



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Spécialité : chimie des matériaux

Réf. :

Présenté et soutenu par :

Nafti Narimane

Le : mercredi 26 juin 2019

*Détection de cations métalliques par luminescence : étude
théorique*

Jury :

Pr.	Omari Mahmoud	Pr	Université de Biskra	Président
Dr.	Djouama Hanane	MCB	Université de Biskra	Rapporteur
Dr.	Mellaoui Malika	MCB	Université de Biskra	Examinatrice

Année universitaire : 2018 - 2019

Remerciement

Je remercie en premier lieu Dieu de m'avoir donné le courage et la volonté pour réaliser ce travail.

Je tiens, tout d'abord, à exprimer mes remerciements à Mme Hannane Djouama, pour m'avoir proposé ce sujet, et pour avoir dirigé cette mémoire. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour m'avoir initié et accompagné tout au long de mon travail de recherche et pour la confiance qu'il m'a accordée durant cette période de mémoire passées sous sa responsabilité. Ses compétences, sa rigueur scientifique et sa disponibilité n'ont cessé de me motiver pour l'accomplissement de ce travail. Il a également été d'un précieux conseil pour répondre à mes diverses interrogations et pour la rédaction de ce mémoire.

Je tiens également à remercier M Omari Mahmoud pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de mon mémoire et Mme Mellaoui Malika d'avoir acceptée d'examiner et de juger ce travail, je lui adresse l'expression de mon profond respect.

Dédicaces

Grâce à **Dieu** ce mémoire à été réalisé, Dieu merci pour le courage et la volonté sans les quelles mon travail n'aurait jamais pu voir la lumière de ce jour.

Je dédie ce modeste travail

A moi

Aux deux êtres les plus proches de mon cœur

A la femme la plus belle dans le monde à ma chérie grand-mère

*«**Khadouj Naziha**»*

A le personne qui comptent beaucoup pour moi, qui ont toujours été là pour moi, qui tien une place immense dans mon cœur, Amon très cher frère

*«**Mohamed Merzek**».*

*A mes parents, Mon père «**Abderrahmane**» et Ma mère «**Hayette**»*

*A mes belles sœurs **Aya, Rim...** pour leur encouragement*

*A mon grand-père «**Mohamed**» J'aurais tant aimé que vous soyez présents. Que Dieu ait vos âmes dans sa sainte miséricorde.*

C'est grâce à vous que je suis ce que je suis maintenant. Je ne pourrais vous remercier assez... que Dieu vous protège.

*A toutes mes amies, et collègues de la promotion (chimie des matériaux) en particulier mes amies intime «**Sabrina, Azhare, Kenza**».*



Narimane

Liste des abréviations

DFT	Density Functional Theory
GGA	Generalized Gradient Approximation
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IR	Infrarouge
KS	Kohn–Sham
LDA	Local-Density Approximation
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
OM	Orbitale Moléculaire
DB	Dibenzo
18-C-6	18-crown-6
Ks	Constante de stabilité
UV	Ultraviolet
HF	Hartree-Fock
LSD	Local Spin Density
GEA	Gradient Expansion Approximation
CPCM	Conductor Polarizable Continuum Model
Rx	Rayons x
MLCT	Metal-Ligand Charge Transfer
TD-DFT	Time-Dependent Density Functional Theory

Liste des tableaux

Chapitre

Tableau I.1: Diamètre de cavité et la taille de cavité d'éther couronne 17

Chapitre III

Tableau III.1: les distances internucléaires (Å) angles de liaisons et angles dièdres (°) des complexes optimisées. Entre crochets, les valeurs expérimentales 39

Tableau III.2: OMs frontières pour les complexes I à VI 40

Tableau III.3: Transitions électroniques pour le complexes (I-VI) 42

Chapitre IV

Tableau IV.1: Les principales distances, les angles, angles dièdres expérimentaux et calculées des complexes [1] et [2] dans différents environnements: Vide, et CH₂Cl₂ 48

Tableau IV.2: Transitions électroniques pour les complexes [1] et [2] dans vide et CH₂Cl₂ 51

Tableau IV.3: Transitions électroniques pour les complexes [1-M] dans vide et CH₂Cl₂ 55

Tableau IV.4: Transitions électroniques pour les complexes [2-M] dans vide et CH₂Cl₂..... 57

Tableau IV.5: Transitions électroniques pour les complexes [1-M] et [2-M] dans CH₂Cl₂.. 59

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1: Exemples d'éthers-couronnes	7
Figure I.2: Exemples de cryptands (a) et d'un sphérand (b)	8
Figure I.3: Classification d'ionophores synthétiques et naturel	9
Figure I.4: Conformations cristallines de l'éther 18-Couronne-6 à l'état libre (à gauche) et en présence d'un ion potassium (à droite)	10
Figure I.5: Le complexe (K, DB-18-C-6) ⁺	11
Figure I.6: Complexe d'ion ammonium avec [2.2.2] cryptand	11
Figure I.7: Complexe du (p-tolyldiazonium tetrafluoroborate, 18-C-6)	12
Figure I.8: Synthèse des composés couronnés, on utilise la réaction de Williamson.....	14
Figure I.9: diamètre du cation / taille de la cavité Log Ks par rapport au rapport du diamètre de cation à la taille de la cavité pour Dicyclohexano-18-crown-6 complexé par un métal alcalin	18
Figure I.10: Diagramme de Jablonski : émission de fluorescence.....	19
Figure I.11: Les transitions énergétiques	21

Chapitre III

Figure III.1: L'interaction (15-Couronne-5)- Métal.....	37
Figure III.2: Géométries optimisées des composés I-VI	38
Figure III.3: Diagramme énergétique de complex I-VI	41
Figure III.4: Spectres d'absorption électroniques des complexes étudiés	42

Chapitre IV

Figure IV.1: Géométries optimisées des composés [1] et [2]	47
Figure IV.2: Diagramme des orbitales frontières pour les complexes [1] et [2] dans différents environnements: Vide, et CH ₂ Cl ₂	49
Figure IV.3: Spectres UV-Vis calculé des complexes [1] et [2] dans vide et CH ₂ Cl ₂	51

Figure IV.4: Géométries optimisées des composés [1-Li ⁺], [1-Mg ⁺⁺], [2-Li ⁺], [2-Mg ⁺⁺]	52
Figure IV.5: Spectres UV-Vis calculé des complexes [1-M] dans vide et CH ₂ Cl ₂	54
Figure IV.6: Spectres UV-Vis calculé des complexes [2-M] dans vide et CH ₂ Cl ₂	56
Figure IV.7: Spectres UV-Vis calculé des complexes [1-M] et [2-M] avec (M= alcalino-terreux) dans CH ₂ Cl ₂	59

Table des matières

<i>Introduction Générale</i>	1
------------------------------------	---

Références

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1. Introduction:	6
I.2. Les éthers-couronnes:	6
I.3. Macrocycles de type éther couronnes:	8
I.4. Complexes éthers en couronne :	10
I.4.1. Les types de complexation d'éthers couronnes:	10
I.4.1.1. Complexation de cations:.....	10
I.4.1.2. Complexes de molécules chargées:	11
I.4.1.3. Complexation de molécules neutres:	12
I.5. Synthèse d'un éther couronne:	12
I.6. Les application des éthers couronnes :.....	14
I.6.1. La catalyse de transfert de phase :	14
I.6.2. Le transport des ions (inophore) :	15
I.6.3. La solubilisation d'ions :	15
I.6.4. Reconnaissance moléculaire pour les systèmes biologiques du vivant :	15
I.7. Les complexes à base des métaux alcalins:	15
I.7.1. Les alcalins :	15
I.7.2. Complexation des cations par les éthers couronnes:.....	16
I.8. Spectroscopie de photoluminescence:	18
I.8.1. Absorption d'un photon-spectroscopie UV-Visible:.....	20
I.8.1.1. Principe:	20
I.8.1.2. Types de transition et chromophores :	21

Références

Chapitre II

Introduction aux méthodes de calculs quantiques

II.1. Introduction:	25
II.2. Méthodes quantiques pures :	26
II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité :	26
II.3.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn :	27

II.3.2. Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :	28
II.3.3. Equations de Kohn-Sham (KS) :	29
II.3.3.1. Approximation de la densité locale (LDA) :	30
II.3.3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA):	30
II.3.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) :	32
II.4. Logiciel utilisé :	33
II.4.1. Gaussian :	33
Références	

Chapitre III

Etude des propriétés structurales et spectroscopique d'éthers-couronnes de type 15C5-M

III.1. Introduction:	37
III.2. Méthodes de calculs :	37
III. 3. Etude structurale des complexes I-VI :	38
III. 4. Etude orbitales des complexes I-VI:	40
III. 5. Spectres d'absorption UV-Visible - Complexes (I-VI) :	41
Références	

Chapitre IV

Etude des propriétés structurales et spectroscopique de complexes [(η⁵C₅H₄C(O)CH=CH-4- Benzo-15-Couronne-5)ML_n

IV. 1. Introduction :	46
IV. 2. Méthodes de calculs :	46
IV.3. Etude des propriétés structurales et spectroscopiques des complexes [1] et [2].....	47
IV.3.1. Etude structurale:	47
IV.3.2. Etude quantitative-Etude orbitale :	48
IV.3.3. Propriétés spectroscopiques :	49
IV.3.3.1. Spectroscopie UV-Visible :	49
IV.4. Etude des propriétés structurales et spectroscopiques des complexes [1-M] et [2-M] M= Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Be ⁺⁺ , Mg ⁺⁺ et Ca ⁺⁺	52
IV.4.1. Propriétés spectroscopiques:	53
Références	
Conclusion générale	63

Annexe

Introduction Générale

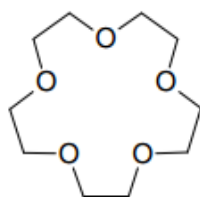
Les avancées méthodologiques de la physico-chimie théorique alliées à l'augmentation des ressources informatiques et des méthodes de calculs permettent aujourd'hui à la modélisation moléculaire de traiter de nombreux types de problèmes. La structure électronique de l'atome, des molécules et des complexes organométalliques, l'évaluation de leurs propriétés spectroscopiques et magnétiques, la simulation de systèmes périodiques et des nanoparticules, ou encore la structuration de molécules d'intérêts biologiques sont des exemples de sujets désormais traitables théoriquement. Chaque échelle et chaque type de problème disposent de techniques adaptées à leur modélisation.^[1]

Ce qui rend les éthers couronnes assez importants, c'est leur propriété de recevoir des ions métalliques à l'intérieur de leur cavité ^[2-3], en particulier leur sélectivité envers les métaux alcalins et alcalino-terreux qui sont très abondants en nature.

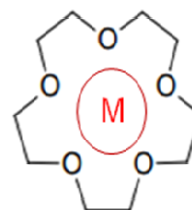
Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressés à la conception de polyéthers-cycliques constituent la classe la plus importante des éthers-couronnes, ce sont des composées synthétiques neutres qui forment des complexes stables avec les ions de métaux alcalins, alcalino-terreux et transition. Grâce à leur caractère hydrophobe, le classement de leur sélectivité vis-à-vis les différents cations varie avec la taille du cycle. Leur découverte a été une étape importante dans la chimie des alcalins, car ces molécules font partie des rares complexes de ces éléments.^[4]

Nous avons entrepris des calculs de structures électroniques à l'aide de la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) sur les complexes de forme 15-Couronne-5, ^[5] ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}\text{-benzo-15-crown-5})\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ **[1]**, et ($(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}\text{-benzo-15-crown-5})\text{Re}(\text{CO})_3$) **[2]** à l'état libre et sur les complexes (15C5-M), 5 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}\text{-benzo-15-crown-5})\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}$ **[1-M]**, et ($(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}\text{-benzo-15-crown-5})\text{Re}(\text{CO})_3$)M **[2-M]** avec (M=M⁺; **cations alcalins** et M⁺⁺; **alcalino-terreux**).^[6]

Nous avons traité l'aspect théorique de leurs arrangements structuraux et leurs propriétés optiques.

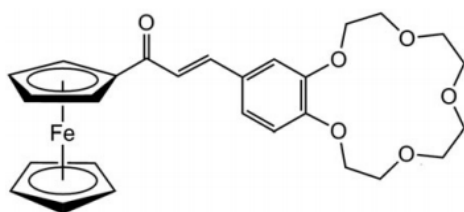


15-C-5

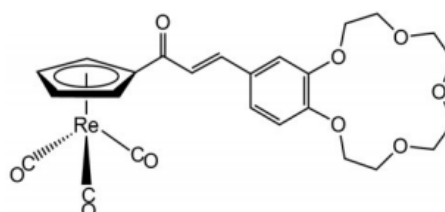


(15C5-M)

($M=M^+$; cations alcalins : Li^+ , Na^+ , K^+ ,
 Rb^+ , Cs^+)



[1]



[2]

Il sera question dans ce mémoire d'étudier la luminescence de plusieurs complexes moléculaires à l'aide de différents outils de calcul. Dans un premier temps, une introduction bibliographique présente les principales propriétés optiques qui caractérisent les éthers-couronnes.

Les systèmes aux quels je me suis intéressée, ont été étudiés à l'aide de la méthode de chimie quantique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui donne généralement des résultats d'une bonne précision pour des temps de calcul raisonnables. Un bref rappel des fondements de cette méthode de calcul est donné en deuxième chapitre.

Le troisième chapitre porte sur l'étude théorique sur les éthers-couronne de type 15-couronne-5 (15C5-M) (M; cations alcalins) oxygénés à complexer de nombreux cations alcalins: $Li(I)$, $Na(I)$, $K(I)$, $Rb(I)$, $Cs(I)$, on a optimisé les géométries en DFT pour connaître leurs géométries et leurs structures électroniques, et une étude des propriétés optiques de ces complexes en utilisant la TD-DFT (Time-Dependent Density Functional Theory) pour mieux comprendre les propriétés spectroscopiques des ces composés.

Le quatrième chapitre de ce mémoire portera sur l'étude de la luminescence d'une série de ces complexes, où un accent particulier sera porté sur la relation entre les propriétés de luminescence et les différents paramètres structuraux. Enfin, une conclusion générale vient clore l'ensemble de ce travail en mettant en évidence les résultats marquants obtenus.

Références

- [1] G.D. Batema., M. Lutz., A.L. Spek., C.A. van Walree., C.d.M. Donegá., A. Meijerink., R.W.A. Havenith., J. Pérez-Moreno., K. Clays., M. Büchel., A.V. Dijken., D.L. Bryce., G.P.M. van Klink., G.V. Koten., *Organometallics*. **2008**, 27, 1690-1701.
- [2] C.J. Pedersen., *J. Am., Chem. Soc.* **1967**, 892495; C.J. Pedersen., *J. Am., Chem. Soc.* **1967**, 897017.
- [3] G.W. Gokel., H.D. Durst., *Synthesis*. **1976**, 168.
- [4] G.W. Gokel., H.D. Durst., *Ibid.* **1976**, 9, 3.
- [5] C. Cambillau., G. Bram., J. Corset., C. Riche., *Can. J. Chem.* **1982**, 60, 2554.
- [6] N. Agurto., T. Maldonado., F. Godoy., A. Gijmez., C.P. Silva., J. Pavez., A.G. Lappin., *behavior. Journal of Organometallic Chemistry*. **2017**, 827, 32-40.

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1. Introduction:

Des nombreux analystes chimiques ou biochimiques qui peuvent aujourd'hui être détectés par fluorimétrie: cations (H^+ , ions alcalins et alcalino-terreux, métaux lourds et de transition), anions (halogènes, carboxylates, phosphates, ...), molécules neutres (sucres), ou gaz (O_2 , CO_2 , NO , ...). S'il y a déjà un grand choix de sondes fluorescentes disponibles commercialement, il existe néanmoins toujours un besoin pour des sondes plus sensibles ou plus sélectives.

Le succès des méthodes de détection par fluorescence est justifié: c'est une technique sensible, sélective, avec des temps de réponse généralement très courts, et avec laquelle une observation locale, par exemple en intracellulaire sous microscope, est possible.^[1-2] De plus, l'utilisation de fibres optiques permet la détection à distance.^[3]

Nous nous intéresserons ici plus particulièrement à la détection sélective de cations, un domaine de grand intérêt pour la chimie, la biologie, la médecine, ou encore l'environnement. Des cations tels que Li^+ , Na^+ , K^+ , CS^+ , Rb^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , ... sont impliqués dans de nombreux processus biologiques, et leur monitoring est d'une grande importance en médecine.

Les éthers-couronnes, les cryptands, et les calixarènes, découverts respectivement à la fin des années 60, 70 et 80, ont révolutionné le domaine de la détection de cations en permettant une sélectivité accrue, et ce particulièrement pour les cations alcalins, pour les quels il y avait un manque de complexant spécifiques.^[4]

I.2. Les éthers-couronnes:

La famille des macrocycles est aujourd'hui tellement large qu'il est difficile de la définir de façon simple et concise. Compte tenu de la grande variété de structure des éthers- couronnes, nous pouvons tout au plus dire que pour appartenir à cette catégorie de molécules, un composé doit être cyclique et contenir des atomes donneurs, tels que l'oxygène. Ce dernier peut être remplacé par exemple par de l'azote ou du soufre, pour donner des azacouronnes ou des thiocouronnes.^[5]

Les éthers-couronnes sont des polymères macrocycliques, caractérisés par la présence d'une cavité centrale hydrophile entourée d'une enveloppe de groupements alkyle hydrophobe. Ils sont appelés « éthers-couronnes » en raison de la ressemblance de leur structure cyclique avec une couronne royale, et sont désignés par le nombre d'atomes qui composent leur structure cyclique, ainsi que le nombre d'atomes d'oxygène qu'ils comportent. A titre d'exemple, le 18-couronne-6 ou 18C6, comporte une couronne formée de 18 atomes dont 6 atomes d'oxygène:

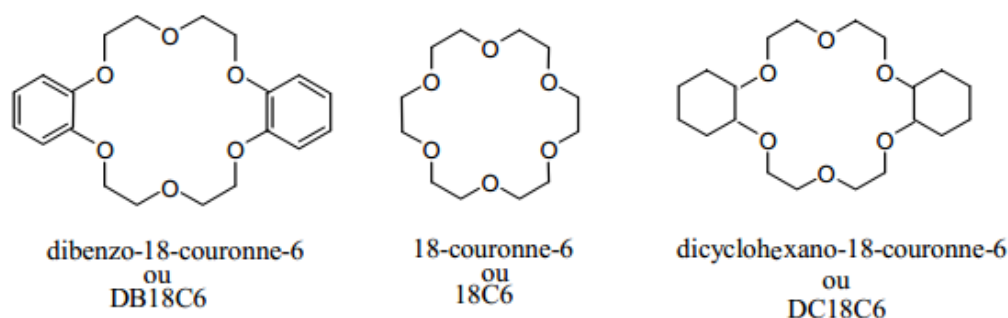


Figure I.1: Exemples d'éthers-couronnes

Comme les antibiotiques naturels, les éthers-couronnes complexent sélectivement les cations alcalins et alcalino-terreux. Le cation complexé est lié aux atomes d'oxygène électronégatifs du récepteur par des forces électrostatiques. L'exemple le plus connu est le 18C6 (Figure I.1), qui présente une sélectivité maximum pour le potassium. Pour comprendre cette sélectivité on doit faire appel au principe de complémentarité qui prévoit une stabilité maximum lorsqu'il y a adéquation entre la taille du cation (rayon ionique) et la taille de la cavité générée à l'intérieur de l'éther-couronne. Après la synthèse des éthers couronnes, le domaine de la reconnaissance sélective s'est considérablement développé. Les progrès dans ce domaine ont été marqués par la découverte de récepteurs plus efficaces tels que les cryptands qui sont des composés macrobicycliques, les sphérands et récemment les calixarènes.^[6]

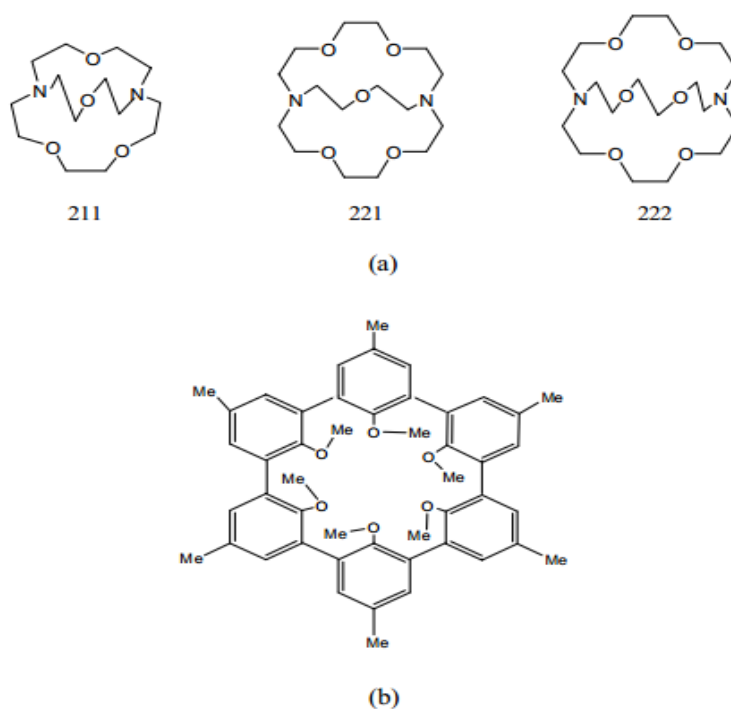


Figure I.2: Exemples de cryptands (a) et d'un sphérand (b)

I.3. Macrocyclus de type éther couronnes:

Vue la diversité de ces composés, on a établi une classification et une topologie, déterminées par le nombre d'atomes donneurs et la chaîne caractéristique de chaque classe de composés (Figure I.3).

Tout d'abord, *les coronands* ou plus communément appelés éther-couronne (molécule 1) sont des polyéthers macrocycliques où les atomes d'oxygènes sont séparés par des groupements $(CH_2)_n$ ou des groupements ortho phénylène.

Les cryptands (molécule 2), polyéthers macrobicycliques désignés et étudiés par Lehn, sont caractérisés par leur structure polycyclique et les têtes de ponts de ces composés sont constituées d'unités $N(CH_2)_3$.

Les sphérands (molécule 3), étudiés par Cram, sont des systèmes cycliques ou macropolycycliques contenant des cavités imposées et totalement organisées durant la phase de synthèse, plutôt que durant l'étape de complexation.

Les hémisphérands (molécule 4) sont des molécules dont la cavité est préorganisée pour la complexation par la rigidité de la structure du support hydrocarboné et les demandes spatiales des groupements rattachés.

Les podands nommés ainsi par Vögtle et Weber ^[7], qui en ont synthétisé les premiers exemples, sont des rangées d'atomes non cycliques de sites liants qui dans quelques cas sont terminés par des groupements capables de se complexer pour stabiliser la conformation cyclique des hôtes libres. La molécule 5 est un exemple de podand contenant une unité binaphthyle qui parfois limite ses conformations.^[8]

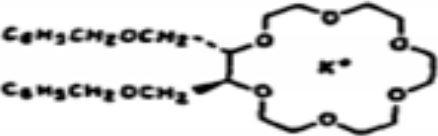

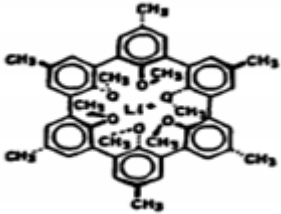
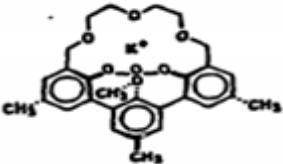
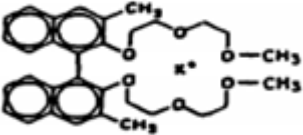
 <p><i>Molécule 1:</i> Coronand dérivé du 18C6</p>	 <p><i>Molécule 2:</i> [2.2.2] cryptand</p>
 <p><i>Molécule 3:</i> Sphérand</p>	 <p><i>Molécule 4:</i> Hémisphérand</p>
 <p><i>Molécule 5:</i> Podand</p>	<p><i>Molécule 6:</i> Ionophore naturel</p>

Figure I.3: Classification d'ionophores synthétiques et naturel.

I.4. Complexes éthers en couronne :

Le phénomène d'association manifesté par les couronnes, se présente comme phénomène d'acide de Lewis-base, Le hétéroatomes jouant le rôle de la base entourent le cation, et les interactions électrostatiques de chaque hétéroatome avec le métal d'un diamètre convenable sont égales.^[9]

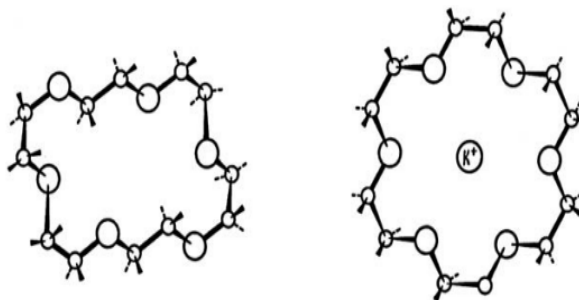


Figure I.4: Conformations cristallines de l'éther 18-Couronne-6 à l'état libre (à gauche) et en présence d'un ion potassium (à droite)

I.4.1. Les types de complexation d'éthers couronnes:

Les éthers-couronnes forment des complexes cristallins stables et des solutions de complexes, avec la majorité des éléments du tableau périodique, les cations des métaux alcalins, des alcalino-terreux, et avec l'ion ammonium et autre.

I.4.1.1. Complexation de cations:

Les métaux alcalins vus leur grande taille et petite densité de charge, ont été connus d'être peu disposés à former des complexes. Par contre avec les éthers-couronnes, des complexes d'une stabilité exceptionnelle de ces cations ont été réalisés, et cela était attribué à leur pouvoir d'enfermer l'ion dans une cavité ajustable au centre du ligand.

Dans le complexe $(K, DB-18-C-6)^+$, les atomes d'hydrogène sont arrangés dans un plan et leurs paires d'électron pointés vers le métal, les liaisons $(O \cdots K)$ sont du type électrostatiques (figure I.5). Un grand nombre de complexes stables de métaux ont été synthétisés, même avec un nombre de coordination non habituel, par exemple, le cas de $(K, 30-C-10)^+$, où l'indice de coordination est de dix.

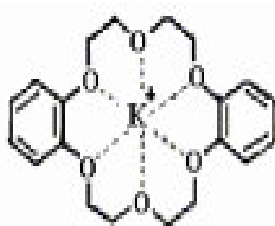


Figure I.5: Le complexe (K, DB-18-C-6)⁺.

Le dicyclohexyl-18-C-6, forme aussi des complexes avec le cobalt Co (I) et quelques autres ions des métaux de transition.^[10]

I.4.1.2. Complexes de molécules chargées:

Des espèces autres que les cations peuvent être complexés par les couronnes:

Pedersen a reporté les premiers exemples de complexation de l'ion ammonium. Mais, Cram et ses collaborateurs ont grandement étendu l'application de cette complexation. Aussi, ils ont reporté une étude sur les paramètres structuraux qui affectent les constantes d'association d'ion ammonium-couronne.



Figure I.6: Complexe d'ion ammonium avec [2.2.2] cryptand.

Izatt et ses collaborateurs^[11] ont reporté le complexe de l'hydronium perchlorate solide avec le dicyclohexyl-18-C-6.

Un autre complexe d'insertion est possible, formé entre la couronne et le sel de diazonium, une étude faite par D. J. Cram et coll.^[12] a permis de montrer la nature de cette insertion:

Le p-tolyldiazonium tetrafluoroborate (figure 7), a été complexé par des couronnes ayant des diamètres estimés de 2.6 Å , 2.8 Å , et 3.7 Å mais n'a pas été complexé par 17-C-5 de 2.2 Å .

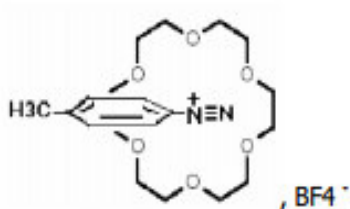


Figure I.7: Complexe du (p-tolyldiazonium tetrafluoroborate, 18-C-6)

Le 3, 4-diméthylbenzenediazonium (cation) était complexable mais, l'ortho comportant un empêchement stérique (l'isomère 2,6-diméthylbenzenediazonium) n'a pas donné de complexation évidente.

I.4.1.3. Complexation de molécules neutres:

Liotta et coll ont reporté le complexe de 18-C-6 et acétonitrile avec stœchiométrie variable. De son côté, Cram a aussi reporté des composés d'inclusion formés par la couronne bis-naphtyl, le cyclohexane et benzène, et par tetrahydrofurane.^[13]

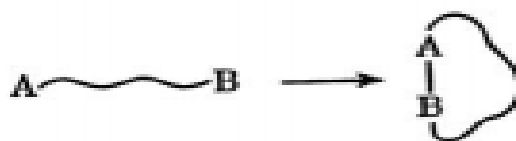
Shochori et Jagur-Grodzinski ont reporté les complexes de dibenzo et dicyclohexyl-Crown-6 avec le bromine moléculaire et l'acide bromhydrique.^[14]

Ces macrocycles fonctionnent en tant que « récepteurs moléculaires », et forment des complexes d'inclusion. La nature exacte de ces complexes est inconnue en ce moment.

I.5. Synthèse d'un éther couronne:

Généralement, la formation du cycle est une étape clé dans la synthèse des composés macrocycliques. Deux approches générales sont possibles :

1) cyclisation d'un précurseur linéaire approprié:



2) Condensation de deux fragments distincts:



Bien que les deux approches soient reportées, la seconde, plus simple, s'avère être la plus courante. Par ailleurs, les réactions nécessaires à la fermeture du cycle peuvent être réalisées par couplage :

- de deux hétéroatomes
- d'un hétéroatome et d'un atome de carbone
- de deux atomes de carbone.^[15]

De nombreuses découvertes importantes dans l'histoire de la chimie des composés couronnes ont été obtenues par hasard, ce qui n'est pas le cas pour la synthèse particulière.

La première synthèse d'éthers couronnes a été décrite par Pedersen en 1967 ^[16], le 1,2-dihydroxybenzène est traité par de la soude pour donner le dianion, puis réagit avec le dichloro-diéthyléther par substitution nucléophile pour donner un produit avec un rendement de 45%. Elle est faite dans les conditions de reflux dans le n-butanol pendant dix-huit heures, puis précipitation dans l'acétone, les étapes de cette formation sont décrites comme suit: Après la formation des phénates il y a une double substitution, et puis une deuxième double substitution conduisant à la cyclisation.

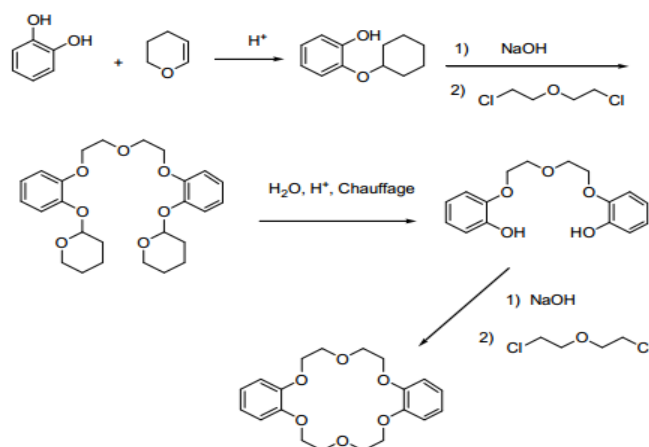


Figure I.8: Synthèse des composés couronnés, on utilise la réaction de Williamson.

Le rendement de la réaction est limité par la conjugaison des doublets d'atomes d'oxygène dans le cycle, et les multiples réactions secondaires.^[17]

I.6. Les application des éthers couronnés :

Les éther couronnés sont caractérisés par leur solubilité polyvalente, et leur capacité de transport due à leur cavité hydrophile à l'intérieur et leur partie hydrophobe à l'extérieur, Les variations structurale conçues dans ces composés, ont permis d'étudier l'influence des groupes distributeurs sur les interactions avec les entités chargées, en vu de leur application dans des domaines très divers, tels les processus biologiques du vivant, l'environnement, des procédés industriels d'extraction, en cosmétique ou applications pharmaceutiques.^[18] Ce prix à été partagé par les trois chimistes Charles J. Pedersen, Donald J. Cram et Jean-Marie Lehn. On peut citer les domaines d'application suivants :

I.6.1. La catalyse de transfert de phase :

Les polyéthers macrocycliques sont des agents hautement sélectifs, particulièrement pour les ions des métaux alcalins. Non seulement ils font augmenter la solubilité des métaux alcalins ^[19], mais aussi causent l'activation des ions dans les solutions organique. Par exemple la polymérisation, l'oxydation, et la réduction.^[20]

I.6.2. Le transport des ions (inophore) :

La propriété de transport d'ions est exploitée pour réaliser des modèles enzymatiques, c'est très important pour les biologistes dans l'étude des mécanismes de transport d'ions à travers les cellules membranaires.^[21]

I.6.3. La solubilisation d'ions :

L'éther couronne peut stabiliser les cations par sa cavité hydrophobe en solvants organiques, le cation perd ces propriétés d'acide de Lewis et l'anion qui accompagne le complexe devient très réactif.^[19]

I.6.4. Reconnaissance moléculaire pour les systèmes biologiques du vivant :

Les éthers-couronnes peuvent être très utiles pour l'identification moléculaire des molécules biologiques, et aide à la compréhension du fonctionnement des systèmes biologiques.

I.7. Les complexes à base des métaux alcalins:**I.7.1. Les alcalins :**

Cette famille est composée du lithium (Li), du sodium (Na), du potassium (K), du rubidium (Rb), du césium (Cs) et du francium (Fr). Situés à l'extrême gauche du tableau périodique, les alcalins n'ont qu'un électron sur leur dernier niveau d'énergie. Ils auront tendance à donner facilement cet électron pour saturer le niveau d'énergie précédent et devenir stable comme un gaz inerte. Lors d'une réaction chimique, ils sont prêts à donner cet électron de valence aux non-métaux; ils forment donc des liens ioniques. Les éléments du groupe 1A ont une structure cristalline, cubique centrée. Ce sont des métaux légers, de couleur blanc argenté, qui s'oxydent facilement et fondent à des températures peu élevées. Le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium et le césium sont tous des métaux. Le francium est aussi un métal, mais radioactif. Ils sont tous solides à 25° Celsius. Le lithium, le sodium, le potassium et le césium se décomposent dans l'eau froide en produisant des réactions assez violentes. Le rubidium réagit de façon explosive avec l'eau et la solubilité du francium reste encore inconnu. Ils ont presque tous été découverts au dix-neuvième siècle: Li:1817; Na et K: 1807; Rb:1861; Cs: 1860. Ce n'est qu'en 1939 qu'on a découvert le francium.

Comme dans toutes les familles, la masse atomique et le numéro atomique de ces éléments augmentent selon leur période dans le tableau périodique. Ce qui veut dire que le numéro atomique du lithium est moins élevé que celui du sodium et ainsi de suite. Le rubidium et le césium sont utilisés dans les cellules photoélectriques; le lithium, dans la composition de carburants pour les avions et les missiles. On utilise le potassium dans de nombreuses synthèses de substances inorganiques. La radioactivité du francium empêche son utilisation courante et industrielle.^[22]

I.7.2. Complexation des cations par les éthers couronnes:

Pedersen découvre pour la première fois la complexation des éthers couronnes avec des ions de métaux alcalins.^[23]

La formation de complexes par liaison des cations métalliques sont causés par une interaction électrostatique ion-dipôle entre les cations et les atomes donneurs d'oxygène riches en électrons. La stabilité de ces complexes dépend des tailles relatives du cation et la taille de la cavité du cycle polyéther. Pedersen a proposé,^[24] les facteurs qui influencent la stabilité du cation éther-métal couronne complexes sont: les tailles relatives de la cavité d'éther couronne et les ions métalliques; le nombre d'atomes d'oxygène dans le noyau éther couronne (le plus le mieux); la coplanarité de l'anneau d'éther couronne; la placement symétrique des atomes d'oxygène; la basicité des atomes donneurs d'oxygènes (la stabilité du complexe augmente avec basicité croissante), encombrement stérique dans l'anneau d'éther couronne (le moins empêchement stérique, plus le complexe formé est stable); la tendance de l'ion à s'associer au solvant (complexation du les ions métalliques nécessitent une désolvatation), et la charge électrique sur le cation.

La stabilité d'un complexe d'éther couronne est mesurée par la constante de stabilité K_s qui est définie par la loi de la masse équilibre,^[25] Une constante de stabilité élevée peut être obtenue lorsque la taille de l'ion métallique correspond bien à la taille de la cavité de l'anneau d'éther couronne.

Dans autrement dit la relation entre la taille de la cavité de la couronne éther anneau et le diamètre des cations est très important pour déterminer la stabilité de le complexe. La taille des cavités de plusieurs anneaux d'éther couronne et alcalins.

Les diamètres des ions métalliques sont résumés dans le tableau I.1.^[26]

Tableau I.1: Diamètre de cavité et la taille de cavité d'ether couronne.

Cation	Diamètre de cation	Ether couronne	Diamètre de cavité
Li	1.36	14-C-4	1.2 ^a - 1.5 ^b
Na	1.90	15-C-5	1.7 - 2.2
K	2.66	18-C-6	2.6 - 3.2
Rb	2.98	19-C-6	3.0 - 3.5
Cs	3.38	21-C-7	3.4 - 4.3

a: Valeurs inférieures estimées à partir des modèles Corey-Pauling-Koltun (CPK),

b: Valeurs plus élevées des modèles Fisher-Hirschfelder-Taylor (FHT).

La constante de stabilité en fonction du rapport du diamètre du cation sur taille de la cavité pour les complexes dicyclohexano-18-crown-6 avec un alcalin, les ions métalliques sont représentés à la figure I.9,^[27] Comme prévu par la taille de la cavité et relation de la taille des ions métalliques, dicyclohexano-18-crown-6 se complexe mieux avec l'ion potassium et montre la plus grande stabilité constant. Les autres ions de métaux alcalins ont une stabilité plus faible complexation due à la différence de taille de la cavité et de diamètre des ions.

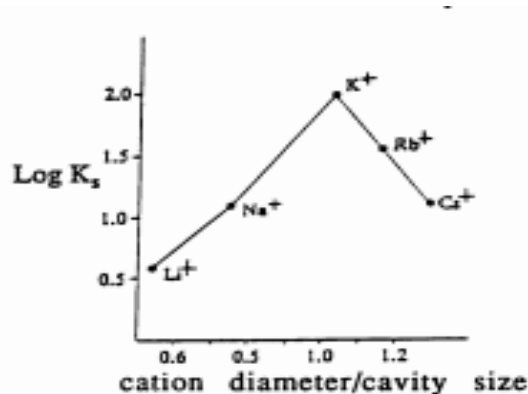


Figure I.9: diamètre du cation / taille de la cavité Log K_s par rapport au rapport du diamètre de cation à la taille de la cavité pour Dicyclohexano-18-crown-6 complexé par un métal alcalin.

I.8. Spectroscopie de photoluminescence:

La spectroscopie est l'étude du rayonnement électromagnétique émis, absorbé ou diffusé par les atomes ou les molécules. Elle fournit des informations sur l'identité, la structure et les niveaux énergétiques des atomes et des molécules grâce à l'analyse et l'interprétation de l'interaction des rayonnements électromagnétiques avec la matière. La spectroscopie couvre plusieurs domaines et se divise en plusieurs champs et types différents. Dans ce manuscrit, nous présentons un phénomène particulier qui est la luminescence qui, à son tour, couvre plusieurs types à savoir : la photoluminescence, la bioluminescence et la thermoluminescence. Chaque type de luminescence possède une propriété spécifique, des caractéristiques différentes et de nombreuses utilisations et applications.

La luminescence se produit lorsqu'une certaine forme d'énergie excite des solides et l'énergie est libérée sous la forme de photons. Lorsque le solide est excité par une lumière à courte longueur d'onde (habituellement Rayonnement UV), le phénomène est connu sous le nom de photoluminescence.

La luminescence est un phénomène correspondant à l'évacuation d'une énergie excédentaire sous forme d'un photon lumineux par un système (atome ou molécule) après avoir été excité. L'état où l'énergie est minimale est appelé « état fondamental », C'est l'état le plus stable et l'atome ou la molécule fait en sorte de toujours y revenir.

Dans cet état, les électrons d'un atome forment des nuages électroniques les plus proches possible du noyau, Les états dans les quels le système à une énergie supérieure a celle de son état fondamental sont appelés « États excites». Lors d'une excitation, l'atome n'absorbera que certaines fréquences ν du rayon incident correspondant aux transitions possibles de l'atome aux niveaux d'énergie d'un de ses états excités. Dans cet état excite, l'un des électrons de l'atome forme un nuage électronique qui se retrouve plus éloigné, alors qu'il y a de l'espace disponible pour en former un plus près du noyau. Pour passer à un état excité inferieur ou revenir à son état fondamental, le système doit évacuer l'excédent d'énergie et il existe différentes manières pour un atome excité de retourner à son état fondamental. On distingue généralement parmi les différents modes de luminescence deux voies d'émissions prépondérantes : la fluorescence et la phosphorescence que l'on peut expliquer à partir du diagramme de Jablonski (Figure I.10) qui illustre ce phénomène.^[28]

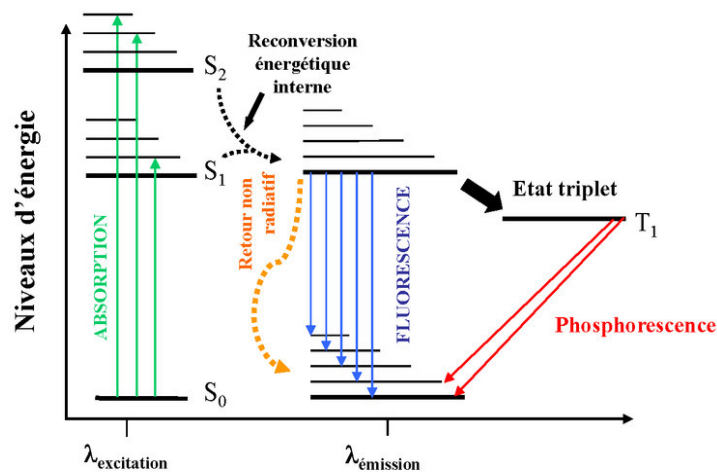


Figure I.10: Diagramme de Jablonski : émission de fluorescence.

La photoluminescence comporte la fluorescence et la phosphorescence, et Le système qui a des propriétés fluorescentes est excité par un photon d'une certaine longueur d'onde λ qu'il absorbe ou pas en fonction de l'écart énergétique entre ses différents niveaux (figure I.10). Il va se débarrasser de ce sur plus d'énergie en émettant de la lumière et cela presque instantanément, c'est-à-dire de l'ordre de la nanoseconde et d'une longueur d'onde λ plus petite que celle absorbée.^[29]

Pour une molécule dite fluorescente a la propriété d'absorber un rayonnement lumineux (excitation) et de restituer très rapidement l'énergie absorbée sous la forme d'une émission lumineuse généralement de longueur d'onde plus grande que celle absorbée et d'une durée de l'ordre de la nanoseconde. Dans le cas d'une molécule non radicalaire, cette désexcitation s'effectue d'un état singulet excité vers l'état fondamental singulet. La multiplicité de spin est donc la même entre l'état excité et l'état fondamental.

A l'inverse, la phosphorescence est caractérisée par une émission lumineuse de plus longue durée (microseconde). L'excitation du système initialement dans son état fondamental singulet conduit à un état excité de même multiplicité de spin. Une transition non radiative interne rendue possible par l'existence du couplage spin-orbite permet d'accéder à un état triplet de plus basse énergie, à partir du quel se produira la phosphorescence.^[30]

I.8.1. Absorption d'un photon-spectroscopie UV-Visible:

La spectrométrie moléculaire d'absorption dans les domaines ultraviolet et visible consiste une technique de choix pour l'analyse qualitative et surtout quantitative d'un grand nombre d'espaces inorganique et organique. Les méthodes basées sur l'absorption moléculaire dans ultraviolet et le visible figurent en effet parmi les techniques d'analyse quantitative les plus communes dans les laboratoires chimiques et cliniques du monde entier.^[31] Les domaines de longueurs d'ondes considérés ici sont, pour la radiation ultraviolette (UV), compris entre 190 et 400 nm pour les spectrométries utilisée dans l'air et entre 400 et 800 nm pour la radiation du domaine visible (VIS). La radiation UV et VIS est celle impliquée dans l'étude des phénomènes d'excitation électronique.^[32]

I.8.1.1. Principe:

Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région de l'ultraviolet (190-400 nm environ) et du visible (400-800 nm). Une transition électronique est analysée comme un changement de population entre une orbitale moléculaire fondamentale HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et une orbitale moléculaire excitée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).^[33] Lorsqu'elle a

lieu, la matière absorbe un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre le terme fondamental et un terme excité. Mais toutes les transitions énergétiquement possibles ne sont pas permises. Les transitions permises sont celles qui provoquent une variation du moment dipolaire électrique. De plus, une transition permise a lieu si les orbitales impliquées au cours de ce processus sont telles que $\Delta l = \pm 1$ et $\Delta S = 0$. En d'autres termes, le photon fait changer la symétrie de l'orbitale occupée par l'électron avant et après la transition mais ne fait pas changer le spin de cet électron.^[34]

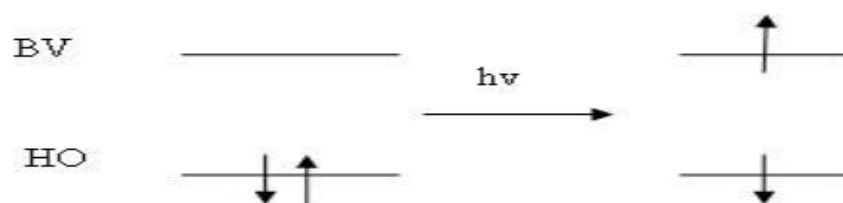


Figure I.11: Les transitions énergétiques.

I.8.1.2. Types de transition et chromophores :

Lorsque se forme une liaison entre deux atomes, il y a formation de deux orbitales moléculaires (OM) résultant du recouvrement de deux orbitales atomiques. Une orbitale liante plus stable que les orbitales atomiques originelles et une orbitale anti-liante moins stable.^[35] Chacune ne peut recevoir que deux électrons au plus. A l'état fondamental, les électrons des liaisons occupent les orbitales de plus basses énergies.

L'absorption de photons (petits paquets d'énergie) se traduit par des transitions d'électrons engagés dans les OM situées à la frontière entre les derniers niveaux occupés de l'état fondamental et les premiers niveaux non occupés des états excités.^[36] D'après les règles de sélection, une transition électronique permise donne naissance à une bande d'absorption qui est caractérisée à la fois par sa longueur d'onde et par son coefficient d'absorption molaire, ϵ , à cette longueur d'onde.

Références

- [1] A.W. Czarnik (Ed.), ACS Symposium Series 538, American Chemical Society, Washington, DC. **1993**.
- [2] A.P. de Silva., H.Q.N. Gunaratne., T. Gunnlaugsson., A.J.M. Huxley., C.P. McCoy., J.T. Rademacher., T.E. Rice., Chem. Rev. **1997**, 97,1515.
- [3] O.S. Wolfbeis, vols. I-II, CRC Press, Boca Raton, FL. **1991**.
- [4] B. Valeur, Probe design and chemical sensing, in: J.R. Lakowicz (Ed.), Topics in Fluorescence Spectroscopy, vol. 4, Plenum, New York. **1994**, p. 21.
- [5] M.J. Calverley., J. Dale., Acta Chim. Scand. B. **1982**, 36- 241.
- [6] A. Baeyer, Ber., **1872**, 5, 25-26.
- [7] E.Weber., F.Vogtle., Top.Curr. Chem. **1981**, 1, 28.
- [8] G.A. Mazzochin., U. Mazzi., R. Portanova.,O. traverso., J.Inorg. Nucl. Chem, Je. **1974**, 3783.
- [9] A.T. Tsatsas., R.W. Sreams., W. M. Risen., Jr, J. A. Chem. Soc. **1972**, 94 , 5247.
- [10] B. Dietrich., J.M. Lehn., J.P. Sauvage., Tetra hedro Lett. **1969**, 2885.
- [11] R.M. Izatt., B.L.J.J. Christensen., J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1972**, 1308.
- [12] K. Madan., D.J. Cram., J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1973**. 482.
- [13] M. Newcomb., G.W. Go Kel., D.J. Cram., J. Am. Chem. Soc. **1974** ,96, 6810.
- [14] G. Shchori., J. Jaguar-Grodzinski., J. Am. Chem. Soc. **1972**, 94, 7957.
- [15] Y.A. Zolotov., J.Wiley., Sons Inc. New York. **1997**.
- [16] C.J. Pedersen., J. Am. Chem. Soc. **1967**. 892495.; C.J. Pedersen., J. Am. Chem. Soc. **1967**. 897017.
- [17] http://perso.orang.fr/etps/ether_courones/framesynth.html
- [18] G. Gokel., Royal society of chemistry, combridge. **1991**
- [19] R.A. Bartsch., R.H. Kayser., Am, J. Chem. Soc. **1974**, 9996-4346.
- [20] J.S. Ytarng., J. Shih, Chin. Chem. Soc. **1995**, 41-81.
- [21] C.J. Pedersen., Incurent topics in macrocyclic chemistry in Japan, Hiroshima (Ed), Univ. School of medcin, P.1. M. E. Schoeder. **1987**.

- [22] F. Dagognet., Tableaux et langages de la chimie, Essai sur la représentation.
- [23] C.J. Pedersen., J, Am. Chem. Soc. **1967**, 89,7017.
- [24] C.J. Pedersen., J, Am. Chem. Soc. **1968**, 80,2495.
- [25] R.M. Izatt., J.S. Bradshaw., S.A. Nielsen., J.D. Lam., J.J. Christensen., Chem. Rev. **1985**, 85,271 .
- [26] C.J. Pedersen., H.K Frensdorff., Anpew. Chem. Int .Ed. **1972**, 11,16.
- [27] R.M. Izatt., D.J. Eatough., J.J. Christensen., Structure and Bonding. **1973**, 16,161.
- [28] D.R. Vij., Plenum Press. New York. **1998**.
- [29] parlons-chimie.olympiades-chimie.fr/IMG/pdf/chimi-luminescence-3.pdf?258/...
- [30] P.H. Lanoë., J.L. Fillaut., V. Guerschais., H. Le Bozec., J.A.G. Williams., Eur.J. Inorg. Chem. **2011**, 8, 1255-1259.
- [31] B.J. Clark., T. Frost., Instrumentation and Data Handling, Springer Science Business Media. **1993**.
- [32] T. Muneer., Solar Radiation and Daylight Models, Routledge. **2007**.
- [33] S.S.R. Challa Kumar., Springer Science & Business Media. **2013**.
- [34] B. Valeur., De Boeck Supérieur. **2004**.
- [35] Y. Jean., Editions Ecole Polytechnique. **2003**.
- [36] F. Baptiste., Presses univ. de Louvain, **2005**.

Chapitre II

Introduction aux méthodes de calculs quantiques

II.1. Introduction:

Le développement des outils informatiques dans les 20 dernières années, tant sur les procédures de calcul numérique que sur la puissance des ordinateurs, a augmenté considérablement le nombre d'études théoriques et de nombreuses applications notamment en vibration moléculaire ont vu le jour. En effet, les calculs sur des systèmes possédant de plus en plus d'atomes sont en plein essor. En dépit de la complexité des systèmes étudiés, il devient de plus en plus crucial de pouvoir établir des corrélations entre les données issues de l'expérience et celles issues des calculs théoriques.

Les méthodes empiriques et semi-empiriques sont peu exigeantes en ressources informatiques et permettent souvent l'obtention de bons résultats. Cependant, ces méthodes nécessitent un travail de paramétrisation et ne sont généralement pas optimisées pour des composés atypiques tels que les composés hybrides-métastables. Autrement dit: si les résultats sont satisfaisants pour des composés semblables à ceux utilisés pour la paramétrisation, ils le sont beaucoup moins pour des composés assez différents.

Le chapitre présent est destiné à introduire les différentes notions de chimie théorique rencontrées au niveau de ce manuscrit.^[1-4] Elles ne seront pas décrites de façon systématique, étant donné qu'on peut les trouver ailleurs, mais plutôt présentées dans le contexte du calcul des modes de vibration, pour permettre éventuellement au lecteur, peu familiarisé avec ce genre de notions, une bonne compréhension et une interprétation correcte de l'ensemble des résultats obtenus.

La majeure partie de ce chapitre sera essentiellement consacrée à détailler la méthode de calcul que nous avons adoptée et la théorie de la fonctionnelle de la densité. Le rappel des outils de la chimie théorique utilisés dans les différentes approximations facilite la comparaison entre les méthodes, l'étendue de leurs applications ainsi que leurs limitations. Ce chapitre a été construit comme un guide pratique à partir d'ouvrages accessibles aux non théoriciens.^[5]

Le calcul de la structure électronique des systèmes à plusieurs atomes est très compliqué, du fait du grand nombre d'électrons, et présente à la fois deux défis, le premier consiste à trouver la géométrie optimale (la plus stable énergétiquement), alors que le deuxième est une description complète des propriétés spectroscopiques, thermodynamiques, voire magnétiques.

II.2. Méthodes quantiques pures :

On parle de méthodes quantiques pures quand on ne considère aucun paramètre expérimental ni de données approximatives à savoir les méthodes ab-initio basée sur la détermination de la fonction d'onde et la méthode DFT (de l'anglais Density Functional Theory) basée sur la détermination de la densité électronique.

La principale différence entre les techniques basée sur la DFT et celles la plus traditionnelle Ab-initio de type post-HF réside dans les objectifs visée par les deux méthodes. Les méthodes DFT recherchent la densité électronique la plus exacte possible, alors que certaines méthodes ab-initio se contentent seulement d'une fonction d'onde approchée.

II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité :

Dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité on exprime l'énergie en fonction de la densité électronique. Les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent L.H. Thomas (1927), E. Fermi (1927, 1928) et P.A. Dirac (1930) sur le modèle du gaz d'électrons non interagissant. Le but des méthodes DFT est de déterminer des fonctionnelles qui permettent de donner une relation entre la densité électronique et l'énergie.^[6]

La DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964,^[7] qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique. Les deux théorèmes montrent l'existence d'une fonctionnelle de la densité qui permet de calculer l'énergie de l'état fondamental d'un système.

Alors que les méthodes Hartree-Fock conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde ψ , pour les méthodes DFT, l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique (ρ) du système. Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable ρ définie dans l'espace physique R^3 qui se substitue dès lors à l'espace de configurations à $3N$ variables dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock) . Toutefois, cette possibilité de se soustraire au problème à N corps par

l'usage de la densité électronique s'effondre lorsqu'il faut donner une expression analytique de l'énergie comme fonctionnelle de la densité.

Avant d'aborder les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, il paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique (ρ).^[8]

II.3.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Ce théorème de Hohenberg et Kohn montre que la densité électronique est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système. Si on considère un gaz d'électrons, le potentiel externe agissant sur ces particules détermine l'état fondamental de ce système et la densité de charge correspondante.^[7] Ainsi, toutes les propriétés concernant cet état sont des fonctionnelles du potentiel externe. Comme cela a été démontré initialement par Hohenberg et Kohn, en raison de la correspondance biunivoque existant entre le potentiel externe V_{ext} et la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$,

L'expression de l'Hamiltonien électronique d'un système polyélectronique est:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^n \Delta_i + \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i^n v(\mathbf{r}_i) \quad (1)$$

Avec :

$$v(\mathbf{r}_i) = - \sum_K^N \frac{Z_K}{|\mathbf{R}_K - \mathbf{r}_i|} \quad (2)$$

$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i)$: Potentiel externe de l'électron i

$\rho_0(\mathbf{r})$: La densité électronique. Elle est égale à n , le nombre total des électrons, lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\int \rho_0(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} = n \quad (3)$$

L'énergie totale du système peut s'écrire comme la somme de trois fonctionnelles : celle de l'énergie potentielle noyau-électron, de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle électron-électron.

$$E_0[\rho_0] = V_{Ne}[\rho_0] + T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \quad (4)$$

Avec:

$$V_{Ne}[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (5)$$

La fonctionnelle d'énergie s'écrit alors :

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho_0] \quad (6)$$

Avec:

$$F[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \quad (7)$$

II.3.2. Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Ce second théorème stipule que la fonctionnelle de la densité qui permet d'accéder à l'énergie de l'état fondamental donne la plus basse énergie si la densité est celle de l'état fondamental. Ce théorème se base sur le principe variationnel analogue à celui proposé dans l'approche de Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde, mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique :

$$\frac{\partial E[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} = 0 \quad (8)$$

Ce deuxième théorème peut être énoncé de la façon suivante :

L'énergie associée à toute densité d'essai satisfaisant aux conditions aux limites, et à un potentiel $V_{ext}(\mathbf{r})$, est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental.

II.3.3. Equations de Kohn-Sham (KS) :

Les travaux de Hohenberg et Kohn démontrent que connaissant la densité de l'état fondamental, on peut obtenir toutes les propriétés du système ayant un potentiel V_{ext} . Cependant, sans avoir recours à des approximations de l'équation de Schrödinger, obtenir cette densité de l'état fondamental est, en pratique, impossible pour un système atomique moindrement complexe (plus de quelques atomes). En effet, il est présentement impossible de calculer la partie cinétique d'un système d'électron interagissant, puisque nous ne connaissons pas les fonctions d'onde de ce système. Dans un même ordre d'idée, l'interaction électron-électron se complexifie grandement avec le nombre de particule et l'évaluation de ce terme devient lui aussi impraticable, même avec les technologies actuelles. Pour ces raisons, Walter Kohn et Lu Sham élaborèrent en 1965 une méthode afin de rendre envisageable la résolution d'un problème à N corps interagissant ^[9]. Pour ce faire, ils postulèrent de remplacer l'hamiltonien du système interagissant par un système plus simple avec la condition que les deux hamiltoniens obtiennent la même densité électronique au niveau fondamental. On peut donc écrire l'énergie exacte d'un système moléculaire en identifiant les différents termes :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{en}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (9)$$

Dans cette expression, le premier terme représente l'énergie cinétique du système fictif, souvent notée $T_s[\rho]$, le second est l'énergie d'attraction électrons-noyaux $V_{e-n}[\rho]$, le troisième est l'énergie de répulsion coulombienne interélectronique classique $J[\rho]$ et le dernier terme l'énergie d'échange et de corrélation qui regroupe toutes les interactions électronique non classiques.

L'application de principe variationnel par rapport aux fonctions Φ_k sur l'équation de l'énergie de système conduit aux équations de Kohn-Sham

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{xc}(r_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad (10)$$

Soit:

$$H_{KS}(\vec{r})\Phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\Phi_i(\vec{r}) \quad (11)$$

Dans la mesure où le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}[\rho]$, dérivée fonctionnelle de $E_{xc}[\rho]$, est exacte la résolution de ces équations permet d'obtenir la densité électronique exacte donc l'énergie exacte de système.

II.3.3.1. Approximation de la densité locale (LDA) :

Elle est basée sur l'utilisation du gaz uniforme d'électrons (c'est un système polyélectronique idéalisé, de densité homogène et constante, plongé dans un milieu isotrope de charge positive assurant l'électronneutralité)^[10]. La première approximation pour l'énergie d'échange-corrélation est l'approximation de la densité locale (LDA). Celle-ci consiste à remplacer en tout point r de l'espace l'énergie d'échange-corrélation réelle par celle du gaz d'électrons homogène μ à la même densité constante. Dans la LDA, l'énergie d'échange et corrélation est telle que^[11]:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) dv \quad (12)$$

Son extension aux systèmes sans contrainte de spin (unrestricted) prend le nom de LSD (Local Spin Density)^[12]. La fonctionnelle d'échange-corrélation distingue les densités α et β sous la forme :

$$E_{xc}^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})) dv \quad (13)$$

Une expression équivalente pour cette fonctionnelle de corrélation a été établie par Perdew et Wang (PW91):

$$E = 2 \sum_{k=1}^{N/2} \varepsilon_k \quad (14)$$

II.3.3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA):

La plus grande source d'erreur de la LDA provient de l'énergie d'échange qui est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée

même. Si, en valeur absolue, sa contribution à l'énergie totale est plus petite. Ces deux erreurs ont tendance à s'annuler. Pour améliorer la précision des calculs DFT, nous avons besoin de meilleures approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Certains auteurs ont eu l'idée de définir une fonctionnelle de la densité qu'ils ont associée à ses dérivées propres dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système. Dans un premier temps, la LDA fut traitée comme le premier terme d'un développement en série de Taylor :

$$E_{xc}^{GAE}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GAE}(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int C_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{3/4}(\mathbf{r})} d\mathbf{r} + \dots \quad (15)$$

Cette forme de fonctionnelle est l'approximation du gradient (GEA ou Gradient Expansion Approximation en anglais). Malheureusement, ceci donne de plus mauvais résultats que la LDA. En effet, le trou d'échange-corrélation ne satisfait plus les conditions qui assuraient à la LDA un certain sens physique. Afin de corriger ces problèmes, la fonctionnelle ci-dessus a été modifiée pour la forcer à respecter les principales conditions aux limites. Nous obtenons alors l'approximation du gradient généralisé (GGA ou Generalized Gradient Approximation en anglais) à l'origine du succès de la DFT :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla\rho] = \int \varepsilon_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + \varepsilon_c^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad (16)$$

Le problème majeur de la LDA provenant de l'échange, une attention toute particulière fut portée sur le développement de cette partie :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho; \nabla\rho) = \varepsilon_x^{LDA} - \int F(s(\mathbf{r})) \rho^{3/4}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (17)$$

Où F est une fonction du gradient de densité réduite (sans dimension) :

$$s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{3/4}(\mathbf{r})} \quad (18)$$

En revanche, il existe plusieurs façons d'inclure le gradient de la densité ^[13,14]. Dans ce travail, on a systématiquement préféré la formulation de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) de la construction est transparente et libre de paramètres.

II.3.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (noté TD-DFT par la suite) se base sur la stationnarisation de l'intégrale d'action quantique Runge et Gross ^[15] ont montré en 1983 que, pour tout potentiel $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ pouvant se développer en série de Taylor par rapport au temps autour du temps initial t_0 et pour une condition initiale donnée, la fonction d'onde à N corps intervenant dans l'équation de Schrödinger peut s'écrire sous la forme d'une fonctionnelle unique de la densité. A la base de la TD-DFT se trouvent les équations de Kohn et Sham dépendantes du temps :

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Phi_k(\vec{r}, t) = H_{\text{KS}}(\vec{r}, t) \Phi_k(\vec{r}, t) \quad (19)$$

L'opérateur de Kohn et Sham étant défini par :

$$H_{\text{KS}}(\vec{r}, t) = -\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{KS}}[\rho](\vec{r}, t) \quad (20)$$

Par construction :

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_k^N |\Phi_k(\vec{r}, t)|^2 \quad (21)$$

Et:

$$V_{\text{KS}}[\rho](\vec{r}, t) = V_{\text{ext}}(\vec{r}, t) + J[\rho](\vec{r}, t) + V_{\text{xc}}[\rho](\vec{r}, t) \quad (22)$$

Une des principales applications de la TD-DFT est la spectroscopie électronique.

II.4. Logiciel utilisé :

II.4.1. Gaussian :

Gaussian est un programme utilisé par les chimistes, ingénieurs chimistes, biochimistes, physiciens et autres pour la recherche dans des domaines établis et émergents d'intérêt chimique. A partir des lois fondamentales de la mécanique quantique, Gaussian prédit les énergies, structures moléculaires et les fréquences de vibration des systèmes moléculaires, ainsi que de nombreuses propriétés moléculaires et électroniques issus de ces types de calcul de base. Il peut être utilisé pour étudier les molécules et les réactions en vertu d'un large éventail de conditions, y compris des espèces stables et des composés qui sont difficiles ou impossibles à observer expérimentalement, comme de courte durée et des structures intermédiaires et de transition. Notons que nous avons utilisé dans ce mémoire la version gratuite 2009 [16]. Notons que la dernière version utilisée actuellement par les laboratoires et les centres de recherche est celle de l'année 2016. Le code Gaussian est rapidement devenu un programme de structure électronique très populaire et largement utilisé.

Les autres programmes utilisés :

- **GaussView**: Visualisation (géométries, orbitales moléculaires).
- **Mercury** : Visualiser les fichier cif.
- **ChemDraw** : Dessiner les diagrammes énergétiques.
- **Excel** : Visualiser les spectres.

Références

- [1] J.L. Rivai., Inter Editions : Paris, CNRS Editions ed. **1994**.
- [2] A. Szabo., N.S. Ostlund., Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, McGraw-HILL : New York. **1989**.
- [3] R. McWeeny., B.T. Sutcliffe., Academic Press: London and New York. **1969**.
- [4] P.W. Atkins., Oxford University Press: Oxford. **1983**.
- [5] V. Forquet., spécialité chimie, Doctorat de l'université Claude Bernard Lyon1, France. **2014**.
- [6] R. G. Parr., W. Yang., Oxford University Press. **1989**.
- [7] P. Hohenberg., W. Kohn., Phys. Rev. **1964**, 136, B846.
- [8] W. Heisenberg., Z. Physik., **1927**, 43, 172.
- [9] W. Kohn., L.J. Sham., Physical Review. **1965**, 140(4A), A1133, A1138.
- [10] G. Boucekkine., Edition TI. **2007**, AF6050.
- [11] J. P. Perdew., M. Levy., Phys. Rev. Lett. **1983**, 51, 1884.
- [12] L. J. Sham., M. Schlüter., Phys. Rev. Lett. **1983**, 51, 1888.
- [13] J.P. Perdew., Phys. Rev. B. **1992**, 46, 6671.
- [14] J.P. Perdew., V. Yang., Phys. Rev. B. **1986**, 33, 8822.
- [15] E. Runge., E.K.U. Gross., Phys. Rev. Lett. **1984**, 52, 997.
- [16] M.J. Frisch., G.W. Trucks., H.B. Schlegel., G.E. Scuseria., M.A. Robb., J.R. Cheeseman., J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven., K.N. Kudin., J. C. Burant., J.M. Millam., S.S. Iyengar., J. Tomasi., V. Barone., B. Mennucci., M. Cossi., G. Scalmani, N. Rega., G.A. Petersson., H. Nakatsuji., M. Hada., M. Ehara., K. Toyota., R. Fukuda., J. Hasegawa., M. Ishida., T. Nakajima., Y. Honda., O. Kitao., H. Nakai., M. Klene., X. Li., J.E. Knox., H.P. Hratchian., J.B. Cross., V. Bakken., C. Adamo., J. Jaramillo., R. Gomperts., R.E. Stratmann., O. Yazyev., A.J. Austin., R. Cammi., C. Pomelli., J.W. Ochterski., P.Y. Ayala., K. Morokuma., G.A. Voth., P. Salvador., J. J. Dannenberg., V.G. Zakrzewski., S. Dapprich., A. D. Daniels., M.C. Strain., O. Farkas., D.K. Malick., A.D. Rabuck., K. Raghavachari., J.B. Foresman., J.V. Ortiz., Q. Cui., A.G. Baboul., S. Clifford., J. Cioslowski., B.B. Stefanov., G. Liu., A. Liashenko., P. Piskorz., I. Komaromi., R.L. Martin., D.J. Fox., T. Keith., M.A. Allaham., C.Y. Peng., A. Nanayakkara., M. Challacombe., P.M.W. Gill., B. Johnson., W. Chen., M.W. Wong., C. Gonzalez., J.A. Pople.,

Gaussian 03, revision E.01, Gaussian, Inc: Wallingford,CT, <http://www.gaussian.com>.
2004.

Chapitre III :

*Etude des propriétés structurales et
spectroscopique d'éthers-couronnes
de type 15C5-M*

III.1.Introduction:

De nombreuses études synthétiques, structurales, théoriques et photophysiques ont été publiées sur une variété d'éthers-couronne [1-3]. Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à étudier le comportement de luminescence d'une série d'éthers-couronne, dans le but de comprendre les variations spectroscopiques dans ces complexes et de comparer leurs propriétés optiques aux structures.

Nous nous intéressons à l'étude théorique sur les éthers-couronne de type 15-couronne-5 (**15C5-M**) (M^+ ; **cations alcalins**) oxygénés à complexer de nombreux cations (voir la figure III.1) présentant un caractère acide de Lewis dur, ainsi que de la baisse de leurs propriétés lorsque certains atomes d'oxygènes, [4,5], qui montrent une capacité à complexer de nombreux cations alcalins: Lithium(I), sodium(I), potassium(I), rubidium(I), césium(I). [6, 7, 8]

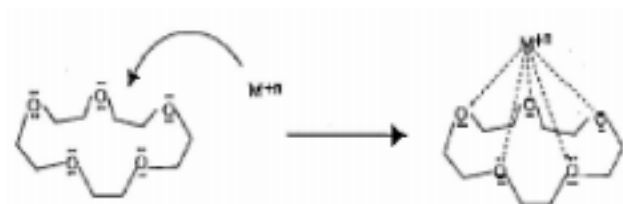


Figure III.1: L'interaction (15-Couronne-5)- Métal. [9]

III.2. Méthodes de calculs :

La même procédure a été utilisée pour tous les complexes. Nous avons dans un premier temps optimisé les géométries des différents composés à l'état fondamental en utilisant la méthode DFT et de bases d'orbitales, la fonctionnelle hybride PBEPBE (appelée aussi PBE0^[10,11]) a été sélectionnée, la base LANL2DZ [12] augmentée de fonctions de polarisation sur tous les atomes à l'exception des hydrogènes, avec le programme Gaussian 09. [13] Tous les calculs ont été effectués en absence de l'effet du solvant. Afin de simuler les spectres d'absorption, la méthode TD-DFT a été utilisée au même niveau de calcul théorique que pour les optimisations de géométries, le but de simuler leurs spectres électroniques.

III. 3. Etude structurale des complexes I-VI :

Les optimisations des géométries des différents complexes 15C5; **I**, 15C5-Li⁺; **II**, 15C5-Na⁺; **III**, 15C5-K⁺; **IV**, 15C5-Rb⁺; **V**, 15C5-Cs⁺; **VI** ont été effectuées en considérant les molécules isolées. Dans le Tableau III.1 nous avons rassemblé les distances internucléaires (Å) angles de liaisons et angles dièdres (°) des molécules optimisées et comparés aux données expérimentales disponibles.

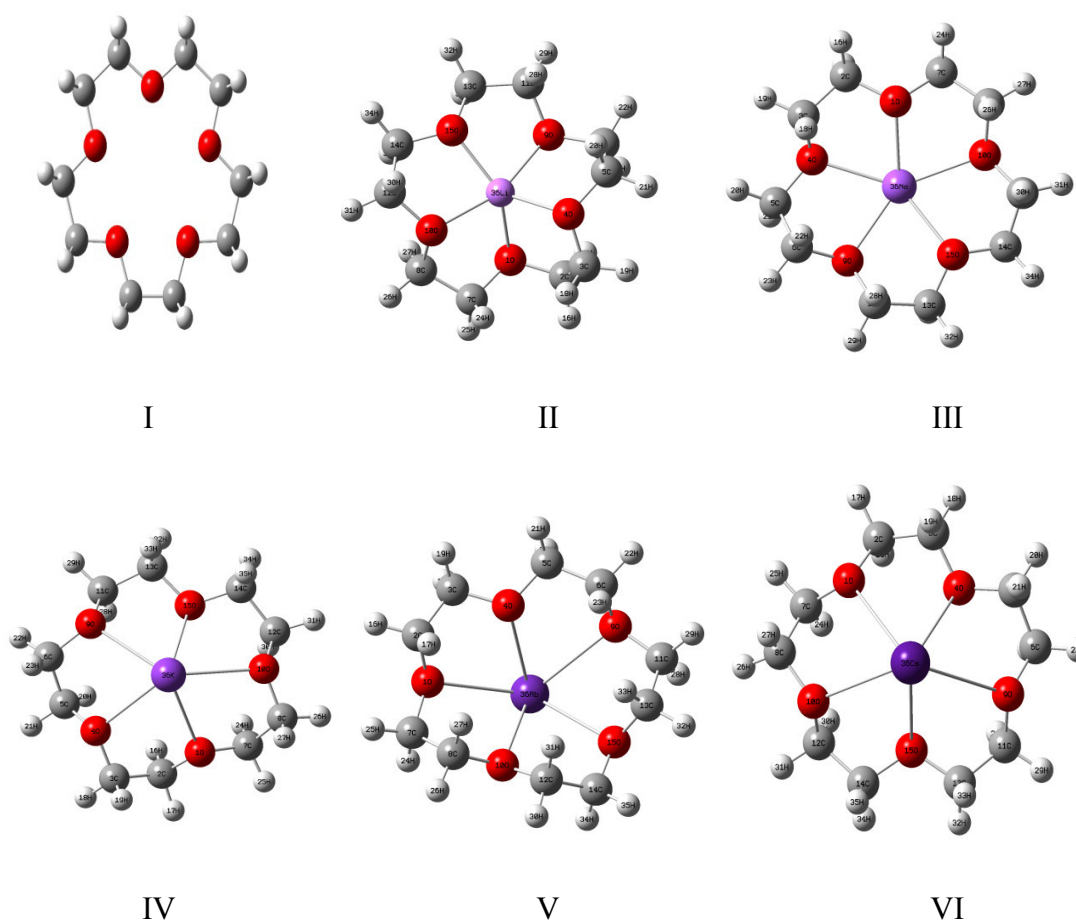


Figure III.2: Géométries optimisées des composés I-VI.

Les distances calculées est, globalement, en accord avec les valeurs expérimentales. Les angles sont pratiquement les mêmes et sont très proches des valeurs expérimentales.

Par exemple, les angles de liaison COC, OCC sont proches avec les valeurs expérimentales. Une différence importante entre la structure modélisée du **I** et les structures modélisées avec de nombreux cations alcalins se situe au niveau de l'angle dièdre.

Par exemple, l'angle dièdre (OCCO, COCC) pour **I** est (nul expérimentalement vs nul théoriquement) par contre les autres complexes ne sont généralement pas planes.

Tableau III.1: les distances internucléaires (Å) angles de liaisons et angles dièdres (°) des complexes optimisés. Entre crochets, les valeurs expérimentales

	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>	<i>V</i>	<i>VI</i>
Distances (Å)						
C-C[Rx]	1.559[1.327]	1.532	1.528	1.528	1.528	1.527
C-O[Rx]	1.456[1.332]	1.477	1.475	1.473	1.473	1.471
O-M[Rx]	/	2.076	2.356[2.49]	2.752[2.92]	2.946	3.141
Angles (°)						
COC[Rx]	111.566 [109.569]	116.195	115.223	114.218	113.92 1	114.32 9
OCC[Rx]	109.783 [108.983]	107.109	108.021	108.528	110.06 5	109.36 7
OMO[Rx]	/	81.487	72.305	63.404	64.819	4.819
Angles dièdres						
OCCO[Rx]	0[0]	55.951	58.920[59]	64.034[65]	65.665	64.366
COCC[Rx]	180[180]	147.067	170.365 [162]	179.203 [180]	135.09	-84.492
OMOC[Rx]	/	79.532	39.150	88.658	49.033	71.566

III. 4. Etude orbitales des complexes I-VI:

Dans le tableau III.2 sont représentés les OMs frontières (HOMO, HOMO-1, LUMO et LUMO+1, avec leurs énergies), l'écart HOMO-LUMO, pour les complexes **I** à **VI**. Les diagrammes d'orbitales moléculaires de ces complexes a ensuite été analysés.

Dans la figure III.3 et le tableau III.2, nous pouvons remarquer que un minimum énergétique est obtenu pour le complexe **I** (4.879 eV). Dans le cas où $M = Na^+$, la structure optimisée est trouvée plus stable.

La complexation des complexes **II** à **VI** conduit à une modification de la nature des OMs frontières. Le passage de **II** à **VI** montre que l'écart HOMO-LUMO diminue, en gardant une énergie des OMs frontières quasi constant.

Tableau III.2: OMs frontières pour les complexes **I** à **VI**.

<i>OM</i>	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>	<i>V</i>	<i>VI</i>
<i>LUMO+1</i>	1.499	-2.997	-2.857	-2.744	-2.709	-2.824
<i>LUMO</i>	0.461	-3.349	-3.096	-3.411	-3.509	-3.614
<i>HOMO</i>	-4.417	-9.292	-9.184	-8.929	-8.789	-8.525
<i>HOMO-1</i>	-4.418	-9.375	-9.212	-9.007	-8.880	-8.628
<i>Ecart (HOMO-LUMO)</i>	4.879	5.943	6.088	5.5117	5.28	4.911

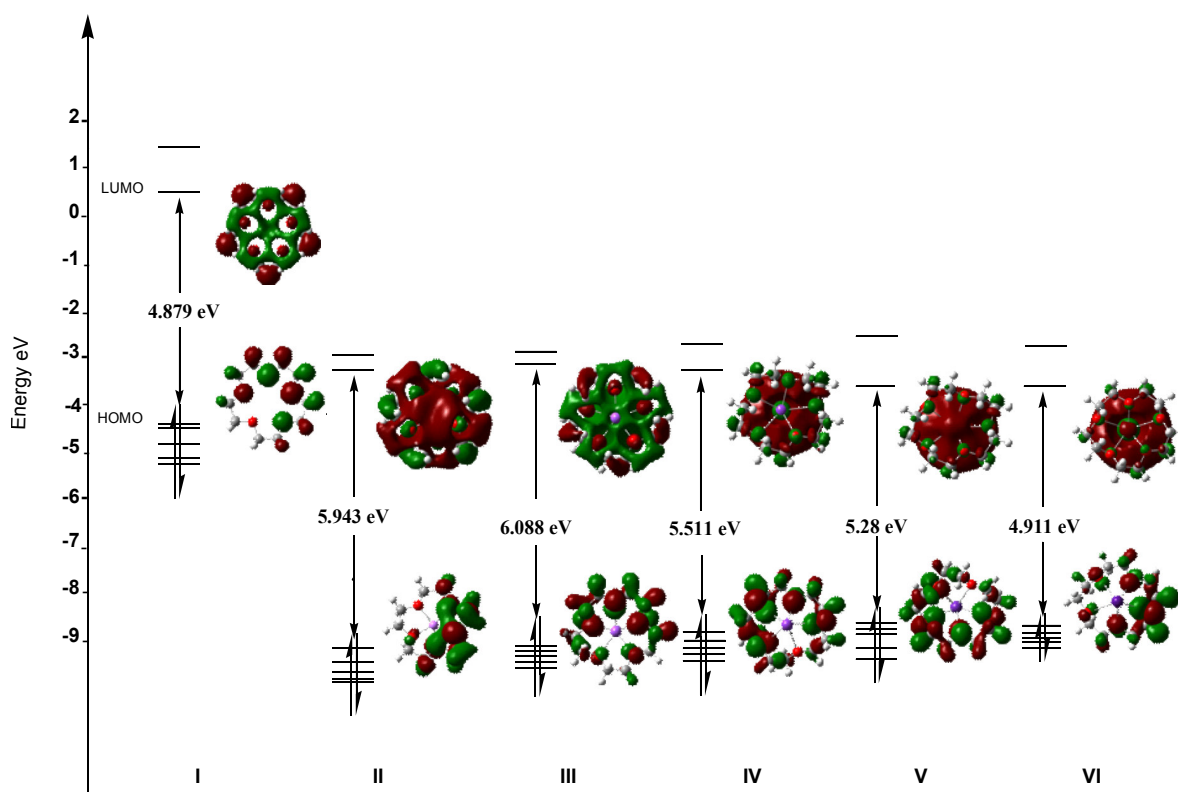


Figure III.3: Diagramme énergétique de complexes I-VI

III. 5. Spectres d'absorption UV-Visible - Complexes (I-VI) :

Des calculs TD-DFT ont été effectués afin de déterminer les énergies d'excitation et les forces d'oscillateur associées des complexes étudiés, pour en déduire leurs spectres électroniques. La Figure III.4 représente les différents spectres d'absorption et tableau III.3 la transitions électroniques pour simulés les complexes de la série (I-VI). ces derniers comportent deux bandes principales. Une première à environ 192.70 nm, une seconde plus intense à 160 nm. La forme de la courbe est similaire. La plus grande longueur d'onde d'absorption calculée en TDDFT est de **202.65 nm** en présence de l'ion Cs^+ et en présence de l'ion Li^+ est minimale (**183.59 nm**).

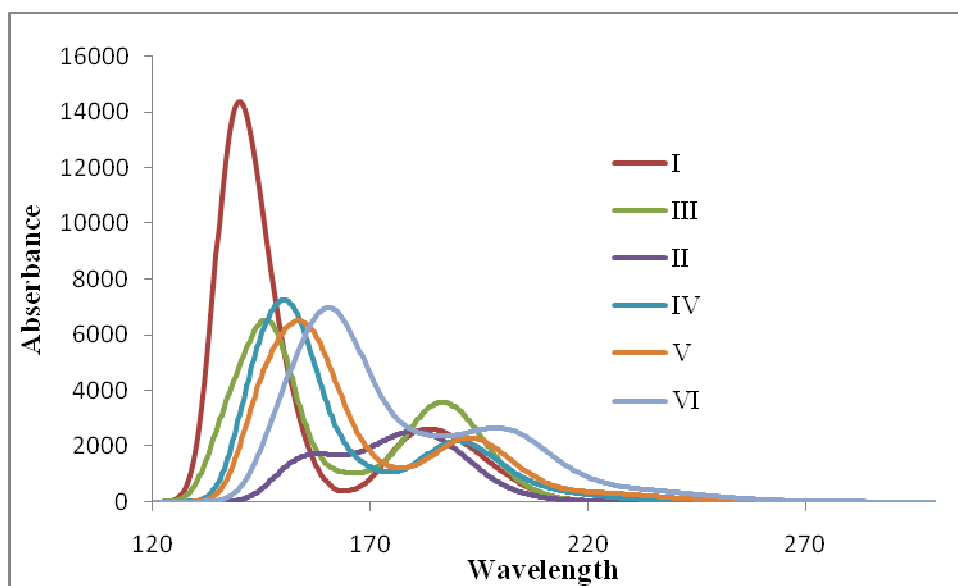


Figure III.4: Spectres d'absorption électroniques des complexes étudiés.

Tableau III.3: Transitions électroniques pour le complexes (I-VI)

	$\lambda_{\text{cal}} \text{ (nm)}$	f	E (eV)	Transitions (Poids)
I	192.53	0.025	6.439	H-3→L+1 (61%)
II	183.59	0.015	6.753	H-4→L (22%) H-3→L+1 (66%)
III	190.56	0.015	6.506	H-4→L (69%)
IV	191.77	0.013	6.465	H-3→L+1 (70%)
V	195.26	0.011	6.349	H-3→L+1 (70%)
VI	202.65	0.023	6.118	H-3→L+1 (67%)

Références

- [1] F. Godoy., T. Maldonado., E. Flores., N. Agurto., R. González., G. Ferraudi., G. Lappin., *Applied Organometallic Chemistry*. **2018**, 32(3).
- [2] M. Hernández-Arganisa., M. Moya-Cabrera., V. Jancik., D. Martínez-Otero., A.M Cotero-Villegas., M.d.C. Pérez-Redondo., R. Cea-Olivares., *Inorganica Chimica Acta*. **2018**, 475, 83–89
- [3] C. Cambillau., G. Bram., J. Corset., C. Riche., *Can. J. Chem.* **1982**, 60, 2554.
- [4] R.T. Streeper., S. Khazaeli., *Polyhedron*. **1991**, 10, 221-227.
- [5] A.J. Blake., R.O. Gould., C. Radek., M.J. Schröder., *Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 985-986.
- [6] T. Röttgers., W.S.Z. Sheldrick., *Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1976-1982.
- [7] T. Röttgers., W.S.Z. Sheldrick., *Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1305-1310.
- [8] M. Heller., W.S.Z. Sheldrick., *Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1589-1595.
- [9] M. Bekaddour., *Synthèse d'oligomeres-cycliques catalyse par la maghnite-k. These de magister. Université d'Oran Es-Senia.*
- [10] C. Adamo., V.J.J. Barone., *Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158-6170.
- [11] M. Ernzerhof., G.E.J Scuseria., *Chem. Phys.* **1999**, 110, 5029-5036.
- [12] Jr.T.H. Dunning., P.J. Hay., H.F. Schaeffer., Eds. Plenum Press: New York. **1977**. (b) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270-283. (c) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 284-298. (d) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299-310. (e) Schafer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571-2577.
- [13] M.J. Frisch., G.W. Trucks., H.B. Schlegel., G.E. Scuseria., M.A. Robb., J. Cheeseman., G. Scalmani., V. Barone., B. Mennucci., G.A. Petersson., H. Nakatsuji., M. Caricato., X. Li., H.P. Hratchian., A.F. Izmaylov., J. Bloino., G. Zheng., J.L. Sonnenberg., M. Hada., M. Ehara., K. Toyota., R. Fukuda., J. Hasegawa., M. Ishida., T. Nakajima., Y. Honda., O. Kitao., H. Nakai., T. Vreven., J.A.J. Montgomery., J.E. Peralta., F. Ogliaro., M. Bearpark., J.J. Heyd., E. Brothers., K.N. Kudin., V.N. Staroverov., R. Kobayashi., J. Normand., K.

Raghavachari., A. Rendel., J.C. Burant., S.S. Iyengar., J. Tomasi., M. Cossi, N. Rega., J.M. Millam., M. Klene., J.E. Knox., J.B. Cross., V. Bakken., C. Adamo., J. Jaramillo., R. Gomperts., R.E. Stratmann., O. Yazyev., A.J. Austin., R. Cammi. C Pomelli., J.W. Ochterski., R.L. Martin., K. Morokuma., V.G. Zakrzewski., G.A. Voth., J.J. Dannenberg., S. Dapprich., A.D. Daniels., O. Farkas., J.B. Foresman., J.V. Ortiz., J. Cioslowski., D.J. Fox., in gaussian 09, revision A.02, Gaussian, Inc: Wallingford, CT. **2009**.

Chapitre IV

*Etude des propriétés structurales et
spectroscopique de complexes $[(\eta$*

$5C_5H_4C(O)CH=CH-4-$ Benzo-15-

Couronne-5) MLn

IV. 1. Introduction :

Les complexes de métaux de transition jouent un rôle primordial dû à leur luminescence à l'état solide à température ambiante, à leur émission dans le visible, et à une grande sensibilité aux multiples excitations [1-3]. Cette nouvelle classe de luminophores a suscité notre attention du point de vue des variations spectroscopiques. C'est dans ce chapitre que nous nous sommes engagés sur une thématique dédiée à l'activation optique de complexes de métaux de transition en présence d'architectures moléculaires possédant une couronne, nous nous sommes particulièrement intéressés aux composés ayant des fragments métalliques à bases de rhénium et de fer. On a axé notre travail sur l'étude des molécules $[(\eta^5\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}-4\text{- Benzo-15-Couronne-5})\text{MLn}](\text{MLn} = \text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5); \text{[1]})$ et $\text{Re}(\text{CO})_3; \text{[2]})$ synthétisées par le groupe de Agurto (voir schéma IV.1).^[4]

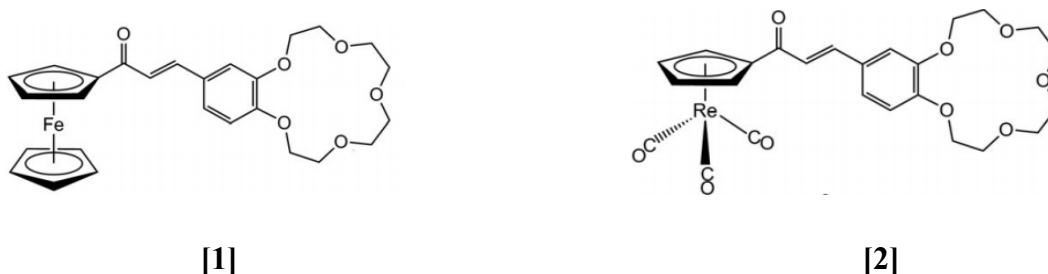


Schéma IV.1. Complexes développés par Agurto

On a étudié également ces complexes $[(\eta^5\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}-4\text{- Benzo-15-Couronne-5})\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-M}]$ (M; **cations alcalins et alcalino-terreux**) [1-M] et $[(\eta^5\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}-4\text{- Benzo-15-Couronne-5})\text{Re}(\text{CO})_3\text{-M}]$ (M; **cations alcalins et alcalino-terreux**) [2-M], en nous focalisant sur l'influence d'insertion du cation métallique dans la cavité de couronne sur les propriétés spectroscopiques et structurales.

IV. 2. Méthodes de calculs :

Après différents essais de fonctionnelles, la fonctionnelle hybride PBE1PBE (appelée aussi PBE0)^[5,6] et HCTH ont été sélectionnées, la base d'orbitales atomiques

Un bon accord entre les valeurs calculées et expérimentales est observé en général.

Tableau IV.1: Les principales distances, les angles, angles dièdres expérimentaux et calculées des complexes [1] et [2] dans différents environnements: Vide, et CH₂Cl₂

	[1]RX	[1]vide	[1]CH ₂ Cl ₂	[2]RX	[2]vide	[2]CH ₂ Cl ₂
Distances (Å)						
C-C	1.474	1.510	1.497	1.477	1.506	1,505
C-O	1.410	1.455	1.445	1.407	1.459	1.455
Angles (°)						
COC	115.014	116.440	116.374	115.200	115.895	115.552
OCC	111.610	111.356	111.339	109.222	109.096	109.251
Angles dièdres						
OCCO	81.412	48.52	82.658	68.744	54.215	48.192
COCC	146.393	148.013	154.843	162.167	153.072	169.273

IV.3.2. Etude quantitative-Etude orbitalaire :

Les diagrammes d'orbitales moléculaires de ces complexes [1] et [2] a ensuite été analysés. Dans la figure IV.2, nous pouvons remarquer la diminution de l'écart HOMO-LUMO en présence d'un solvant (complexe [1]). Cela est principalement dû à la stabilisation de l'orbitale HOMO et l'orbitale LUMO. HOMO et LUMO étant les orbitales mises en jeu pour la transition de plus grande longueur d'onde pour chacun des composés, on s'attend à une augmentation de cette longueur d'onde en présence d'un solvant. Alors que l'énergie de l'écart HOMO-LUMO en présence d'un solvant reste quasi identique pour le complexe [2].

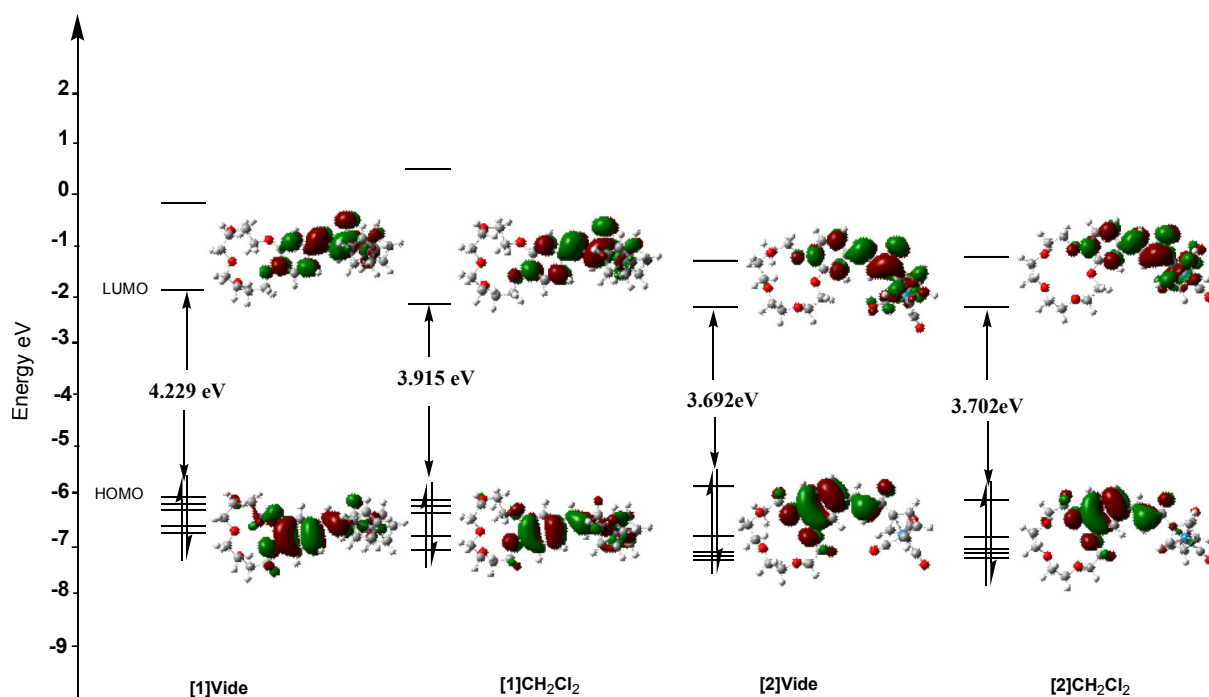


Figure IV.2: Diagramme des orbitales frontières pour les complexes [1] et [2] dans différents environnements: Vide, et CH₂Cl₂.

IV.3.3. Propriétés spectroscopiques :

IV.3.3.1. Spectroscopie UV-Visible :

Les spectres d'absorption électronique de ces composés enregistrés par le groupe de Agurto (voir schéma IV 2). Afin de tenter de comparer, nous avons entrepris une étude théorique sur les complexes [1] et [2].

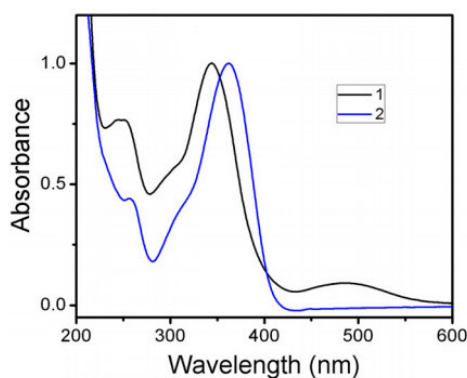


Schéma IV.2: Spectres d'absorption électronique expérimental pour les complexes [1] et [2] dans l'acétonitrile.^[10]

Des calculs en TD-DFT ont ensuite été effectués sur l'ensemble de ces molécules **[1]** et **[2]** afin de déterminer les transitions qui sont mises en jeu dans les spectres d'absorption électroniques expérimentaux, et ensuite de simuler et d'interpréter leurs différentes propriétés physiques, notamment optiques. Les résultats obtenus s'avèrent d'une grande utilité pour l'interprétation des spectres d'absorption (domaine ultra-violet / visible) et des propriétés de luminescence.

La Figure IV.3. représente les différents spectres d'absorptions simulées pour les complexes **[1]** et **[2]** sans et avec solvant. Le spectre du complexe **[1]** (vide) présente des bandes d'absorption intenses intense autour 200 nm attribuée aux transitions intraligands ($\pi \rightarrow \pi^*$), ainsi qu'une large bande moins intense centrée sur 348.91 nm ($f=0.057$) attribuée au transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT). Les longueurs d'onde d'absorption des bandes de plus basse énergie calculées qui valent 348.91 et 412.30 nm pour **[1]** respectivement dans vide et CH_2Cl_2 . Le spectre d'absorption du complexe **[1]** dans vide montre un déplacement vers le bleu de la bande d'absorption de plus basse énergie (MLCT) par rapport **[1]** dans CH_2Cl_2 (effet hypsochrome). Le spectre d'absorption du complexe **[2]** dans vide montre un léger déplacement vers le bleu de la bande d'absorption de plus basse énergie (MLCT) par rapport **[2]** dans CH_2Cl_2 (effet hypsochrome). Globalement, on remarque un accord théorie-expérience, avec l'allure du spectre expérimental bien reproduit théoriquement. Le spectre d'absorption du complexe **[1]** montre un léger déplacement vers le bleu de la bande d'absorption de plus basse énergie par rapport aux complexes **[2]** (effet hypsochrome).

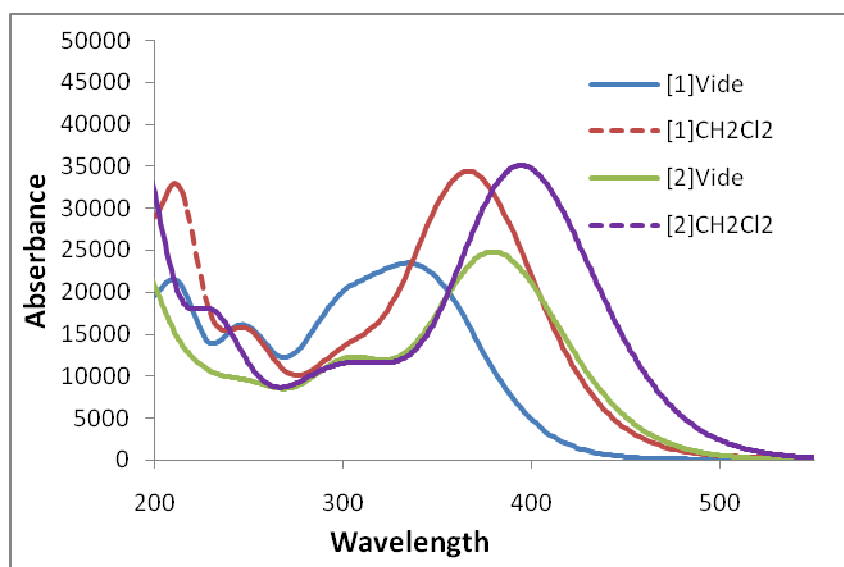


Figure IV.3: Spectres UV-Vis calculé des complexes [1] et [2] dans vide et CH_2Cl_2 .

Tableau IV.2: Transitions électroniques pour les complexes [1] et [2] dans vide et CH_2Cl_2

	λ_{Cal} (nm)	f	E (eV)	Transitions (Poids)
[1]Vide	348.91	0.057	3.553	H-2→L (36%) H-2→L+1 (32%) H-2→L+3 (20%)
[1]CH₂Cl₂	412.30	0.016	3.007	H-10→L+1 (10%) H-2→L (20%) H-2→L+2 (13%) H-1→L+2 (28%) H→L (29%)
[2] Vide	380.98	0.597	3.254	H→L (69%)
[2] CH₂Cl₂	395.43	0.854	3.135	H→L (69%)

A première vue, on peut prédire que si les transitions responsables de ces bandes d'absorption concernent seulement la région HOMOs-LUMOs.

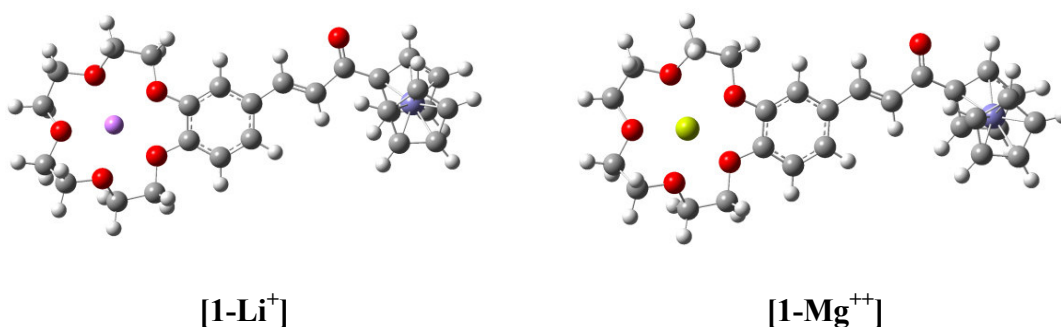
Sur les spectres d'absorption présentés sur le **Tableau IV.2** pour le complexe **[2]**, on note une première absorption calculée à des longueurs d'onde est observée entre 395 nm et 380 nm. Elle correspond à une transition HOMO-LUMO.

IV.4. Etude des propriétés structurales et spectroscopiques des complexes **[1-M]** et **[2-M]** $M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Be^{++}, Mg^{++}$ et Ca^{++}

Dans ce partie, nous allons nous intéresser à étudiera l'insertion des cations alcalins et alcalino-terreux au sein d'une couronne. L'analyse spectroscopique permet de détecter ces cations. Deux séries de complexes notés **[1-M]** et **[2-M]**, présentant chacune des propriétés particulières, seront étudiées. Pour les deux séries de ces complexes, qui diffèrent par la nature des cations insérés, nous étudierons l'influence de la nature de cet élément sur leurs propriétés structurales, spectroscopiques et de luminescence.

Au cours de ce travail, notre objectif a été d'étudier les propriétés électroniques et spectroscopiques de ces composés **[1-M]** et **[2-M]** avec $M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Be^{++}, Mg^{++}$ et Ca^{++} . A cette fin, des calculs théoriques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été réalisés sur ces complexes afin de rationaliser et d'identifier leurs propriétés structurales, électroniques et spectroscopiques.

Les géométries correspondantes ont toute été optimisée sans et avec effet de solvant. Les structures optimisées (avec Li^+ et Mg^{++}) sont représentées sur la figure IV.4.



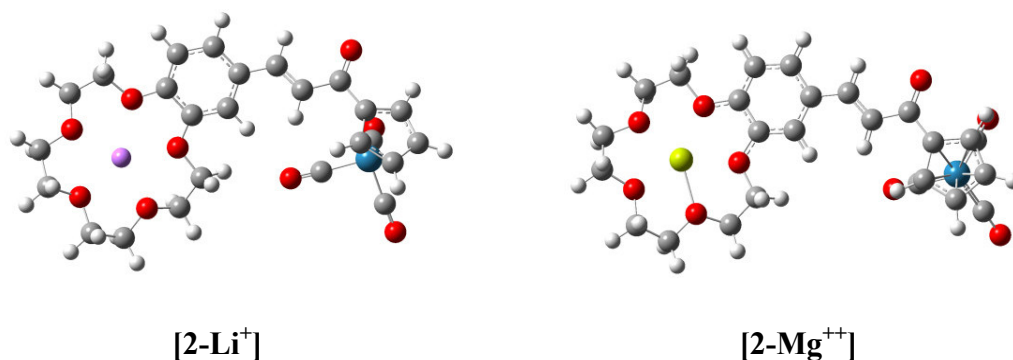


Figure IV.4: Géométries optimisées des composés [1-Li⁺], [1-Mg⁺⁺], [2-Li⁺], [2-Mg⁺⁺].

IV.4.1. Propriétés spectroscopiques:

Nous nous intéressons à présent aux propriétés photophysiques de ces complexes notamment à leurs propriétés d'absorption UV-Visible. Expérimentalement, les spectres d'absorption des complexes [1-M] et [2-M] ont été mesurés dans l'acétonitrile.

Afin de simuler les spectres d'absorption et d'apprendre la nature des transitions électroniques relatives aux bandes d'absorptions UV-Visible mesurées expérimentalement, nous avons effectué des calculs TD-DFT au moyen de PBE0/LANL2DZ dans CH₂Cl₂ sur les géométries optimisées des complexes [1-M] et [2-M].

Globalement, on remarque un accord théorie-expérience, avec l'allure du spectre expérimental bien reproduit théoriquement.

Les spectres d'absorption en présence des cations sont d'allure similaire avec un léger déplacement bathochrome entre le spectre d'absorption avec solvant et celui isolé.

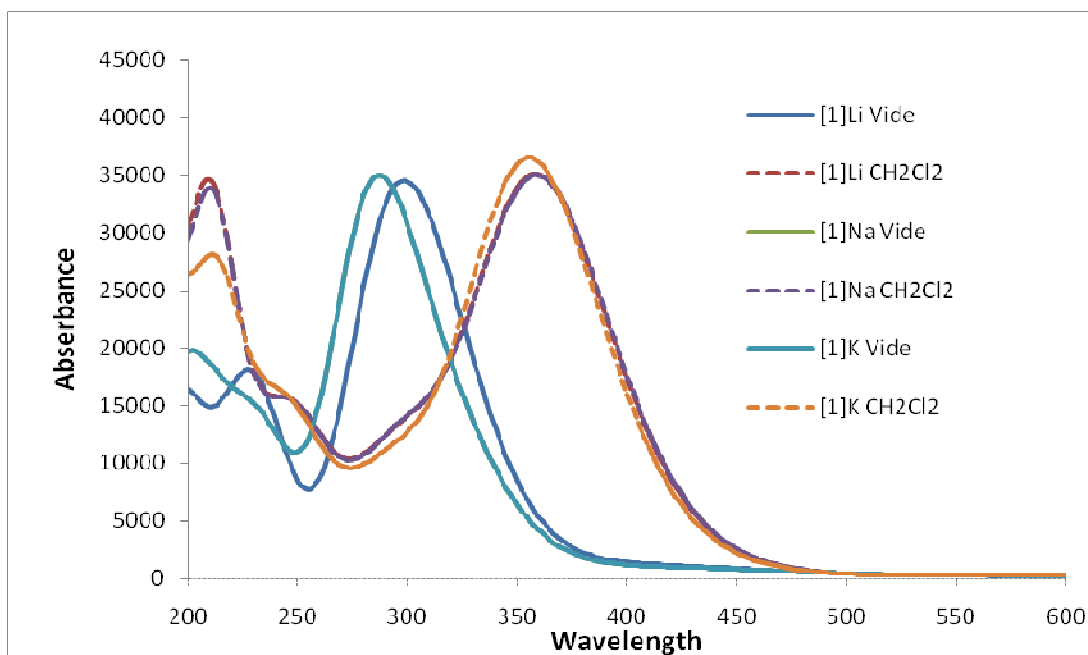


Figure IV.5: spectre d'absorption théorique des complexes [1-M] dans le vide et CH₂Cl₂.

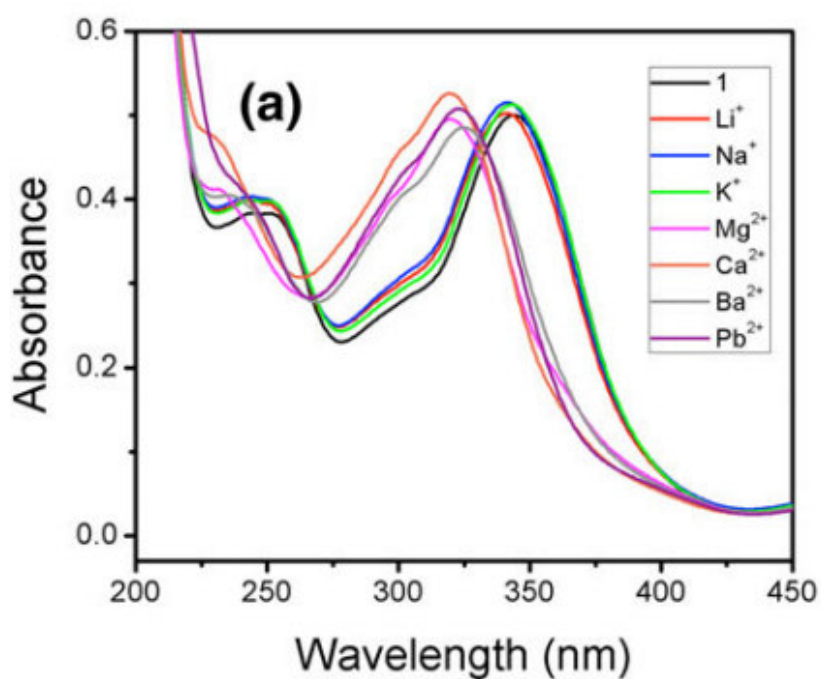


Schéma IV.3: spectres UV-Vis du composé [1-M] enregistrés expérimentalement dans une solution de CH₃CN. ^[10]

Tableau IV.3: Transitions électroniques pour les complexes [1-M] dans vide et CH₂Cl₂.

	λ_{Cal} (nm)	\mathbf{f}	\mathbf{E} (eV)	Transitions (Poids)
[1-Li ⁺] Vide	434.06	0.011	2.856	H-6→L (12%) H-6→L+2 (13%) H-6→L+8 (12%) H-2→L (11%) H-2→L+2 (15%) H-2→L+8 (15%) H-1→L (20%) H-1→L+6 (19%) H→L (50%)
[1-Li ⁺] CH₂Cl₂	415.48	0.015	2.984	H-5→L+1 (10%) H-1→L+2 (31%) H→L (38%)
[1-Na ⁺] Vide	439.09	0.010	2.823	H-5→L+3 (11%) H-5→L+8 (13%) H-2→L+3 (12%) H-2→L+8 (15%) H-1→L+6 (18%) H→L (52%)

				H→L+8 (14%)
[1-Na ⁺] CH ₂ Cl ₂	415.55	0.015	2.983	H-5→L+1 (10%) H-1→L+2 (31%) H→L (38%)
[1-K ⁺] Vide	429.39	0.013	2.887	H-6→L+8 (14%) H-2→L+8 (16%) H→L (52%) H→L+8 (11%)
[1-K ⁺] CH ₂ Cl ₂	416.66	0.015	2.975	H-1→L+3 (30%) H→L (39%)

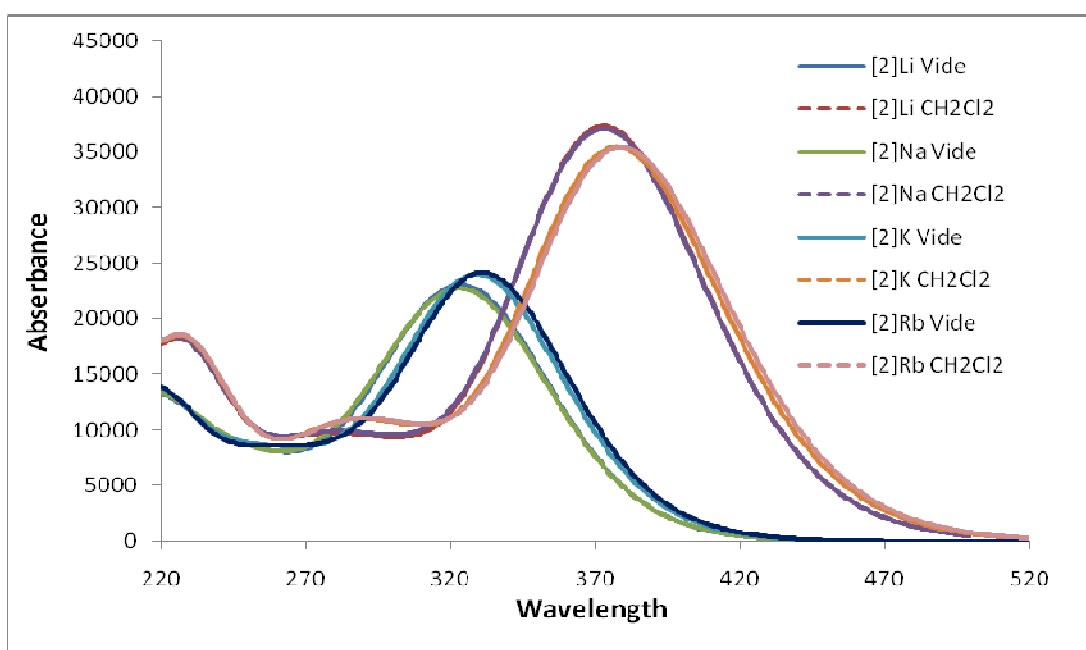


Figure IV.6: Spectres UV-Vis calculé des complexes [2-M] dans vide et CH₂Cl₂.

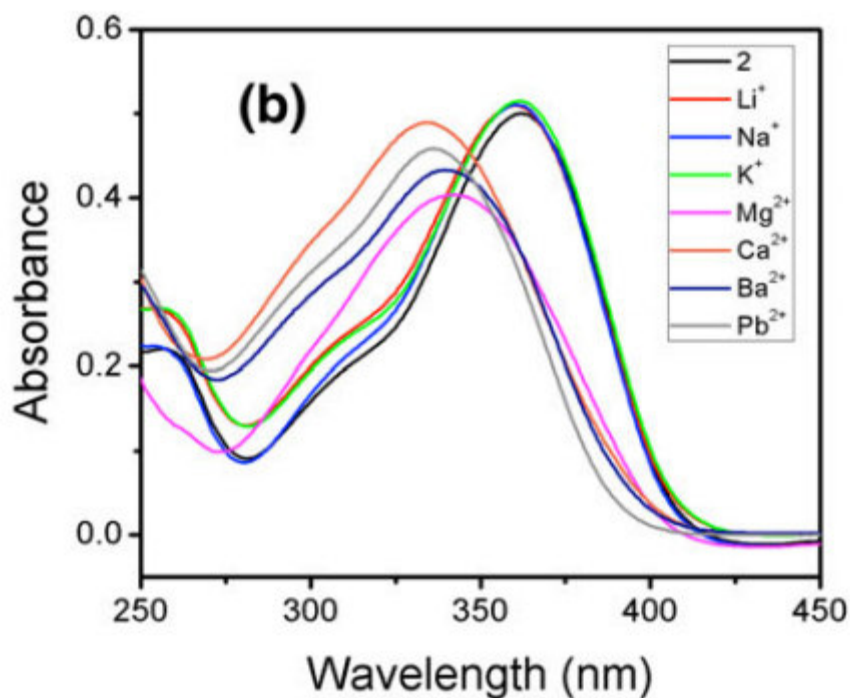


Schéma IV.4: spectres UV-Vis du composé [2-M] enregistrés expérimentalement dans une solution de CH_3CN . ^[10]

Tableau IV.4: Transitions électroniques pour les complexes [2-M] dans vide et CH_2Cl_2

	λ_{Cal} (nm)	f	E (eV)	Transitions (Poids)
[2- Li^+] Vide	333.28	0.393	3.720	H-4→L (10%) H-3→L (17%) H→L (62%)
[2- Li^+] CH_2Cl_2	374.48	0.088	3.310	H→L (67%)
[2- Na^+] Vide	333.79	0.369	3.714	H→L (63%)

[2-Na⁺] CH₂Cl₂	374.74	0.867	3.308	H→L (67%)
[2-K⁺] Vide	335.34	0.476	3.697	H→L (62%)
[2-K⁺] CH₂Cl₂	378.74	0.852	3.273	H→L (68%)
[2-Rb⁺] Vide	336.32	0.499	3.686	H-3→L (15%) H→L (63%)
[2-Rb⁺] CH₂Cl₂	380.36	0.853	3.259	H-1→L (14%) H→L (68%)

Des calculs TD-DFT ont été effectués afin de déterminer les énergies d'excitation et les forces d'oscillateur associées du complexe étudié, pour en déduire leur spectre électronique. La Figure IV.6 représente les différents spectres d'absorptions simulées pour le complexe **[2-M]** avec différents cations. Ils mettent en évidence une variation notable des absorptions avec le changement des cations. On note que les résultats beaucoup plus proches des résultats expérimentaux.

Les spectres UV-visible de chaque complexes doivent être différents, les transitions électroniques étant très sensibles à de petits changements de géométrie.

L'addition de divers cations (Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) provoque un déplacement vers le rouge de la bande d'absorption. Le spectre d'absorption du composé **[1-Ca⁺⁺] CH₂Cl₂** présente une bande large moins intense autour de 720 nm. Ces excitations se comparent très bien aux bandes d'absorption de très faible énergie mesurées expérimentalement autour de 350 nm. Un désaccord est observé entre le spectre UV-Vis simulés et mesuré expérimentalement. Compte-tenu de ces différences considérées comme peu importantes au niveau optique.

Nous avons pensé que la fonctionnelle utilisée n'est peut-être pas adaptée pour traiter ce genre de propriétés. Le choix de la fonctionnelle est important pour avoir un bon accord entre théorie et expérience.

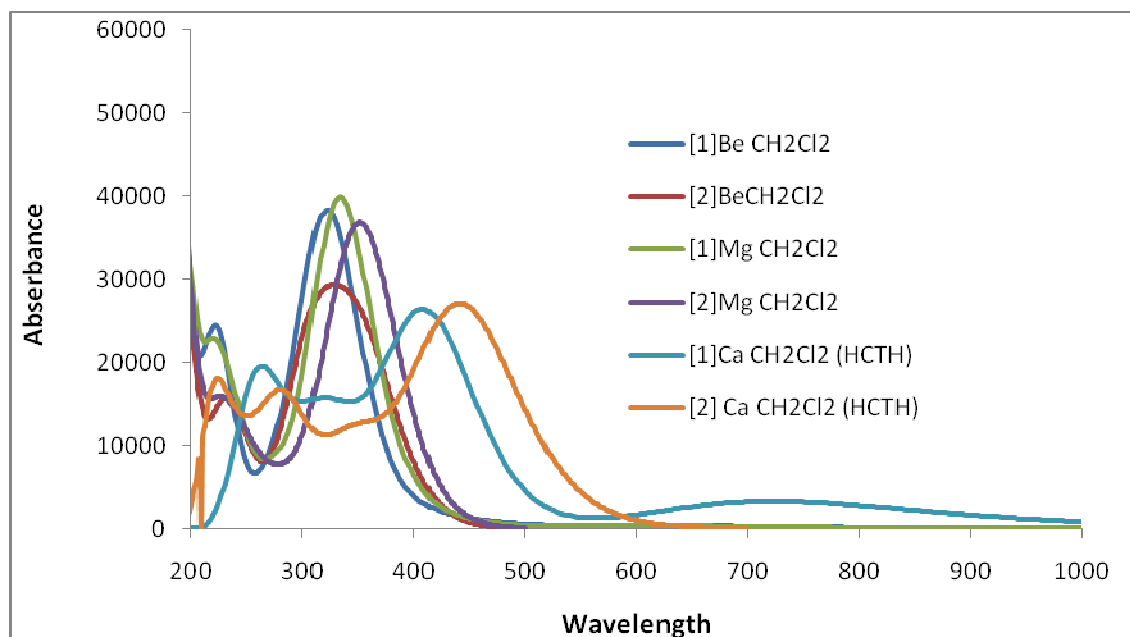


Figure IV.7: Spectres UV-Vis calculé des complexes [1-M] et [2-M] avec (M= alcalino-terreux) dans CH_2Cl_2 .

Tableau IV.5: Transitions électroniques pour les complexes [1-M] et [2-M] dans CH_2Cl_2

	λ_{Cal} (nm)	f	E (eV)	Transitions (Poids)
[1-Be⁺⁺]CH₂Cl₂	434.63	0.019	2.856	H-4→L+2 (12%) H-3→L+2 (17%) H-3→L+4 (12%) H-2→L (10%) H→L (48%)
[2-Be⁺⁺]CH₂Cl₂	368.60	0.071	3.363	H-4→L (51%) H-3→L (25%) H→L (35%)

[1-Mg⁺⁺]CH₂Cl₂	426.35	0.016	2.908	H-3→L+1 (16%) H→L (45%)
[2-Mg⁺⁺]CH₂Cl₂	365.25	0.221	3.394	H-5→L (45%) H-3→L (24%) H-1→L (24%)
[1-Ca⁺⁺] CH₂Cl₂	720.67	0.080	1.720	H-2→L (56%)
[2-Ca⁺⁺] CH₂Cl₂	448.16	0.339	2.766	H-1→L (56%) H→L (41%)

Références

- [1] C.J. Ballhausen., McGraw-Hill, New-York, **1962**.
- [2] B.N. Figgis., M. A. Hitchman., Wiley-VCH, New-York, **2000**.
- [3] J.S. Griffith., L.E. Orgel., Ligand-field theory. Q. Rev. Chem. Soc. **1957**, 21, 381-393.
- [4] N. Agurto., T. Maldonado., F. Godoy., A. Gijónmez., C.P. Silva., J. Pavez., A.G. Lappin., behavior. Journal of Organometallic Chemistry. **2017**, 827, 32-40.
- [5] C. Adamo., V.J.J. Barone., Chem. Phys. **1999**, 110, 6158-6170.
- [6] M. Ernzerhof., G.E.J Scuseria., Chem. Phys. **1999**, 110, 5029-5036.
- [7] Jr.T.H. Dunning., P.J. Hay., H.F. Schaeffer., Eds. Plenum Press: New York. **1977**. (b) Hay, P. J.; Wadt, W. R. J. Chem. Phys. **1985**, 82, 270-283. (c) Hay, P. J.; Wadt, W. R. J. Chem. Phys. **1985**, 82, 284-298. (d) Hay, P. J.; Wadt, W. R. J. Chem. Phys. **1985**, 82, 299-310. (e) Schafer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. J. Chem. Phys. **1992**, 97, 2571- 2577.
- [8] Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. Chem. Rev. 2005, 105, 2999-3094.
- [9] M.J. Frisch., G.W. Trucks., H.B. Schlegel., G.E. Scuseria., M.A. Robb., J. Cheeseman., G. Scalmani., V. Barone., B. Mennucci., G.A. Petersson., H. Nakatsuji., M. Caricato., X. Li., H.P. Hratchian., A.F. Izmaylov., J. Bloino., G. Zheng., J.L. Sonnenberg., M. Hada., M. Ehara., K. Toyota., R. Fukuda., J. Hasegawa., M. Ishida., T. Nakajima., Y. Honda., O. Kitao., H. Nakai., T. Vreven., J.A.J. Montgomery., J.E. Peralta., F. Ogliaro., M. Bearpark., J.J. Heyd., E. Brothers., K.N. Kudin., V.N. Staroverov., R. Kobayashi., J. Normand., K. Raghavachari., A. Rendel., J.C. Burant., S.S. Iyengar., J. Tomasi., M. Cossi, N. Rega., J.M. Millam., M. Klene., J.E. Knox., J.B. Cross., V. Bakken., C. Adamo., J. Jaramillo., R. Gomperts., R.E. Stratmann., O. Yazyev., A.J. Austin., R. Cammi., C. Pomelli., J.W. Ochterski., R.L. Martin., K. Morokuma., V.G. Zakrzewski., G.A. Voth., J.J. Dannenberg., S. Dapprich., A.D. Daniels., O. Farkas., J.B. Foresman., J.V. Ortiz., J. Cioslowski., D.J. Fox., in gaussian 09, revision A.02, Gaussian, Inc: Wallingford, CT. **2009**.

Conclusion générale

Les travaux effectués dans le cadre de ce mémoire ont porté sur l'application des méthodes de la chimie quantique à l'étude de différents complexes inorganiques de métaux de transition de type éther couronne. On s'est particulièrement intéressé à la structure géométrique, la structure électronique et aux propriétés de molécule synthétisée et caractérisée dans le groupe du Agurto. Les calculs en méthodes DFT et TDDFT ont permis d'expliquer avec précision le changement de luminescence pour ces complexes et permet de détecter les cations métalliques.

Dans un premier temps, j'ai abordé l'analyse et la rationalisation des propriétés physico-chimiques de complexe d'éthers-couronnes de type 15C5-M. Nos résultats démontrent l'importance de la nature des cations insérée sur la propriété optique de ce composé.

Dans la seconde partie de ce mémoire, nous avons entrepris l'étude de différents complexes qui sont synthétisés et caractérisés par le groupe de l'Agurto. Après avoir proposé une interprétation fine de la géométrie et de la structure électronique ainsi qu'une indexation des bandes d'absorption UV-visible, nous avons comparé ces résultats avec les données expérimentales existantes. Nous avons obtenu, globalement, un bon accord théorie-expérience.

Enfin, nous avons également étudié des complexes en présence des cations alcalino-terreux. Nous avons pu indexer, au moyen de la méthode TD-DFT, les bandes d'absorption UV-visible observées.

Annexe

Etude structurale:

Tableau 1: Les principales distances, les angles, angles dièdres calculées des complexes [1-M] dans différents environnements: Vide, et CH₂Cl₂

	[1-Li ⁺]	[1-Na ⁺]	[1-K ⁺]	[1-Rb ⁺]
Distances (Å)				
C-C[CH₂Cl₂]	1.492[1.497]	1.498[1.497]	1.495[1.497]	1.495[1.497]
C-O[CH₂Cl₂]	1.443[1.442]	1.449[1.447]	1.444[1.447]	1.443[1.446]
O-M[CH₂Cl₂]	2.147[3.48]	3.051[3.77]	2.703[3.954]	2.907[4.274]
Angles (°)				
COC[CH₂Cl₂]	116.303 [116.632]	116.313 [116.465]	116.353 [116.377]	116.096 [116.278]
OCC[CH₂Cl₂]	107.631[111.677]	110.865[111.63]	109.680[112.381]	109.882 [111.728]
OMO[CH₂Cl₂]	74.662[49.244]	57.44[45.049]	62.203[43.472]	57.915 [39.386]
Angles dièdres				
OCCO[CH₂Cl₂]	26.654[84.788]	111.285[85.333]	30.53[124.939]	30.198 [128.572]
COCC[CH₂Cl₂]	172.839[152.598]	147.561[150.412]	171.555[123.693]	135.598 [146.394]
OMOC[CH₂Cl₂]	51.061[105.305]	81.699[106.927]	89.723[100.809]	97.114 [133.265]

Tableau 2: Les principales distances, les angles, angles dièdres calculées des complexes [2-M] dans différents environnements: Vide, et CH₂Cl₂

	[2-Li ⁺]	[2-Na ⁺]	[2-K ⁺]	[2-Rb ⁺]
Distances (Å)				
C-C[CH₂Cl₂]	1.490[1.489]	1.497[1.495]	1.507[1.494]	1.496[1.494]
C-O[CH₂Cl₂]	1.440[1.444]	1.445[1.448]	1.462[1.445]	1.442[1.444]
O-M[CH₂Cl₂]	2.192[2.240]	2.309[2.365]	2.671[2.762]	2.886[3.011]
Angles (°)				
COC[CH₂Cl₂]	116.006 [115.475]	117.427 [116.593]	116.796[116.451]	117.247[116.314]
OCC[CH₂Cl₂]	107.401 [108.024]	109.229 [109.473]	109.570[109.574]	110.080[109.656]
OMO[CH₂Cl₂]	72.075[72.255]	72.386[71.824]	62.202[60.395]	57.699[55.291]
Angles dièdres				
OCCO [CH₂Cl₂]	24.62[36.636]	38.799[62.463]	40.664[63.719]	41.465[64.400]
COCC [CH₂Cl₂]	172.182 [144.988]	170.067 [172.793]	- 164.423[175.179]	- 167.531[175.698]
OMOC [CH₂Cl₂]	156.192 [19.302]	28.961[50.846]	110.35[148.071]	127.376[89.306]

Tableau 3: Les principales distances, les angles, angles dièdres calculées des complexes [1] et [2] avec les **cations alcalino-terreux** dans CH₂Cl₂

	[1-Be ⁺⁺]	[1-Mg ⁺⁺]	[1-Ca ⁺⁺]	[2-Be ⁺⁺]	[2-Mg ⁺⁺]	[2-Ca ⁺⁺]
Distances (Å)						
C-C	1.493	1.490	1.492	1.493	1.488	1.495
C-O	1.969	1.455	1.454	1.468	1.452	1.453
O-M	2.026	2.134	2.458	2.040	2.160	2.426
Angles (°)						
COC	118.233	116.700	116.473	118.484	115.938	117.295
OCC	108.541	107.174	108.867	108.614	107.064	109.109
OMO	80.642	73.570	66.685	79.532	72.009	67.297
Angles dièdres						
OCCO	36.486	24.972	28.182	36.579	46.43	35.663
COCC	133.171	179.926	174.929	133.432	172.630	179.488
OMOC	85.111	31.134	74.942	108.821	162.113	61.252

Etude quantitative-Etude orbitaire:

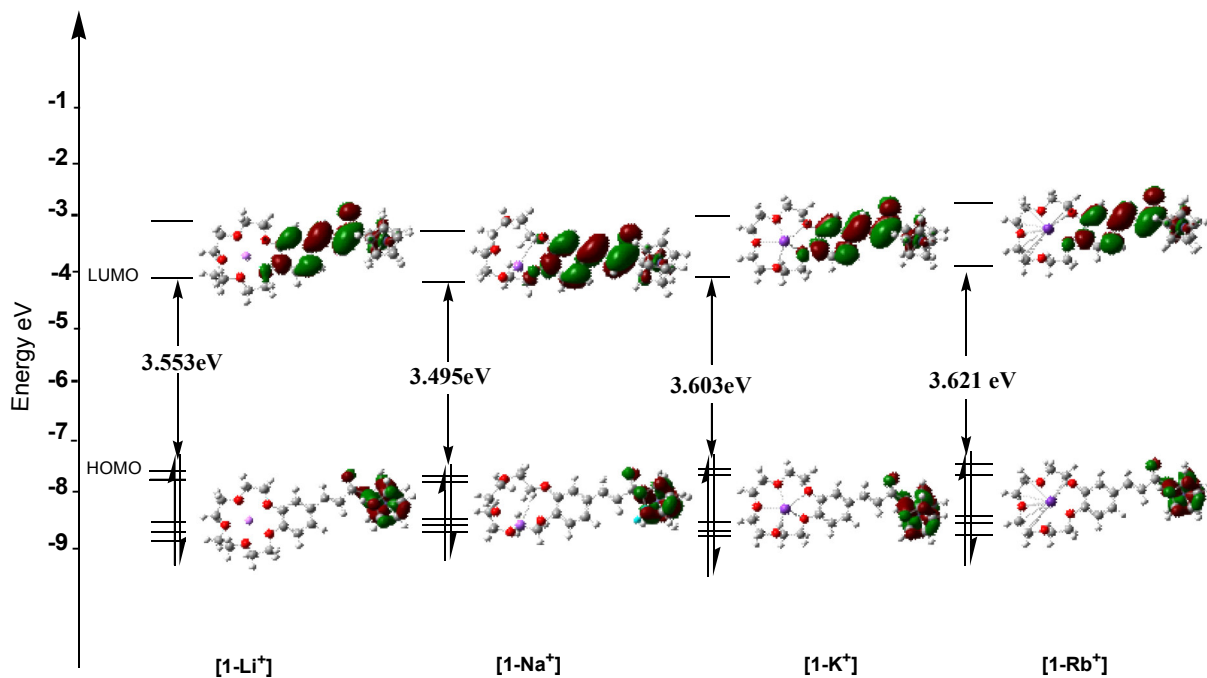


Figure 1: Diagrammes des orbitales frontières pour les complexes [1-M⁺] dans le vide.

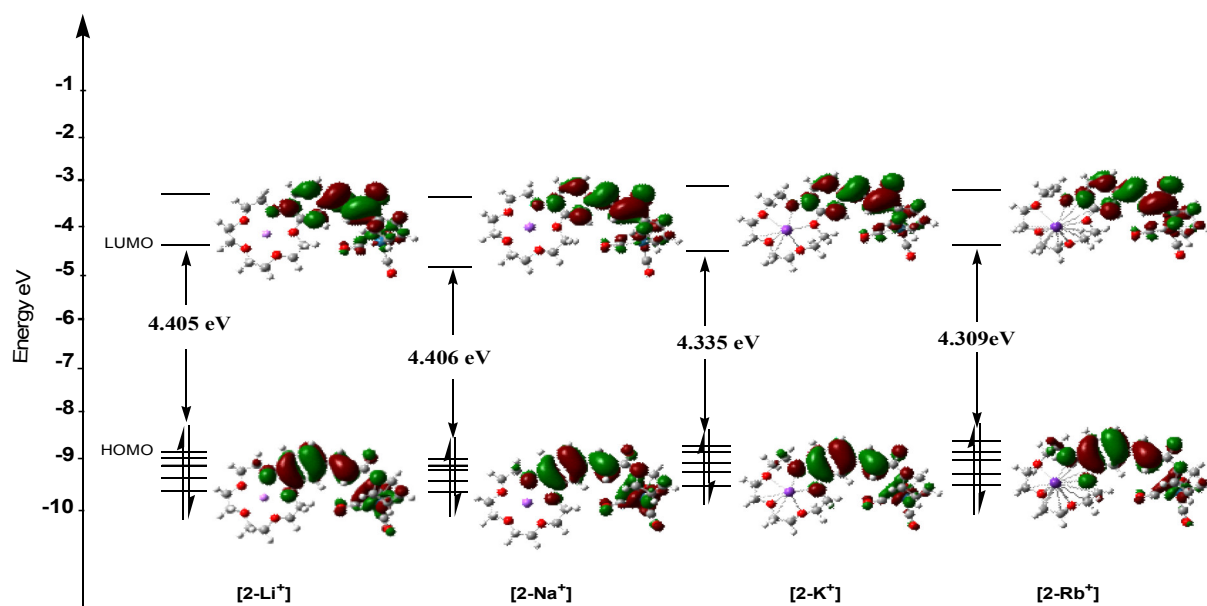


Figure 2: Diagrammes des orbitales frontières pour les complexes [2-M⁺] dans le vide.

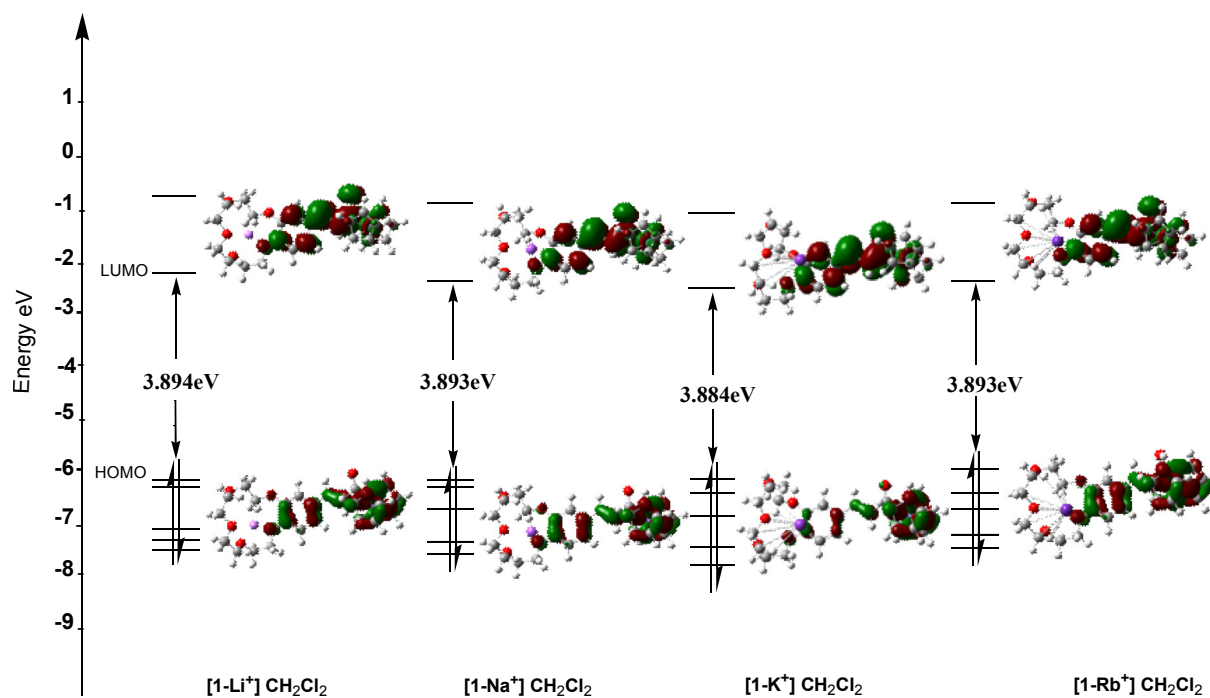


Figure 3: Diagramme des orbitales frontières pour les complexes [1-M] dans CH₂Cl₂.

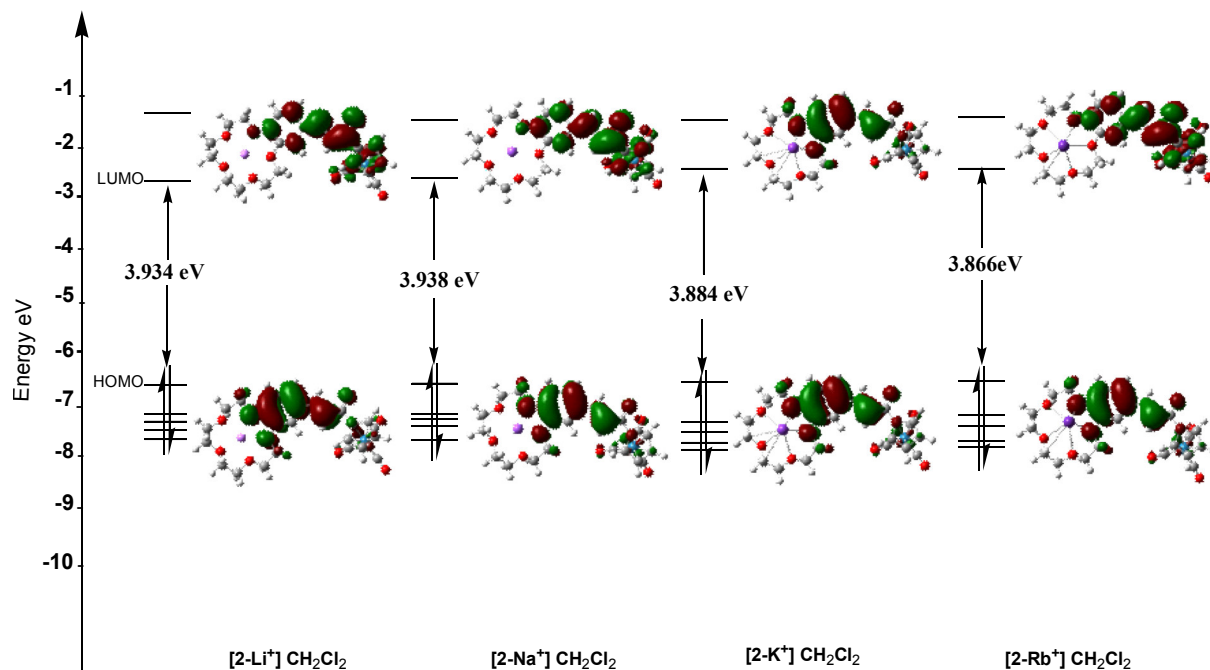


Figure 4: Diagramme des orbitales frontières pour les complexes [2-M] dans CH₂Cl₂.

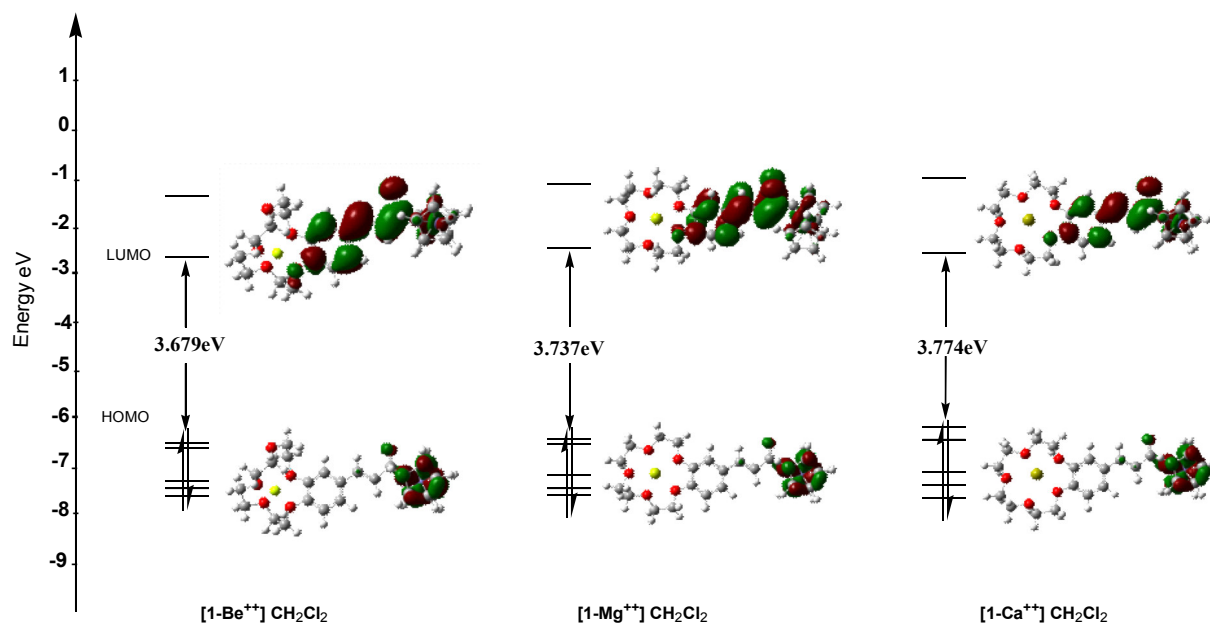


Figure 5: Diagramme des orbitales frontières pour les complexes $[1-M]$ dans CH_2Cl_2 .

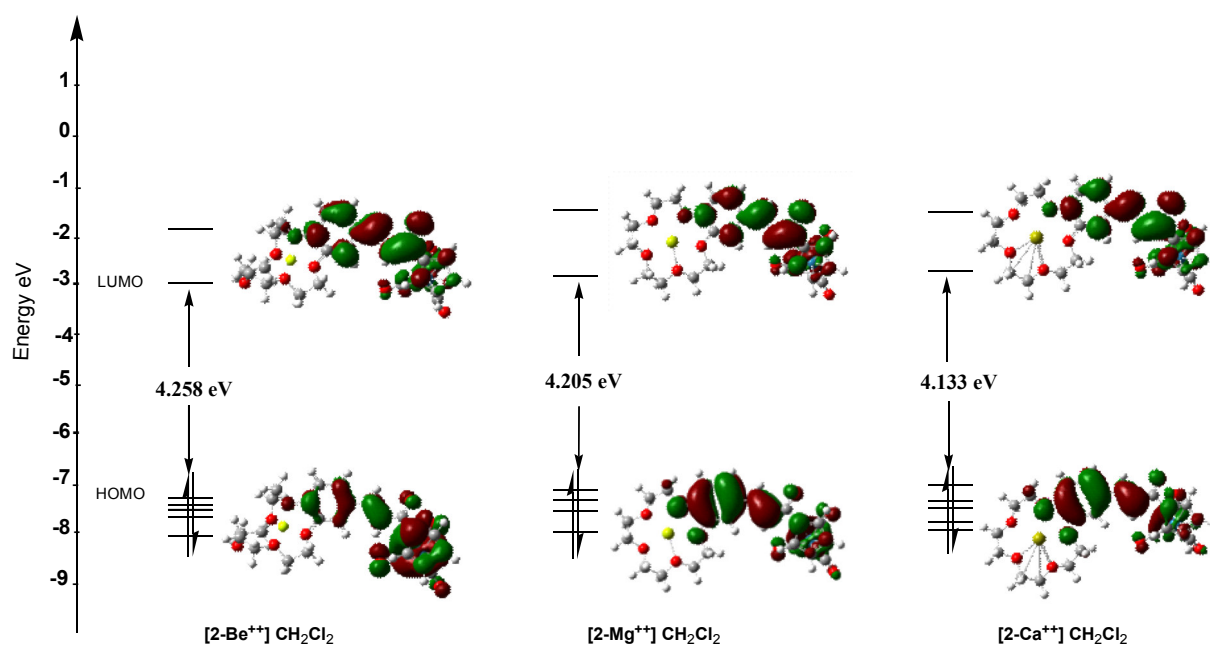


Figure 6: Diagramme des orbitales frontières pour les complexes $[2-M]$ dans CH_2Cl_2 .

Résumé

Les calculs quantiques principalement basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) se sont montrés être des outils assurés dans la compréhension des arrangements structuraux et dans l'interprétation des propriétés physico-chimiques d'édifices organométalliques. Une étude théorique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été réalisée sur un ensemble de complexes de type éther couronne.

Les calculs en méthodes DFT et TDDFT ont permis d'expliquer avec précision le changement de luminescence pour les complexes éthers couronnes.

Mots clés: spectroscopie, théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT, structure électronique, éther couronne.

ABSTRACT

The quantum calculations mainly based on the theory of density functional (DFT) have been shown to be essential tools in understanding the structural arrangements and in the interpretation of physico-chemical properties of organometallic buildings. A theoretical study based on density functional theory (DFT) was performed on several series of crown ethers complexes.

The calculations in DFT and TDDFT methods made it possible to explain with precision the change in luminescence for the crown ethers complexes.

Keywords: spectroscopy, density functional theory, DFT, electronic structure, crown ethers.

ملخص

أثبتت الحسابات الكمية التي تستند أساساً إلى نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) أنها أدوات مضمونة في فهم الترتيبات الهيكلية وفي تفسير الخواص الفيزيائية والكيميائية للمباني المعدنية العضوية.

أجريت دراسة نظرية على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) على مجموعة من مجمعات الأثير التاج. جعلت الحسابات في طرق DFT و TDDFT من الممكن أن تشرح بدقة التغير الضوئي لمجمعات الأثير التاج.

الكلمات المفتاحية: التحليل الطيفي ، نظرية الكثافة الوظيفية DFT، هيكل الإلكترون ، تاج الأثير