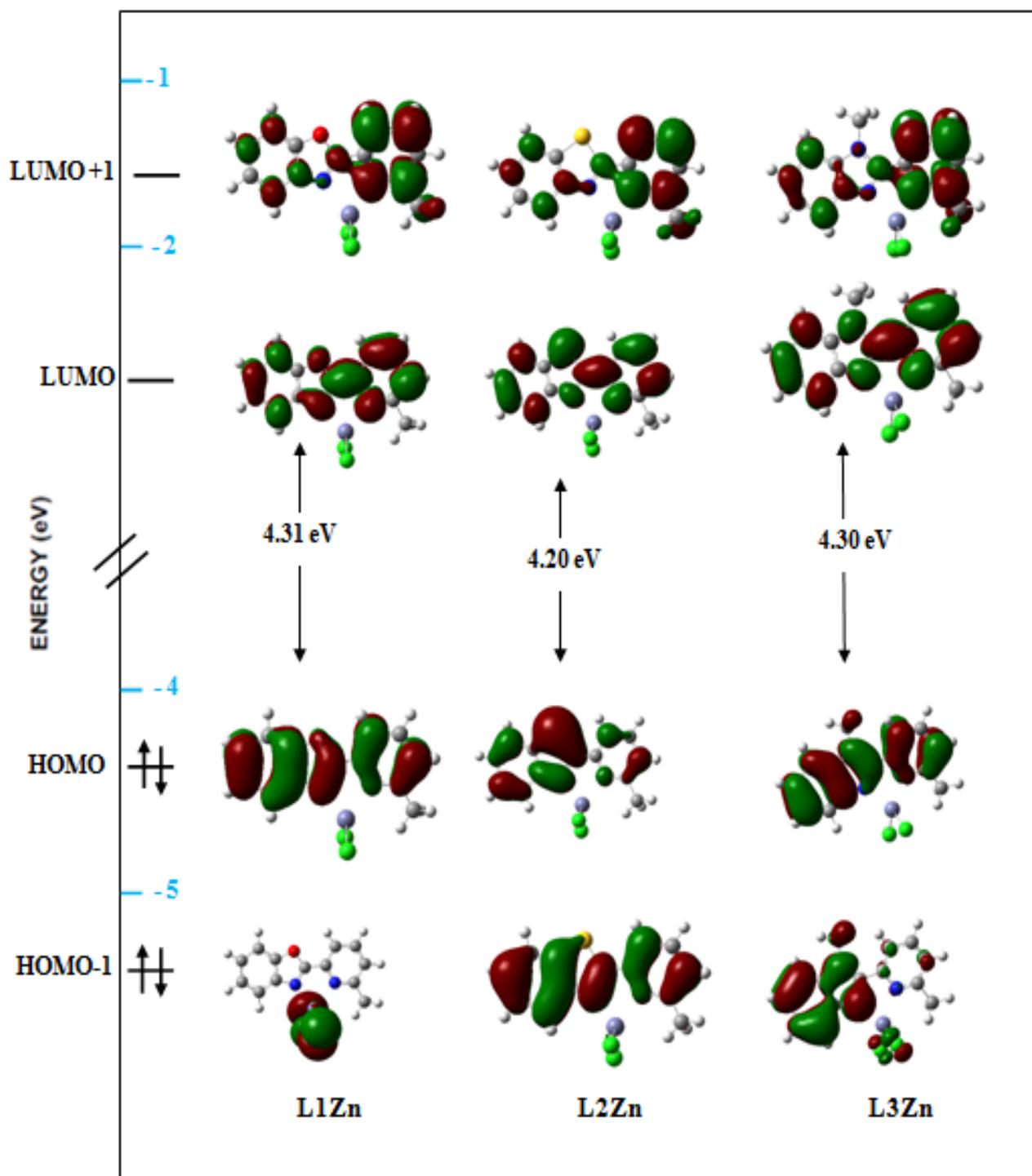
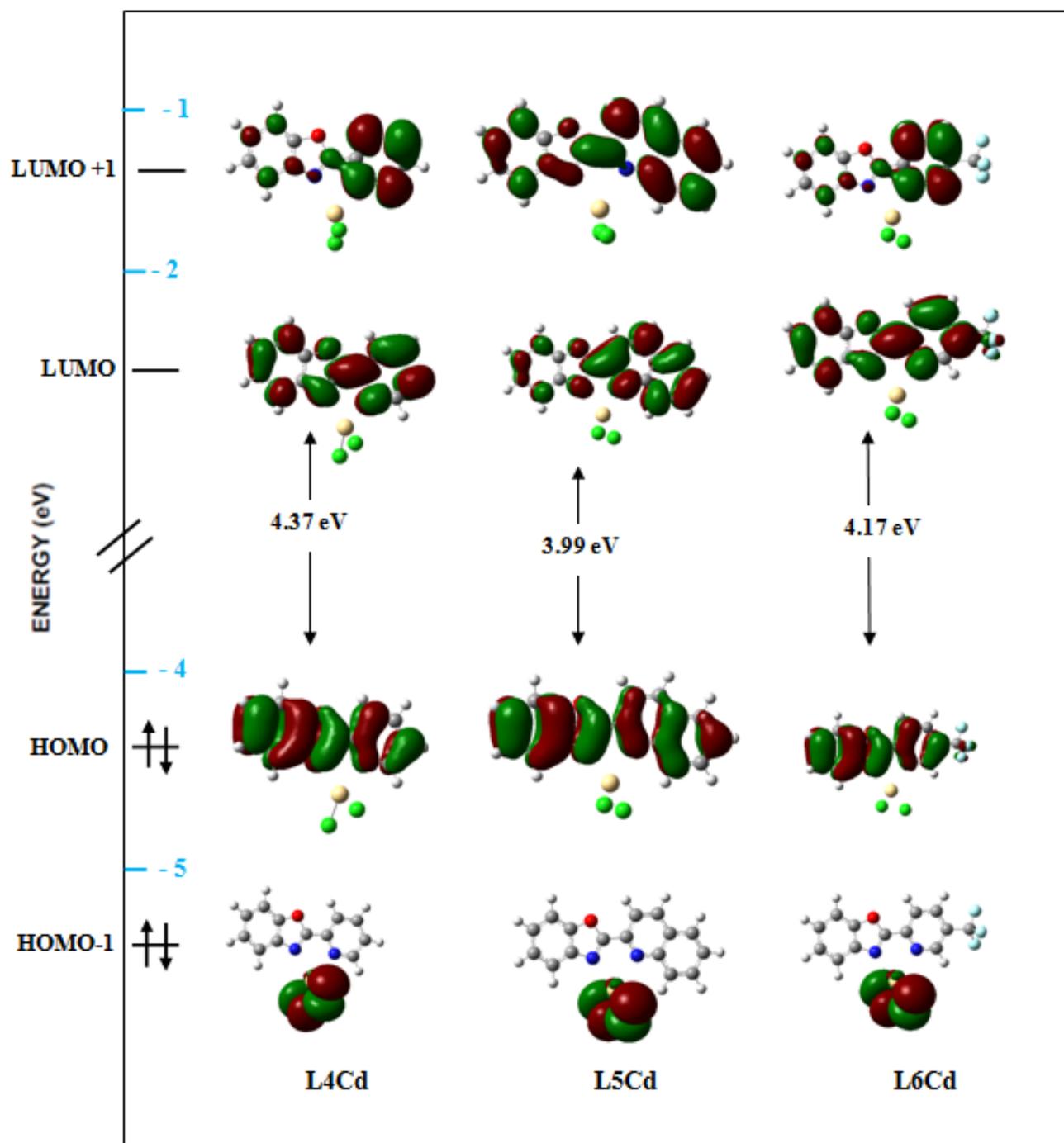


Figure 3.10: Diagramme des orbitales moléculaires frontières des complexes Zn(L1-L3)Cl<sub>2</sub> dans le DMF.



**Figure 3.11:** Diagramme des orbitales moléculaires frontières des complexes Cd(L4-L6)Cl<sub>2</sub> dans le DMF.

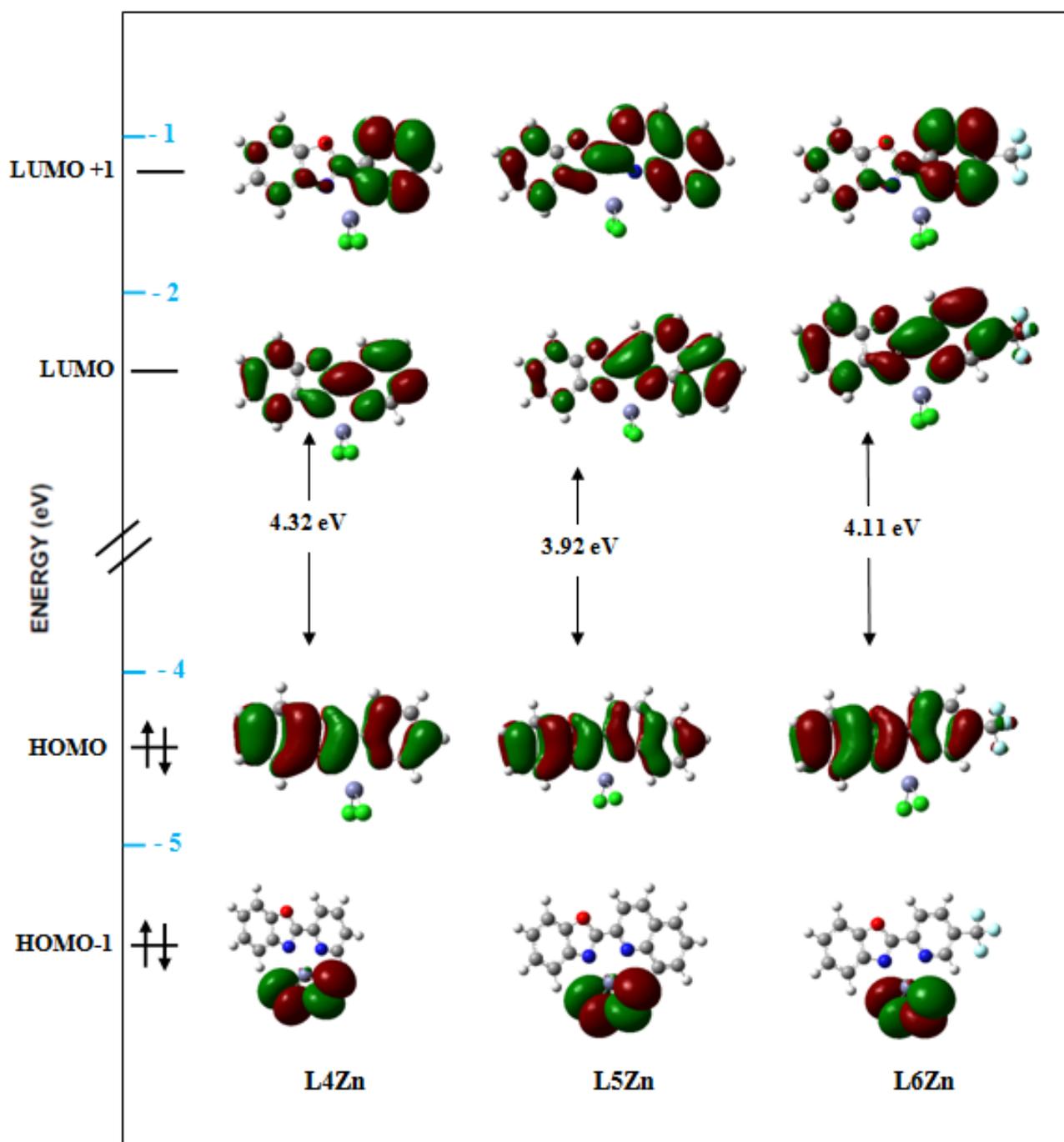
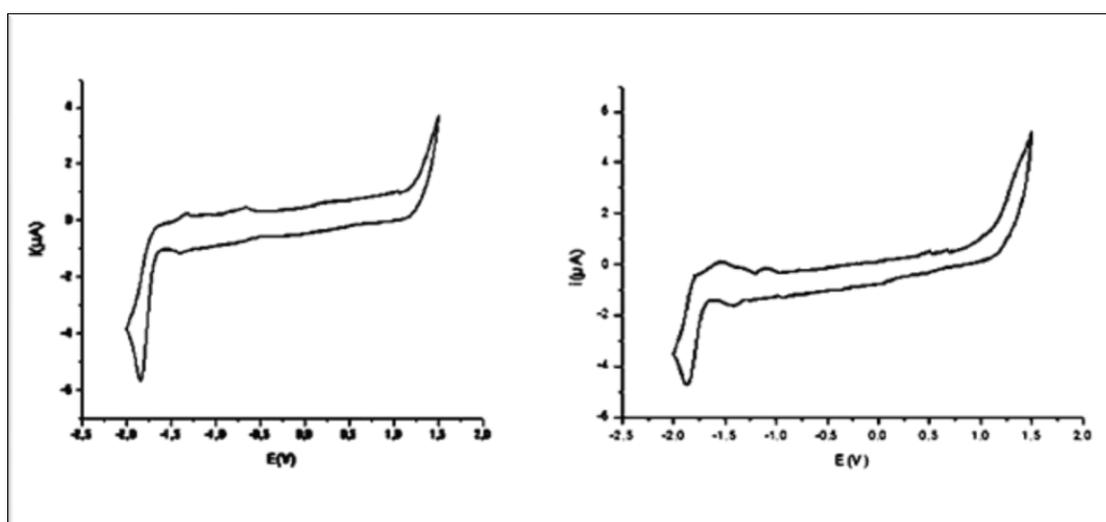


Figure 3.12 : Diagramme des orbitales moléculaires frontières des complexes  $Zn(L4-L6)Cl_2$  dans le DMF.

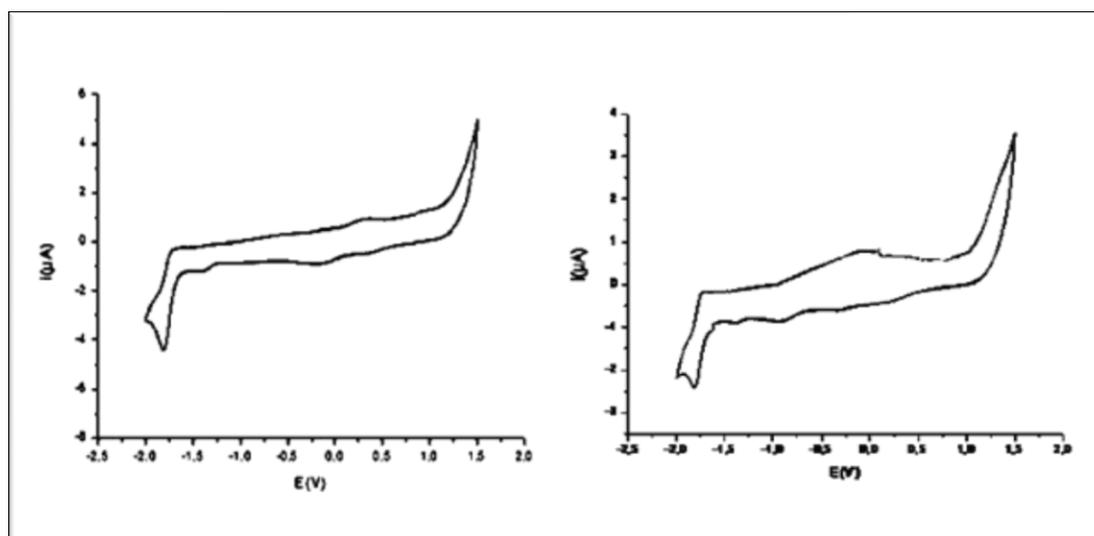
### III.5. Comportement électrochimique des complexes $M(L1-L6)Cl_2$

Dans cette partie, le comportement redox des complexes organométalliques de cadmium et de zinc,  $M(L1-L6)Cl_2$  avec  $M=(Cd, Zn)$  a fait l'objet d'un examen particulier et détaillé. En raison de l'importance de la chimie redox dans la compréhension des tendances de réactivité, il nous a paru nécessaire d'accéder à l'affinité électronique de ces complexes et suivre leur évolution à travers l'influence des différents groupements liés au cycle benzénique.

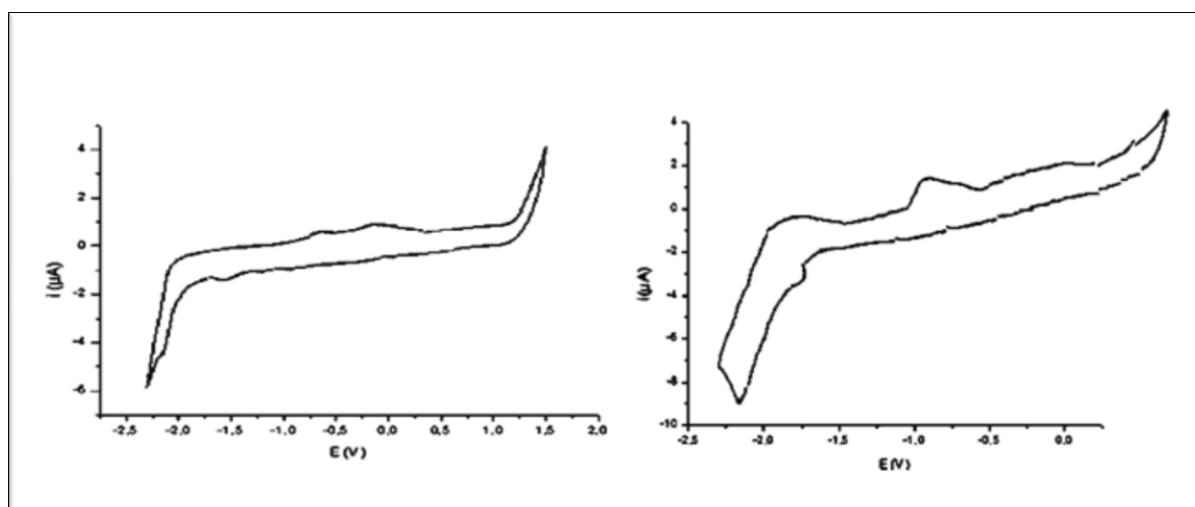
Les complexes  $M(L1-L6)Cl_2$  ont été étudiés expérimentalement par le biais de la voltammétrie cyclique dans le domaine de potentiel compris entre +2 et -2.5 V/ECS, le processus de réduction pour ces complexes étant monoélectronique attribué à  $Zn(II/I)$  et  $Cd(II/I)$ , dans le solvant de synthèse DMF. Chaque complexe donne deux processus de réduction, dans les figures 3.13-3.18 sont donnés les voltamogrammes cycliques des complexes  $M(L1-L6)Cl_2$ ,  $M= (Cd, Zn)$  issus de l'étude électrochimique .



**Figure 3.13:** Voltamogramme cyclique du complexe  $Zn(L1)Cl_2$  (à gauche) et  $Cd(L1)Cl_2$  (à droite) dans le DMF.

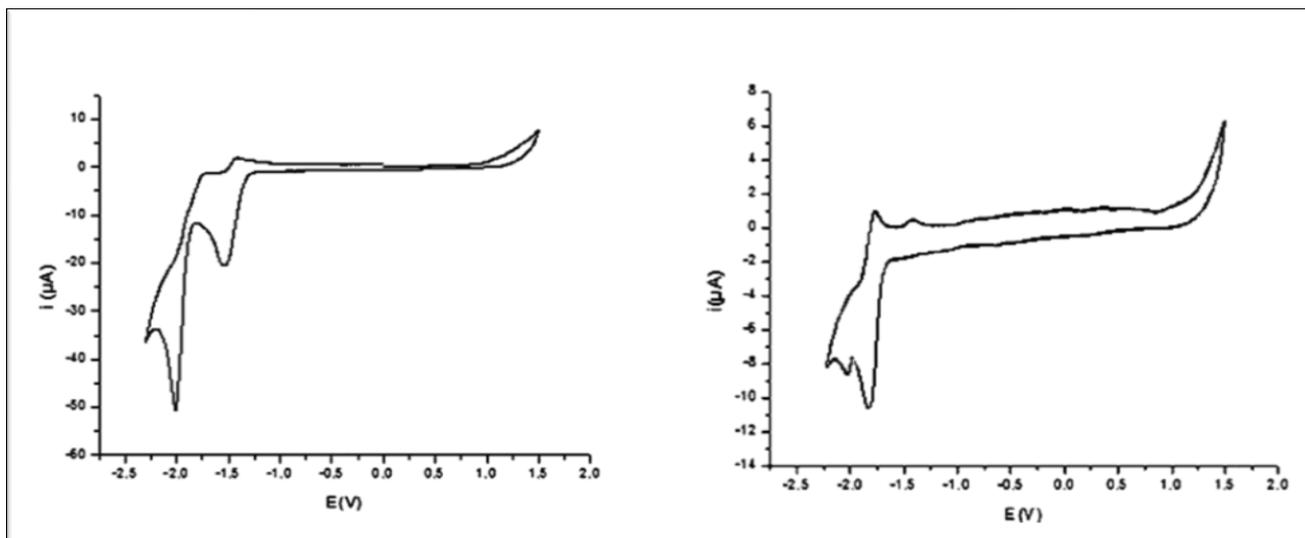


**Figure 3.14:** Voltamogramme cyclique du complexe Zn(L2)Cl<sub>2</sub> (à gauche) et Cd(L2)Cl<sub>2</sub> (à droite) dans le DMF.

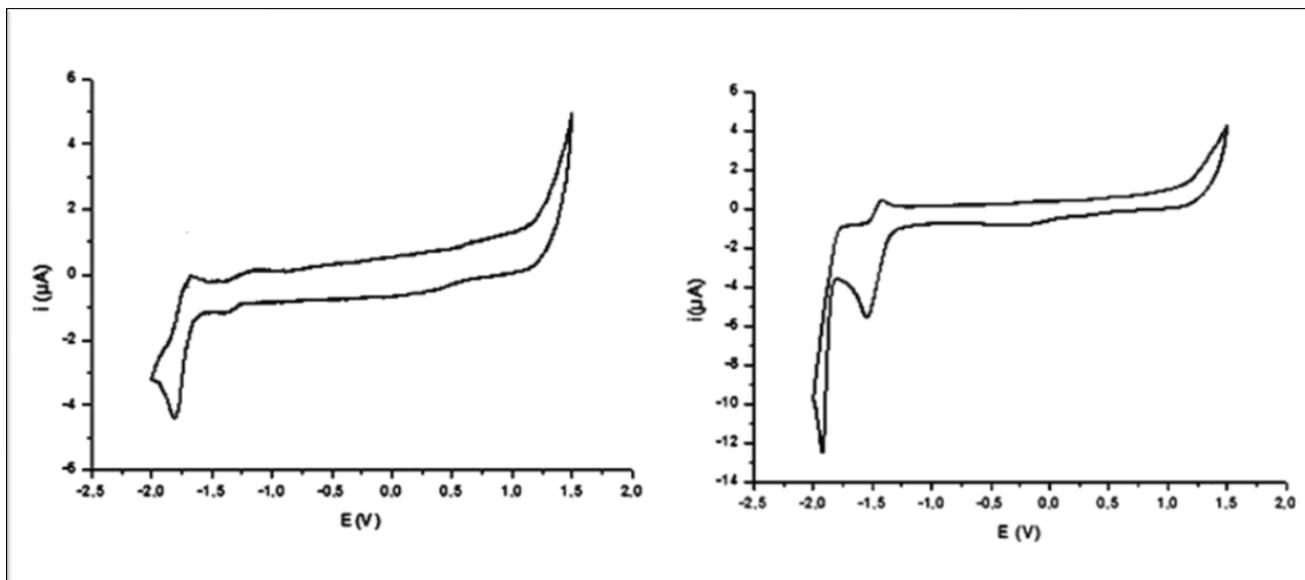


**Figure 3.15 :** Voltamogramme cyclique du complexe Zn(L3)Cl<sub>2</sub> (à gauche) et Cd(L3)Cl<sub>2</sub> (à droite) dans le DMF.

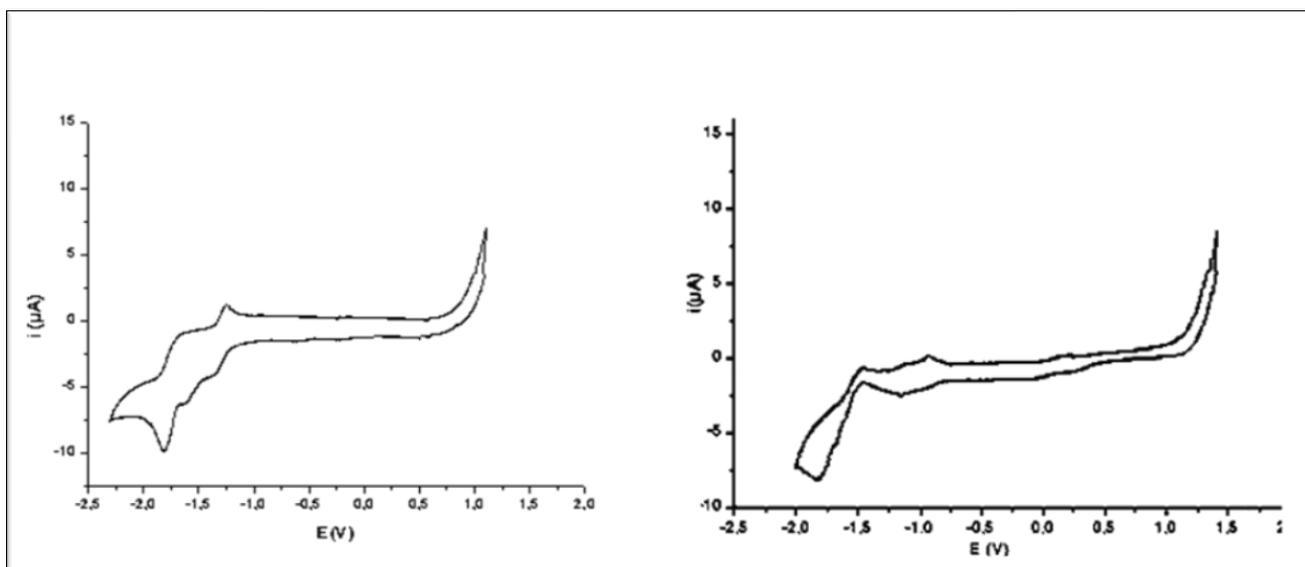
## Propriétés structurales, spectroscopiques et redox des complexes organométalliques de zinc et cadmium



**Figure 3.16:** Voltamogramme cyclique du complexe Zn(L4)Cl<sub>2</sub> (à gauche) et Cd(L4)Cl<sub>2</sub> (à droite) dans le DMF.



**Figure 3.17:** Voltamogramme cyclique du complexe Zn(L5)Cl<sub>2</sub> (à gauche) et Cd(L5)Cl<sub>2</sub> (à droite) dans le DMF.



**Figure 3.18:** Voltamogramme cyclique du complexe  $\text{Zn(L6)Cl}_2$  (à gauche) et  $\text{Cd(L6)Cl}_2$  (à droite) dans le DMF.

Afin d'orienter la synthèse, une étude théorique du comportement redox est primordiale. On a procédé par la détermination des affinités électroniques des complexes de Zinc et Cadmium formés avec les ligands L1-L6. On rappelle que les affinités électroniques sont données par la différence des énergies totales entre espèces neutres et les formes anioniques. Dans les tableaux 3.11 et 3.12, sont données les affinités électroniques, les énergies des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO calculées au niveau de la DFT/B3PW91/Lan12dz dans le DMF, le potentiel cathodique et anodique ainsi que le potentiel demi-vague issus des résultats expérimentaux, pour les complexes  $\text{M(L1-L3)Cl}_2$  et  $\text{M(L4-L6)Cl}_2$ , respectivement.

## Propriétés structurales, spectroscopiques et redox des complexes organométalliques de zinc et cadmium

**Tableau 3.11:** Affinité électronique, l'énergie de la HOMO et LUMO, potentiel cathodique et anodique et le potentiel demi-vague des complexes M(L1-L3)Cl<sub>2</sub> dans le DMF, E<sub>pc</sub> et E<sub>pa</sub> sont les pics des potentiels cathodique et anodique respectivement,  $\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$ ,  $E_{1/2} = (E_{pc} + E_{pa})/2$ .

Ligand	Métal	E Homo	E Lumo	Affinité(eV)	E <sub>pc</sub> (V)	E <sub>pa</sub> (V)	E <sub>1/2</sub> (V)	ΔE(mV)
<b>L1</b>	<b>Cd</b>	-6.770	-2.423	2.907	-1,86	-1.55	-1.705	310
	<b>Zn</b>	-6.846	-2.540	3.042	-1.84	-1.39	-1.615	450
	-	-6.489	-2.016	2.475	-1.91	-1.83	-1.870	80
<b>L2</b>	<b>Cd</b>	-6.783	-2.518	3.022	-1.82	-0.5	-1.160	-
	<b>Zn</b>	-6.867	-2.670	3.128	-1.80	0.00	-0.900	-
	-	-6.528	-2.125	2.584	-1.79	-1.71	-1.750	80
<b>L3</b>	<b>Cd</b>	-6.517	-2.030	2.576	-2.17	-1.99	-2.080	180
	<b>Zn</b>	-6.574	-2.273	2.731	-2.12	-0.62	-1.370	1500
	-	-6.114	-2.103	2.421	-1.97	-1.89	-1.930	80

On commence à discuter les valeurs des affinités électroniques (EA) obtenus en solution; les valeurs consignés dans le tableau 3.11 sont toutes positives, 2.907 et 3.042 eV pour M(L1)Cl<sub>2</sub>, 3.022 et 3.128 eV pour M(L2)Cl<sub>2</sub> et (2.576 et 2.731 eV) pour M(L3)Cl<sub>2</sub>; ceci indique une meilleur stabilité des espèces anioniques que leurs homologues neutres.

Les deux complexes Cd(L3)Cl<sub>2</sub> et Zn(L3)Cl<sub>2</sub> ayant les plus basses valeurs des affinités électroniques (2.576 et 2.731 eV respectivement) et le plus bas potentiels demi-vagues de réduction étant égale à (-2.08 et -1.355 V pour le complexe de Cd et -1.370 et -0785 V pour le complexe de Zn) donc ils s'avèrent les plus difficiles à réduire, contrairement aux deux complexes Cd(L2)Cl<sub>2</sub> et Zn(L2)Cl<sub>2</sub> ayant les potentiels demi-vagues de réduction les plus élevés qui sont égales à (-1.16 et -0.9 V respectivement) et possédant les plus grandes valeurs de l'affinité électroniques qui sont de (3.022 et 3.128 eV respectivement).

On note également que la variation des EA et  $E_{1/2}$  des sont dupliqués; on a ainsi :  $EA(M(L2)Cl_2) > EA(M(L1)Cl_2) > EA(M(L3)Cl_2)$  en concordance avec la variation des potentiels demi-vagues donnés par :  $E_{1/2}(M(L2)Cl_2) > E_{1/2}(M(L1)Cl_2) > E_{1/2}(M(L3)Cl_2)$

## Propriétés structurales, spectroscopiques et redox des complexes organométalliques de zinc et cadmium

Seuls les complexes formés avec le ligand L3 ( $\text{Cd}(\text{L3})\text{Cl}_2$  et  $\text{Zn}(\text{L3})\text{Cl}_2$ ) s'effectuent à des potentiels plus cathodiques comparativement aux complexes  $\text{M}(\text{L1})\text{Cl}_2$  et  $\text{M}(\text{L2})\text{Cl}_2$ . Ceci est probablement dû à la présence du groupement méthyle donneur sur le benzimidazole qui enrichit le nuage électronique. Le métal central dans le cas des complexes  $\text{M}(\text{L3})\text{Cl}_2$  avec  $\text{M}=(\text{Cd}$  ou  $\text{Zn})$  donne une liaison Métal-azote très forte, ce qui enrichit le métal central (comme il a été constaté dans les paramètres structuraux de l'état fondamentale (tableau 3.1) et les résultats expérimentaux issus de la spectroscopie Infra Rouge) ce qui rend sa réduction plus difficile.

**Tableau 3.12:** Affinité électronique, l'énergie de la HOMO et la LUMO, potentiel cathodique et anodique et les potentiels demi-vagues des complexes  $\text{M}(\text{L4-L6})\text{Cl}_2$  dans le DMF,  $E_{\text{pc}}$  et  $E_{\text{pa}}$  sont les pics des potentiels cathodique et anodique respectivement,  $\Delta E = E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}$ ,  $E_{1/2} = (E_{\text{pc}} + E_{\text{pa}})/2$ .

Complexe	E		Affinité(eV)	$E_{\text{pc}}(\text{V})$	$E_{\text{pa}}(\text{V})$	$E_{1/2}(\text{V})$	$\Delta E(\text{mv})$	
	Homo	Lumo						
L4	Cd	-6.830	-2.460	2.929	-2.12	-1.75	-1.935	370
	Zn	-6.910	-2.591	3.080	-2.00	-1.76	-1.880	240
	-	-6.533	-2.051	2.529	-1.80	-1.71	-1.755	90
L5	Cd	-6.723	-2.737	3.178	-1.94	-1.83	-1.885	110
	Zn	-6.805	-2.888	3.317	-1.83	-1.66	-1.745	170
	-	-6.451	-2.363	2.774	-1.70	-1.62	-1.660	80
L6	Cd	-6.959	-2.789	3.254	-1.82	-1.5	-1.660	320
	Zn	-7.031	-2.923	3.389	-1.80	-1.60	-1.700	200
	-	-6.667	-2.385	2.856	-1.51	-1.44	-1.475	70

Comme prévu, toutes les valeurs des affinités électroniques des complexes  $\text{M}(\text{L4-L6})\text{Cl}_2$  sont toutes positives, de 2.529 à 3.389 eV, indiquant que les espèces neutres sont moins stables que leurs homologues anioniques.

Les deux complexes  $\text{Cd}(\text{L4})\text{Cl}_2$  et  $\text{Zn}(\text{L4})\text{Cl}_2$  ayant les affinités électroniques les plus basses (2.929 et 3.080 eV respectivement) et les potentiels demi-vagues de réduction les plus bas (-1.935 et -1.620 V pour le complexe de Cd et -1.882 et -1.4950 V pour le complexe de Zn),

## Propriétés structurales, spectroscopiques et redox des complexes organométalliques de zinc et cadmium

---

sont donc les plus difficiles à réduire, contrairement à  $\text{Cd}(\text{L6})\text{Cl}_2$  et  $\text{Zn}(\text{L6})\text{Cl}_2$  ayant les potentiels chimiques demi-vagues (-1.66 et -1.05 V pour Cd et -1.70 et -1.275 V pour Zn) et les EAs (3.254 eV pour Cd et 3.389 eV pour Zn) les plus élevées respectivement.

Un résultat important à noter est la bonne corrélation entre les valeurs des affinités électroniques calculées et celles des potentiels demi-vagues mesurés  $E_{1/2}$ . La variation de l'affinité électronique EA dans le complexe est certainement reliée à la capacité d'électro-donation du ligand; un ligand plus électro-donneur devrait mener à un complexe ayant une affinité électronique plus faible; en effet, le classement des ligands considérés, selon leur capacité de donation d'électrons :  $\text{L6} < \text{L5} < \text{L4}$  comme donné par les constantes de Hammett [32] et confirmé par une étude électrochimique [33]; donc le complexe formé avec ligand L6 se réduit plus facilement que ceux formés avec les ligands L5 et L4.

La réduction des ligands (L1-L6) en présence du métal ( $\text{M} = \text{Cd}, \text{Zn}$ ) s'effectue vers des potentiels demi-vagues plus négatifs. On constate que la complexation a rendu la réduction des ligands plus facile, ceci étant dû à un nuage électronique beaucoup moins dense sur le site réductible du complexe. En revanche cette réduction des complexes  $\text{M}(\text{L1-L6})\text{Cl}_2$  s'est avérée plus facile lorsqu'ils sont coordonnés avec le zinc qu'en présence du cadmium, ceci est confirmé par le gap énergétique qui est légèrement plus grand avec complexe formé par le cadmium.

On peut noter également que les énergies des LUMOs des complexes neutres sont très négatives (au dessous de -6.5 eV), signifiant la possibilité de ces complexes à se réduire. Les complexes  $\text{M}(\text{L3})\text{Cl}_2$  et  $\text{M}(\text{L4})\text{Cl}_2$ , présentant des LUMOs avec les énergies les moins basses des deux séries, s'avèrent les moins faciles à réduire [34].

Enfin, la complexation a rendu la réduction de l'ensemble des complexes coordonnés aux ligands L1-L6 irréversible, les valeurs de  $\Delta E$  étant supérieures à 100 mV, contrairement aux valeurs trouvées avec les ligands, de 70 - 90 mV.

# Propriétés structurales, spectroscopiques et redox des complexes organométalliques de zinc et cadmium

---

## III.6. Conclusion

On a procédé à l'étude des propriétés structurales, spectroscopiques et redox des complexes organométalliques de zinc (II) et de cadmium (II) coordonnés aux ligands hétérocycliques L1-L6, en utilisant la technique de la fonctionnelle de la densité (DFT), au niveau B3PW91/Lanl2DZ. Nos résultats ont été confrontés à des données expérimentales disponibles.

Les complexes formés sont de coordinence quatre, leur formule générale étant  $[M(L1-L6)Cl_2]$  avec  $M=(Cd, Zn)$ . Les ligands sont liés dans tous les cas, de manière bidentée, par les atomes d'azote, les atomes de chlore complétant la structure géométrique des complexes, conformément aux données relevées dans la littérature.

Les résultats des énergies de complexation ont permis d'établir un classement des complexes selon leur stabilité, les composés de zinc s'avérant plus stables que leurs homologues de cadmium.

L'étude de la spectroscopie UV-Visible a été effectuée par la méthode TDDFT/ B3PW91/ Lanl2DZ. La transition vers le premier état excité pour les six complexes  $M(L4-L6)Cl_2$  est attribuée à une transitions du type  $\pi \rightarrow \pi^*$ , impliquant les deux orbitales frontières HOMO et LUMO. Une autre transition de transfert de charge, de type ligand-métal d'intensité faible est observée dans le cas des complexes  $M(L1)Cl_2$  et  $M(L4)Cl_2$ .

L'étude du comportement électrochimique a donné deux processus de réduction irréversibles pour l'ensemble des complexes  $M(L1-L6)Cl_2$  avec un échange monoélectronique. La réduction est plus facile avec  $M(L2)Cl_2$  dans le cas des complexes de la première série et  $M(L6)Cl_2$  pour la deuxième série. L'étude redox prédit une réduction plus facile pour les complexes de zinc, confirmant ainsi les observations électrochimiques.

L'ensemble des résultats obtenus montre que les deux familles de ligands hétérocycliques ayant deux fonctions amides donnent des complexes stables et peuvent servir comme dépolluants métalliques, surtout que le cadmium est un élément très toxique.

### III.7. Bibliographie

- [1] U.Förstner, G.Wittmann. springer-verlag, 1979, 12, 486.
- [2] J.O Nriagu, John Wiley&Sons.AdvSci Tech, 1987, 13, 272.
- [3] M. Legret, L. Divet, C. Juste. Wat.Res, 1988, 22, 953.
- [4] D. Persicani, Water Air, SoilPollut, 1995, 20, 1.
- [5] M. McBride, S. Sauve, W. Hendershot, European J. Soil Sci, 1997, 10, 337.
- [6] M. McBride, B. K. Richards, T. Steenhuis, G. Spiers, SoilSci, 1999, 164, 613.
- [7] F. Cuenot, M. Meyer, E. Espinosa, R. Guilard, Inorg.Chem, 2005, 16, 7895.
- [8] R.Souane ,Thèse Doctorat , 2005, Université Louis Pasteur De Strasbourg.
- [9] J.C.Hierso, R. Amardeil, E. Bentabet, R. Broussier, B. Gautheron, P. Meunier, P. Kalck, Coord. Chem. Rev, 2003, 236, 143.
- [10] M. Massacesi, R. Pinna, G. Ponticelli, G. Puggioni, J. Inorg. Biochem, 1987, 29, 95.
- [11] X. Zhong, J. Yi, J. Sun, H.L. Wei, W.S. Liu, K.B. Yu, Eur. J. Med. Chem, 2006, 41, 1090.
- [12] X. Zhong, H.L. Wei, W.S. Liu, D.Q. Wang, X. Wang, Bioorg. Med. Chem. Lett, 2007, 17, 3774.
- [13] C.M. Fitchett, P.J. Steel, Inorg. Chim.Acta, 2000, 310, 127.
- [14] A. Bouchoucha, A. Terbouche, A. Bourouina, S. Djebbar, InorganicaChimicaActa, 2014, 418, 187.
- [15] A. Bouchoucha, A. Terbouche, M. Zaouani, F. Derridj, S. Djebar, J Trace Elem Med Biol, 2013, 27, 191.
- [16] M. Massacesi, M. Biddau, G. Devoto, E. Barni and P. Savarino, Inorg.Chim.Acta, 1984, 82, 21.
- [17] G. Coni, M. Massacesi, G. Ponticelli, G. Puggioni, C. Putzolu, Transition Met. Chem, 1987, 12, 379.
- [18] Michael. R. MCDevtt, Yu Ru. Anthony, W. Addison, Transition Met.Chem, 1993, 18, 197.
- [19] J. Jiang, X. Tang, W. Dou, H. Zhang, W. Liu, C. Wang, J. Zheng, J. Inorg. Biochem, 2010, 104, 583
- [20] MJ Frisch, GW Trucks, HB Schlegel et al Gaussian ~ 16 Revision {A}.03
- [21] A.D. Becke, J. Chem. Phys, 1993, 98, 5648.
- [22] J.P Perdew, Phys. Rev.B: Condens. Matter Mater. Phys, 1986, 33, 8822.

## Propriétés structurales, spectroscopiques et redox des complexes organométalliques de zinc et cadmium

---

- [23] J.P Perdew, K. Burke, Y.Wang, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys, 1996, 54, 16533.
- [24] M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, V. Barone, J. Chem. Phys, 2002, 117, 43.
- [25] V.Barone, M.Cossi, J.Tomasi, J. Chem. Phys, 1997, 107, 3210.
- [26] (a) K. Fukui ,Science, 1982, 218, 747 ; (b) R Kumar, S Obrai, J Mitra, Spectrochim. Acta, Part A, 2013, 115, 244.
- [27] A. Terbouche, S. Djebbar, D. Gerniche, R. Bagtache, NEH. Bensiradj, A. Saal, D. Hauchard, J. Mol. Struct, 2014, 11, 501.
- [28] N Tidjani-Rahmouni, NEH. Bensiradj, S.Djebbar, O. Benali-Baitich , J. Mol. Struct, 2014, 9, 254.
- [29] S. Sadaoui-Kacel, S. Zaater, N. Bensouilah, S. Djebbar, J SC, 2016, 12, 1615.
- [30] N Bensouilah, M Abdaoui , C. R. Chim, 2012, 14, 1022.
- [31] D Ghosh D, S Bagchi, A.K Das, Mol. Phys, 2012, 11, 37.
- [32] L.P. Hammett, J. Am. Chem. Soc, 1937, 59, 96.
- [33] C. Clappe, D.Sc. Thèse, Université de Paris VI (1997).
- [34] F. Kias, F. Talbi, A. Elkechai, A. Boucekkine, D. Hauchard, J.C. Berthet et M. Ephritikhine, J Organometallics, 2017, 36, 3841.



CHAPITRE IV: ÉTUDE DES  
PROPRIÉTÉS ÉMISSIVES DES  
COMPLEXES DE L'OR  $AU(III)$



## Chapitre IV

# Étude des propriétés émissives des complexes de l'or Au(III)

### IV.1. Introduction

De nos jours, l'utilisation de la luminescence est partout présente, que ce soit dans l'imagerie médicale, métrologie, nouveaux écrans plats, etc... Dans la dernière décennie, les chimistes théoriciens et expérimentaux et les physiciens ont travaillé conjointement pour concevoir de nouveaux matériaux exposant une forte émission dans la gamme du visible. Deux principales catégories des dispositifs semblent prometteuses telles que les cellules électroluminescentes (LEC) et les diodes électroluminescentes organiques (OLED, Organic Light-Emitting Diodes) [1-3]. Plus précisément, les complexes de Ru (II) (de configuration électronique  $d^6$ ) avec des ligands polypyridines sont utilisés comme émetteurs OLED. L'intérêt porté à de tels complexes provient du fait qu'ils présentent un grand déplacement de Stokes, une longue durée de vie d'émission en comparaison aux autres luminophores organiques. Ils ont été étudiés profondément en raison de leur excellente performance dans la région visible, néanmoins, le principal inconvénient de ces complexes c'est d'avoir un faible rendement quantique [3-15]. Ce dernier point constitue l'un des principaux problèmes pour la conception de nouveaux systèmes OLED d'intérêt industriel.

Pour surmonter cette difficulté, les chimistes ont commencé à faire des études sur d'autres complexes métalliques [16-33]. Parmi ces complexes on trouve l'Ir(III) de configuration électronique  $d^6$  et le platine(II) de configuration  $d^8$  [16-19]. Dans les deux cas, les complexes possèdent une forte signature optique dans la gamme du visible avec une capacité élevée d'émettre de la lumière avec un simple échange de ligands, et certains d'entre eux possèdent également des propriétés optiques non-linéaires [17, 24, 28]. Pour régler l'émission des complexes métalliques, différentes méthodes sont employées comme l'ajout d'un second centre métallique, ou varier les ligands (donneur ou accepteurs) [21-23, 27, 34-37].

Afin de reproduire le spectre d'absorption et l'attribution de bande, la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TD-DFT) est devenue une méthode très puissante et populaire [37-46]. Récemment, Barone et ses collaborateurs [37] ont proposé un calcul numérique DFT initialement basé sur une étude des complexes de Pt (II), pour simuler

les spectres de phosphorescence sur une grande partie du visible, sur ce une étude sur plusieurs complexes d'iridium a été réalisée et la reproduction des spectres de phosphorescence a été faite [20].

Récemment Massuyeau et ses collaborateurs [47], ont proposé un protocole de calcul qui reproduit le spectre de phosphorescence pour des complexes de platines. Ces calculs fournissent des informations concernant les états excités et les vibrations avec les propriétés optiques associées, ils ont pris en compte les effets de la température dans leurs calculs pour améliorer de manière significative l'accord entre les spectres simulés et expérimentaux.

En 2013, V. Yam, professeur à l'université de Hong Kong a proposé de nouveaux complexes basés sur le métal de transition Au(III) de configuration électronique  $d^8$  [48], et ayant le phénylpyridine comme ligand. Ces complexes ont une activité optique très intéressante et leur luminescence provient d'un transfert de charge intra-ligand ILCT et non pas d'un transfert de charge CT.

Le but de ce chapitre est de présenter une étude sur six nouveaux complexes d'or (III) (schéma 1) et de proposer une interprétation des propriétés optiques pour certains d'entre eux. En effet, les structures de l'état fondamental ( $S_0$ ) et du premier état excité triplet ( $T_1$ ) des complexes considérées sont d'abord décrites. L'attribution de bandes des spectres d'absorption est proposée dans une seconde étape. Les spectres de luminescence très structurés des complexes 12 et 18 sont simulés et sont comparés aux valeurs expérimentales. Sur la base des résultats de calcul des états excités des complexes 12 et 18, les vibrations responsables de la signature optique sont discutées.

### IV.2. Méthode de calcul théorique

Toutes les optimisations de géométries des complexes neutres de l'Or (III) ont été effectuées au niveau de la DFT en phase gazeuse puis en solution, en adoptant le programme Gaussian09-D01 [49].

La fonction hybride globale PBE0 a été choisie pour effectuer les calculs [50, 51] ainsi que la base LANL2DZ, y compris un pseudo potentiel pour les électrons intérieurs de l'Or augmenté avec des fonctions de polarisation sur tous les atomes sauf l'hydrogène [52-55]. Le choix de cette paire (ensemble fonctionnel / base) découle de la littérature sur des calculs effectués sur les complexes de l'or dont l'accord avec l'expérience a été satisfaisant [56, 57]. Nous avons aussi procédé à un calcul des fréquences de vibrations analytiques des complexes étudiés dans

le but de vérifier que les géométries optimisés sont des minimas sur les surfaces d'énergie potentielle.

Pour la partie TD-DFT, nos calculs ont été effectués avec les fonctionnelles CAMB3LYP et PBE0 pour tous les complexes [58], en outre des calculs test qui ont été fait en utilisant les fonctionnelles : B3LYP [59, 60], B3PW91 [60-62], M06 [63], M062X et WB97XD [64] avec pour objectif de reproduire les longueurs d'onde d'absorption expérimental.

Les effets du solvant ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) utilisé pour la synthèse de ces complexes ont été pris en compte dans tous les calculs effectués par le modèle du continuum polarisable (PCM)[65, 66].

Toutes les géométries à l'état fondamental  $S_0$  et du premier état excité  $T_1$  ont été optimisées et vérifiées qu'elles sont bien des minimums sur la surface d'énergie potentielle (PES), et ce, par le calcul des modes normaux des fréquences de vibration (absence de fréquences imaginaires). Les calculs TD-DFT ont été effectués en utilisant les géométries optimisées de l'état fondamental, pour obtenir les énergies d'excitation et les spectres d'absorption. Les géométries optimisées et les fréquences vibratoires des premiers états triplets ont été obtenues en utilisant le calcul unrestricted (en spin non-restreint). L'effet de la température a été pris en compte dans tous les calculs. Comme il a été mentionné dans les données expérimentales, l'émission a été effectuée à deux températures distinctes 298 K et 77K.

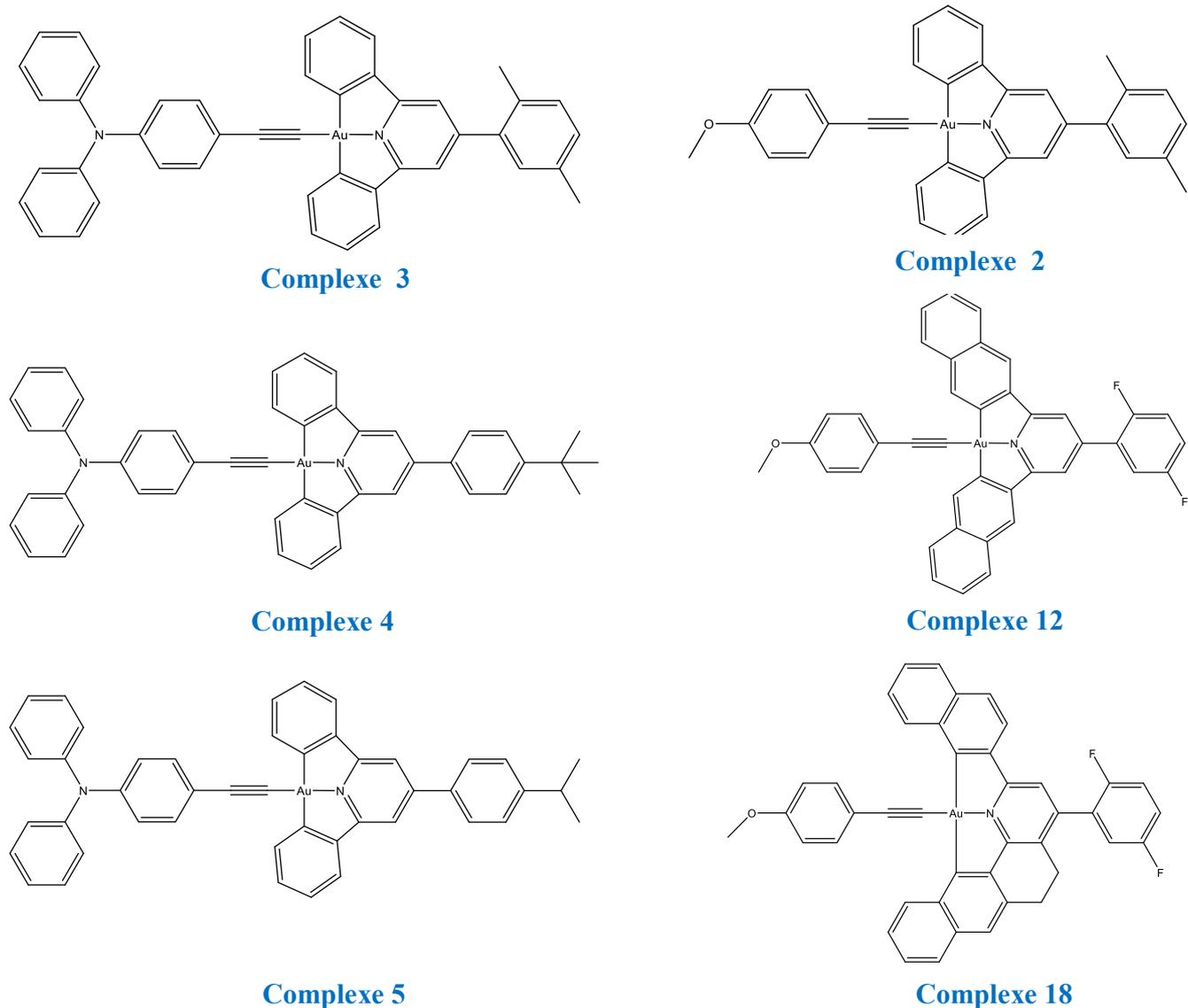
Afin de simuler les spectres de phosphorescence, les contributions vibratoires aux transitions électroniques ont été considérées en utilisant l'approche 'Adiabatic Hessian' (AH) [67, 68]. Ce modèle permet l'inclusion des effets du mélange des modes sur un traitement convenable de la surface d'énergie potentielle de l'état fondamental et de l'état excité. Les spectres de phosphorescence ont été tracés en utilisant le programme VMS [69].

- **Description des Structures expérimentales**

Une série de complexes alkynylgold (III) luminescents contenant divers ligands tridentés biscyclométalliques dérivé de la 2,6-diphénylpyridine ( $\text{R-C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}$ ),  $[\text{Au}(\text{R-C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C})(\text{C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-R}')$ ] avec R et R' étant les ligands liés au métallacycle et à la triple liaison, respectivement. Ces complexes ont été étudiés, afin d'acquérir une profonde compréhension de la nature des systèmes 'bis-cyclométallatés alkynylgold' (III), aussi bien que l'effet de la variation des ligands sur les propriétés de luminescence des complexes résultants.

## Étude des propriétés émissive des complexes de l'or Au(III)

Parmi les complexes synthétisés par V. Yam, nous nous sommes intéressés aux complexes 2, 12 et 18 ayant le groupement donneur Ph-O-CH<sub>3</sub> lié à la triple liaison, et aux complexes 3, 4 et 5 ayant Ph-N-(Ph)<sub>2</sub> comme terminaison liée à la triple liaison, données en figure 4.1. On a adopté pour ces complexes la même numérotation que celle donnée dans l'article décrivant leur synthèse [48].



**Figure 4.1:** Structure des complexes étudiés (2, 3, 4, 5, 12 et 18).

## IV.3. Propriétés structurales de l'état fondamental S<sub>0</sub>

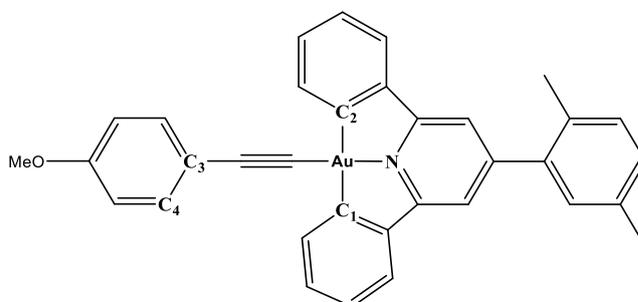
L'objectif principal de ce travail est d'étudier la structure électronique et la spectroscopie d'absorption et d'émission de six complexes d'Au (III); il s'agit notamment de déterminer dans un premier temps les propriétés structurales des différents complexes neutres.

Tous les composés sont complètement optimisés au niveau du spin restreint (restricted spin) en considérant d'abord les molécules isolées, puis en solution dans le dichlorométhane.

Tous les paramètres géométriques, calculés au niveau DFT/PBE0/Lan12DZ pour les six complexes en phase solvatée, sont rassemblés dans le tableau 4.1. Les distances internucléaires sont données en angströms (Å), et les angles dièdres en degrés(°).

**Tableau 4.1:** Paramètres géométriques (distances (Å) et angles (degrés)) des complexes optimisés à l'état fondamental au niveau DFT/PBE0/Lan12DZ en solution. Les paramètres expérimentaux issus des RX sont donnés dans la dernière ligne du tableau (1) [48].  $\Phi$  étant l'angle dièdre C1-Au-C3-C4.

Complexe	Au-N	Au-C1	Au-C2	C≡C	$\Phi$
<b>2</b>	2.003	2.068	2.068	1.231	0
<b>3</b>	2.004	2.068	2.068	1.231	8
<b>4</b>	2.003	2.068	2.068	1.231	11
<b>5</b>	2.003	2.068	2.068	1.231	13
<b>12</b>	2.005	2.065	2.064	1.230	2
<b>18</b>	2.003	2.070	2.077	1.231	6
<b>(1)</b>	2.001	2.054	2.067	1.205	-75



*Numérotation de référence*

## Étude des propriétés émissive des complexes de l'or Au(III)

---

Comme mentionné dans le tableau 4.1, les valeurs théoriques des paramètres géométriques des six complexes d'Or sont trouvées similaires, et en bon accord avec les données expérimentales obtenues par diffraction RX cité dans l'article de V.Yam, pris comme référence pour la comparaison structurelle avec les données calculées [48]. À titre d'exemple, la triple liaison reliant ligands tridentés biscyclométalliques du noyau benzénique est de 1.23 Å pour les six complexes, reproduisant bien la valeur expérimentale de 1.20 Å.

On note que les longueurs de liaisons autour de l'atome de l'Or sont bien reproduites dans les simulations. L'écart le plus élevé entre les données expérimentales RX du complexe (1) et les structures simulées concerne la liaison Au-C1, la différence étant faible (autour de 0.013 Å). Il convient de souligner que la géométrie extraite de la structure X est tordue autour de la triple liaison C≡C, l'angle dièdre C1-Au-C3-C4 étant égal à -75 °. Cette tendance n'est pas reproduite dans notre simulation dans laquelle les molécules sont planes.

### IV.4. Structure électronique et spectres d'absorption UV-Visible

Nous nous intéressons à présent à la structure électronique des complexes d'or 2, 3, 4, 5, 12 et 18. Les résultats TD-DFT effectués avec les fonctionnelles PBE0 et CAM-B3LYP sont résumés dans le tableau 4.2; la tendance générale à été reproduite, la plus haute longueur d'onde d'absorption calculée a été fortement surestimée avec la fonctionnelle PBE0 pour les complexes 3-5, ayant en commun le groupement N-Ph<sub>2</sub>. Cette surestimation est d'environ 0,42 eV; on donne l'exemple du complexe 3 dont la longueur d'onde d'absorption maximale calculé est égale à 463nm tandis que la valeur calculée est de 400nm.

**Tableau 4.2.** Longueurs d'onde d'absorption expérimentales (Ref [48]) et calculées, force d'oscillateur, type de transition pour les complexes 2, 3, 4, 5, 12 et 18 dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; les longueurs d'onde sont en nanomètre (nm).

Complexe	$\lambda$ exp	$\lambda$ Cal ( $f^a$ ) (PBE0)	Transition(%)	$\lambda$ Cal ( $f^a$ ) (CAM-B3LYP)
<b>2</b>	400	390 (0.37)	HOMO $\rightarrow$ LUMO (98%)	295 (0.74)
	380	375 (0.11)	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (97%)	340 (0.08)
<b>3</b>	400	463 (0.34)	HOMO $\rightarrow$ LUMO (97%)	331 (1.05)
	384	374 (0.10)	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (75%)	339 (0.08)
			HOMO $\rightarrow$ LUMO + 1 (23%)	
<b>4</b>	406	470 (0.33)	HOMO $\rightarrow$ LUMO (97%)	333 (1.11)
	390	380 (0.06)	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (65%)	341 (0.08)
			HOMO $\rightarrow$ LUMO + 1 (33%)	
<b>5</b>	404	470 (0.32)	HOMO $\rightarrow$ LUMO (97%)	339 (1.09)
	390	380 (0.05)	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (62%)	345 (0.09)
			HOMO $\rightarrow$ LUMO + 1 (36%)	
<b>12</b>	406	403 (0.17)	HOMO $\rightarrow$ LUMO (98%)	341 (0.62)
	386	394 (0.45)	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (97%)	
<b>18</b>	418	391 (0.20)	HOMO $\rightarrow$ LUMO (68%)	297 (0.53)
			HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (30%)	
	396	389 (0.17)	HOMO $\rightarrow$ LUMO (30%)	355 (0.12)
			HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (66%)	

$f^a$  : force de l'oscillateur

Afin de nous confirmer les résultats précédents, et d'empêcher la grande sous-estimation énergétique lorsque le ligand est R = N-Ph<sub>2</sub>, le même calcul TD a été effectué avec la fonctionnelle hybride CAM-B3LYP; cependant, les énergies de transitions sont fortement surestimées. En effet, les longueurs d'onde d'absorption calculées les plus élevées pour les six complexes sont d'environ 340 nm (3,65 eV), alors qu'expérimentalement elles sont à 400 nm (3,10 eV), indépendamment du radical (OME ou NPH<sub>2</sub>).

Nous avons également considéré les rotamères (isomères de rotation) du complexe 3 avec la fonctionnelle PBE0 dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, mais leurs spectres calculés sont restés similaires au premier. On a toujours une forte surestimation de la plus grande longueur d'onde d'absorption.

## Étude des propriétés émissive des complexes de l'or Au(III)

---

Des calculs TD-DFT sur les complexes 5 avec des fonctionnelles méta hybride et de dispersion ont été effectués en utilisant la géométrie optimisée par PBE0 et la plus grande longueur d'onde a été trouvée à 511, 540, 348, 457 et 352 avec la B3LYP, B3PW91, M06-2X, M06 et  $\omega$ -B97-XD respectivement.

On note également que pour le maximum d'absorption, les transitions impliquées sont les deux orbitales frontières HOMO et LUMO pour les six complexes; concernant la deuxième transition, bien reproduite par la TD-DFT, la longueur d'onde est d'environ 380 nm, attribuée à une transition multiple pour les complexes 3, 4 et 5 et une transition HOMO-1-LUMO pour le reste des complexes (2, 12 et 18).

L'analyse orbitale est d'une grande importance pour l'étude de la stabilité des complexes organométalliques. Les diagrammes des orbitales moléculaires frontières (OMF) sont représentés sur les figure 4.2 pour les complexes 2, 12 et 18 et 4.3 pour les complexes (3, 4 et 5).

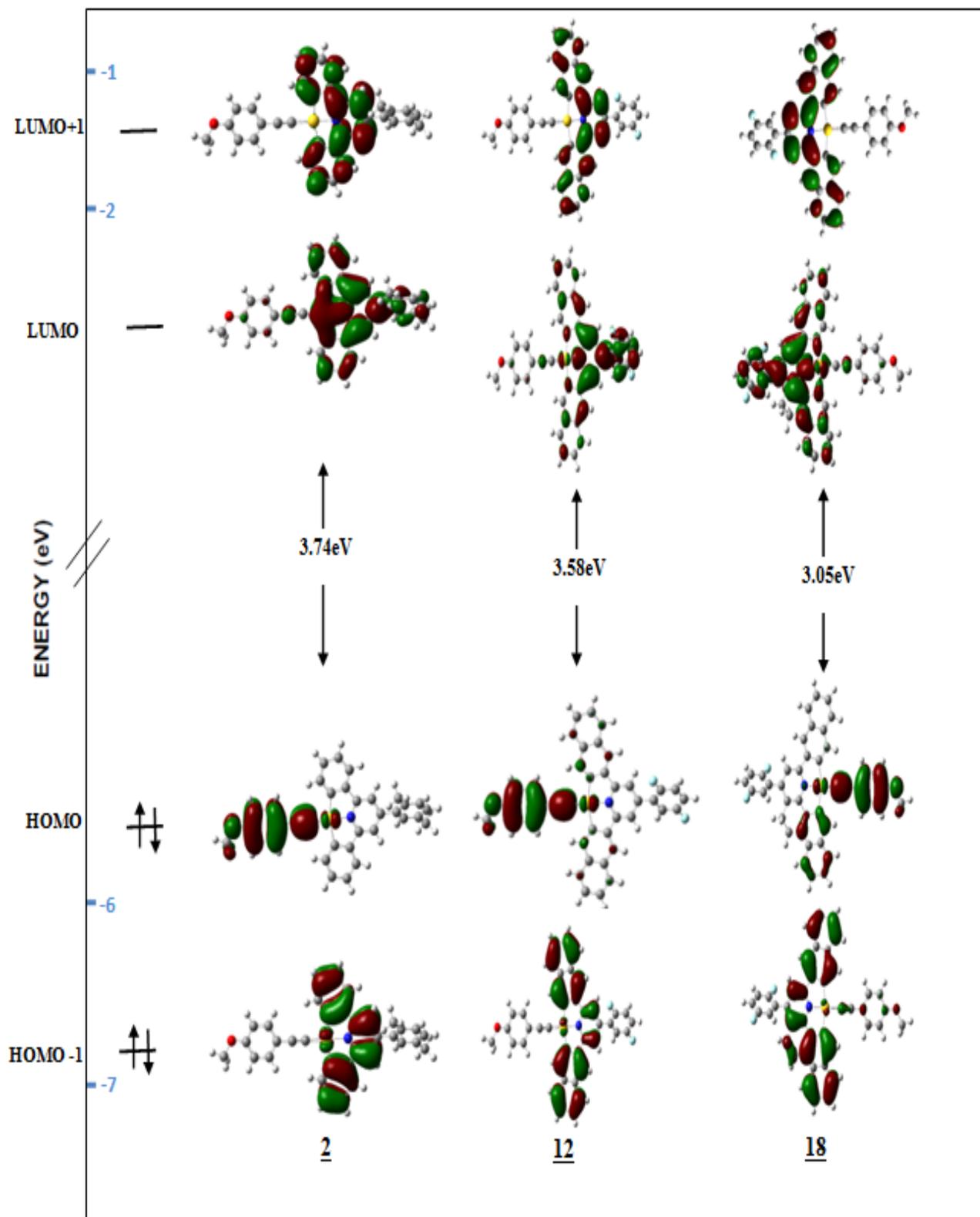


Figure 4.2: Diagramme des orbitales moléculaires frontières des complexes 2, 12 et 18.

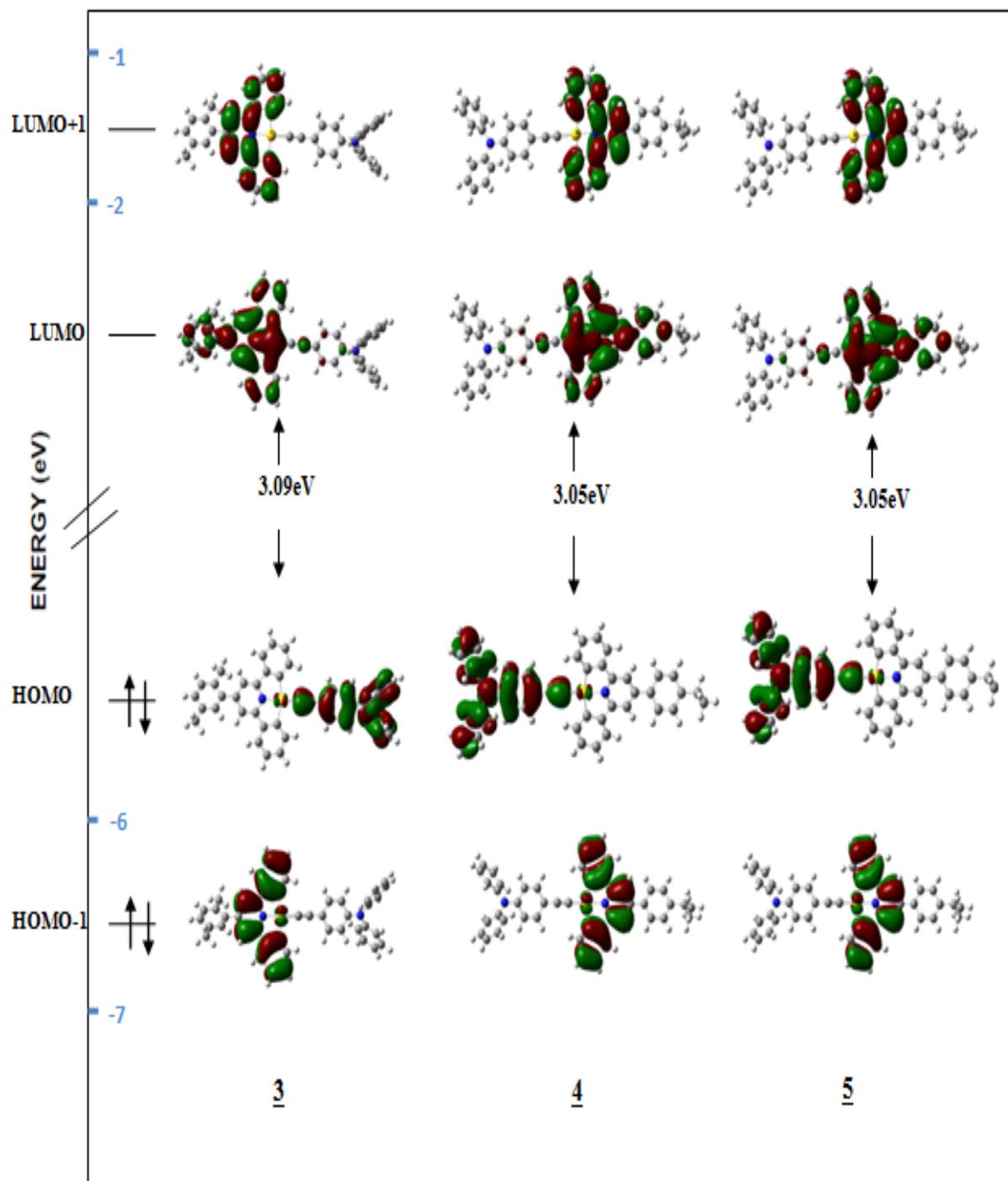


Figure 4.3: Diagramme des orbitales moléculaires frontières des complexes 3, 4 et 5.

## Étude des propriétés émissive des complexes de l'or Au(III)

---

Les figures 4.2 et 4.3 montrent que, pour les six complexes d'or, les orbitales moléculaires occupées les plus hautes, telles que la HOMO et la HOMO-1 sont localisées sur les groupements C≡C-Ph-OMe et diphényle pyridine respectivement, contrairement aux orbitales vacantes, LUMO et LUMO+1 localisées seulement sur la diphényle pyridine, résultat attendu en raison du caractère fortement accepteur du ligand.

L'atome de l'or est légèrement impliqué dans l'orbitale vacante LUMO qui a un caractère liant avec les premiers atomes voisins de l'or.

Les transitions électroniques sont de type inter-ligand (L'LCT) pour la 1<sup>ère</sup> transition et intra-ligand (ILCT) pour la seconde transition et, ce, pour tous les complexes étudiés.

Les contributions aux orbitales moléculaires frontières sont d'une grande importance pour caractériser le transfert de charge survenant dans l'excitation; l'étude de la composition des OMF a été effectuée avec le logiciel AOMIX. Les résultats ont montré que le poids du métal pour le complexe 2 est très faible (2% d) dans la HOMO et (3% d) dans la HOMO-1, rendant, en conséquence, la transition métal-ligand (MLCT) négligeable, tandis que sa contribution est légèrement plus grande dans la LUMO, rendant la transition ligand-métal (LMCT) intéressante.

Les gaps énergétiques HOMO-LUMO pour les six complexes étudiés sont de l'ordre de 3 eV, ce qui montre que nos complexes sont thermodynamiquement très stables.

Les résultats obtenus sont en bon accord avec les données expérimentales, en particulier pour les complexes 2, 12 et 18; par conséquent, notre étude sur la luminescence sera axée principalement sur ces derniers, avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride PBE0.

### IV.5. Propriétés structurales du premier état triplet T<sub>1</sub>

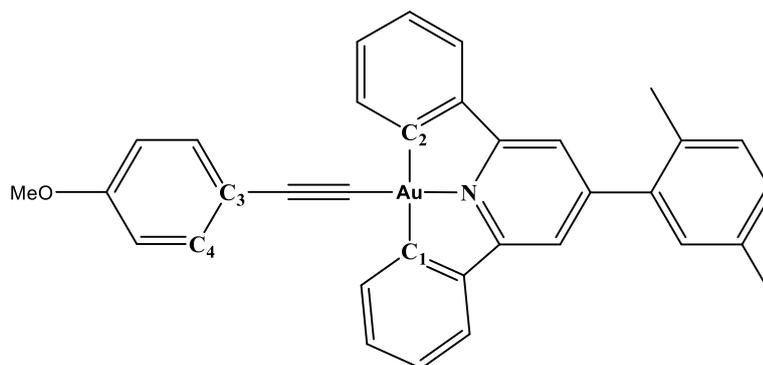
Afin de simuler les spectres de phosphorescence, une étude des états excités du premier état triplet est nécessaire. Les géométries ont été optimisées selon le formalisme 'spin unrestricted' où les spin  $\alpha$  et  $\beta$  sont séparés, avec une multiplicité de spin étant égale à 3, avec l'ensemble de fonctionnelle et base (PBE0 /Lanl2dz).

Les géométries relaxées ont été vérifiées en effectuant le calcul des modes normaux de vibration (minimum sur la PES). Dans le tableau 4.3, nous avons rassemblé les distances internucléaires (Å), angle dièdres (°) des molécules optimisées à l'état triplet avec le formalisme 'spin unrestricted' dans le dichlorométhane des complexes 2, 3, 4, 5, 12 et 18.

## Étude des propriétés émissive des complexes de l'or Au(III)

**Tableau 4.3:** Paramètres géométriques (distances (Å) et angles (degrés)) des complexes optimisés à l'état triplet avec le et l'ensemble PBE0/Lanl2DZ en solution.  $\Phi$  étant l'angle dièdre C1-Au-C3-C4.

Complexe	Au-N	Au-C1	Au-C2	C≡C	$\Phi$
2	1.980	2.080	2.068	1.250	91
3	1.975	2.072	2.068	1.242	83
4	1.975	2.072	2.068	1.242	84
5	1.975	2.072	2.068	1.242	-105
12	1.977	2.079	2.079	1.246	27
18	1.993	2.085	2.071	1.228	5



### *Numérotation de référence*

À la lecture des données du tableau 4.3, on constate que les longueurs de liaison sont presque similaires, en passant de l'état fondamental  $S_0$  au premier état triplet  $T_1$ . Cependant, il est important de mentionner qu'en passant de l'état fondamental  $S_0$  à l'état excité  $T_1$ , un raccourcissement des longueurs de liaison Au-N, Au-C1 et C≡C est observé; on cite l'exemple du complexe 2, dont la longueur de liaison Au-N passe de 2.003 à 1.980 Å et celle de Au-C1 passant de 2.068 à 2.080 Å, alors que la triple liaison passe de 1.231 à 1.250 Å. Enfin, il faut souligner que les liaisons Au-C2 sont à peine affectées par le changement d'état, une légère différence étant observée dans le cas des complexes 12 et 18, où les longueurs de liaison passent de 2.067 à 2.079 Å et de 2.077 à 2.071 Å respectivement.

Ces résultats nous incitent à inclure les contributions vibratoires aux transitions électroniques pour simuler les spectres de luminescence (phosphorescence).

## Étude des propriétés émissive des complexes de l'or Au(III)

Les longueurs d'onde de phosphorescence électronique ont été estimées par un simple calcul de la différence d'énergie entre l'état fondamental singulet ( $S_0$ ) et l'état excité triplet ( $T_1$ ), les résultats étant regroupés dans le tableau 4.4.

**Tableau 4.4:** Longueurs d'ondes de phosphorescence expérimentale (Réf [48]), calculées par la méthode PBE0 pour les complexes 2, 3, 4, 5, 12 et 18 dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; les longueurs d'onde sont données en nanomètre (nm) et en électronvolt (eV).

Complexe	$\lambda_{\text{exp}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{cal}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{exp}}(\text{eV})$	$\lambda_{\text{cal}}(\text{eV})$
2	476		2.61	
	506	467	2.45	2.66
	542		2.29	
3	626	553	1.98	2.24
	4	629	562	1.97
5	636	564	1.95	2.20
	12	566	2.19	
12	607	535	2.04	2.32
	669		1.85	
	18	496	2.50	
18	526	496	2.36	2.50
	565		2.19	

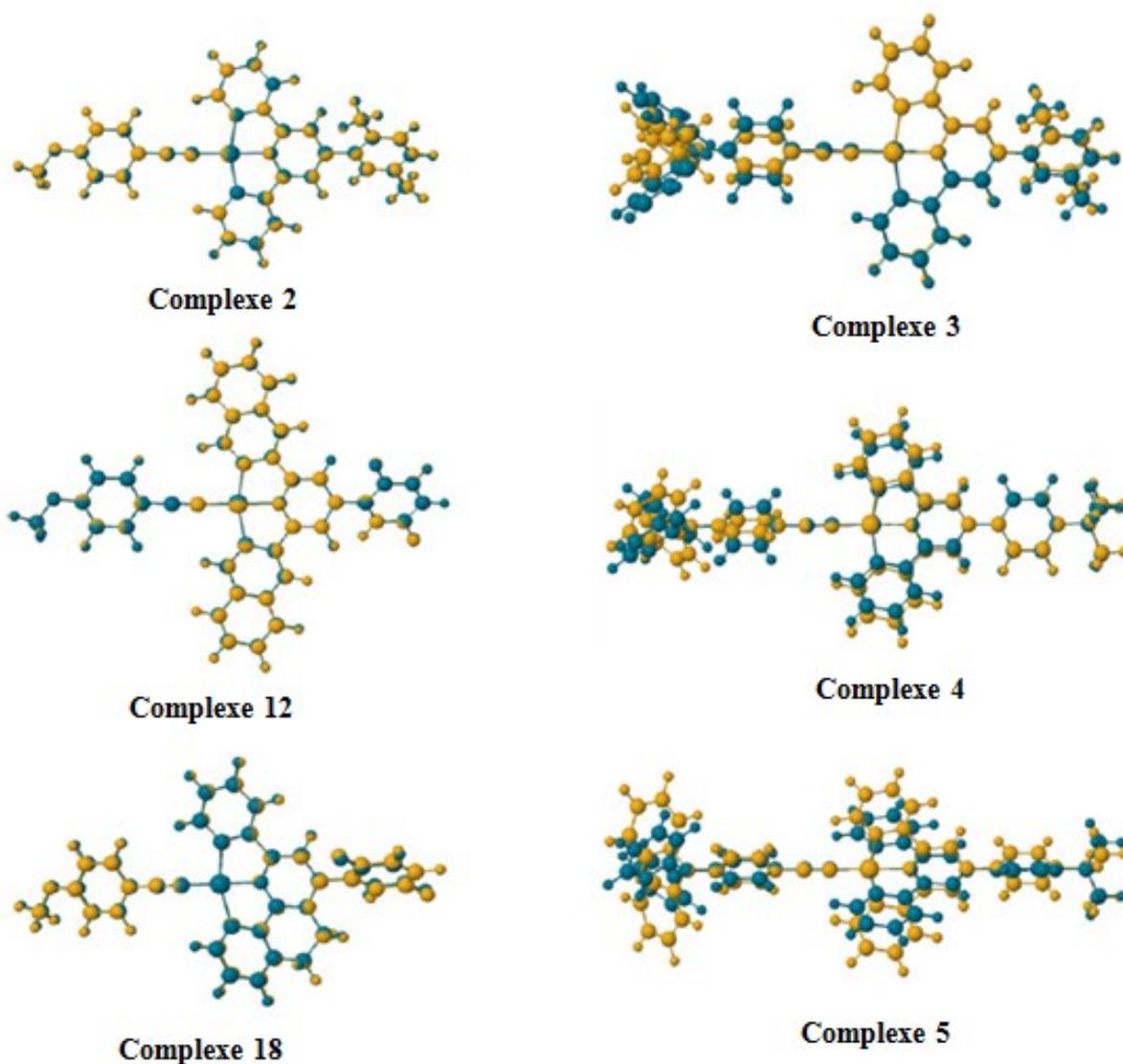
D'après les valeurs présentées dans le tableau 4.4, la forte sous-estimation de l'énergie de transition pour complexes 3, 4 et 5, apparaissant pour les excitations verticales, est encore présente pour la désexcitation (elle est de l'ordre de 0,25 eV), contrairement aux résultats des calculs pour les complexes 2, 12 et 18 qui reproduisent correctement les résultats expérimentaux. En effet, expérimentalement, les complexes 2, 12 et 18 possèdent leur plus courte longueur d'onde de phosphorescence à 476, 566 et 496 nm, respectivement, alors que les valeurs théoriques respectent la tendance observée 467, 535, 496 nm; ces bon résultats, nous ont permis de faire le calcul vibronique pour simuler les spectres de phosphorescence.

Les longueurs d'onde d'émission des six complexes ont également été calculées par la méthode TD-DFT, donnant des résultats proches aux valeurs trouvés en procédant à la

simple différence d'énergie entre l'état fondamental singulet et l'état triplet relaxé, calculée en méthode sans contrainte de spin ('spin unrestricted').

### IV.6. Simulation du spectre de phosphorescence

Dans l'intention de simuler les spectres de phosphorescence, en utilisant un modèle du couplage vibronique (approche adiabatique AH), il est nécessaire d'avoir les géométries de l'état fondamental S0 et de l'état excité triplet T1 très proches, voir similaires. Les géométries optimisées des états fondamental et excité sont superposées et représentées dans la figure 4.4.



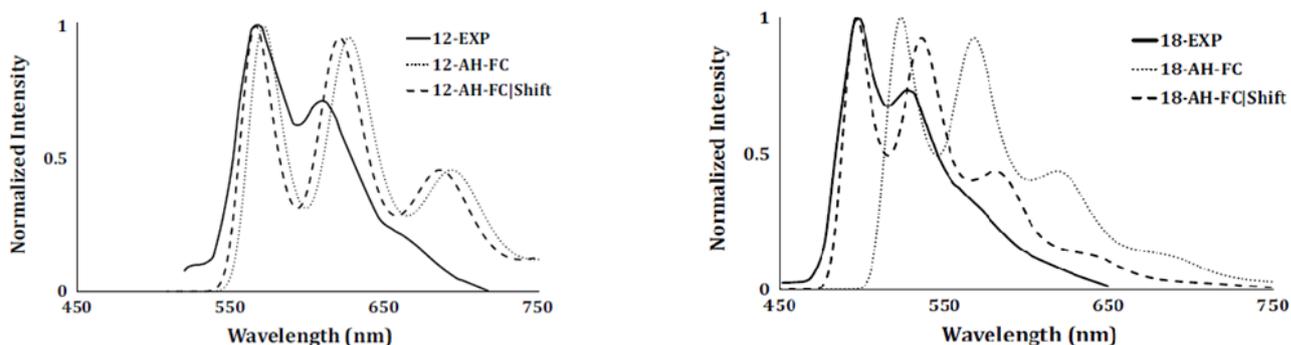
**Figure 4.4:** Géométries superposées de l'état fondamental (en jaune) et de l'état excité (en bleu) des complexes 2, 3, 4, 5, 12 et 18.

## Étude des propriétés émissive des complexes de l'or Au(III)

On note que, dans le cas des complexes 2, 12 et 18, les géométries de l'état fondamental et de l'état excité T1 sont presque superposées, satisfaisant ainsi le critère de comparaison. Ce fait n'est plus vrai pour les complexes 3, 4 et 5 ayant comme radical le diphenylpyridine. En effet, les groupes phényles liés à l'atome d'azote sont tordus à l'état excité par rapport à l'état fondamental et comme conséquence, les spectres de luminescence n'ont pas été simulés pour ces complexes.

Le spectre de phosphorescence n'a pu être enregistré pour le complexe 2. Par contre, les résultats sont satisfaisants pour les deux complexes 12 et 18.

Le critère de superposabilité des géométries de l'état fondamental et de l'état excité étant satisfait, on peut donc utiliser le modèle du couplage vibronique (AH) pour les complexes 12 et 18 pour obtenir leurs spectres de phosphorescence, qui sont présentés dans la figure 4.5.



**Figure 4.5:** Spectres de phosphorescence des complexes 12 (à gauche), 18 (à droite). (Spectre expérimental en traits continus, spectre simulé en pointillés (avec et sans décalage de shift))

La figure 4.5 montre que les spectres issus du modèle AH pour les deux complexes 12 et 18 reproduisent bien les positions des bandes. Cependant, malgré une bonne tendance générale, les intensités ne sont pas bien reproduites pour avoir un accord quantitatif; il convient également de signaler que les spectres simulés et expérimentaux sont légèrement décalés, nécessitant de faire un petit décalage sur les spectres simulés (lignes en pointillés sur la figure 4.5), de façon à faire coïncider les maxima observés et simulés (on s'adapte ainsi à la bande expérimentale la plus intense). Les corrections de couplage spin-orbite ne devraient pas être significatives dans notre cas, puisque l'état triplet n'implique pas le métal.

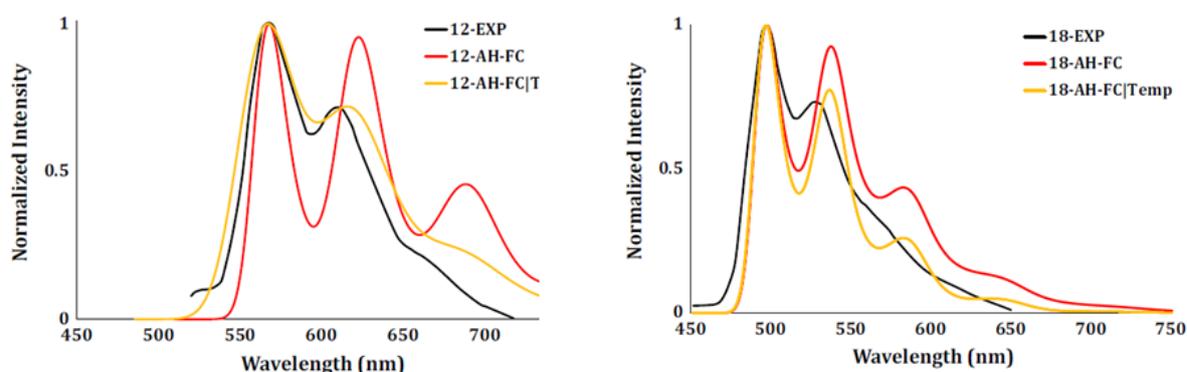
Notre méthode reproduit bien le spectre expérimental, malgré une sous-estimation de l'intensité de la troisième bande, Ce dernier point nous a contraint à prendre en compte les effets de la température, afin de corriger les intensités relatives et obtenir un modèle plus fiable.

### IV.7. Effet de la température

L'inclusion des effets de la température dans nos calculs n'influe pas sur la gamme énergétique de la signature de la luminescence, mais elle a un impact sur les intensités et modifie donc activement la forme du spectre vibronique simulé. En fait, le maximum devient encore plus intense que la 3<sup>ème</sup> bande et la terminaison du spectre. Les spectres de phosphorescence des complexes 12 et 18, ainsi réarrangés sont maintenant reproduits avec les bonnes intensités dans notre simulation.

Les effets de la température ont été pris en compte pour améliorer le spectre simulé. Cette opération entraînera une diminution de l'intensité de la troisième bande (par rapport à la première). Le coût de calcul est faible lors de la prise en compte des effets thermiques comme indiqué par F. Massuyeau [47]; le nombre maximal des états vibrationnels initiaux, considérés dans les calculs, a été maintenu en dessous de 200 pour l'étude des deux complexes 12 et 18.

Dans la figure 4.6, on a tracé les spectres de phosphorescence des complexes 12 et 18 (spectres expérimentaux en noir, spectres simulés en rouge et en orange (sans ou avec effet de la température, respectivement)).



**Figure 4.6:** Spectres de phosphorescence des complexes 12 et 18 (spectre expérimental en noir, spectres simulés en rouge ou orange sans et avec prise en compte de l'effet thermique.

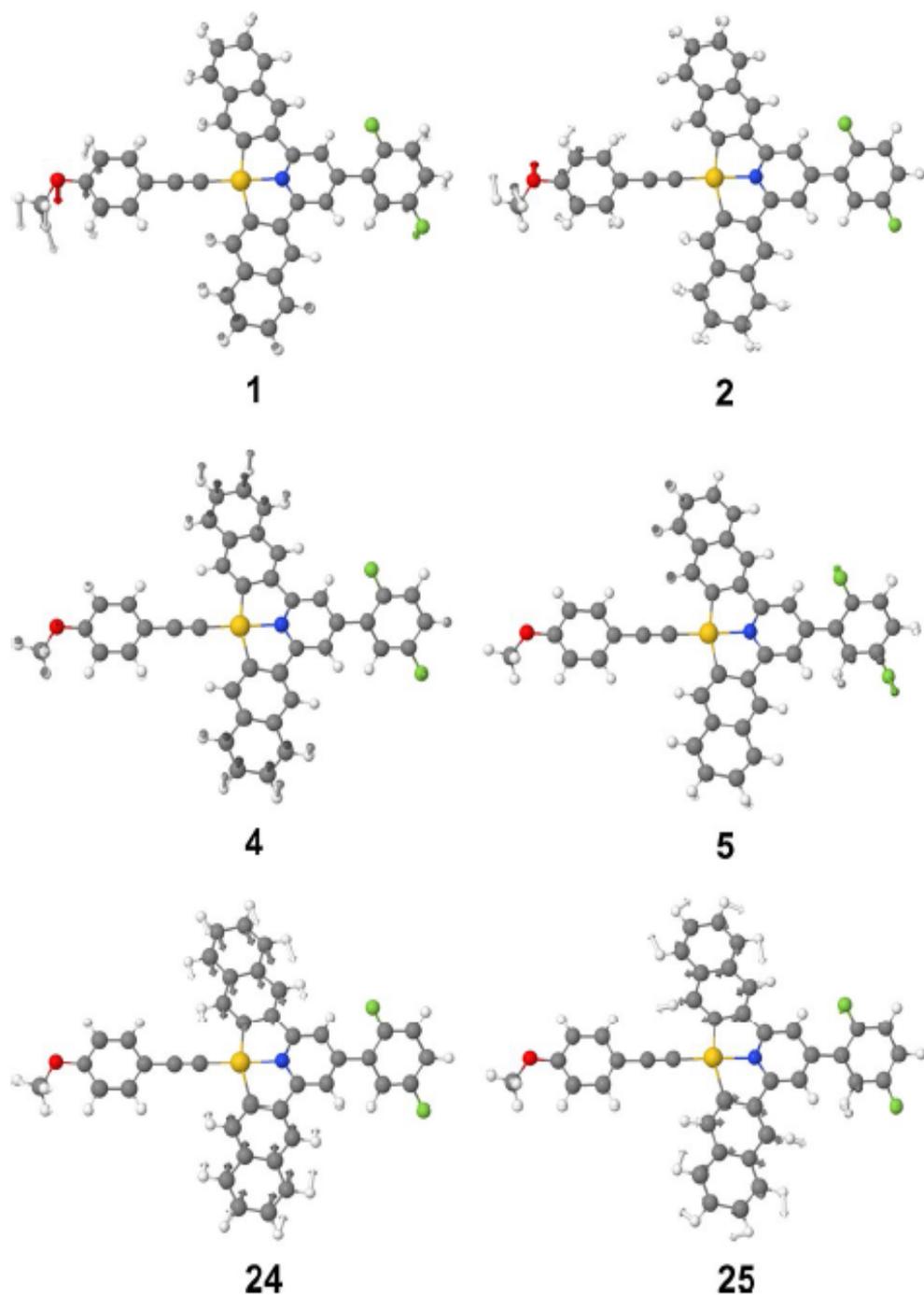
D'après la figure 4.6, l'intensité de la deuxième bande est correctement simulée quand les effets de la température sont pris en compte et une meilleure corrélation des spectres simulés et expérimentaux est observée.

### IV.8. Modes normaux de vibration

Comme indiqué précédemment, pour les complexes 12 et 18, une bonne concordance entre les spectres de phosphorescence simulés et expérimentaux est observée. Le calcul vibronique prenant en compte les contributions vibratoires aux transitions électroniques, il est désormais possible d'affecter les modes normaux les plus pertinents responsables de la signature optique, d'où la caractérisation des modes impliqués dans les transitions électroniques.

L'un des outils utilisés, pour caractériser le mode normal impliqué dans la transition électronique, est le vecteur de décalage qui correspond au gradient de l'état final projeté sur les modes normaux de l'état initial [70].

Cette étude a été faite uniquement pour le complexe 12 où de nombreux modes normaux ont une contribution non négligeable, mais ceux cités ci-dessous sont ceux ayant une valeur significative du vecteur de décalage, à savoir les modes 1, 2, 4, 5, 24 et 25, représentés en figure 4.7.



**Figure 4.7:** Les principaux modes normaux de vibration 1, 2, 4, 5, 24 et 25 du complexe 12

Les modes normaux 1, 2, 4 et 5 ont été calculés à faible énergie, inférieure à  $30\text{ cm}^{-1}$ ; ces modes possèdent le plus grand vecteur de décalage. Quant aux modes normaux 24 et 25, leurs énergies respectives sont simulées autour de  $220\text{ cm}^{-1}$ .

Mode normal N°1 : le fragment Ph-O-Me tourne autour de la triple liaison C≡C;

## Étude des propriétés émissive des complexes de l'or Au(III)

---

Mode normal N°2 : peut être décrit comme une relaxation de la molécule;

Mode normal N°4 : il y a deux torsions autour du métallacycle;

Mode normal N°5 : l'hydrogène et les atomes de fluor sont fortement impliqués, le groupement phényle attaché à la fraction C<sup>N</sup>C est en rotation;

Mode normal N°24 : les deux cycles phényle opposés de la fraction C<sup>N</sup>C sont dans des mouvements d'étirement opposés, de telle sorte que les atomes de carbone liés à l'atome d'or se rapprochent du métal;

Mode normal N°25 : peut être affecté à une rotation des deux anneaux phényles opposés.

Ces résultats sont cohérents avec le fait que l'état excité triplet implique principalement les ligands des complexes.

### IV.9. Conclusion

Dans ce chapitre, de nouvelles idées sur les états excités de six complexes d'Au(III) ont été présentées. Il a été montré que, quand il y a une forte partie donneuse d'électrons, tels que le diphenyle pyridine, les fonctionnelles habituelles (PBE0, CAM-B3LYP...) ont tendance à ne pas reproduire avec précision le comportement optique.

Les limites du modèle vibronique utilisé ont été signalées. En effet, pour les complexes 3-5, les géométries de leurs états fondamentaux sont trop différentes des états excités, compliquant ainsi l'obtention d'un spectre de luminescence fiable.

Pour les complexes 12 et 18, on a obtenu de très bons résultats, nos spectres de phosphorescence simulés reproduisant convenablement leurs homologues obtenus expérimentalement.

Il a également été montré que, pour un groupe de donneurs modérés, comme O-Me, la technique TD-DFT donne de très bons résultats concernant les énergies d'excitation, proches des résultats trouvés par calcul 'unrestricted'. L'inclusion des effets de température améliore grandement le modèle en corrigeant les intensités des deuxième et troisième bandes d'émission.

Les modes normaux les plus pertinents responsables de la signature optique de l'émission ont été déterminés. En moyenne, le métallacycle (C<sup>N</sup>C) et le Ph-OMe sont fortement

## Étude des propriétés émissive des complexes de l'or Au(III)

---

impliqués, en particulier le mouvement de torsion du fragment Ph-OMe autour de la triple liaison.

## IV.10. Bibliographie

- [1] BW D'Andrade, SR Forrest, *Adv Mater*, 2004, 16:1585–1595.
- [2] Y Sun, SR Forrest, *Appl Phys Lett* , 2007, 91, 263503.
- [3] C-Y Chen, N Pootrakulchote, M-Y Chen , *Adv Energy Mater*, 2012, 7, 1503.
- [4] M Schulze , A Steffen, F Würthner , *Angew Chemie*, 2015, 127, 1590.
- [5] MJ Lundqvist, E Galoppini, Gj Meyer, P Persson , *J Phys Chem A*, 11, 1487.
- [6] C-C Chou, F-C Hu, H-H Yeh , 2014, *Angew Chemie*, 53, 178.
- [7] T Kinoshita, JT Dy, S Uchida et al, *Nat Photonics*, 2013, 7, 535.
- [8] K Heinz, K Hempel, S Tschierlei et al , *Eur J Inorg Chem* , 2009, 8, 3119.
- [9] C Muhavini Wawire, D Jouvenot, F Loiseau, *J Photochem Photobiol A Chem*, 2014, 8, 8.
- [10] AA Bhuiyan, JR Kincaid, *InorgChem*,1998, 6, 2525.
- [11] A Basu, HD Gafney, TC Streckas, *Inorg Che*, 1982, 5,2231.
- [12] F Labat, I Ciofini, HP Hratchian, *J Phys Chem*, 2001, 10,4297.
- [13] SI Gorelsky, ABP Lever , *J Organomet Chem*, 2001, 10, 187.
- [14] RR Guimaraes, ALA Parussulo, HE Toma, K Araki K, *Inorgan Chim Acta*, 2013, 6, 23.
- [15] F Vazart, C Latouche, *Theor Chem Acc*, 2015, 7,1.
- [16] LEE Broeckx, W Delaunay, C Latouche C et al, *Inorg Chem*, 2013, 3, 10738.
- [17] C Dragonetti, A Colombo, D Marinotto et al, *J Organomet Chem*, 2014, 5, 568.
- [18] AF De, L Belpassi, S Fantacci, *J Mol Struct THEOCHEM*, 2009, 13, 74.
- [19] H Sun, S Liu, W Lin et al, *Nat Commun* , 2014, 5, 3601.
- [20] H Belaidi, S Belaidi, C Katan et al , *J Mol Model*,2016, 22, 265.
- [21] M Lepeltier, H Le Bozec, V Guerchais , *Organometallics*, 2005,4, 6069.
- [22] S Okada, K Okinaka, H Iwawaki et al, *Dalton Trans*, 2005, 8,1583.
- [23] C Latouche, P-H Lanoë, JAG Williams et al, 2011, *New J Chem*, 35, 2196.
- [24] J Boixel, V Guerchais, H Le Bozec, *J Am Chem Soc*, 2014, 9, 5367.
- [25] G Rajendra Kumar, P Thilagar, *Inorg Chem*, 2016, 10, 12220.
- [26] P Savel, C Latouche, T Roisnel, *Dalton Trans*, 2013, 42, 16773.
- [27] S Culham, P-H Lanoë, VL Whittle, *Inorg Chem*, 2013, 13, 11003.
- [28] A Colombo, C Dragonetti, D Marinotto et al ,*Organometallics*, 2013, 5, 3894.
- [29] A Barbieri, G Accorsi, N Armaroli, *Chem Commun*, 2008, 2185.
- [30] C Latouche, D Skouteris, V Barone et al, *J Chem Theory Comput*, 2015, 9, 3281.
- [31] AM Prokhorov, T Hofbeck, R Czerwieńiec et al, *J Am Chem Soc*, 2014, 6, 9637.
- [32] Y Zhang, J Clavadetscher, M Bachmann et al , *Inorg Chem*, 2014,16, 756.

- [33] C Gourlaouen, C Daniel, 2014, Dalton Trans, 14, 17806.
- [34] M Zaarour, A Singh, C Latouche, Inorg Chem, 2013, 8, 7987.
- [35] S Lamansky, P Djurovich, D Murphy D et al, Inorg Chem, 2001, 8, 1704.
- [36] S-H Wu, SE Burkhardt, J Yao et al, Inorg Chem, 2011,10, 3959.
- [37] F Vazart, C Latouche, J Bloino, V Barone, Inorg Chem, 2015, 8, 5588.
- [38] C Latouche, V Barone, J Chem Theory Comput, 2014, 7, 5586.
- [39] J Fabian, Dye Pigment, 2010, 18,36.
- [40] F Wang, T Ziegler, J Chem Phys, 2004,5,12191.
- [41] A Eilmès , Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc, 2012, 8, 27.
- [42] J-H Liao, RS Dhayal, X Wang et al, Inorg Chem, 2014,5, 11140.
- [43] D Jacquemin, EA Perpète, GE Scuseria et al, J Chem Phys Lett, 2008, 4, 226.
- [44] D Jacquemin, EA Perpète, GE Scuseria et al, J Chem Theory Comput, 2008, 13, 135.
- [45] M Savarese, U Raucci, PA Netti et al , Chem Phys Lett, 2014, 5,148.
- [46] M Walter, J Akola, O Lopez-Acevedo et al, Proc Natl Acad Sci, 2008, 6, 9157.
- [47] F. Massuyeau, E. Faulques, C. Latouche C, J Chem Theory Comput, 2017, 13, 1748.
- [48] Au VK-M, Tsang DP-K, Wong KM-C et al , Inorg Chem, 2013, 52,12713.
- [49] MJ Frisch, GW Trucks, HB Schlegel et al Gaussian ~ 09 {R}evision {D}.01
- [50] Adamo C, Barone V, J Chem Phys, 1999, 12, 6158.
- [51] Ernzerhof M, Scuseria GE , J Chem Phys, 1999, 8, 5029.
- [52] TH Jr Dunning, JP Hay, Struct.Theory SE, vol 1. Springer. US, Berlin, 1997, 28, 1.
- [53] Hay PJ, Wadt WR, J Chem Phys, 1985, 82, 299.
- [54] Hay PJ, Wadt WR , J Chem Phys, 1985,82, 270.
- [55] Wadt WR, Hay PJ, J Chem Phys, 1985, 82, 284.
- [56] C. Latouche C, Lee Y-C, Liao J-H et al, Inorg Chem, 2012, 51,11851.
- [57] C. Latouche C, Y-R Lin, Y. Tobon et al , Phys Chem Chem Phys, 2014, 16, 25840.
- [58] T. Yanai , DP. Tew, NC. Handy, Chem Phys Lett, 2004, 7, 51.
- [59] C. Lee, W. Yang, Parr RG , Phys Rev B, 1988, 5, 785.
- [60] AD Becke, J Chem Phys, 1993, 98, 5648.
- [61] JP Perdew , Phys Rev B, 1986, 3, 8822.
- [62] JP Perdew, K Burke, Y Wang, Phys Rev B, 1996, 7,16533.
- [63] Y Zhao, DG Truhlar DG, Theor Chem Acc, 2007, 27, 215.
- [64] J-D Chai, M Head-Gordon, Phys Chem Chem Phys, 2008, 6, 6615.
- [65] M Cossi, G Scalmani, N Rega, V Barone , J Chem Phys, 2002, 43, 117.
- [66] V Barone, M Cossi, J Tomasi, J Chem Phys, 1997, 107, 3210.

- [67] V Barone, A Baiardi, M Biczysko et al, *Phys Chem*, 2012, 14,12404.
- [68] V Barone, J Bloino, M Biczysko, F Santoro, *J Chem Theory Comput*, 2009, 5, 540.
- [69] D Licari, A Baiardi, M Biczysko et al, *J Comput Chem*, 2015, 14, 321.
- [70] F Egidi, J Bloino, C Cappelli, V Barone, *J Chem Theory Comput*, 2014, 18, 346.



# CONCLUSION GÉNÉRALE



Ces travaux de recherche, s'inscrivant dans le cadre de la thèse de doctorat effectuée au sein des laboratoires de physique et chimie quantique (LPCQ, UMMTO) et de thermodynamique et modélisation moléculaire (LTMM, USTHB), portent sur l'étude quantique de la structure électronique et des propriétés de luminescence des ligands hétérocycliques et complexes de métaux de transition, principalement le zinc, le cadmium et l'or. Ainsi, les propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et redox de deux séries de ligands hétérocycliques, notés L1-L3 et L4-L6, et des complexes formés avec des métaux de transition ont été explorées par le biais des méthodes quantiques basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT et TD-DFT), cette dernière permettant notamment la détermination des spectres d'absorption et d'émission des ligands et de leurs complexes correspondants. Les effets du solvant sont pris en compte par le modèle PCM implémenté dans le code de calculs utilisé Gaussian, logiciel bien adapté à l'étude des gros systèmes moléculaires. Différentes fonctionnelles hybrides ont été utilisées, telles que B3LYP, PBE0, CAM-LYP, permettant l'obtention de bons résultats.

Dans un premier temps, notre attention s'est focalisée sur les propriétés structurales et électroniques de deux séries de ligands hétérocycliques L1 à L6. Le bon accord obtenu entre les géométries moléculaires calculées et les données expérimentales disponibles a permis de valider l'emploi de cette technique DFT/PBE0. Par la suite, la méthode quantique TD-DFT/PBE0 a été utilisée pour déterminer les spectres d'absorption et d'émission de ces deux séries de ligands, cette technique s'étant avérée fiable et efficace pour traiter ce type de ligands. Elle a montré que l'excitation vers le premier état singulet est liée à deux transitions, la première, faible de type  $n \rightarrow \pi^*$ , et la deuxième de type  $\pi \rightarrow \pi^*$ , impliquant principalement les orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO). Les longueurs d'ondes d'absorption et d'émission déterminées théoriquement suivent l'ordre :

Première série de ligands :  $\lambda(L2) > \lambda(L1) > \lambda(L3)$

Deuxième série de ligands :  $\lambda(L5) > \lambda(L6) > \lambda(L4)$

Cette technique, légèrement modifiée TD-DFT/B3PW91, a été appliquée aux complexes issus de l'ajout de métaux de transition (Cd et Zn) et a révélé des absorptions attribuées aux transitions de type  $\pi \rightarrow \pi^*$  et une variation similaire des longueurs d'ondes d'émission et d'absorption, comparativement à celle observée dans le cas des ligands.

Les propriétés redox des ligands hétérocycliques étudiés et de leurs complexes organométalliques correspondants (de cadmium et de zinc) ont fait l'objet d'une attention

particulière; l'estimation théorique des affinités électroniques (EAs) de tous les composés étudiés a montré que la diversité des ligands constituant la sphère de coordination du métal (Cd ou Zn) permet d'explorer un vaste domaine de ces propriétés importantes de tels systèmes moléculaires. Les résultats obtenus ont permis d'élucider les propriétés redox qui montrent un processus de réduction quasi réversible avec un échange monoélectronique; une bonne corrélation a été ainsi établie entre les affinités électroniques calculées au niveau DFT/PBE0 et les potentiels demi-vague de réduction  $E_{1/2}$ , mesurés par électrochimie (mesures voltampérométriques). Dans le cas des ligands, l'affinité électronique, aussi bien que le potentiel électrochimique de réduction suivent l'ordre :

- Première série de ligands :  $EA(L2) > EA(L1) > EA(L3)$ , indiquant que le ligand L3, ayant l'EA la plus basse, s'avère le plus difficile à réduire.
- Deuxième série de ligands :  $EA(L6) > EA(L5) > EA(L4)$ , montrant un ligand L6 plus facile à réduire par rapport à L4 et L5.

Ce bon accord théorie-expérience a nécessité la prise en compte des effets du solvant DMF par le biais du modèle de solvation PCM.

D'autre part, le comportement redox des complexes bivalents de zinc et de cadmium, de formule générale  $[M(L1-L6)Cl_2]$ , a fourni les conclusions suivantes:

- le transfert électronique au sein du métal est irréversible.
- les potentiels de réduction des couples  $Zn(II/I)$  et  $Cd(II/I)$  dans les complexes sont sensibles à l'effet électronique du substituant X dans le ligand. Ces complexes se réduisent plus facilement avec  $M(L2)Cl_2$  pour les complexes de la première série et  $M(L6)Cl_2$  pour les complexes de la deuxième famille.
- La réduction du ligand dans le complexe est plus facile en présence de Zn dans tous les complexes.

Ces résultats sont conformes avec le fait qu'un complexe neutre ayant un ligand fortement électrodonneur soit plus difficile à réduire électrochimiquement.

Enfin, la technique DFT/PBE0/Lan12dz a permis la détermination théorique des spectres de phosphorescence des complexes de l'or (complexes notés 12 et 18 dans l'article de référence), qui reproduisent correctement les spectres expérimentaux, bien que les limites du modèle vibronique utilisé ont été signalées dans le cas des complexes 3, 4 et 5, où les géométries de

leur état fondamental s'éloignent considérablement de celles des états excités, compliquant ainsi l'obtention d'un spectre de luminescence fiable.

Parmi les perspectives découlant de ce travail, on pense qu'il serait intéressant, voire même indispensable, d'étendre la méthode théorique utilisée à des complexes d'autres métaux de transition comme le cuivre, l'argent et le mercure, intensément étudiés ces dernières années, du fait de l'importance de leur activité antibiotique et de leur luminescence dans la gamme du visible.





## **Propriétés structurales et électroniques des complexes**

### **organométalliques : Etude DFT**

Le but principal de cette étude est d'explorer d'une part, les propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et le comportement redox de deux familles de ligands hétérocycliques, d'autre part, de donner un aperçu sur la réactivité des ligands bidentés vis à vis de deux métaux de transition, le Cadmium et le Zinc. Les bons résultats obtenus lors de ces travaux sur les ligands ont permis d'étendre l'étude aux complexes correspondants: les calculs DFT et TD-DFT ont permis l'obtention d'un bon accord entre nos résultats théoriques et les données expérimentales. Par ailleurs, l'investigation DFT des propriétés spectroscopiques d'une série de complexes à base d'or Au(III) avec les ligands tridentés biscyclométalliques, a permis la reproduction des spectres d'absorption et de luminescence, et une interprétation des propriétés optiques a été proposée pour certains complexes.

Toutes ces études confirment ainsi la fiabilité des méthodes quantiques utilisées et la bonne complémentarité théorie-expérience, en décrivant comment les calculs DFT et l'électrochimie, TD-DFT et la luminescence expérimentale peuvent être couplés pour relier la structure électronique de ces molécules à des données électrochimiques et de luminescence observables.

## **Structural and electronic properties**

### **of organometallic complexes : a DFT study**

The main aim of this study is to explore, on the one hand, the structural, electronic, spectroscopic properties and the redox behaviour of two families of heterocyclic ligands, on the other hand to give a general idea on the reactivity of bidentate ligands towards two transition metals, namely Cadmium and Zinc. The good results obtained in this work on the ligands allowed to extend the study to the corresponding metal-ligand complexes: the DFT and TD-DFT calculations allowed obtaining of a good agreement between our theoretical results and the experimental data. In addition, The DFT investigation of spectroscopic properties of a series of gold-Au(III) complexes with biscyclometalated tridentate ligands allowed the reproduction of absorption and luminescence spectra, and an explanation of the optical properties was proposed for some of these spectra.

All these studies confirm the reliability of the quantum methods used and the good complementarity theory-experiment, by describing how DFT calculations and electrochemistry on one hand, and TD-DFT approach and experimental luminescence can be coupled to connect the electronic structure of these molecules to observable electrochemical and luminescence data.