

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Mohamed Khider-Biskra

Faculté des Sciences Exactes et des
Sciences de la Nature et de la Vie

Département : Sciences de la

Matière

Ref :



جامعة محمد خيضر بسكرة

كلية العلوم الدقيقة و علوم الطبيعة و الحياة

قسم: علوم المادة

المرجع:.....

Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de

Doctorat: Chimie

Spécialité : Chimie Théorique

**Etude théorique des complexes extractibles des métaux
de transition divalents avec les hydroxy bases de Schiff
par la méthode DFT**

Présentée par :

Mohamed Sellami

Soutenue publiquement le .. / .. / 2020

Devant le jury composé de :

M. Barkat Djamel	Professeur	Directeur de thèse	Université de Biskra
M. Dibi Ammar	Professeur	Président	Université de Batna
M. Omari Mahmoud	Professeur	Examineur	Université de Biskra
M. Nedjar Zouhir	MCA	Examineur	Université de Khenchela

REMERCIEMENTS

*Cette thèse a été réalisée au laboratoire de chimie moléculaire et environnement de l'université Mohamed Khider Biskra. Je voudrais en tout premier lieu remercier chaleureusement mon directeur de thèse, Mr. **Djamel BARKAT**, professeur à l'université de Biskra qui a suivi et encadré ce travail avec intérêt, disponibilité et compétence scientifique.*

*Je remercie très sincèrement Mr. **Ammar DIBI**, professeur à l'université de Hadj Lakhdar Batna, pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury de thèse. Je tiens à lui exprimer ici tous mes respects.*

*Je tiens à exprimer ma très profonde gratitude à Mr. **Mahmoud OMARI**, Professeur à l'université de Biskra, pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail en acceptant de faire partie du jury de cette thèse.*

*Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Mr. **Zoheir NADJAR**, Maître de conférences à l'université de Khenchela pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour l'honneur qu'il m'a fait de participer au jury.*

*Mes profonds remerciements s'adressent tout particulièrement à Mr. **Salah Eddine HACHANI**, docteur en chimie moléculaire pour ses compétences scientifiques, sa gentillesse et son soutien moral.*

Je suis très reconnaissant envers mes voisins de laboratoire. Ce fut un plaisir de travailler avec eux, j'ai beaucoup appris à leurs côtés.

Mes derniers remerciements vont enfin à ma famille qui m'a permis de réaliser cette thèse dans les meilleurs conditions, qui m'a soutenu et encouragé.

Dédicaces

A qui me sont chers: mon père et ma mère.

A ma femme et mes enfants.

A ma fille sara, son époux et sa petite Elline.

A mes frères ainsi que leurs épouses et enfants.

A ma sœur Fouzia ainsi que son époux et enfants.

A toute la famille Sellami.

A toute la famille Abdelghafour.

Je dédie ce modeste travail.

SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : Eléments bibliographiques sur les complexes organométalliques	
I.1. Introduction.....	4
I.2. Complexes de coordination	4
I.3. Le ligand	4
I.4. Les types des ligands	4
I.5. Stabilité des composés de coordination	7
I.5.1. Règle des 18 électrons	7
I.6. Les structures géométriques des composés de coordination	8
I.6.1. Coordinence	8
I.6.1.1. Complexes de coordinence 1, 2 ou 3	9
I.6.1.2. Complexes de coordinence quatre	10
I.6.1.3. Complexes de coordinence cinq.....	12
I.6.1.4. Complexes de coordinence six	13
I.6.1.5. Complexes de coordinence sept	14
I.6.1.6. Complexes de coordinence huit.....	14
I.6.1.7. Complexes de coordinence plus grande.....	15
I.7. Présentation des bases de Schiff.....	16
I.7.1. Structure chimique des bases de Schiff.....	16
I.7.2. Les hydroxy bases de Schiff :	17
I.7.2.1. Le salicylidèneaniline :.....	17
I.7.2.2. Propriétés physiques	17
I.7.2.3. Propriétés complexantes.....	17
I.8. Spectroscopie d'absorption électronique	19
I.8.1. Types des transitions électroniques	20
I.8.2. Règles de sélection des transitions électroniques d-d.....	21
I.8.2.1. Règles de sélection.....	21

I.8.2.2. Ecart aux règles de sélection.....	21
I.8.3. Les transitions électroniques dans les complexes	22
I.8.3.1. Les états excités des composés de coordination.....	22
I.8.4. Bande d'absorption	26
CHAPITRE II : Méthodes de calcul quantique et indices de réactivité chimique	
II.1. Introduction.....	27
II.2. L'équation de Schrödinger	27
II.2.1. L'hypothèse de Born-Oppenheimer	28
II.2.2. Approximation orbitalaire.....	28
II.3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	30
II.3.1. Principe de la méthode DFT	30
II.3.1.1. Théorie de Hohenberg et Kohn.....	31
II.3.1.2. Approche de Kohn et Sham	32
II.3.2. Principales fonctionnelles utilisées en DFT.....	34
II.3.2.1. L'approximation de la densité locale	34
II.3.2.2. L'approximation du gradient généralisé	35
II.3.2.3. Les fonctionnelles hybrides	35
II.4. Méthode de solvation	36
II.4.1. Le modèle continuum polarisable (PCM)	37
II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps TD-DFT.....	38
II.5.1. La théorie de la réponse linéaire	38
II.5.2. L'approximation adiabatique de la densité locale (ALDA).....	39
II.6. Les indices de réactivité chimique globale et locale	39
II.6.1. Principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases).....	39
II.6.2. Modèle théorique basé sur la théorie des orbitales moléculaires frontières...	40
II.6.2.1. Théorie des orbitales frontières.....	40
II.6.3. Modèle théorique basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité.....	40
II.6.4. Les descripteurs globaux de réactivité	40
II.6.4.1. Le potentiel chimique électronique	40
II.6.4.2. L'électronégativité	41
II.6.4.3. La dureté chimique.....	42
II.6.4.4. L'électrophilicité.....	43
II.6.4.5. La nucléophilicité.....	43

II.6.5. Descripteurs locaux de réactivité dérivant de la DFT conceptuelle.....	43
II.6.5.1. Les indices de Fukui.....	44
II.7. Codes et logiciels utilisés.....	45
II.7.1. Programme ADF.....	45
II.7.1.1. Les avantages du programme ADF.....	45
II.7.2. Logiciel Gaussian.....	46
CHAPITRE III : Etude de la réactivité des ligands salicylidèneaniline substitués	
III.1. Introduction.....	48
III.2. Optimisation géométrique des structures des ligands étudiés	48
III.3. Les orbitales frontières des ligands étudiés	50
III.4. Les descripteurs globaux de réactivité	55
III.5. Analyse du potentiel électrostatique moléculaire (MESP).....	57
CHAPITRE IV : Etude théorique de complexes à base de salicylidèneaniline substitués	
IV.1. Introduction.....	60
IV.2. Généralités et introduction à la chimie de platine	60
IV.2.1. Position du platine dans le tableau périodique	60
IV.2.2. Propriétés atomiques.....	61
IV.2.3. Propriétés physiques.....	61
IV.3. Étude de complexes de platine à base de salicylidèneaniline substitués à l'état gazeux	62
IV.3.1. Étude de la structure géométrique	62
IV.3.1.1. Méthode de calcul et optimisation de géométrie	62
IV.3.1.2. Les principaux descripteurs géométriques calculés	63
IV.3.1.3. Étude de la structure électronique	69
IV.3.1.4. Analyse des orbitales frontières	71
IV.4. Étude de complexes de platine à base de salicylidèneaniline substitués à l'état solvaté	78
IV.4.1. Introduction aux calculs à l'état solvaté	78
IV.4.2. Méthode de calcul.....	79
IV.4.3. Étude des descripteurs géométriques de complexes de platine à base de salicylidèneaniline substitués.....	79
IV.5. Étude comparative de la structure électronique et de la stabilité des complexes de salicylidèneaniline substitués dans leurs états gazeux et solvatés.....	82

IV.5.1. Étude comparative des charges de Mulliken.....	82
IV.5.2. Étude comparative de la stabilité des systèmes analysés.....	83
IV.6. Propriétés spectroscopiques des complexes étudiés dans leurs états solvatés.....	84
Conclusion générale.....	109
Références bibliographiques.....	111
Résumé	

LISTE DES FIGURES

Désignation de la figure	N° de page
Figure I.1: Un métal avec deux différentes coordinence.....	9
Figure I.2: Structure moléculaire de 2,4,6-triphénylphényl cuivre.....	9
Figure I.3: Composé de coordinence trois (trigonale équilatéral).....	10
Figure I.4: Composé de coordinence quatre (géométrie tétraédrique).....	11
Figure I.5: Complexes de coordinence cinq (a- bipyramide à base triangulaire, b- pyramide à base carrée).	12
Figure I.6: Complexes de coordinence six	13
Figure I.7: Complexes de coordinence sept (a- octaèdre à face centrée, b- trigonal prismatique a une face centrée, c- bipyramide pentagonale).	14
Figure I.8: Complexe de coordinence huit	15
Figure I.9: Complexe de coordinence neuf.....	15
Figure I.10: Schéma réactionnel de synthèse de base de Schiff	16
Figure I.11: Représentation schématique de la réaction de synthèse de salicylidèneaniline	17
Figure I.12: Diagramme de Jablonski	20
Figure I.13: Transfert d'électron et transfert d'énergie piégeant l'état excité du chromophore.....	23
Figure I.14: Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions centrées.....	24
Figure I.15: Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions de transfert de charge entre métal et ligand.....	25
Figure I.16: Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions de transfert de charge de ligand à ligand.....	26
Figure III.1 : La déprotonation de salicylidèneaniline.....	48
Figure III.2 : Représentation schématique de réaction de coordination de ligand salicylidèneaniline avec un ion métallique M(II).....	49
Figure III.3 : Structures moléculaires optimisées à B3LYP/TZP.....	50
Figure III.4: La distribution électronique de l'orbitale frontière HOMO dans les ligands étudiés calculée à B3LYP/TZP.....	51
Figure III.5: La distribution électronique de l'orbitale frontière LUMO dans les ligands étudiés calculée à B3LYP/TZP.....	52
Figure III.6: MESP des espèces chimiques, calculé à B3LYP/TZP.....	59

Figure IV.1: Les structures moléculaires des complexes étudiés obtenues au niveau de calcul DFT/B3LYP/LanL2DZ.....	63
Figure IV.2 : Numérotation suivie dans les calculs.....	64
Figure IV.3: La distribution électronique de l'orbitale frontière HOMO dans les ligands étudiés calculé à DFT/B3LYP/LanL2DZ.....	73
Figure IV.4: La distribution électronique de l'orbitale frontière LUMO dans les ligands étudiés calculé à DFT/B3LYP/LanL2DZ.....	74
Figure IV.5 : Condition de stabilité thermodynamique.....	76
Figure IV.6 : Diagramme comparatif des écarts énergétiques associés aux systèmes étudiés.....	77
Figure IV.7: Spectres UV-Visible des complexes analysés calculés au niveau théorique TD-DFT/B3LYP/LanL2DZ.....	85

LISTE DES TABLEAUX

Désignation du tableau	N° de page
Tableau I.1: Diamètre de la zone d'inhibition en (mm) du ligand et des complexes.....	18
Tableau I.2: Pouvoir antifongique I(%) des ligands et de leurs complexes de cuivre.....	18
Tableau III.1: Les pourcentages de contribution des différents atomes qui entrent dans la formation de l'orbital frontière HOMO.....	53
Tableau III.2: Les pourcentages de contribution des différents atomes qui entrent dans la formation de l'orbital frontière LUMO.....	53
Tableau III.3: Les descripteurs globaux de réactivité des ligands étudiés (en eV).....	54
Tableau III.4: Les valeurs de potentiel électrostatique des atomes O et N dans les ligands étudiés.....	59
Tableau IV.1: Propriétés périodiques du platine.....	60
Tableau IV.2: Propriétés atomiques du platine.....	61
Tableau IV.3: Propriétés physiques du platine.....	61
Tableau IV.4: Les principales distances interatomiques calculées en état gazeux(Å)	64
Tableau IV.5: Les principales distances interatomiques calculées en état gazeux (Å).....	65
Tableau IV.6: Les principaux angles de valence et dièdre calculées en état gazeux (°).....	67
Tableau IV.7: Les principaux angles de valence et dièdre calculées en état gazeux (°).....	67
Tableau IV.8: Influence de la nature du substituant sur la charge de Mulliken	70
Tableau IV.9: Influence de la position du substituant sur la charge de Mulliken.....	70
Tableau IV.10: Effet de la nature du substituant sur la stabilisation des complexes de salicyldène aniline substitués de Platine.....	74
Tableau IV.11: Effet de la nature du substituant sur la stabilisation des complexes de salicyldène aniline substitués de Platine.....	75
Tableau IV.12: Les principales distances interatomiques calculées en état	79

liquide (Å).....	
Tableau IV.13: Les principales distances interatomiques calculées en état liquide (Å).....	80
Tableau IV.14: Comparaison des valeurs des charges de Mulliken des états gazeux et solvatés.....	82
Tableau IV.15: Comparaison des valeurs des charges de Mulliken des états gazeux et solvatés.....	83
Tableau IV.16: Comparaison de la stabilité des complexes dans leurs états gazeux et solvatés.....	83
Tableau IV.17: Comparaison de la stabilité des complexes dans leurs états gazeux et solvatés.....	84
Tableau IV.18 : Les énergies d'absorption, les longueurs d'onde et les forces d'oscillateur des complexes dans leurs états solvatés.....	86

LISTE DES ABRÉVIATIONS

HSAB: Hard and Soft Acids and Bases.

DFT: Density Functional Theory.

HF: Hartree-Fock.

B3LYP: Becke 3-lee-Yang-Parr.

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital.

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

LDA: Local Density Approximation.

GGA: Generalized Gradient Approximation.

PCM: Polarizable Continuum Model.

LanL2DZ: Los Alamos Natural Laboratory 2-Double Z.

LSDA: Local Spin Density Approximation.

SCRF: Self Consistent Restricted Field.

TPZ: Triple Zeta Polarized.

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

La chimie des complexes de métaux de transition est un domaine qui ne cesse d'évoluer. Dans divers domaines de chimie moderne, les composés de coordination sont sujets à de nombreuses applications et porteurs de nombreux espoirs. Nombre de ces applications font intervenir une interaction entre la molécule et la lumière, le développement de l'optique en informatique, la conversion en énergie électrique, ... [1].

Parallèlement, dans les domaines de la chimie computationnelle de la chimie théorique, la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) s'affirme de plus en plus comme une méthode fiable dans la modélisation de certains phénomènes chimiques où l'énergie d'un système électronique est déterminée, de façon univoque, par sa densité électronique [1].

Depuis certaines années, les complexes organométalliques à ligands carbonés à base de métaux de transition suscitent l'intérêt des nombreux chercheurs scientifiques en raison de leurs propriétés électroniques spécifiques. Cependant, afin de développer des matériaux répondant à des applications données, il est nécessaire de comprendre le comportement fondamental de ces molécules dans le but d'en optimiser les propriétés désirées et de générer de nouvelles technologies [2].

Une base de Schiff est définie comme étant le produit de condensation d'une amine primaire sur une cétone ou un aldéhyde, conduisant à un produit renfermant une fonction imine (C=N). La diversité de leurs structures, les bases de Schiff sont utilisées dans des domaines aussi divers que la chimie organique, la catalyse et la coordination en solution et à l'état solide [3].

Les complexes bases de Schiff ont pu acquérir une importance particulière dans le domaine de la chimie de coordination [4] grâce à de leurs différentes possibilités d'applications dans plusieurs domaines telles que la catalyse homogène, hétérogène, l'analytique [5], l'activité biologique comme agents antibactériens et antifongiques [6] et dans des larges domaines de magnétisme [7]. Cette importance est essentiellement imputable à la facilité de synthèse de ces composés ainsi que de leur versatilité structurale.

Le salicylidèneaniline est une base de Schiff de formule générale $C_{13}H_{11}NO$, obtenu par condensation de l'aldéhyde salicylique avec l'aniline en présence de l'éthanol [3]. Récemment Les expérimentateurs ont trouvé qu'il est possible d'extraire les métaux présents

Introduction générale

dans le sol par piégeage à l'aide des ligands hydroxy bases de Schiff comme le salicylidèneaniline du fait que ces composés chimiques peuvent former des liaisons de coordinations avec les métaux de transition [8]. Les complexes résultants peuvent être utilisés par la suite comme des précurseurs pour la synthèse des autres systèmes moléculaires.

Le but de cette thèse consiste à l'élaboration d'une étude théorique de la réactivité chimique de treize ligands salicylidèneaniline substitués d'halogénure et de méthyl en position ortho, méta et para ainsi que les propriétés structurales et spectroscopiques de leurs complexes organométalliques à base de platine (II). Ces complexes de coordination ont été synthétisés au sein de laboratoire de chimie moléculaire et environnement de l'Université Mohamed Khider Biskra.

Dans ce travail, nous avons mis en œuvre la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP pour prédire la réactivité chimique des ligands salicylidèneaniline substitués, dans ce stade les calculs ont été réalisés à l'aide du programme ADF. La base LanL2DZ a été utilisée pour étudier les propriétés structurales, électroniques et spectroscopiques de treize complexes que nous avons mentionnés précédemment. Des calculs à base de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité dépendante du temps (TD-DFT) a été employée pour l'étude de l'absorption dans le domaine UV-Visible. L'effet du solvant (eau) a été pris en considération via le choix du modèle PCM, implémenté dans le programme Gaussian 09. Les résultats de divers calculs quantiques ont été exploités pour comprendre l'impact de substitution et la position de substituants sur les propriétés des différents composés chimiques étudiés.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres :

Le premier chapitre donne un aperçu général sur les complexes de coordination, leurs différentes structures et les facteurs influençant leurs stabilités. En revue par suite, les bases de Schiff et leurs applications biologiques. Ce chapitre est finalisé par un rappel théorique sur le comportement photochimique des complexes de coordination.

Le deuxième chapitre est consacré essentiellement à la description des fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et de celle dépendante du temps (TD-DFT). Ensuite, le théorème HSAB ainsi que les différents descripteurs globaux et locaux de la réactivité chimique sont exposés en détail. En fin, Ce chapitre se termine par la présentation des logiciels de calcul utilisés (ADF et Gaussian).

Introduction générale

Le troisième chapitre se rapporte à l'étude de réactivité chimique des ligands choisis dans ce travail en utilisant la DFT au niveau théorique B3LYP.

Le quatrième chapitre est divisé en deux parties principales. Dans la première partie, nous avons procédé à l'exploration des édifices géométriques des complexes à l'état gazeux et solvaté ainsi que leurs propriétés électroniques en utilisant la DFT au niveau théorique LanL2DZ. La deuxième partie traite les spectres UV-Visibles des différents complexes analysés, obtenus en utilisant la TD-DFT au niveau de calcul LanL2DZ.

Chapitre I : Eléments
bibliographiques sur
les complexes
organométalliques

I.1. Introduction:

Les complexes organométalliques ont suscité l'intérêt des nombreux chercheurs grâce à leurs propriétés structurales et spectroscopiques attirantes. Ces complexes de coordination possèdent des applications diverses dans les différents secteurs de la vie quotidienne y compris : la chimie médicinale, les dispositifs électroniques (OLED), l'énergétique, le magnétisme et l'optique. Le choix d'un complexe organométallique pour certaine application nécessite une connaissance approfondie de ses différentes propriétés structurales, électroniques, et spectroscopique. Ce premier chapitre représente un état d'art qui présente des généralités sur les complexes organométalliques, leurs constituants, leurs propriétés ainsi que les hydroxy bases de Schiff à base de salicylidèneaniline.

I.2. Complexes de coordination :

Un complexe de coordination peut être défini comme une entité chimique composée d'un ou plusieurs atomes métalliques constituant un cœur entouré d'un certain nombre de molécules ou d'ions appelés ligands. Cette entité chimique peut être électriquement neutre ou chargée positivement ou négativement; donc un ion métallique accepte une ou plusieurs paires d'électrons par les sites donneurs libres pour former une liaison de coordination [9].

I.3. Le ligand :

Un ligand est un atome, ion ou une molécule associée à l'atome central dans un complexe. Les ligands peuvent être constitués d'un seul atome tels que les halogénures, des molécules neutres comme l'eau et l'ammoniac ou des molécules complexes neutres ou chargées (organiques ou inorganiques) et sont généralement des donneurs d'électrons, donc des bases. On appelle coordinat unidenté, un coordinat fixé en un seul point à l'ion métallique. Les molécules ou les ions possédant deux ou plusieurs atomes donneurs sont susceptibles de former deux, trois, quatre liaisons de coordination; de tels ligands sont alors bidentés, tridentés, tétradentés et plus généralement multidentés [10].

I.4. Les types des ligands :

Il existe essentiellement deux types de ligands : ceux apportant une ou plusieurs paires d'électrons au métal, (ligands "pairs" notés L ou L_n , n étant le nombre de paires d'électrons données au métal), et ceux apportant un électron ou un nombre impair d'électrons au métal (des ligands "radicalaires" notés X (un électron) ou L_nX (nombre impair d'électrons)). Alors qu'un ligand L ou L_n ne prend formellement aucun électron au métal pour former la liaison métal-ligand, puisqu'il s'agit d'une liaison donneur-accepteur, le ligand X ou L_nX partage la liaison avec le métal en lui empruntant un électron, à l'instar des liaisons

Eléments bibliographiques sur les complexes organométalliques

covalentes en chimie organique. Les ligands dans les complexes organométalliques de transition peuvent être généralement classés comme suit [11]:

Ligands radicalaires X à 1 électron :

- H, F, Cl, Br, I
- OH, OR, SR, NH₂, NR₂, PR₂, AsR₂
- CH₃, CR₃, Ph, Ar, CH=CR₂, C≡CR, COR, SiR₃, SnR₃
- M(CO)_n (M à nombre impair d'électrons), MCp(CO)_n (M à nombre pair d'électrons)

Ligands X₂ bivalents à 2 électrons :

- =CH₂, =CR₂, =C=CR₂
- =NR, =PR, =O
- CH₂(CH₂)_nCH₂, CO₂, CS₂

Ligands L à 2 électrons :

- Donneurs d'un doublet non liant d'un hétéroatome :

- H₂O, H₂S, ROH, R₂O, THF, R₂S
- NH₃, NR₃, PR₃, P(OR)₃, AsR₃, SbR₃
- N₂, O₂, CO, CS, (CH₃)₂CO, CH₃CN, RCN, RNC, CH₂Cl₂

- Donneurs d'un doublet de liaisons π :

- C=C, C≡C, C=O, C=S

- Donneurs d'un doublet de liaison σ :

- H-H, H-SiR₃, H-CR₃

Ligands X₃ à 3 électrons :

- ≡CR, ≡N, ≡P

Ligands LX radicalaires à 3 électrons :

- CH₂=CH-CH₂, CHCHCH
- CO₂R, O₂CNR₂, S₂CNR₂, CH₃COCHCOCH₃
- Les ligands halogéno, alcoxy, alkylthio, amino, phosphido et NO, qui sont tous des ligands à 1 électron peuvent aussi être des ligands LX à 3 électrons, quand le métal est déficitaire en électrons, c'est-à-dire possède moins de 18 électrons de valence.

Ligands L_2 à 4 électrons :

- $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$, disulfures
- $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$, $\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2$
- $\text{R}_2\text{As}(\text{CH}_2)_n\text{AsR}_2$
- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, autres diènes...

Ligands LX_2 à 4 électrons :

- Les ligands oxo et nitrène, qui sont des ligands X_2 , peuvent devenir ligands LX_2 , quand le métal est déficitaire en électrons (possède moins de 18 électrons).
- Le ligand nitrène à 2 électrons forme un coude avec le métal, l'orbitale p n'interagissant pas avec le métal. En revanche, dans le ligand nitrène à 4 électrons, l'orbitale p de l'azote interagit avec l'orbitale d vacante du métal et l'enchaînement M-N-R est linéaire, comme par exemple dans $\text{Mo}(\text{NAr})_3$.

Ligands L_2X radicalaires à 5 électrons :

- Les diényles
- Les hétéroatomes peuvent être incorporés dans les cycles, ce qui donne naissance à une très grande variété de ligands. Parmi les ligands L_2X à 5 électrons les plus connus, notons par exemple le phospholyle $\text{C}_4\text{H}_4\text{P}$ de Mathey comparable au cyclopentadiényle, et le borabenzène de Herberich, dans lequel 5 électrons p sont délocalisés dans un cycle de 6 orbitales π contigües.
- $\text{RB}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3$ avec $\text{R} = \text{H}$, alkyle, aryle.

Ligands LX_3 à 5 électrons :

- Les ligands X_3 de type nitrure et phosphure peuvent devenir LX_3 si le métal est déficitaire en électrons.

Ligands L_3 à 6 électrons :

- Le benzène C_6H_6 , autres aromatiques et polyaromatiques, triènes cycliques, borazine.
- $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{P}$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$, ces trois ligands sont cependant le plus souvent ligands L.
- Trisulfures, triamines, triphosphines.

Eléments bibliographiques sur les complexes organométalliques

Ligands L_2X_2 (divalents) à 6 électrons :

- Ligands tétra-azotés : porphyrines et phtalocyanines.
- La porphyrine intervient comme ligand, coordinant l'atome de fer dans différents composés naturels tels les cytochromes (dont le cytochrome P450), l'hémoglobine et la myoglobine.

Ligand L_3X radicalaire à 7 électrons :

- C_7H_7 (cycloheptatriényle)

Ligands L_4 , L_5 et L_6 :

- Cette famille de ligands représente les composés inorganiques macrocycliques et cages donnant respectivement 8, 10 et 12 électrons avec les hétéroatomes O (éther), N (amine), S (sulfure) et P (phosphines).
- Le cyclooctatétraène C_8H_8 est aussi parfois un ligand L_4 à 8 électrons.
- Il existe même les ligands L_8 à 16 électrons (par exemple O_4N_4) pour les gros ions des actinides.

Ligands Z :

- Ces ligands Z sont des acides de *Lewis* qui n'apportent aucun électron au métal mais, au contraire, se lient au métal pour acquérir leur doublet manquant. Exemples: BH_3 , $AlMe_3$

I.5. Stabilité des composées de coordination :

I.5.1. Règle des 18 électrons :

Les composés stables des métaux de transition obéissent à une règle semi-empirique analogue à la règle de l'octet : le métal tend à accepter de la part des ligands qui l'entourent le nombre d'électrons nécessaires pour compléter sa couche de valence à un nombre optimal d'électrons de 18(NE) pour qu'il acquiert la configuration électronique du gaz rare le plus proche [12].

Pour effectuer le décompte des électrons dans un complexe, il faut connaître le nombre d'électrons de valence apportés par le métal de transition et le nombre d'électrons apportés par les ligands (coordinats) entourant ce métal. En général, la structure électronique d'un atome de métal de transition isolé est du type $(n-1) d^x ns^2$ à quelques exceptions près comme le

Eléments bibliographiques sur les complexes organométalliques

chrome ($3d^5 4s^1$). Conventionnellement, on place toutefois tous les électrons de valence dans la sous-couche d et on dit que le métal est d^{x+2} [13].

Le décompte des électrons apportés par les ligands dépend de la nature des ligands: L, X et Z. Dans ce décompte, il faut évidemment tenir compte de la charge globale du complexe quand celui-ci est ionique. Les exemples suivants permettent de comparer le degré d'oxydation et le nombre d'électrons des complexes. Cette règle est bien suivie dans le cas de petits ligands à champ fort et des métaux à bas degré d'oxydation si l'on considère la première période des éléments de transition quand les orbitales 3d, 4s et 4p ont des énergies voisines, toutes ces orbitales peuvent conduire à des liaisons entre le métal et les ligands. C'est le cas pour les éléments V, Cr, Mn, Fe, Co, ce qui conduit en général à des complexes où l'atome métallique est entouré de 18 électrons [13].

Cependant, cette règle supporte un grand nombre d'exceptions. À gauche du tableau périodique, pour le Sc et le Ti, les orbitales 3d sont d'énergie plus élevée que celle des orbitales 4s et 4p et pour les éléments situés à l'autre extrémité de ces périodes : Ni, Cu et Zn, les orbitales 3d sont d'énergie trop faible pour que leur électrons soient des électrons de valence. Dans le cas d'une géométrie plan-carré, le nombre optimal passe à 16. Pour les métaux de configuration électronique d^8 , on rencontre plus ou moins fréquemment de tels complexes à 16 électrons et géométrie plan-carré : c'est le cas en particulier pour le Rh(I), le Ni(II), le Pd(II) et le Pt(II).

I.6. Les structures géométriques des composés de coordination:

I.6.1. Coordinence:

Un composé de coordination (un complexe) résulte de l'association d'un cation métallique central et un certain nombre de molécules neutres ou d'ions; appelés ligands. *Alfred Werner* est considéré comme le fondateur de la chimie de coordination. C'est en 1893 que Werner eut l'inspiration (à deux heures du matin, paraît-il) que le nombre de groupement fixés sur l'ion métallique n'est pas forcément égal à son nombre d'oxydation [14]. D'où les trois postulats qu'il proposa :

- Les métaux possèdent deux types de valence, la valence primaire qui correspond à la formation de l'ion et une valence secondaire, qui correspondent au nombre de groupements fixés sur l'ion métallique.
- La valence primaire est satisfaite par des ions. Par exemple, dans la solution de chlorure de cobalt dans l'ammoniaque $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ il y a trois ions chlorures Cl^- .

- La valence secondaire est satisfaite par des ions (positifs ou, le plus souvent, négatifs) ou par des molécules. Dans l'exemple précédant les six molécules d'ammoniac.

Il a de plus émit l'hypothèse que, quel que soit l'élément, ses valences primaires et secondaires pouvaient varier indépendamment. Le terme de valence secondaire a maintenant été remplacé par *coordinence* et celui de valence primaire par *degré d'oxydation*, mais à part cela l'idée de Werner reste essentiellement inchangée, son œuvre lui a valu le prix Nobel de chimie en 1913. Bien que non exhaustive, les ions des composés de coordination n'ont pas de coordinence fixe. Il faut insister sur le fait qu'il existe en général peu de relation entre la formule empirique d'un composé et la coordinence ou la géométrie de l'espèce complexée qu'elle décrit [14]. Par exemple, les deux complexes de platine dans la (figure I.1) ayant deux formes différentes, donc deux géométries différentes.

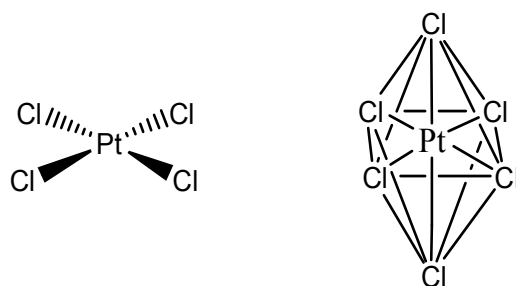


Figure I.1: Un métal avec deux différentes coordinence.

I.6.1.1. Complexes de coordinence 1, 2 ou 3 :

Ces nombres de coordination sont relativement rares. Ce n'est que récemment que deux complexes de coordinence un ont été décrits sont les 2,4,6-triphénylphényl cuivre et argent (Figure I.2).

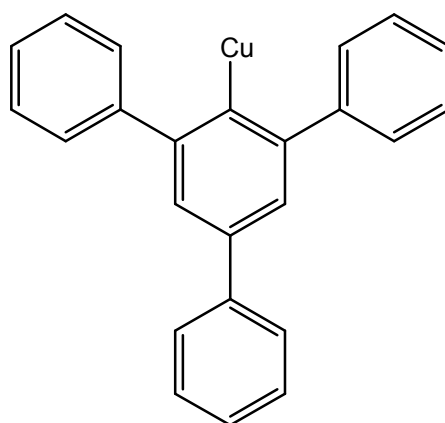


Figure I.2 : Structure moléculaire de 2,4,6-triphénylphényl cuivre.

Eléments bibliographiques sur les complexes organométalliques

Les complexes de coordination deux se produisent avec les cations +1 de cuivre (I), argent (I), or (I) et +2 du mercure (II), c'est-à-dire une configuration électronique d^{10} . Leur géométrie est toujours linéaire. L'exemple le plus connu de cette coordination est l'ion complexe formé par la dissolution d'un sel d'argent dans une solution aqueuse d'ammoniac, $[\text{H}_3\text{N-Ag-NH}_3]^+$.

Les composés $[\text{CuCl}_2]^-$ et $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$ sont d'autres complexes de cette coordination [14]. Pour diminuer la coordination en dessous de la valeur normale pour un métal donné on peut choisir des ligands encombrants, qui empêchent l'approche d'autres ligands, ainsi le ligand PPh_3 force le platine zéro valent qui possède en général une coordination de trois ou quatre à être de coordination deux dans $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$, où la séquence P-Pt-P est linéaire [14].

Les géométries les plus importantes pour les complexes de coordination trois sont les trigonales équilatérales et la pyramide du trigonal. Cette coordination se rencontre souvent avec les ligands volumineux. L'anion $[\text{HgI}_3]^-$ est un exemple de la géométrie trigonale équilatérale. Dans cet anion, les ions iodures sont disposés aux sommets d'un triangle équilatéral légèrement déformé où l'atome de mercure se trouve au centre (Figure I.3) [14].

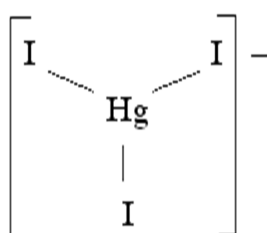


Figure I.3: Composé de coordination trois (trigonale équilatéral) [14].

D'autres exemples de coordination trois sont:

- Tricyanocuvrate(I) de formule brute $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ et de géométrie spatiale plane
- Tri(phénylphosphanesulfure)cuvreur de formule brute $[\text{Cu}(\text{SPPH}_3)_3]$ et géométrie spatiale plane
- Trichlorostannate(II) de formule brute $[\text{SnCl}_3]^-$ et géométrie spatiale pyramide

I.6.1.2. Complexes de coordination quatre:

La coordination quatre est très courante. Les complexes avec cette coordination présentent deux arrangements des ligands possibles : tétraédrique ou plan carré. La **géométrie tétraédrique** correspond à l'état d'hybridation sp^3 . On la trouve à la fois pour les métaux de transition de la droite du bloc d et les autres éléments du groupe principal, parmi les complexes de ces éléments il y a $[\text{BF}_3(\text{NMe}_3)]$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{BeF}_4]^{2-}$, $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ et $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Eléments bibliographiques sur les complexes organométalliques

Les complexes de métaux de transition dans leur plus haut degré d'oxydation sont souvent tétraédriques, mais on retrouve aussi cette même géométrie pour d'autres états de valence. Les chlorures des métaux de transition, par exemple donnent souvent des espèces anioniques tétraédriques lorsqu'ils sont dissous dans de l'acide chlorhydrique concentré, le chlorure de fer (III) donne l'ion jaune $[\text{FeCl}_4]^-$ et le chlorure de cobalt (II) donne l'ion bleu $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. En 1969 Brunner a préparé le premier complexe asymétrique tétraédrique : $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{CO})(\text{NO}))]^+$ dans la Figure I.4 où le ligand cyclopentadiényle est considéré monodentate [15].

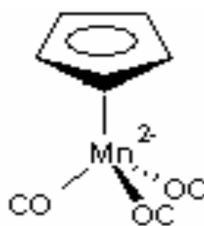


Figure I.4: Composé de coordination quatre (géométrie tétraédrique).

Comme avec les carbones asymétriques, les complexes tétraédriques peuvent présenter une activité optique si les quatre substituants sont différents.

La **géométrie plane carrée** se retrouve presque uniquement dans les complexes de métaux de transition. Cet arrangement correspondant à l'état d'hybridation dsp^2 , il est fréquent et dominant pour les ions de la deuxième et de la troisième série possédant une configuration d^8 : rhodium(I), iridium(I), palladium(II), platine(II) et or(III) [16]. Il se montre également pour les complexes d'ion d^7 dans Co(II) et d^9 dans Cu(II) et Ag(II).

La préférence des ions en métal d^8 pour la géométrie plan-carrée se produit parce que ceux-ci exigent seulement l'emploi d'une orbitale d en formant quatre liaisons σ métal-ligand. Il est alors possible que les quatre paires d'électrons de l'ion métallique occupent les quatre orbitales restantes d sans être repoussé par les paires d'électrons qui forment les liaisons σ métal-ligand [17]. Nous pouvons citer en exemple de la géométrie plan-carrée:

- L'anion $[\text{Pd}(\text{S}_3\text{N})(\text{CN})_2]$ et L'anion $[\text{Pd}(\text{S}_3\text{N})(\text{S}_5)]$ [18]
- Le cation $[\text{Pt}(\text{S}_3\text{N})(\text{Pet}_3)_2]$ [19]
- L'anion tétracyanonickelate(II) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
- L'anion tétrachloroaurate(III) $[\text{AuCl}_4]^-$
- Les complexes $[\text{PdCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]$ et $[\text{PdCl}_2(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ [20]
- Le cation tétraammineplatine(II) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- La molécule diamminedichloroplatine(II) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

Le dernier complexe, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, peut présenter deux géométries en tenant compte des positions des ligands autour de l'atome central : dans la géométrie cis les mêmes ligands sont placés sur le même côté du carré et dans la géométrie trans les mêmes ligands occupent les positions diamétralement opposées. Ces deux complexes représentent un exemple d'une isométrie géométrique pour les complexes plan-carrés avec la formule brut MA_2B_2 (figure I.5). Ces deux isomères ont des propriétés chimiques différentes.

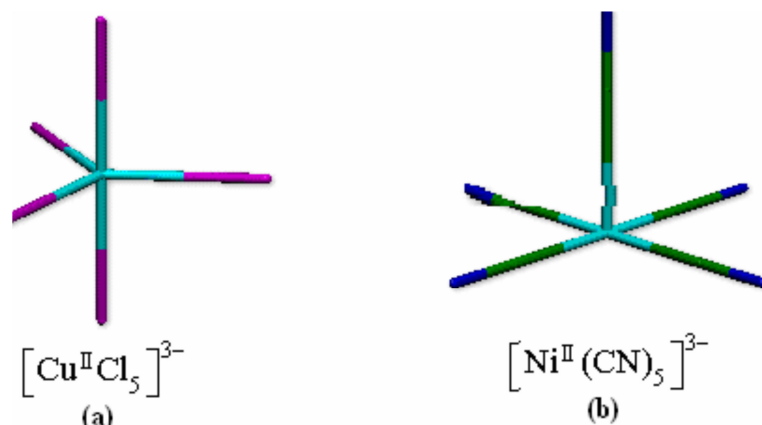


Figure I.5 : Complexes de coordination cinq (a- bipyramide à base triangulaire, b- pyramide à base carrée) [20].

I.6.1.3. Complexes de coordination cinq:

Moins courant que quatre ou six, mais quand même très important. Il existe essentiellement deux formes de géométries :

- *Bipyramide à base triangulaire* : trois ligands forment un triangle équilatéral (**ligands équatoriaux**). Le métal se situe au centre de ce triangle. Les deux derniers ligands (**ligands axiaux**) se situent perpendiculairement au plan précédent (figure I.5-a).
- *Pyramide à base carrée* : quatre ligands forment un carré (**ligands équatoriaux**). Le métal se situe au centre de ce carré. Le dernier ligand (**ligand axial**) se situe perpendiculairement au plan précédent (figure I.5-b).

De nombreux exemples de coordination cinq ont été mis en évidence et il est clair à présent que cette coordination est beaucoup plus fréquente qu'on ne le pensait, mais elle est souvent déformée [14]. L'alternance entre les deux pourrait être responsable des échanges des positions des ligands observés. La faible différence d'énergie entre les deux géométries de coordination cinq a été démontré dans la structure cristalline du complexe $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, où il existe deux types d'anions $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ distincts, l'un en pyramide à base carrée, et l'autre approximativement en bipyramide trigonale [21].

Les cations $[\text{Co}(\text{NCCH}_3)_5]^+$ et $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]^+$ sont des exemples de structures bipyramides trigonales, de même que les anions $[\text{CuCl}_5]^{3-}$, $[\text{SnCl}_5]^-$ et $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$. Un des exemples les plus connus de pyramide à base carrée est le bis-acétylacétonatovanadyle, $[\text{VO}(\text{acac})_2]$. Dans l'un des sels de l'anion $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$, les ponts entre les anions adjacents conduisent à une configuration en pyramide à base carrée pour chaque atome de cuivre. Une des caractéristiques des structures pyramides à base carrée est la possibilité d'obtenir un complexe hexacoordonné en ajoutant un ligand supplémentaire sur le site axial vacant, on a montré que les solvants bons donneurs introduisent parfois un atome en position cis par rapport à l'oxygène du vanadyle [20].

I.6.1.4. Complexes de coordinance six:

Cette coordinance est la plus courante. Elle correspond à une géométrie octaédrique, rarement à une géométrie trigonale prismatique. Il est important de remarquer que l'on trouve la géométrie octaédrique aussi bien dans les complexes de métaux de transition que dans ceux des éléments des groupes principaux. Cette coordination est moins fréquente pour les lanthanides et les actinides. Dans l'octaèdre, les ligands se situent au centre des faces d'un cube, le métal se trouvant au centre de ce cube. La géométrie octaédrique est caractéristique pour les composés hexa amino, hexa aquo, hexa halogeno ou hexa cyano métallate.

On trouve la configuration trigonale prismatique dans quelques complexes possédant des ligands soufrés comme $[\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3]$. L'exemple le plus caractéristique de cette forme de coordination six est le complexe $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$ (figure I.6) [22].

On obtient une autre géométrie hexacoordonnée en plaçant six ligands aux sommets d'un hexagone régulier dont le métal occupe le centre. Cette disposition n'existe que lorsque la géométrie est imposée par la structure du ligand, tel le 2-dibenzo-18-couronne-6 avec K^+ , qui se place au centre de l'hexagone.

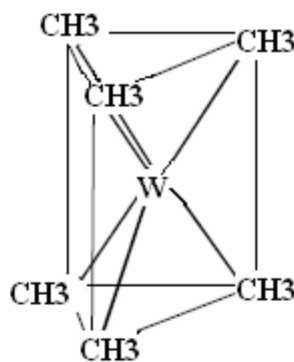


Figure I.6: Complexes de coordinance six.

I.6.1.5. Complexes de coordination sept:

Trois géométries principales sont adoptées par les complexes de coordination sept. Comme c'est souvent le cas avec les coordinences élevées, il y a peu de différence d'énergie entre elles. Le complexe de vanadium illustre bien cette coordination. Le complexe $\text{VO}(\text{O}_2\text{CBut})_3$ a la structure d'une bipyramide pentagonale (Figure I.7-a), de même que les complexes $[\text{UF}_7]^{3-}$, IF_7 , $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$ [17], alors que le complexe $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{V}(\text{CO})_5]^-$ a une structure dans laquelle un septième ligand occupe une face rectangulaire de ce qui serait approximativement un prisme trigonal pour un complexe hexacoordiné (Figure I.7-b).

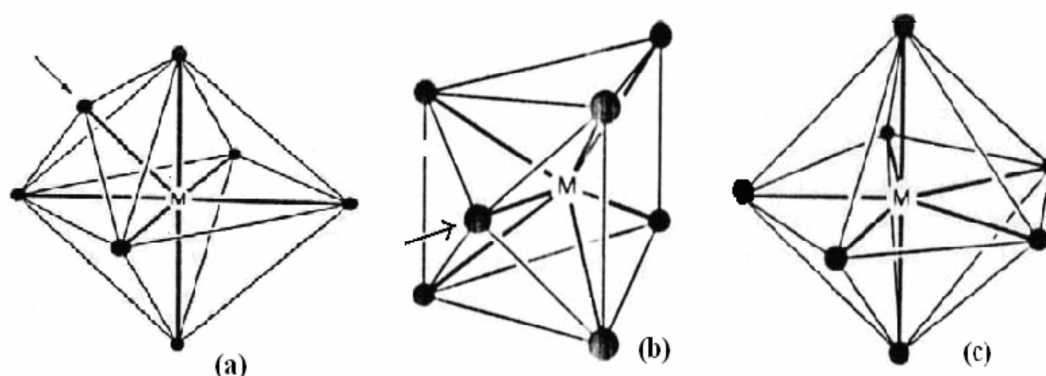


Figure I.7: Complexes de coordination sept (a- octaèdre à face centrée, b- trigonal prismatique a une face centrée, c- bipyramide pentagonale).

Le complexe $[\text{V}(\text{CO})_3 (\text{Pme}_3)_4]^+$ adopte le troisième mode de coordination sept (Figure I.7-c), qui correspond à un arrangement hexacoordiné approximativement octaédrique où un ligand supplémentaire occupe une face.

I.6.1.6. Complexes de coordination huit:

Il existe essentiellement deux configurations habituelles de huit ligands autour d'un atome central, l'antiprisme à base carré et le dodécaèdre. La disposition de huit ligands aux coins d'une boîte à base carrée n'est pas nécessairement cubique. Si les ligands du haut de la boîte sont tournés de 45° par rapport à l'axe de rotation 4, il en résulte un antiprisme carré. La coordination dodécaédrique est plus difficile à décrire ; les huit ligands sont disposés sur les huit sommets du dodécaèdre qui possède douze faces. Il existe peu de différence d'énergie entre ces deux types de structures, et ces géométries sont favorisées car une configuration cubique impliquerait des interactions stériques importantes. La configuration des ions $\text{M}(\text{CN})_{8-n}$ ($\text{M}=\text{Mo}$ ou W ; $n=3$ ou 4), donne un bon exemple de ce nombre de coordination. Les complexes suivants présentent la configuration dodécaèdre: $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $[\text{n-}$

$\text{Bu}_4\text{N}_3\text{Mo}(\text{CN})_8$ [23] et $[\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_2]\text{Mo}(\text{CN})_8$ [24]. L'antiprisme à base carré est adopté par: $\text{H}_4\text{W}(\text{CN})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [25] et par $\text{H}_4\text{W}(\text{CN})_8 \cdot 4\text{HCl} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [26].

Une autre forme de coordination huit, pratiquement limitée à la série des actinides, est la bipyramide hexagonale, sa géométrie idéale n'a pas encore été observée. On la trouve par exemple dans l'ion: UO_2^{+2} (Figure I.8) [27].

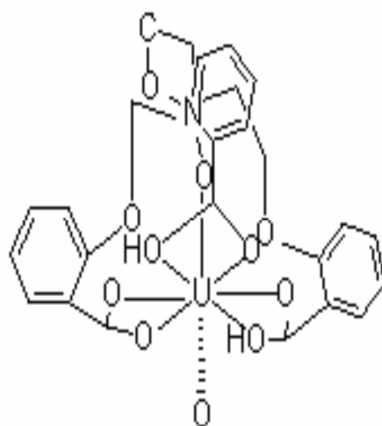


Figure I.8: Complexe de coordination huit.

I.6.1.7. Complexes de coordination plus grande : [28,29]

L'arrangement le plus favorable de neuf atomes autour d'un métal central est sous forme d'un prisme trigonal, l'arrangement trigonal prismatique de six ligands, chacune des trois faces rectangulaires du prisme étant occupée par un ligand supplémentaire, tel que l'anion $[\text{ReH}_9]^{2-}$. De nombreux sels hydratés de lanthanides (par exemple $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$) adoptent cette coordination. On la trouve également dans les réseaux cristallins des sels tels que PbCl_2 et UCl_4 .

Un autre mode possible de la coordination neuf est l'antiprisme carré qui a été observé dans le complexe $[\text{Th}(\text{CF}_3\text{COCHCOCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]$.

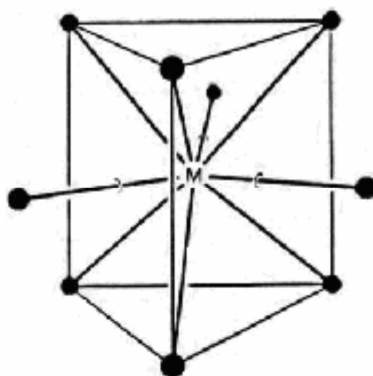


Figure I.9: composé de coordination neuf.

Trois structures symétriques de coordinance dix avec une énergie presque égale sont l'antiprisme carré tel le complexe $K_4[Th(O_2CCO_2)_4(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$, le prisme trigonal et le tétracahedron. Ces géométries sont plus stables que l'antiprisme pentagonal, le prisme pentagonal et le prisme carré. La coordinance onze est très rare, par contre la coordinance douze existe et sa géométrie se présente sous forme de l'icosahedron et le cubooctahedron. L'ion $[Ce(NO_3)_6]^{3-}$ possède la géométrie d'un icosaèdre tordue. Un nombre plus élevé de coordination, jusqu'à seize, sont connus, en particulier parmi les composés organométalliques et les borohydrides

I.7. Présentation des bases de Schiff:

I.7.1. Structure chimique des bases de Schiff:

Une base de Schiff est définie comme étant le produit de condensation d'une amine primaire sur une cétone ou un aldéhyde, conduisant à un produit renfermant une fonction imine comme le montre la réaction ci-dessous :

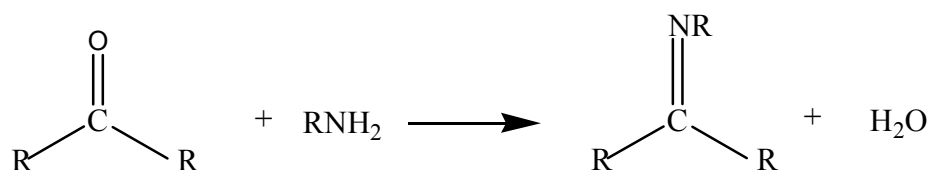


Figure I.10 : Schéma réactionnel de synthèse de base de Schiff.

Différents types de bases de Schiff sont rapportés dans la littérature. Selon la nature des radicaux R, R' et R'', ces composés s'avèrent adopter des comportements différents, tant sur le plan de leur structure que de leur pouvoir basique ou de leur mode de coordination [30]. Les bases de Schiff comportant des radicaux alkyles s'avèrent les plus basiques et ont tendance à subir facilement les réactions d'hydrolyse. La présence d'un ou de plusieurs noyaux aromatiques affecte la basicité du système et lui confère davantage de stabilité, dans les milieux aussi bien acides que basiques [30]. La présence d'un groupement hydroxyle sur le noyau aromatique de la partie aldéhyde établit, dans la molécule, des liaisons hydrogène intramoléculaires, lui conférant une stabilité et un pouvoir de coordination plus élevés [30]. De par la diversité de leurs structures, les bases de Schiff sont utilisées dans des domaines aussi divers que la chimie organique, la catalyse, le biomimétisme et la coordination en solution et à l'état solide [30].

Tel que cela a été préalablement évoqué, les bases de Schiff dérivées de l'aldéhyde salicylique (ou d'un de ses dérivés) jouissent d'un intérêt particulier, du fait des nombreuses propriétés inhérentes à leur structure.

I.7.2. Les hydroxy bases de Schiff :

I.7.2.1. Le salicylidèneaniline :

Le salicylidèneaniline est une base de Schiff de formule générale $C_{13}H_{11}NO$, obtenu par condensation de l'aldéhyde salicylique avec l'aniline en présence de l'éthanol suivant la réaction suivante :

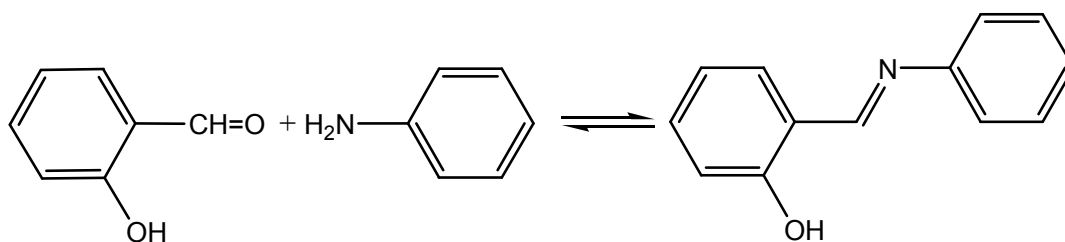


Figure I.11: Représentation schématique de la réaction de synthèse de salicylidèneaniline.

I.7.2.2. Propriétés physiques :

- **Masse molaire :** 197,232 g/mol.
- **Température de fusion :** 51 °C.
- **Température d'ébullition :** 151 °C / 2 mm (382.4421 °C / 760 mmHg).
- **Coefficient de partage :** LogP=3.092.

I.7.2.3. Propriétés complexantes :

Il est bien connu en chimie de coordination, que les ligands oxygénés constituent les meilleurs complexants des ions alcalins et alcalino-terreux. Les molécules azotées possèdent, quant à eux, une plus grande affinité envers les métaux de transition.

Le salicylidèneaniline est susceptible d'être déprotoné en milieu basique ce qui augmente aussi bien la basicité de tel système que son pouvoir nucléophile.

Le salicylidèneaniline et ses dérivés à la forme déprotonée renferment à la fois des atomes d'azote et d'oxygène comme sites de coordination potentiels, ce qui fait de ces composés des ligands mixtes, pouvant coordiner avec des constantes de stabilité élevées, différents types de cations métalliques. Il sera évoqué ultérieurement les travaux les plus importants réalisés dans ce domaine et notamment celui concernant l'élaboration des complexes organométalliques de métaux de transition divers.

Eléments bibliographiques sur les complexes organométalliques

Les ligands chloro-salicylidèneaniline et leurs complexes métalliques de Co (II) et de Cu (II) ont été montrés comme étant des agents antibactériens. Ils ont été utilisés contre de nombreuses souches de bactéries: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* et *Pseudomonas aeruginosa*. Les complexes issus de la coordination de ces ligands et des ions métalliques Co^{+2} et Cu^{+2} ont donné un pouvoir d'inhibition de l'activité biologique bactérienne élevé comparé à celle des ligands. L'étude de ce type de composés est donc d'intérêt majeur. Les études expérimentales réalisées par Javed et al ont abouti aux résultats présentés ci-dessous [30].

Tableau 1 : Diamètre de la zone d'inhibition en (mm) du ligand et des complexes.

L/Complexes	Espèces microbiens		
	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
Ligand	10-14	6-10	10-14
CoL2	14-18	14-18	10-14
CuL2	10-14	10-14	14-18

Les hydroxy bases de Schiff ont un pouvoir inhibiteur sur l'activité biologique des microorganismes en rapport avec la nature et la position du substituant sur le cycle phényle. Cependant, l'activité antifongique des salicylidèneaniline substitués des métaux de transition divalent a été montrée améliorée, ce qui leur confère un pouvoir inhibiteur élevé par rapport aux ligands, mais reste toujours important de signaler l'influence de la nature et de la position des substituants. En outre, la nature du centre métallique du complexe est très remarquable sur le pouvoir antifongique de ces composés.

Le tableau suivant donne en % le pouvoir antifongique des ligands hydroxy bases de Schiff substitués par le méthyle et le chlore et leurs complexes de cuivre sur certaines espèces de champignon.

Tableau 2 : Pouvoir antifongique I(%) des ligands et de leurs complexes de cuivre [8].

		L1/Cu(L1) ₂		L2/Cu(L2) ₂		L3/Cu(L3) ₂		L4/Cu(L4) ₂		L5/Cu(L5) ₂		L6/Cu(L6) ₂	
E s p	F.C	24.36	68.15	48.44	69.92	45.05	100.00	36.66	52.01	74.28	53.15	70.93	65.78
	F.G	11.86	62.63	47.38	66.49	77.02	73.39	29.35	72.12	51.21	60.50	65.34	100.00

Eléments bibliographiques sur les complexes organométalliques

è c e	F.V	30.18	31.86	31.21	40.44	25.39	58.04	47.14	43.25	53.42	37.74	42.94	55.70
-------------	-----	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

I.8. Spectroscopie d'absorption électronique :

La photochimie est l'étude des réactions chimiques induites par l'absorption de lumière, c'est-à-dire l'absorption d'un photon (noté $h\nu$). Quand des atomes ou des molécules absorbent de la lumière, les photons incidents permettent d'exciter les particules à partir de leur niveau d'énergie fondamental E_0 vers un des niveaux d'énergie plus haut E_i (que ce soit niveaux électroniques, niveaux vibrationnels, ou les deux simultanément). Dans ce processus, l'énergie du photon doit être exactement égale à la différence d'énergie entre les niveaux E_0 et E_i , soit :

$$E_{\text{photon}} = E_i - E_0 = h\nu = hc / \lambda$$

On parle alors d'excitation des particules après absorption [31].

Le type d'excitation dépend de la longueur d'onde λ du faisceau de photons [31,32].

- On parle d'excitation électronique lorsque ce sont les électrons des particules qui subissent la transition entre niveaux E_0 et E_i . Cela résulte de l'absorption de lumière UV (ultra-violet) ou V (visible). Les longueurs d'onde correspondantes sont généralement supérieures à 10000 cm^{-1} .

On parle d'excitation vibrationnelle lorsque l'absorption de la lumière conduit à une transition entre niveaux vibrationnels E_0 et E_i . Cela résulte de l'absorption de lumière infrarouge. Les longueurs d'onde correspondantes sont comprises dans l'intervalle $0-4000 \text{ cm}^{-1}$. Ces deux types d'excitation donnent naissance respectivement à la spectroscopie électronique UV et à la spectroscopie vibrationnelle infrarouge et Raman. L'absorption d'un photon par une molécule entraîne ainsi la promotion d'un électron vers un niveau plus énergétique, on représente cela par le biais de diagramme d'orbitale moléculaire et par le diagramme de Jablonski.

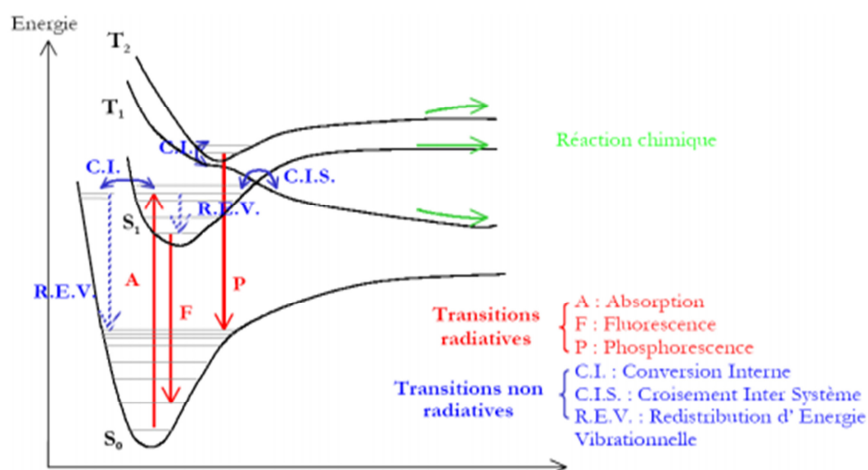


Figure I.12: Diagramme de Jablonski.

Ce diagramme fait apparaître deux grands types de processus : les processus physiques et les processus chimiques. Ces derniers impliquent un changement dans les liaisons de la molécule (selon la coordonnée de réaction C.R., on peut observer une rupture de liaison, une isomérisation).

Les processus physiques font intervenir des transitions non adiabatiques qui, par définition, ont des transitions d'une surface d'énergie potentielle vers une autre. Il existe deux types de transitions non adiabatiques :

- Les transitions radiatives : fluorescence (transition entre états électroniques de même spin s'accompagnant d'une émission de photon) et phosphorescence (l'émission de photon a lieu lors du passage d'un état électronique vers un état électronique de spin différent).
- Les transitions non radiatives : Conversion Interne (transition entre deux états électroniques de même spin), Croisement Inter Système (transition entre deux états électroniques de spin différents ; dans ce qui suit, il s'agira de transitions entre un état singlet et un état triplet) et Redistribution d'Énergie Vibratoire (transition entre deux états vibrationnels dans un même état électronique).

I.8.1. Types des transitions électroniques :

En général, les transitions électroniques dans un complexe renfermant un ligand organique insaturé peuvent être classées comme suit [33] :

- 1 - Transitions entre niveaux localisés essentiellement sur les ligands. Ce sont des transitions

Eléments bibliographiques sur les complexes organométalliques

$n \rightarrow p^*$ ou $p \rightarrow p^*$. Les bandes correspondant aux transitions $p \rightarrow p^*$ sont relativement intenses. Elles sont généralement localisées dans l'UV.

2 - Transitions avec un transfert électronique du métal vers les ligands ($M \rightarrow L$) ou inversement ($L \rightarrow M$). Les bandes correspondantes sont souvent fortes et sont localisées dans l'UV ou le visible.

3 - Transitions entre niveaux localisés essentiellement sur le métal (orbitales d). Elles sont appelées transitions d-d et donnent souvent lieu à des bandes de faible intensité en raison des règles de sélection.

I.8.2. Règles de sélection des transitions électroniques d-d :

I.8.2.1. Règle de sélection :

Une transition électronique suit également des règles de sélection [31,33]. La première règle de sélection est que les transitions entre états de même parité sont interdites. En d'autres termes, les transitions d-d pures sont interdites mais des transitions telles que s-p, p-d ou d-f seraient permises. Cela signifie qu'une transition est interdite si elle implique une redistribution des électrons dans le même type d'orbitale. Plus précisément, cette règle peut être exprimée sous la forme $\Delta l = \pm 1$ et elle est connue sous le nom de règle de Laporte. La deuxième règle de sélection est que les transitions entre fonctions d'onde de spins différents sont interdites (interdiction de spin). Plus simplement, $\Delta S = 0$. Elle est appelée règle de sélection de spin ou encore règle de sélection de la multiplicité. La troisième règle de sélection est la règle de non recouvrement (n vers π^* transition peu probable, car faible recouvrement des orbitales).

I.8.2.2. Ecart aux règles de sélection :

Les règles de sélection ne sont pas rigoureusement respectées. En particulier, ce sont généralement des bandes d-d en principe interdites selon la règle de Laporte qui donnent aux complexes leurs couleurs caractéristiques. Les raisons de cette relaxation des règles de sélection sont les suivantes [33]:

a- le couplage spin-orbite : il mélange des termes de multiplicité de spins différents de sorte que des transitions interdites de spin peuvent acquérir une certaine activité. Il s'agit d'une levée de l'interdiction de spin. De telles transitions interdites de spin sont d'autant plus activées que le spin-orbite est plus fort. Elles gardent quand même de très faibles intensités

Eléments bibliographiques sur les complexes organométalliques

comparées aux transitions d-d permises de spin. Ce couplage a surtout pour effet de décomposer les niveaux et son importance est notable pour les ions dont le niveau fondamental ou un niveau excité est de type T.

b - le couplage vibronique : il rend active une transition orbitalement interdite. Exemple : cas d'une molécule avec centre de symétrie. Par couplage vibronique, il y a disparition temporaire du centre de symétrie par suite des mouvements de vibration.

c - l'interaction de configuration : dans le cas de complexes non centrosymétriques, une interaction de configuration a lieu par mélange des orbitales d et p. Les transitions d-d sont alors permises. C'est le cas des complexes tétraédriques. Cela explique sans doute que les bandes d-d soient ≈ 10 fois plus fortes dans les complexes tétraédriques que dans les complexes octaédriques.

I.8.3. Les transitions électroniques dans les complexes :

I.8.3.1 Les états excités des composés de coordination :

Dans les complexes, les transitions électroniques responsables des bandes d'absorption sont localisées sur les orbitales moléculaires du métal ou du ligand. On représente généralement deux catégories d'état excité, l'état centré sur le ligand ou le métal et l'état de transition de charge [31].

I.8.3.1.1. Les mécanisme de transfert de l'état excité :

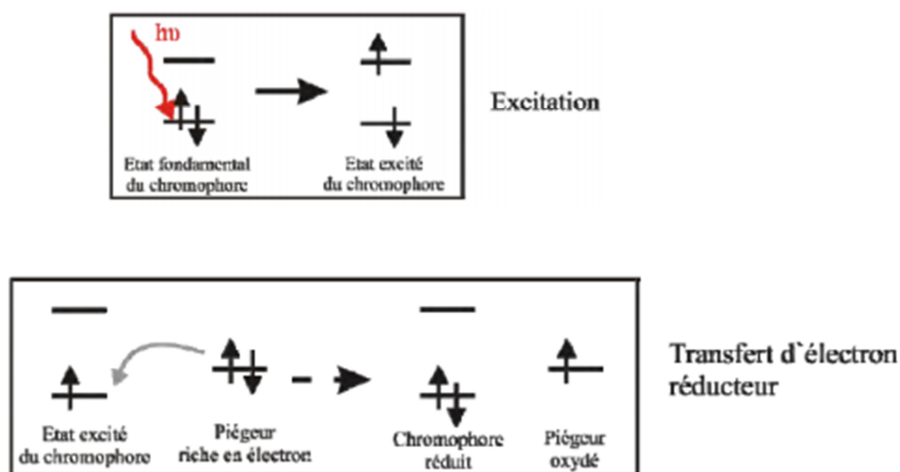
La base des composés actifs photochimiquement (chromophores) est qu'ils peuvent former électroniquement un état excité à longue durée de vie après l'absorption d'un photon. Tous les composés chimiques sont capables en principe d'observer une transition électronique dans laquelle l'électron est promu d'un état fondamental vers un état à plus haute énergie, habituellement une transition de la HOMO (la plus haute orbitale moléculaire occupée) vers la LUMO (la plus basse orbitale moléculaire inoccupée). Toutefois, dans la majorité des cas, cet état excité se désactive très rapidement vers l'état fondamental initial, avec une perte de chaleur en raison de la conversion de l'énergie électronique qui va entraîner un mouvement vibrationnel de la molécule (chaleur) [31].

Si cet état électronique excité dure assez longtemps (de l'ordre de la nanoseconde), il y a une possibilité que cet état interagisse avec d'autres molécules avant sa désactivation, et les réactions obtenues sont totalement différentes de celles obtenues avec l'état fondamental de

Eléments bibliographiques sur les complexes organométalliques

la molécule. Si aucune interaction n'est présente, la désactivation se fera donc par dégagement de chaleur ou par émission d'un photon, la luminescence. Deux mécanismes sont alors envisageables pour qu'une molécule électroniquement excitée puisse donner son énergie vers une autre molécule (un piègeur), sont envisageables : le transfert d'électron et le transfert d'énergie. Ces mécanismes sont illustrés dans le schéma de la figure suivante. Il apparaît que la promotion d'un électron d'une orbitale pleine vers une orbitale vide à plus haute énergie signifie que l'état excité de la molécule est simultanément un plus fort agent oxydant et réducteur que l'état fondamental. Dans le cas du transfert d'électron, l'électron promu est dans une orbitale à haute énergie et peut transférer cette énergie vers un piègeur faible en électron, agissant comme un agent réducteur. Alternativement, le trou formé à plus basse énergie par la promotion de l'électron va accepter l'électron du piègeur riche en densité électronique, l'état excité du chromophore agit comme un agent oxydant. Le type de transfert d'électron présent, dépend de la nature des espèces qui interagissent avec l'état excité du chromophore [31].

En contraste, le transfert d'énergie n'implique pas un transfert d'électron aussi net. A la place, l'énergie de l'état excité du chromophore est transférée vers le piègeur, qui lui-même entre électroniquement dans son état excité. Ceci prend généralement place si le piègeur a un état excité plus bas en énergie et qu'il ne peut effectuer d'oxydation ou de réduction.



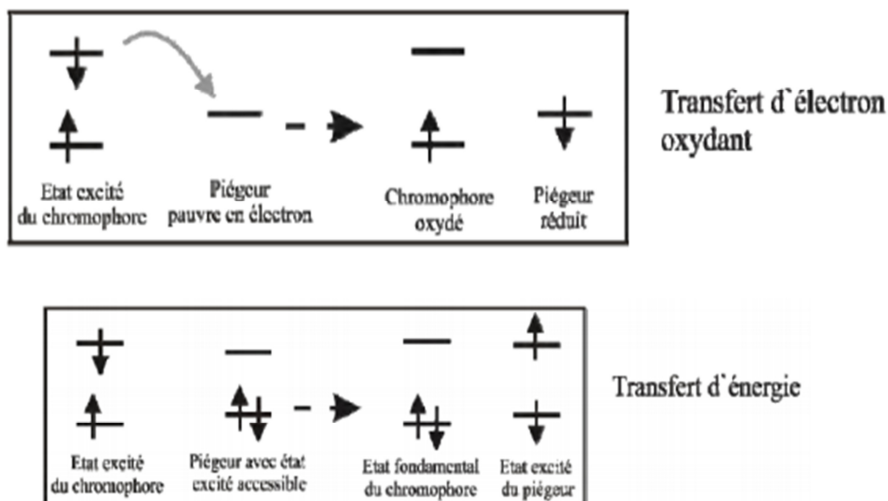


Figure I.13: Transfert d'électron et transfert d'énergie piégeant l'état excité du chromophore.

I.8.3.1.2. Les états excités centrés :

Ces états excités correspondent à des transitions de l'orbitale liante vers l'orbitale antiliante du même composé, $\pi_{\text{ligand}}-\pi^*_{\text{ligand}}$ pour la transition centrée sur le ligand (LC) et $\pi_{\text{métal}}-\delta^*_{\text{métal}}$ (ou transition d-d) pour la transition centrée sur le métal (MC) (Figure I.14).

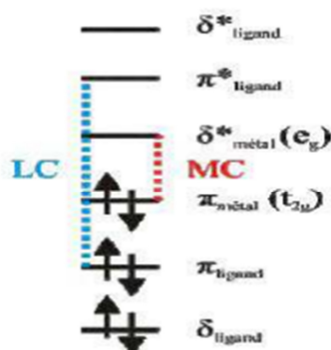


Figure I.14: Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions centrées.

I.8.3.1.3. Les états excités de transfert de charge :

I.8.3.1.3.1. La charge est transférée entre le métal et le ligand :

Dans ce cas le transfert de charge peut avoir lieu du ligand vers le métal (LMCT) ou du métal vers le ligand (MLCT) (Figure I.15).

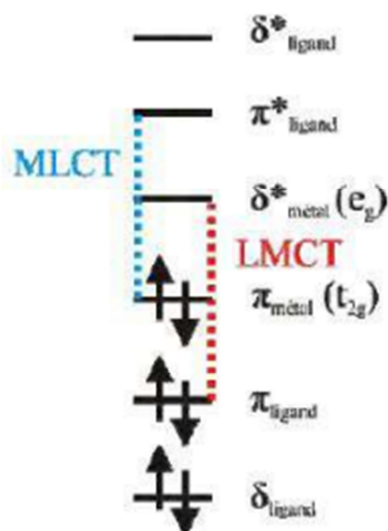


Figure I.15: Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions de transfert de charge entre métal et ligand.

Dans le cas du transfert de charge du ligand vers le métal (LMCT), le métal joue le rôle d'accepteur d'électrons et le ligand doit être plutôt réducteur en jouant le rôle de donneur d'électrons [31].

Pour le transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT), cette fois c'est le métal qui est riche en électrons et le ligand va jouer le rôle d'accepteur d'électrons. L'orbitale la plus basse en énergie inoccupée (LUMO) du ligand, va être assez basse en énergie et proche de l'orbitale donneuse (HOMO) du métal pour que le transfert de charge ait lieu.

I.8.3.1.3.2. La charge est transférée entre les ligands :

Dans les composés de coordination, il peut s'effectuer une transition entre les ligands de ce composé, une transition de transfert de charge ligand à ligand (LLCT). Pour cela, il faut utiliser deux différents ligands, l'un, riche en électrons, pouvant jouer le rôle de donneur d'électrons et l'autre ligand, pauvre en densité électronique, jouant le rôle d'accepteur. Le niveau d'énergie de l'orbitale la plus basse libre (LUMO) du ligand accepteur doit se situer près du niveau d'énergie la plus haute occupé (HOMO) du ligand donneur (Figure I.16).

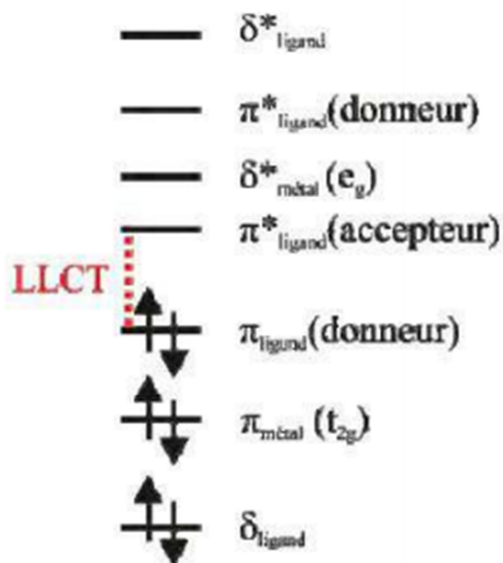


Figure I.16: Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions de transfert de charge de ligand à ligand.

I.8.4. Bande d'absorption :

Le spectre expérimental est composé de différentes bandes d'absorption. En première approximation, chacune de ces bandes B dont la structure varie selon les transitions vibrationnelles impliquées, se caractérise par deux paramètres. Le premier est révélé comme étant la position du maximum d'absorption de la bande. Cette position s'exprime en unité d'énergie. Elle représente l'énergie de la transition entre le niveau vibrationnel de l'état fondamental, et le niveau vibrationnel de l'état excité singlet considéré. Le second paramètre est l'intensité de la bande pour la position. Cette intensité est donnée par le coefficient d'absorption molaire à cette même position [33].

La statistique a montré que le profil modèle de ces bandes d'absorption était à mi-chemin entre le profil gaussien et le profil lorentzien, Chaque bande d'absorption est vue comme une fonction gaussienne normalisée et centrée sur l'énergie. On peut définir une fonction gaussienne comme une fonction en exponentielle de l'opposé du carré de l'abscisse. Elle a une forme caractéristique de courbe en cloche.

Chapitre II : Méthodes de calcul quantique et indices de réactivité chimique

II.1. Introduction:

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

II.2. L'équation de Schrödinger:

La chimie quantique permet de déterminer la fonction d'onde des systèmes moléculaires et de prédire l'ensemble de leurs propriétés physico-chimiques. Elle concerne le développement et l'utilisation de méthodes basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger [34], décrivant le mouvement des électrons et des noyaux constituant le système moléculaire. En résolvant l'équation indépendante du temps:

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

Où \hat{H} est l'opérateur énergie totale nommé "hamiltonien moléculaire", on obtiendra l'énergie totale E et la fonction d'onde Ψ à partir de laquelle on pourra déterminer toutes les informations du système étudié. L'hamiltonien total \hat{H} , pour un système de N noyaux et n électrons, exprimé en unités atomiques, comprend les termes suivants:

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

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

Les expressions relatives aux opérateurs sus cités sont comme suit:

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

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

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

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

Z_α et Z_β représentent les numéros atomiques respectifs associés aux noyaux α et β , et $r_{\alpha\beta}$ la distance internucléaire. Les propriétés des molécules sont gouvernées par l'équation de Schrödinger (1) en excluant les petits effets dus à des considérations relativistes. La chimie quantique peut traiter toutes les interactions moléculaires, mais l'équation de Schrödinger ne peut être solvable directement. Le potentiel subi par chaque électron ou noyau est en effet imposé par le mouvement de l'ensemble des électrons et des noyaux du système, et, par conséquent, le recours à des approximations s'impose. Deux approximations ont permis de simplifier ce problème: l'application Born-Oppenheimer [35] et l'approximation orbitale [36]. Ces deux approximations sont à l'origine des premiers calculs de structure électronique.

II.2.1. L'hypothèse de Born-Oppenheimer:

Du fait de la grande différence entre les masses des noyaux et des électrons, on estime que le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons ; on peut donc découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux positifs, ces derniers étant considérés comme pratiquement fixes lors de l'étude du mouvement des électrons de la molécule. On peut donc écrire la fonction d'onde moléculaire comme suit :

$$\Psi_{mol} = \Psi_{\acute{e}le} \cdot \Psi_{nucl}$$

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

$$\hat{H}_{\acute{e}le} = \sum_{\alpha=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_{r_\alpha}^2 \right) - \sum_{\alpha=1}^n \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

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

$$\hat{H} \cdot \Psi_{\acute{e}le} = E_{\acute{e}le} \cdot \hat{\Psi}_{\acute{e}le}$$

II.2.2. Approximation orbitale:

Cependant, l'équation de Schrödinger est difficile à résoudre en raison de la complexité des interactions entre électrons. L'approximation orbitale a permis de simplifier cette

Méthodes de calcul quantique et indices de réactivité chimique

résolution en considérant la fonction d'onde du système électronique $\Psi_{\text{éle}}$ comme le produit des fonctions d'onde à une particule Φ :

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

Néanmoins, cette fonction d'onde ne satisfait pas le principe de Pauli [36], qui stipule que la fonction d'onde décrivant un système multiélectronique doit changer de spin lors de la permutation des coordonnées de deux électrons quelconques. Dans l'approximation orbitalaire, la fonction d'onde qui satisfait ce principe se met sous forme d'un déterminant de Slater [37]. Ce dernier respecte le principe de Pauli dans sa forme généralisée qui précise que les fermions identiques ne doivent pas avoir le même nombre quantique. La nouvelle fonction d'onde s'écrit comme suit :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \phi_1(\chi_1) & \dots & \phi_n(\chi_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\chi_n) & \dots & \phi_n(\chi_n) \end{bmatrix}$$

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

Plusieurs méthodes quantiques permettent de résoudre l'équation de Schrödinger à l'instar des méthodes HF (Hartree-Fock) [38,39]. Une telle résolution reste une tâche très difficile compte tenu de la complexité des calculs pour un système qui contient plusieurs atomes. De plus, la méthode HF ne prend pas en compte l'interaction simultanée entre les électrons. L'une des solutions proposée pour palier aux limites de la méthode HF consiste à opter pour des techniques plus affinées, telles que les méthodes post-HF [40] utilisant plusieurs déterminants de Slater pour déterminer l'état fondamental. Cependant, le coût en temps de calcul de ces méthodes restant considérable, ces techniques ne sont généralement appliquées qu'à des systèmes de petite taille. Ce qui n'est pas le cas de nos ligands et complexes qui ont le désavantage d'être de gros systèmes.

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

II.3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT):

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

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

II.3.1. Principe de la méthode DFT:

Elle consiste à remplacer la résolution du problème à plusieurs corps par celle du problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions. Son but est de trouver une fonctionnelle permettant de connecter la densité avec l'énergie. Elle énonce que l'énergie d'un système à plusieurs électrons peut être exprimée à l'aide de la densité électronique, ce qui permet d'utiliser cette dernière à la place de la fonction d'onde afin de calculer l'énergie. La fonction d'onde d'un système à N électrons dépend de 3N coordonnées d'espace (x, y, z) et N coordonnées de spin, par contre, la densité électronique dépend uniquement des trois coordonnées d'espace et de la coordonnée de spin de l'électron. L'objectif de la méthode DFT est d'établir les expressions des fonctionnelles $T_e[\rho]$, $V_{ee}[\rho]$ et $V_{ne}[\rho]$ à partir de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ [41-43]. En conséquence, la fonctionnelle de l'énergie totale s'écrit sous la forme suivante:

$$E[\rho] = \hat{T}_e[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho] + \hat{V}_{ne}[\rho]$$

Le formalisme de la méthode DFT se base sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [44]. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe.

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

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

$$E[\rho] = \hat{T}_e[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho] + \hat{V}_{\text{ext}}[\rho]$$

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

• Deuxième théorème : la densité électronique exacte d'un système d'électrons est celle qui minimise l'énergie électronique de ce système. La conséquence pratique de ce théorème est de pouvoir utiliser un principe variationnel pour déterminer l'énergie exacte d'un système à l'état fondamental. La difficulté de la méthode DFT réside dans la détermination des fonctionnelles de l'équation (13) qui peuvent décrire la corrélation et l'échange pour des électrons d'un système, sachant que les électrons sont des particules dynamiques dépendant les uns des autres. La solution de ce problème est développée par Kohn et Sham.

II.3.1.1. Théorie de Hohenberg et Kohn :

En se basant sur la théorie de Thomas-Fermi, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie fondamentale d'un système polyélectronique ainsi que toutes les autres propriétés sont complètement déterminées par la connaissance de la densité électronique en chaque point de l'espace. Au point r_1 de l'espace, par exemple, la densité électronique s'écrit :

$$\rho(r_1) = n_e \int \cdots \int \psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_{n_e}) dr_1 dr_2 \dots dr_{n_e}$$

Au cours de leurs travaux pour le calcul de l'énergie totale d'un système, Hohenberg et Kohn ont introduit une nouvelle fonctionnelle, dite universelle du fait qu'elle ne dépend pas du système électronique, la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn $F[\rho(r)]$. Ils ont montré aussi que l'énergie du système atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. En d'autres termes, la fonctionnelle d'énergie $E[\rho(r)]$ satisfait le principe variationnel.

$$E[\rho(r)] = \int V_{\text{ext}}(r) dr + F[\rho(r)]$$

$$E_0[\rho(r)] = \min_{\rho(r)} E[\rho(r)]$$

Le terme $V(r)$ détermine l'interaction attractive noyaux-électrons et $F[\rho(r)]$ représente une fonctionnelle universelle de la densité électronique $\rho(r)$, qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie.

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)]$$

$T[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique du système électronique et $V_{ee}[\rho(r)]$ est la fonctionnelle d'interaction répulsive électron-électron. Elle se décompose en deux fonctionnelles.

$$V_{ee}[\rho(r)] = J[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)]$$

où $J[\rho(r)]$ est la fonctionnelle coulombienne des interactions classiques électron-électron :

$$J[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \rho(r_1) \rho(r_2) \frac{1}{r_{12}} dr_1 dr_2$$

et $E_{xc}[\rho(r)]$ est la fonctionnelle d'échange et de corrélation qui contient toutes les interactions électron-électron non classiques. Cette fonctionnelle s'écrit généralement comme la somme d'une fonctionnelle d'échange et une fonctionnelle de corrélation :

$$E_{xc}[\rho(r)] = E_x[\rho(r)] + E_c[\rho(r)]$$

II.3.1.2. Approche de Kohn et Sham :

À l'image de la méthode de Hartree-Fock, l'approche de Kohn-Sham, utilisant le théorème de Hohenberg et Kohn, se base sur une résolution de problèmes monoélectroniques afin de traiter les électrons d'un système non homogène. On considère un système fictif d'électrons indépendants sous un champ effectif moyen. Le potentiel V_{eff} est choisi pour que la densité électronique du système fictif soit identique à celle du système réel. La résolution de l'équation de Schrödinger dans cette théorie, fait intervenir des fonctions d'espace monoélectroniques orthonormales, appelées orbitales de Kohn-Sham. La densité du système fictif est alors construite à partir d'une somme de probabilités monoélectroniques. Cette méthode permet une première évaluation de l'énergie cinétique électronique. La différence avec l'énergie cinétique électronique réelle est alors placée dans le terme qui reste inconnu, c'est-à-dire l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$ qui se retrouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_{ext}(r) + V_{xc}[\rho(r)] + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$$

$V_{xc}[\rho(r)]$ est le potentiel d'échange-corrélation, dérivée fonctionnelle de $E_{xc}[\rho(r)]$ par rapport à la densité $\rho(r)$ et au potentiel électron-électron classique ($\int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$). La correction de l'énergie cinétique doit être intégrée au trou d'échange-corrélation, en connectant le système d'électrons sans interactions avec le système réel ; ce qu'on appelle la connexion adiabatique [45]. Ce processus tient compte de la diminution de la densité électronique dans tout l'espace entraînée par la présence d'un électron en un point particulier. Ceci permet d'inclure avec précision les effets d'échange-corrélation dans l'énergie totale.

Ce potentiel effectif est utilisé dans les n_e équations de Schrödinger monoélectroniques du système dont la résolution conduit à n_e fonctions d'ondes monoélectroniques. Elles permettent d'accéder à la densité par sommation de leur carré.

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r)$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{n_e} |\phi_i(r)|^2$$

En pratique, on choisit une densité d'essai relative au système à étudier à partir de laquelle on calcule le potentiel effectif qui sera injecté dans l'équation qui conduit à une nouvelle densité électronique. Ainsi, selon un processus itératif, la convergence est atteinte quand le potentiel effectif ne varie plus.

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. En effet, la partie inconnue dans la fonctionnelle d'énergie $E[\rho(r)]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle, puis à une énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$, dont l'expression doit être approchée de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

II.3.2. Principales fonctionnelles utilisées en DFT:

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

II.3.2.1. L'approximation de la densité locale:

La principale difficulté dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation. L'approximation locale de la densité, dite LDA (Local Density Approximation), est à la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation modernes. Elle consiste à considérer la fonctionnelle de densité en un point comme localement définie et constante. On la définit de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr$$

L'approximation LDA découle du modèle d'un gaz d'électrons uniforme où le terme $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ représente l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz uniforme de densité $\rho(r)$ qui peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho(r)) = \varepsilon_x(\rho(r)) + \varepsilon_c(\rho(r))$$

Le terme d'échange $\varepsilon_x(\rho(r))$ proposé par Dirac [46,47] est connu exactement :

$$\varepsilon_x(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Pour l'énergie de corrélation $\varepsilon_c(\rho(r))$, aucune forme analytique exacte n'est connue. Plusieurs paramétrisations ont été proposées, les plus élaborées sont celles de Perdew et Zinger [48] et Perdew et Wang [49], mais la fonctionnelle approchée la plus utilisée est celle proposée par Vosko et collaborateurs [50]. Elle est basée sur une interpolation des résultats de calculs MonteCarlo quantiques très précis sur un gaz uniforme d'électrons réalisés par Ceperley et Alder [51].

Cette approximation a été étendue aux systèmes sans contraintes de spin. Elle est connue sous le nom LSDA ou LSD (Local Spin Density Approximation). La fonctionnelle d'échange-corrélation dans ce cas, sépare les densités de spin α et β . Elle s'écrit sous la forme :

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

En pratique, cette approximation surestime les énergies de liaisons et a donc tendance à raccourcir les longueurs de liaison. Elle reste, cependant, efficace et fournit de bonnes propriétés pour les atomes et les molécules.

II.3.2.2. L'approximation du gradient généralisé :

Pour améliorer la précision des calculs DFT et remédier aux insuffisances des méthodes LDA et LSDA, de meilleures approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation s'avèrent nécessaires. L'approximation du gradient généralisé GGA (Generalised Gradient Approximation) [52] tient compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en considérant des fonctions d'échange-corrélation dépendant, non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient. L'énergie E_{xc} prend une forme générale similaire à celle de la LDA :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(r), \nabla \rho(r)) dr$$

En pratique, les fonctionnelles de ce type traitent séparément la partie échange et la partie corrélation. On les appelle aussi les fonctionnelles non locales NLD (de l'anglais Non-Local Density). Elles sont utilisées comme termes correctifs aux fonctionnelles locales et de ce fait, corrigent l'énergie E_{xc} .

Parmi les plus connues et les plus utilisées, on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [51] et de Perdew et Wang (PW91) [52] ; et pour la corrélation les fonctionnelles de Perdew (P86) [53] et celle de Lee, Yang et Parr (LYP) [54]. Toutes ces fonctionnelles permettent une amélioration au niveau des énergies de liaisons et des géométries des systèmes étudiés par rapport à la LDA.

II.3.2.3. Les fonctionnelles hybrides :

Une autre famille de fonctionnelles d'échange et de corrélation est celle des fonctionnelles hybrides dans lesquelles on utilise tout ou une partie de l'échange Hartree-Fock dans le formalisme de Kohn et Sham, le terme de corrélation restant inchangé par rapport à la LDA. Cette idée s'est montrée efficace pour traiter les atomes mais a conduit à des résultats décevants sur les molécules. Les fonctionnelles GGA parvenaient, dans l'immense majorité des cas, à une meilleure précision. La première fonctionnelle de type hybride a été proposée

par Becke en 1993, et utilise 50% d'échange Hartree-Fock ; c'est la fonctionnelle dite « half and half » [55]. La fonctionnelle hybride la plus populaire connue sous le nom de B3LYP, utilise l'échange proposé par Becke sous forme d'une expression de trois paramètres désigné par B3 [54] et fait appel à l'approximation de Lee, Yang et Parr (LYP). Cette fonctionnelle donne des résultats remarquablement précis pour un grand nombre de systèmes. Elle permet, contrairement aux fonctionnelles GGA, de décrire correctement les propriétés magnétiques de composés moléculaires de métaux de transition et de ligands [56-59]. D'autres fonctionnelles hybrides ont été récemment développées sur des bases purement théoriques, par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [60]. Actuellement utilisées, elles sont très efficaces pour les calculs de géométries, de fréquences et d'énergies d'excitation électronique et semblent très prometteuses pour l'étude des propriétés magnétiques de différents matériaux. Les développements actuels dans le domaine de la DFT visent à définir des fonctionnelles qui corrigent définitivement le problème de self-interaction en considérant des termes d'ordre plus élevé dans le développement du gradient de la densité électronique [61,62].

II.4. Méthode de solvation [63]:

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

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

simulation d'un champ électrique créé par le solvant. Cette technique est prise en considération dans le présent travail.

II.4.1. Le modèle continuum polarisable (PCM) :

Le modèle PCM (Polarizable Continuum Model) est une bonne approche pour représenter les effets de solvation, en raison du temps de calcul réduit pour simuler une molécule en solution. Un autre avantage est que le modèle de continuum est une approche systématique où il ne faut pas construire les couches de solvation pour chaque système étudié. Dans le modèle de continuum, le système considéré est une solution infiniment diluée à l'équilibre, représentée par la constante diélectrique du solvant réel. Grâce à ce modèle, qui est basé sur le principe du champ de réaction auto-cohérent (SCRF), l'ensemble des interactions moyennes entre le soluté et le solvant à l'équilibre thermique est calculé. Cette approximation n'est valable que si aucune interaction spécifique n'existe entre le soluté et le solvant. Afin de calculer l'énergie d'interaction soluté-solvant, la première étape consiste à définir la limite soluté-solvant obtenue en formant une cavité qui englobe le soluté au sein du milieu diélectrique et qui est inaccessible au solvant. Cette cavité est construite à l'aide de sphères centrées sur chaque atome de manière à respecter la forme du soluté; elle possède une constante diélectrique égale à 1 pour simuler le vide. Le milieu diélectrique extérieur possède la constante diélectrique du solvant considéré ϵ_s .

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

$$\Delta E_{inter} = \Delta E_{elec} + \Delta E_{cav} + \Delta E_{dis} + \Delta E_{rep}$$

Les termes de dispersion et répulsion ($\Delta E_{dis}/\Delta E_{rep}$) sont liés aux interactions soluté-solvant à l'interface de la cavité. L'énergie électronique totale de la molécule solvatée est la somme de l'énergie électronique du soluté E_{elec} calculée par la méthode DFT en absence du solvant et l'énergie d'interaction ΔE_{inter} entre le soluté et le solvant.

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

II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps TD-DFT [64] :

La TD-DFT permet de décrire la déformation du nuage électronique d'un système en réponse à une perturbation dépendante du temps (champs électriques). Cette méthode se base sur le théorème de Runge et Gross apparu en 1984, qui est l'analogie des théorèmes d'Hohenberg-Kohn pour la DFT. Ce théorème montre que :

« Pour tout système dont l'état initial est connu, la fonction d'onde du système est bi-fonctionnelle de la densité $\rho(r,t)$ et de la fonction d'onde à $t = 0$ »

L'approche dépendant du temps permet d'une part d'étudier la perturbation du système à un temps t_0 , puis d'autre part de propager cette perturbation pour un temps $t > t_0$. L'étude de l'évolution de la propagation de cette perturbation conduit à l'obtention du spectre d'absorption UV-visible. Les points les plus importants dans le cadre de cette approche sont :

II.5.1. La théorie de la réponse linéaire [64] :

La DFT permet de calculer la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental. Cependant, les théorèmes de Hohenberg et Kohn montrent que la densité de l'état fondamental contient la totalité de l'information sur le système et donc en particulier ses énergies d'excitation. L'introduction d'une dépendance en temps permet d'extraire ces énergies d'excitation à partir de la densité en utilisant la théorie de la réponse linéaire. La théorie de la réponse linéaire est appliquée à la densité électronique d'une molécule soumise à perturbation périodique (un champ électrique oscillant dans le temps). La propriété intéressante ici est la polarisabilité dynamique, qui est la réponse du moment dipolaire de la molécule perturbée. Si la fréquence de cette perturbation correspond à une différence d'énergie entre l'état fondamental et un état excité d'une molécule, cette dernière change d'état et sa densité électronique est donc fortement affectée alors qu'à une fréquence quelconque le changement de densité est faible. La méthode TD-DFT en réponse linéaire détecte les énergies d'excitation ainsi que les forces d'oscillateur où la densité du système change beaucoup.

II.5.2. L'approximation adiabatique de la densité locale (ALDA) [64] :

Comme dans le cas stationnaire, la méthode TD-DFT nécessite aussi une fonctionnelle échange-corrélation approchée appelée le noyau de Hartree-échange-corrélation. En toute rigueur, ce noyau ne peut pas être calculé à partir de la fonctionnelle d'énergie. Cependant, en pratique, une approximation adiabatique est utilisée pour contourner cette difficulté. Cette approximation consiste à négliger l'effet mémoire du potentiel V_{xc} (histoire de toutes les densités passées $\rho(r, t')$ avec $0 < t' < t$ au point r et en tous les points de l'espace) en ne prenant plus en compte que la densité instantanée $\rho(r, t)$ afin de déterminer un V_{xc} local dans le temps :

$$V_{xc}[\rho(r, t)] \approx V_{xc}[\rho(r)]$$

Cependant, cette approximation n'est valide que pour des potentiels variant très lentement dans le temps (transformations adiabatiques), hypothèse que l'on supposera toujours vérifiée. En pratique, cette approximation est très sensible au mauvais comportement du potentiel d'échange-corrélation à la longue portée, là où la densité est la plus polarisable. En conséquence les énergies calculées pour les états excités à transfert de charge peuvent s'en trouver gravement affectées. En fait, un des principaux problèmes de la TD-DFT reste, comme pour l'état fondamental, celui de la détermination d'une bonne fonctionnelle d'échange-corrélation. Les fonctionnelles classiques LDA et GGA présentent notamment un mauvais comportement asymptotique qui doit être corrigé.

II.6. Les indices de réactivité chimique globale et locale :

II.6.1. Principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases):

Pearson [65] a proposé, en 1963, de classer les acides et les bases en quatre catégories :

- les acides durs qui regroupent les électrophiles de petite taille, très positivement chargés, et faiblement polarisables,
- les acides mous qui regroupent les électrophiles de grosse taille, faiblement positivement chargés, et fortement polarisables.
- les bases dures qui regroupent les nucléophiles peu polarisables,
- les bases molles qui regroupent les nucléophiles très polarisables, Il en ressort alors le principe de réactivité suivant: Le principe HSAB stipule que les acides durs se lient fortement aux bases dures et les acides mous se lient fortement aux bases molles.

II.6.2. Modèle théorique basé sur la théorie des orbitales moléculaires frontières:

II.6.2.1. Théorie des orbitales frontières :

La théorie des orbitales frontières a permis de faire beaucoup de progrès dans la rationalisation de la réactivité chimique. Cependant, elle a échoué aussi dans de nombreux cas [66]. La théorie des orbitales frontières a été développée dans les années 1950 par K. Fukui pour expliquer la régiosélectivité observée lors de réactions mettant en jeu des composés aromatiques. Depuis, son champ d'application a été considérablement élargi, d'abord à l'ensemble des systèmes π , puis aux systèmes σ . L'idée originale de Fukui consiste à postuler qu'au cours d'une réaction entre un nucléophile et un électrophile, le transfert de charge qui a lieu au voisinage de l'état de transition met en jeu principalement les électrons de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO pour Highest Occupied Molecular Orbital) du nucléophile. Il doit en résulter que la densité électronique associée à ces électrons qu'il qualifie de frontaliers doit permettre d'expliquer la réactivité et sélectivité

II.6.3. Modèle théorique basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité:

Parallèlement à la DFT fondamentale, présentée précédemment, une seconde branche s'est développée à partir des années 1980, dont le but consiste à donner un cadre théorique précis à des concepts souvent mal définis caractérisant la réactivité chimique. Il s'agit du modèle de « DFT conceptuelle CDFT », selon l'appellation de R. G. Parr [67]. Ce modèle a été jugé le plus fructueux et semble toujours le plus prometteur [68]. Il constitue actuellement une vraie source de concepts chimiques comme le potentiel chimique électronique, l'électronégativité, la dureté, la mollesse, l'électrophilicité ...etc.

II.6.4. Les descripteurs globaux de réactivité :

II.6.4.1. Le potentiel chimique électronique :

En 1983, Parr a défini le potentiel chimique électronique μ comme étant les variations d'énergie du système par rapport au nombre d'électrons N à un potentiel externe fixe $v(r)$, c'est-à-dire le potentiel créé par les noyaux [69]. Le potentiel chimique électronique μ est associé à la faisabilité d'un système permettant d'échanger la densité électronique avec l'environnement dans l'état fondamental.

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)}$$

En appliquant l'approximation par différence finie, on obtient l'expression simple suivante:

$$\mu = -\frac{I + A}{2}$$

Où I et A sont le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique d'un atome ou d'une molécule, respectivement.

- **Potentiel d'ionisation I** : c'est l'énergie nécessaire pour arracher un électron d'un système. C'est -à-dire l'énergie nécessaire pour passer de la molécule neutre (N électrons) au cation (N-1 électrons) : (M+I \rightarrow M⁺)

$$I = E(N-1) - E(N)$$

- **Affinité électronique A** : C'est l'énergie gagnée par un système lorsqu'il capte un électron. C'est à dire d'énergie qu'accompagne le passage d'un système neutre à un cation (N+1 électrons) : (M \rightarrow M+A)

$$A = E(N) - E(N+1)$$

Bien qu'un grand nombre de valeurs I expérimentales pour les molécules organiques puisse être obtenu, un très petit nombre de valeurs expérimentales peut être trouvé. En utilisant le théorème de Koopmans [70] et le formalisme de Kohn-Sham [71] au sein de la DFT, ces énergies peuvent être approchées par les énergies de frontière HOMO et LUMO comme I par $-E_{HOMO}$ et A par $-E_{LUMO}$. Par conséquent, le potentiel chimique électronique μ peut être exprimé par:

$$\mu = \frac{E_{HOMO} + E_{LUMO}}{2}$$

Notez que cette relation ne comprend que les énergies FMO, mais pas de signification physique supplémentaire et, par conséquent, l'utilisation des énergies HOMO et LUMO d'une molécule pour approcher les valeurs I et A dans le DFT est complètement différente de l'analyse des interactions HOMO-LUMO entre deux molécules utilisées dans la théorie FMO.

II.6.4.2. L'électronégativité :

L'électronégativité (χ) d'une espèce chimique mesure son pouvoir à attirer un électron à partir de son environnement qui l'entoure. Cette grandeur quantique peut être calculée comme suit :

$$\chi = \frac{I + A}{2}$$

Ou bien:

$$\chi = -\frac{E_{HOMO} + E_{LUMO}}{2}$$

II.6.4.3. La dureté chimique :

En 1963, Pearson a établi une classification des acides et bases de Lewis en acides durs et mous [72]. Il a proposé que dans une réaction acide / base, les interactions les plus favorables se produisent entre paires dure / dure ou molle / molle, principe de HSAB. Au sein de CDFT, Parr a défini, en 1983, une expression quantitative de la dureté chimique η , qui peut être exprimée par les modifications du potentiel chimique électronique μ du système par rapport au nombre d'électrons N à un potentiel externe fixe $v(r)$ [69]. La dureté chimique η peut être considérée comme la résistance d'une molécule à l'échange de densité électronique avec l'environnement.

$$\eta = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(r)} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)}$$

En appliquant l'approximation par différence finie, on obtient l'expression simple suivante:

$$\eta = \frac{I - A}{2}$$

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

$$S = \frac{1}{\eta}$$

S peuvent être écrit comme suit :

$$S = \frac{2}{I - A}$$

II.6.4.4. L'électrophilicité:

En 1999, Parr a défini l'indice d'électrophilicité [73], qui donne une mesure de la stabilisation de l'énergie d'une molécule lorsqu'elle acquiert une quantité supplémentaire de densité électronique de l'environnement. Ainsi, un bon électrophile peut être caractérisé par une valeur élevée de ω et une valeur faible de η [74].

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}$$

L'indice d'électrophilicité ω est devenu un outil puissant pour l'étude de la réactivité de molécules organiques participant à des réactions polaires [75].

II.6.4.5. La nucléophilicité :

Le modèle de nucléophilicité globale (N) a été récemment introduit, basé sur la relation $N = -IP$, où IP est le potentiel d'ionisation en phase gazeuse (intrinsèque) et peut être étendu pour décrire la nucléophilicité locale. A la suite de ces dérivations concernant l'électrophilicité et la nucléophilicité locales, il est considéré que l'indice global de nucléophilicité (N) peut être écrit ainsi:

$$N = \sum_k N_k$$

L'indice de nucléophilicité N pour un système donné a donc été défini comme suit:

$$N = E_{HOMO(nucleophile)} - E_{TCE}$$

Où, E_{HOMO} est l'énergie HOMO, la molécule nucléophile en unités eV des réactifs que nous voulons étudier et E_{HOMO} (TCE) est l'énergie HOMO de la molécule de tétracyanoéthylène de référence en unité eV. Le TCE de référence est pris en raison de la plus faible énergie HOMO, ce qui nous permet d'avoir une échelle de nucléophilie globale positive. Avec l'approximation la plus simple de la neutrophilicité, les valeurs de l'IP peuvent être approximées en termes d'énergie HOMO dans une molécule dans un schéma orbital moléculaire (MO) donné.

II.6.5. Descripteurs locaux de réactivité dérivant de la DFT conceptuelle :

Le principe HSAB appliqué dans un sens global nous permet de calculer le potentiel chimique électronique, l'électronégativité, la dureté globale et la mollesse globale d'une molécule. Toutes ces propriétés caractérisent le système moléculaire à l'état isolé. Cependant, les chimistes s'intéressent surtout aux interactions entre molécules, c'est-à-dire à la réactivité chimique. Pour déterminer les sites réactifs d'une molécule lors de l'approche d'un agent

électrophile, nucléophile ou radicalaire, les chimistes utilisent les charges nettes pour favoriser une interaction par rapport à une autre. Cependant, il est bien connu que les charges nettes calculées sur les différents sites d'une molécule ne constituent pas un bon descripteur pour décrire les interactions entre molécules, particulièrement, pour les réactions contrôlées par les orbitales frontières c'est-à-dire les interactions Soft-Soft. En effet, la prédiction de la réactivité à l'aide des charges nettes peut conduire à des prédictions contradictoires avec l'expérience [76,77]. Comme alternative au calcul des charges, les études récentes [78,79] ont bien montré l'utilité d'appliquer le principe HSAB dans un sens local dans l'étude des interactions entre molécules. Dans ce qui suit, nous présentons succinctement le fondement théorique des principaux indices utilisés actuellement pour la prédiction des sites réactifs d'une molécule, en l'occurrence : les indices de Fukui.

II.6.5.1. Les indices de Fukui :

La théorie de la densité d'électrons dans la réactivité chimique introduite par Fukui [80] a expliqué l'importance de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) dans les réactions chimiques. Parr et Yang ont démontré que la majeure partie de la théorie de la réactivité chimique d'électrons frontières peut être rationalisée par la DFT [81]. L'atome avec la plus grande fonction de Fukui est fortement réactif comparé aux autres atomes dans la molécule. Pour cette raison, les fonctions de Fukui $f(r)$ [81] et la mollesse globale $S(r)$ [82] sont des quantités locales de grand intérêt dans les réactions chimiques. La $f(r)$ peut être défini comme.

$$f(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)$$

La densité $\rho(r)$ est fonction de N , la dérivée de $\rho(r)$ varie si l'on ajoute ou l'on soustrait un électron. Ainsi suivant la direction de transfert d'électrons, on peut avoir trois types de fonctions de Fukui [83].

L'évaluation de ces valeurs de $f(r)$ est complètement compliquée. Yang et Mortier [84] ont donné un simple procédé pour calculer f_k (fonction condensée de Fukui), basée sur l'analyse de la population de Mulliken (MPA) et l'approximation de différence finie, pour un système de N électrons, les valeurs de f_k sont données par:

$$\text{Pour une attaque nucléophile: } f^+ = q_{N+1}^A - q_N^A$$

$$\text{Pour une attaque électrophile: } f^- = q_N^A - q_{N-1}^A$$

$$\text{Pour une attaque radicalaire: } f^{\circ} = q_{N+1}^A - q_{N-1}^A$$

Où $q(N)$, $q(N+1)$ et $q(N-1)$ représentent la population électronique dans l'atome k pour N , $N-1$ et $N+1$ systèmes électroniques respectivement. Et représentent l'habilité de l'atome k à réagir avec un nucléophile et électrophile, respectivement. Une valeur élevée de indique que l'atome k présente un caractère électrophile indiquant de ce fait une haute probabilité pour une attaque nucléophile sur ce site, d'autre part, une valeur élevée de signifie que le site k est plus nucléophile et disponible pour des attaques électrophiles une valeur élevée de f_k sur le site k indique que ce dernier présente une forte probabilité pour une attaque radicalaire.

II.7. Codes et logiciels utilisés :

II.7.1. Programme ADF :

Amsterdam Density Functional (ADF) est un programme de calcul de structure électronique reposant sur les principes de base qui utilise la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). L'ADF a été développé pour la première fois au début des années 70 par le groupe de E. J. Baerends de l'université de Vrije à Amsterdam et par le groupe de T. Ziegler de l'Université de Calgary. De nos jours, de nombreux autres groupes académiques contribuent au logiciel. Logiciel pour la chimie et les matériaux (SCM), anciennement connu sous le nom de Scientific Computing & Modelling, est une entreprise dérivée du groupe Baerends. SCM coordonne le développement et la distribution d'ADF depuis 1995. Parallèlement à la popularité croissante de la DFT dans les années 90, ADF est devenu un progiciel de chimie informatique très utilisé dans la recherche industrielle et universitaire. L'ADF excelle dans les domaines de la spectroscopie, des métaux de transition et des éléments lourds. Un équivalent périodique de structure de ADF nommé BAND est disponible pour étudier les cristaux en vrac, les polymères et les surfaces. La suite de modélisation ADF s'étend au-delà de la DFT depuis 2010, avec une interface graphique pour le code semi-empirique MOPAC de Stewart, et le code à onde plane Quantum_ESPRESSO, un module de liaison étroite basé sur la densité fonctionnelle (DFTB), un module de champ de force réactif ReaxFF et une mise en œuvre de la méthode COSMO-RS de Klamt.

II.7.1.1. Les avantages du programme ADF :

- Les orbitales de type Slater (STO) servent de fonctions de base pour les calculs moléculaires et périodiques, contrairement aux orbitales gaussiennes (GTO) et aux ondes planes des autres codes.

- Ensembles de base et méthodes relativistes (approximation régulière d'ordre zéro à l'équation de Dirac (ZORA), X2C: relativisme scalaire et couplage spin-orbite) pour tous les éléments chimiques jusqu'à n. 118.
- Différentes propriétés moléculaires: spectres IR, Raman, VCD, UV, XAS; Paramètres RMN et EPR (ESR).
- Effets sur les solvants et l'environnement via COSMO, QM / MM, DRF, sous-système DFT.
- De nombreux outils d'analyse chimique (analyse de décomposition d'énergie, intégrales de transfert, densité d'états (partielle), etc.).
- DFT périodique avec orbitales atomiques: 1D, 2D, 3D et une interface graphique pour le code d'onde plane Quantum ESPRESSO.
- Propriétés thermodynamiques des solvants et des solutions (solubilité, LogP, VLE, LLE) avec COSMO-RS.
- Modules semi-empiriques MOPAC et DFTB.
- ReaxFF en parallèle avec interface graphique pour la dynamique moléculaire réactive.
- Interface utilisateur graphique intégrée pour tous les modules pour la configuration des calculs et la visualisation des résultats.
- Calculs parallèles prêts à l'emploi via IntelMPI, OpenMPI ou MPI natif. Prise en charge limitée du GPU.

II.7.2. Logiciel Gaussian:

Gaussian est un logiciel de chimie numérique très puissant, créé à l'origine par John Pople et sorti en 1970. Ce programme de chimie quantique tient son nom du fait de l'utilisation des orbitales gaussiennes par Pople pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. Gaussian peut prédire les énergies, les structures moléculaires, les fréquences de vibration, ainsi que de nombreuses propriétés moléculaires provenant de ces types de base de calcul.

Selon le plus récent manuel, Gaussian peut faire les calculs suivant:

Mécanique moléculaire :

- AMBER.
- Champs de force Uff.
- Champs de force DREIDING.

Méthodes de calcul quantique et indices de réactivité chimique

Calculs semi-empiriques:

- AM1, PM3, CNDO/2, INDO, MINDO/3, MNDO.

Méthodes SCF :

- RHF, UHF, et ROHF.

Théorie de la perturbation de Møller-Plesset:

- MP2, MP3, MP4, MP5.

Méthode DFT :

- B3LYP et autres fonctionnelles hybrides.

Fonctionnelles d'échange :

- PBE, MPW, PW91, Slater, X-alpha, Gill96, TPSS.

Fonctionnelles de corrélation :

- PBE, TPSS, VWN, PW91, LYP, PL, P86, B95.

ONIOM :

- méthode QM/MM.

Calculs MCSCF.

Calculs Cluster couplé.

Méthodes QCI.

Méthodes composites :

- CBS-QB3, CBS-4, CBS-Q, CBS-Q/APNO, G1, G2, G3,
W1 méthodes haute précision.

Chapitre III : Etude de
réactivité des ligands
salicylidèneaniline
substitué

III.1. Introduction :

Ce chapitre est consacré à l'étude de réactivité du salicylidèneaniline et ses dérivés à base d'halogène et le radical méthyl afin de comprendre l'impact de substituant ainsi que sa position sur la réactivité des salicylidèneanilines choisis. Tout d'abord nous commencerons par les résultats de l'optimisation géométrique et les différents paramètres structurels, ensuite nous présenterons et étudierons les divers indices globaux de réactivité. Enfin, ce chapitre sera achevé par l'analyse de potentiel électrostatique moléculaire (MESP) pour prédire les atomes qui peuvent contribuer dans la réaction de coordination avec les ions métalliques M(II).

III.2. Optimisation géométrique des structures des ligands étudiés :

En solution, les dérivés de salicylidèneaniline peuvent être facilement déprotonés selon la réaction présentée à la Figure III.1.

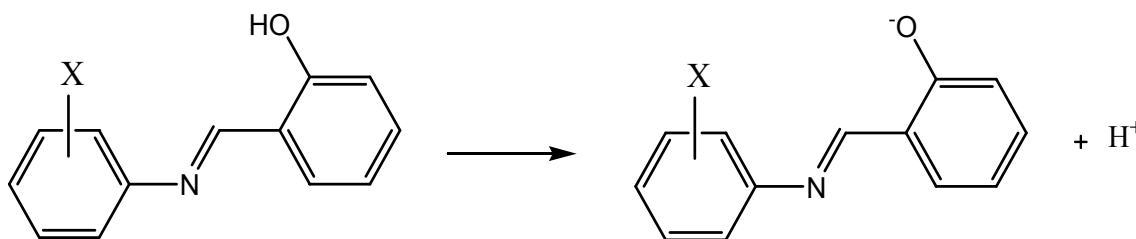


Figure III.1 : La déprotonation de salicylidèneaniline.

Dans ce cas, les dérivés de salicylidèneaniline déprotonés agissent comme des ligands bidentés dans le processus de coordination avec les ions de métal de transition (II); ceci est attribué à la présence d'une paire d'électrons de l'atome d'azote de l'azométhine ainsi que de l'oxygène du phénol déprotoné dans leurs structures moléculaires. Le processus de coordination ci-dessus est décrit dans la Figure III.2.

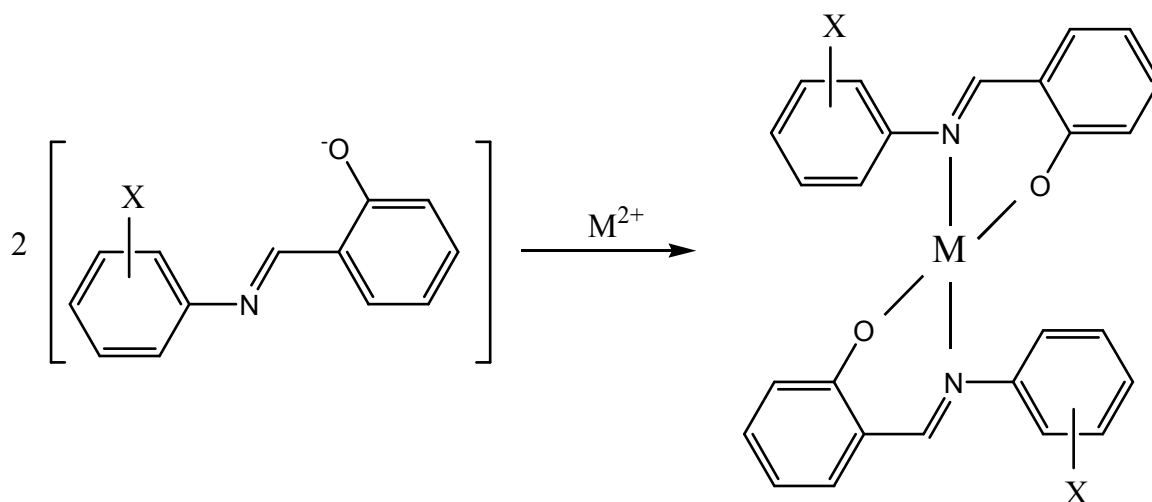
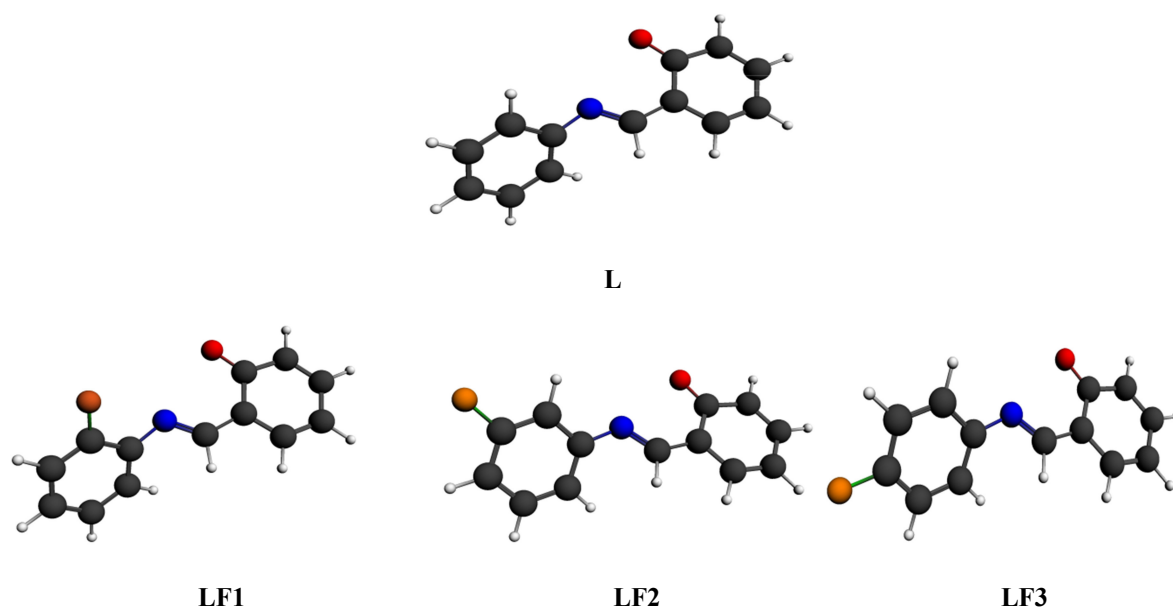


Figure III.2 : Représentation schématique de réaction de coordination de ligand salicylidèneaniline avec un ion métallique $M(II)$.

Récemment, l'utilisation de calculs théoriques pour prédire le comportement chimique de tels ligands susmentionnés suscite un intérêt croissant. Notre contribution actuelle traite des effets de la substitution et de la position du substituant sur la réactivité et la sélectivité des ligands de salicylidèneaniline contenant des substituants halogène et méthyle dans différentes positions ortho, méta et para en utilisant des calculs de DFT. Les géométries totalement optimisées des molécules de ligand sous sonde au niveau théorique de DFT/B3LYP/TZP sont présentées à la Figure IV.3.



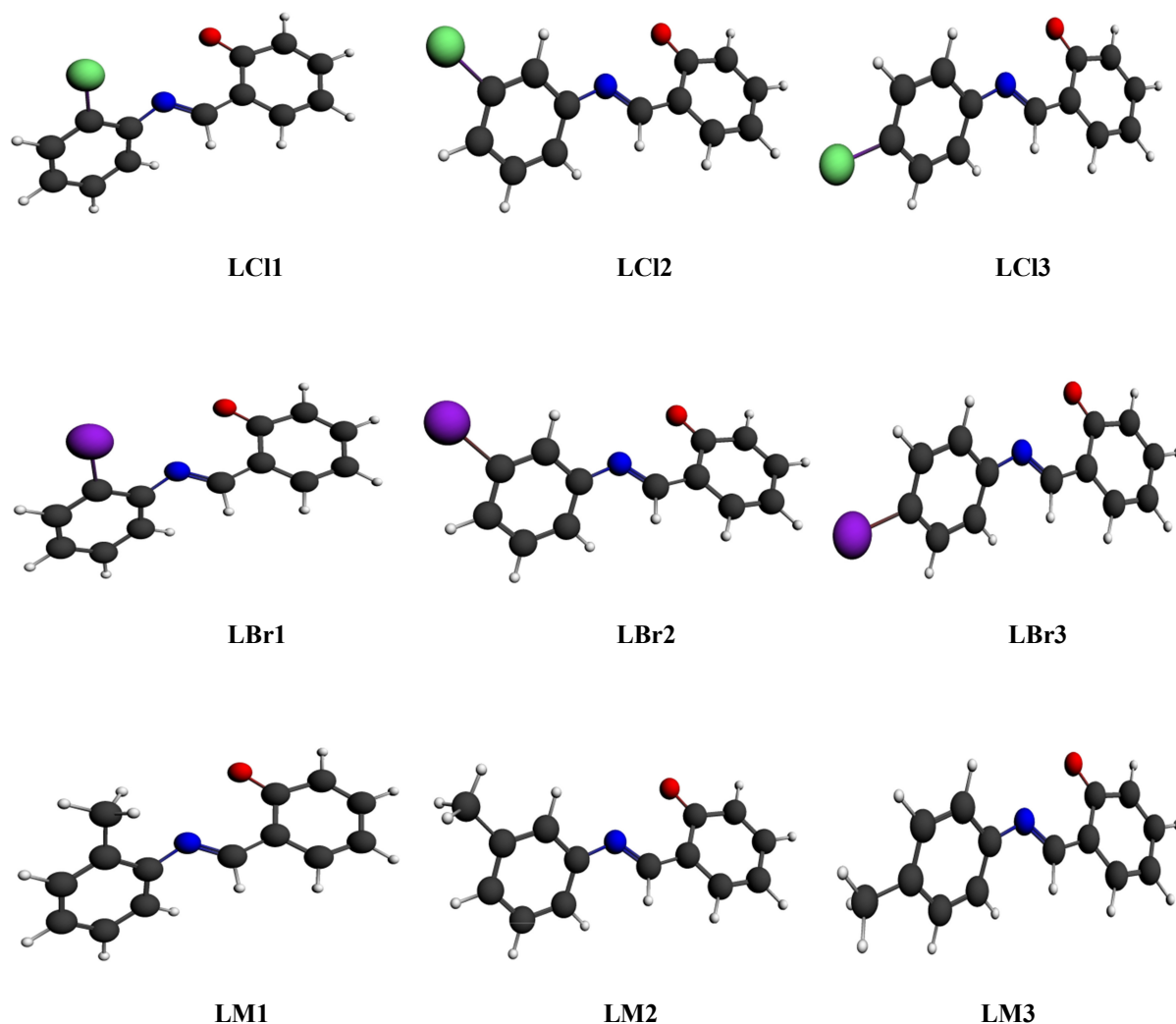


Figure III.3 : Structures moléculaires optimisées à B3LYP/TZP.

III.3. Les orbitales frontières des ligands étudiés :

La réactivité d'un ligand est étroitement liée aux interactions donneur-accepteur avec le centre métallique qui va génère le complexe de coordination. Selon la théorie de Fukui, les orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO peuvent être utilisées pour prédire la réactivité d'une molécule ligand. HOMO est l'orbital qui pourrait agir en tant que donneur d'électrons, la capacité de don d'électrons augmentant avec l'augmentation du nombre d' E_{HOMO} . Inversement, LUMO est l'orbital pouvant accepter des électrons; E_{LUMO} inférieur indique la plus grande capacité d'une molécule à accepter les électrons. Les Figure III.4 et III.5 montrent les distributions électroniques des orbitales frontières HOMO et LUMO dans les molécules étudiées.

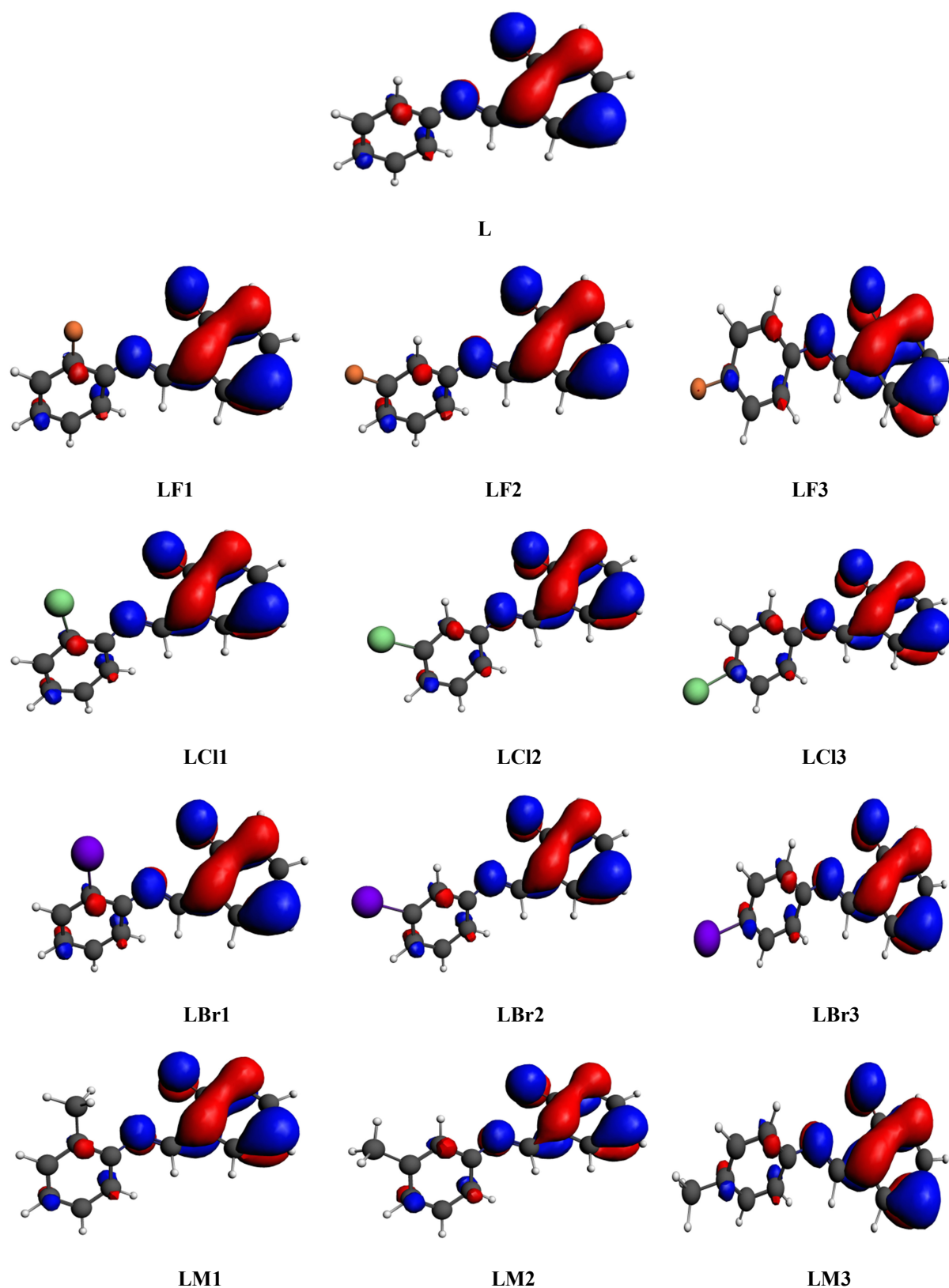


Figure III.4: La distribution électronique de l'orbitale frontière HOMO dans les ligands étudiés calculée à B3LYP/TZP.

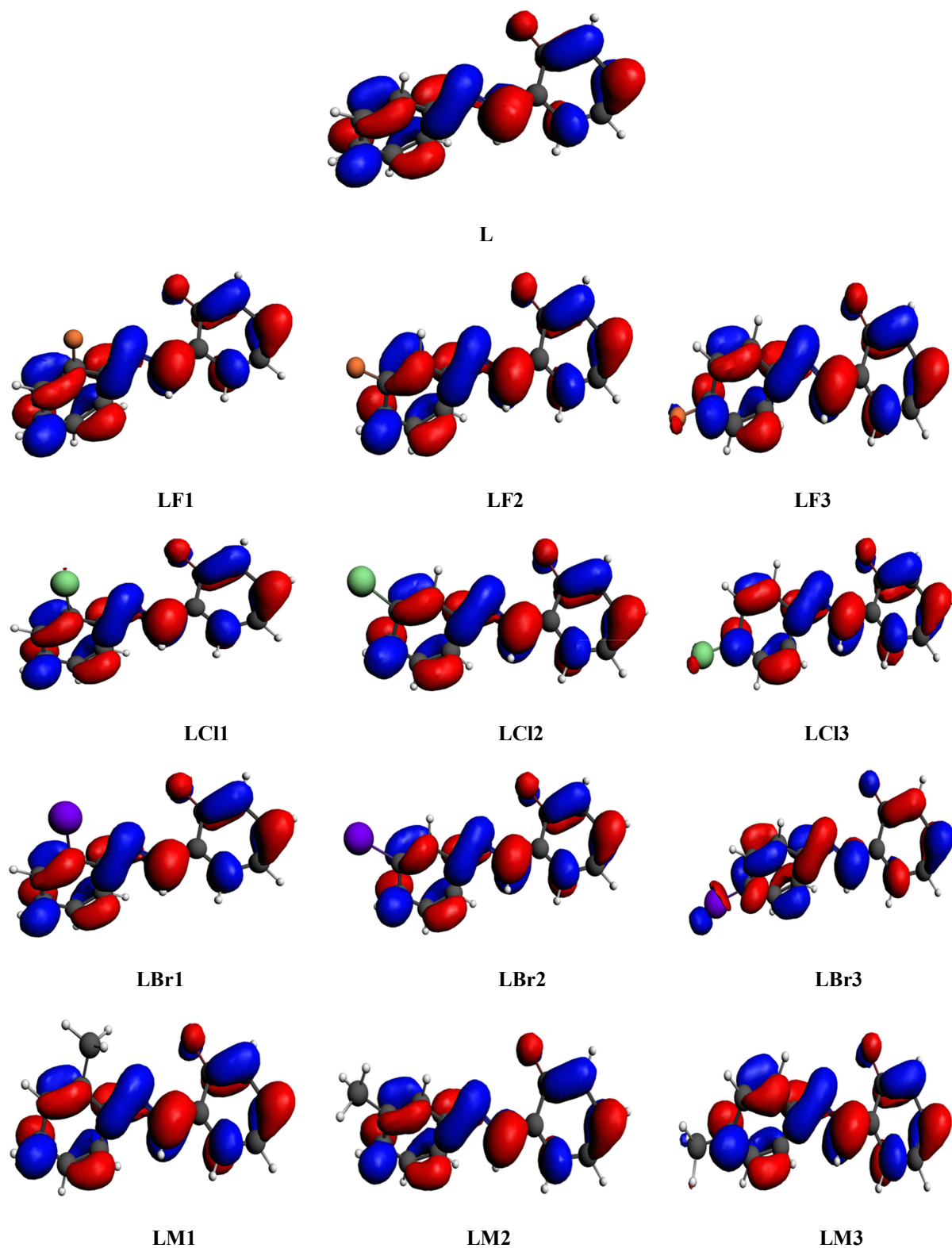


Figure III.5: La distribution électronique de l'orbitale frontière LUMO dans les ligands étudiés calculée à B3LYP/TZP.

Etude de la réactivité des ligands salicylidèneaniline substitués

Les différents pourcentages de contribution correspondant aux atomes principaux qui participent à la formation des orbitales moléculaires frontières mentionnées précédemment sont donnés dans les Tableaux III.1 et III.2.

Tableau III.1: Les pourcentages de contribution des différents atomes qui entrent dans la formation de l'orbital frontière HOMO.

Position	Sub	Pourcentage de contribution atomique (%)				
		C(2)	C(4)	C(6)	N(8)	O(15)
Ortho	CH ₃	13.80	20.07	19.07	08.80	22.80
	H	13.90	21.14	19.16	08.79	22.18
	F	14.84	21.30	19.25	08.90	23.08
	Cl	14.69	21.09	19.17	08.97	23.09
	Br	13.64	20.02	17.69	09.10	23.01
Meta	CH ₃	13.92	21.19	19.20	08.82	23.14
	H	13.90	21.14	19.16	08.79	23.18
	F	13.78	21.02	19.04	08.83	22.93
	Cl	13.85	20.13	19.05	08.86	22.98
	Br	13.80	20.10	19.02	08.84	22.90
Para	CH ₃	13.92	20.15	19.17	08.70	23.64
	H	13.90	21.14	19.16	08.79	23.18
	F	13.85	21.10	19.11	08.77	23.11
	Cl	13.69	21.00	19.02	08.82	22.73
	Br	13.88	20.13	19.06	08.79	22.88

Tableau III.2: Les pourcentages de contribution des différents atomes qui entrent dans la formation de l'orbital frontière LUMO.

Position	Sub	Pourcentage de contribution atomique (%)					
		C(2)	C(3)	C(5)	C(7)	C(11)	N(8)
Ortho	CH ₃	06.56	09.05	09.27	20.05	11.69	07.87
	H	06.47	08.80	09.11	19.99	12.34	07.46
	F	06.08	08.15	08.58	19.08	08.25	06.58
	Cl	06.19	08.34	08.72	19.73	07.74	06.28
	Br	06.19	08.29	08.72	20.04	07.49	06.22

Etude de la réactivité des ligands salicylidèneaniline substitués

Meta	CH₃	-	08.29	08.60	19.17	12.98	06.79
	H	06.	08.80	09.11	19.99	12.34	07.46
	F	06.10	08.27	08.64	19.93	13.34	06.48
	Cl	05.84	07.91	08.32	19.63	14.00	05.89
	Br	-	07.75	08.21	19.38	08.35	-
Para	CH₃	-	08.57	08.85	19.27	12.17	07.32
	H	06.47	08.80	09.11	19.99	12.34	07.46
	F	06.65	09.05	09.34	20.41	10.62	07.94
	Cl	-	07.68	08.09	19.31	13.43	-
	Br	05.04	06.90	07.20	17.25	15.25	05.17

D'après les Tableaux III.1 et III.2, la contribution de l'oxygène varie entre 22.8 et 23.64 % et de l'azote varie entre 8.22 et 9.10 % dans la composition de la HOMO. Les atomes de carbone conjugués du cycle non substitué C2, C4 et C6 ont une contribution élevée $\approx 53\%$ dans la HOMO et les atomes de carbone aussi conjugués du même cycle contribuent d'une façon importante $\approx 36\%$ mais cette fois ci à la LUMO, Cela est observé quel que soit la nature et la position du substituant.

L'importance de contribution et influencé par la nature et la position. La contribution de l'azote pour un substituant en position ortho est maximale et en position para et minimale et moyenne en position méta.

L'influence de l'effet électro attracteur des halogènes paraît claire en position ortho ou les distance azote-substituant et minimale comparé aux autres positions. L'augmentation de l'effet électro-attracteur abaisse la contribution de l'azote de la HOMO et la diminution de cet effet augmente la contribution, ceci se traduit par : $\chi(\text{F}) > \chi(\text{Cl}) > \chi(\text{Br})$ Implique $\text{CN}(\text{X}=\text{F}) < \text{CN}(\text{X}=\text{Cl}) < \text{CN}(\text{X}=\text{Br})$. Le substituant méthyle fait l'exception à cause de son encombrement stérique.

Le passage de la position ortho a la position para entraîne une augmentation de la distance azote-substituant et par suite le champ d'influence du substituant sur l'azote diminue ce qui mène à une augmentation de la contribution de l'azote dans la HOMO.

La présence d'un halogène plus électroattracteur entraîne une diminution du nuage électronique de l'azote.

Etude de la réactivité des ligands salicylidèneaniline substitués

On peut contrôler la contribution de l'azote et les autres atomes participant à la HOMO et à la LUMO par le choix convenable de la position et de la nature du substituant pour satisfaire certaine demande.

III.4. Les descripteurs globaux de réactivité :

Les calculs DFT sont largement utilisés pour fournir une compréhension au niveau moléculaire de la relation entre la structure de ligand et son comportement vis-à-vis de l'atome métallique. La réactivité chimique d'une molécule peut être étudiée avec l'analyse des descripteurs chimiques quantiques tels que le potentiel chimique, l'électronégativité (χ), l'électrophilicité (ω), la dureté chimique (η) et la mollesse, collectivement appelés descripteurs globaux de réactivité. Ces paramètres chimiques peuvent être quantifiés en utilisant les énergies des orbitales frontières HOMO et LUMO. Dans notre cas d'étude, les descripteurs globaux de réactivité associés aux ligands étudiés sont calculés en phase gazeuse, puis répertoriés dans le Tableau III.3. Dans ce qui suit, nous expliquerons l'effet de chacun des indices de réactivité susmentionnés sur la réactivité de nos ligands choisis.

Tableau III.3 : Les descripteurs globaux de réactivité des ligands étudiés (en eV).

Position	Sub	E _{HOMO}	E _{LUMO}	ΔE	I	A	χ	η	σ	ω
Ortho	H	-1.070	2.225	3.295	1.070	-2.225	-0.577	1.647	0.607	0.101
	F	-1.162	2.109	3.271	1.162	-2.109	-0.473	1.635	0.611	0.068
	Cl	-1.227	2.006	3.233	1.227	-2.006	-0.389	1.616	0.618	0.046
	Br	-1.256	1.953	3.209	1.256	-1.953	-0.348	1.604	0.623	0.037
	CH ₃	-1.064	2.259	3.323	1.064	-2.259	-0.597	1.661	0.602	0.107
Meta	H	-1.070	2.225	3.295	1.070	-2.225	-0.577	1.647	0.607	0.101
	F	-1.226	2.005	3.231	1.226	-2.005	-0.389	1.615	0.619	0.046
	Cl	-1.291	1.911	3.202	1.291	-1.911	-0.310	1.601	0.624	0.030
	Br	-1.315	1.871	3.186	1.315	-1.871	-0.278	1.593	0.627	0.024
	CH ₃	-1.050	2.227	3.277	1.050	-2.227	-0.588	1.638	0.610	0.105
Para	H	-1.070	2.225	3.295	1.070	-2.225	-0.577	1.647	0.607	0.101
	F	-1.156	2.150	3.306	1.226	-2.150	-0.497	1.653	0.604	0.074
	Cl	-1.269	1.928	3.197	1.269	-1.928	-0.329	1.598	0.625	0.033
	Br	-1.296	1.878	3.174	1.296	-1.878	-0.291	1.587	0.630	0.026
	CH ₃	-1.025	2.270	3.295	1.025	-2.270	-0.622	1.647	0.607	0.117

Etude de la réactivité des ligands salicylidèneaniline substitués

Selon la théorie du champ de ligand (LFT), le processus de coordination entre un ligand et des centres métalliques peut être dû aux interactions donneur-accepteur entre l'orbitale HOMO du ligand et d orbitales vacantes des atomes de métal [87]. Une augmentation d' E_{HOMO} augmente l'aptitude du ligand à donner facilement des électrons aux atomes de métal [86].

Les valeurs E_{HOMO} des ligands concernées données dans le Tableau III.1 montrent que, pour la position ortho, les plus faibles valeurs E_{HOMO} sont obtenues pour les substituants Br, Cl et F attirant les électrons par rapport aux substituants hydrogène et méthyle CH_3 libérant des électrons qui donnent des valeurs E_{HOMO} plus élevées. La capacité de don d'électrons de l'espèce étudiée obéit à l'ordre suivant: $\text{Br} < \text{Cl} < \text{F} < \text{H} < \text{CH}_3$, indiquant que la présence d'un substituant halogène devrait diminuer la basicité de Lewis des ligands salicylidèneaniline. Des tendances similaires sont rapportées pour les substituants étudiés en positions méta et para

La réactivité d'un ligand pour coordonner les atomes de métal peut également être évaluée par un gap d'énergie (ΔE); la différence d'énergie entre les orbitales frontières HOMO et LUMO. Lorsque (ΔE) diminue, la capacité du ligand à donner des électrons à des atomes de métal augmente [89]. Comme le montre le Tableau III.3, le gap d'énergie (E) des ligands substitués en position ortho a augmenté suivant la séquence: $\text{CH}_3 > \text{H} > \text{F} > \text{Cl} > \text{Br}$. L'ordre du gap d'énergie (ΔE) des ligands est donc le suivant: $\text{H} > \text{CH}_3 > \text{F} > \text{Cl} > \text{Br}$ pour la méta-position tandis que ce paramètre quantique obéit à l'ordre: $\text{CH}_3 = \text{H} > \text{F} > \text{Cl} > \text{Br}$ pour la position para. Ces résultats théoriques indiquent que la présence d'un substituant halogène augmente la réactivité des ligands étudiés. D'autre part, la substitution par méthyle en positions ortho et méta peut affecter la réactivité des ligands de salicylidèneaniline alors que la substitution méthyle en position para n'a aucun effet sur la réactivité des candidats de ligands.

Les descripteurs de réactivité globaux sont utilisés pour évaluer les propriétés d'une molécule dans son ensemble. L'électronégativité (χ) est un indice chimique important qui décrit la capacité de la molécule à attirer les électrons [90]. Ce paramètre chimique est très utile pour comprendre la réactivité des ligands. On s'attend à une capacité de don d'électrons plus élevée pour les ligands ayant une électronégativité inférieure. Les résultats résumés dans le Tableau III.3 montrent que les valeurs de l'électronégativité (χ) suivent la tendance: $\text{CH}_3 < \text{H} < \text{F} < \text{Cl} < \text{Br}$, ce qui signifie que les chances des ligands examinés de se lier à des ions

métalliques ont diminué suivant la séquence: $\text{CH}_3 > \text{H} > \text{F} > \text{Cl} > \text{Br}$. Ces résultats valident la tendance de celui de l'énergie HOMO.

La dureté chimique globale (η) représente fondamentalement la résistance à la déformation ou à la polarisation du nuage d'électrons des atomes, des ions ou des molécules [91]. La dureté chimique est l'un des concepts extrêmement importants de la chimie de coordination. Selon le principe des acides et des bases durs et mous (HSAB) proposé par R.G. Pearson, les acides durs préfèrent se coordonner aux bases dures et les acides mous préfèrent les bases molles [92]. Les données de dureté globale (η) présentées dans le Tableau IV.3 montrent que l'insertion de substituants libérant des électrons tels que le groupe méthyle CH_3 en position ortho conduit à des ligands de base de Lewis plus durs que le salicylidéniline. Au contraire, la présence de groupes attirant les électrons tels que F, Br et Cl dans la même position de substitution ci-dessus diminue la basicité de Lewis des molécules étudiées, conduisant à un ligand plus doux. Cependant, la présence des substituants proposés en position méta tend à diminuer la dureté chimique, générant des ligands plus mous par rapport au salicylidèneaniline non substituée.

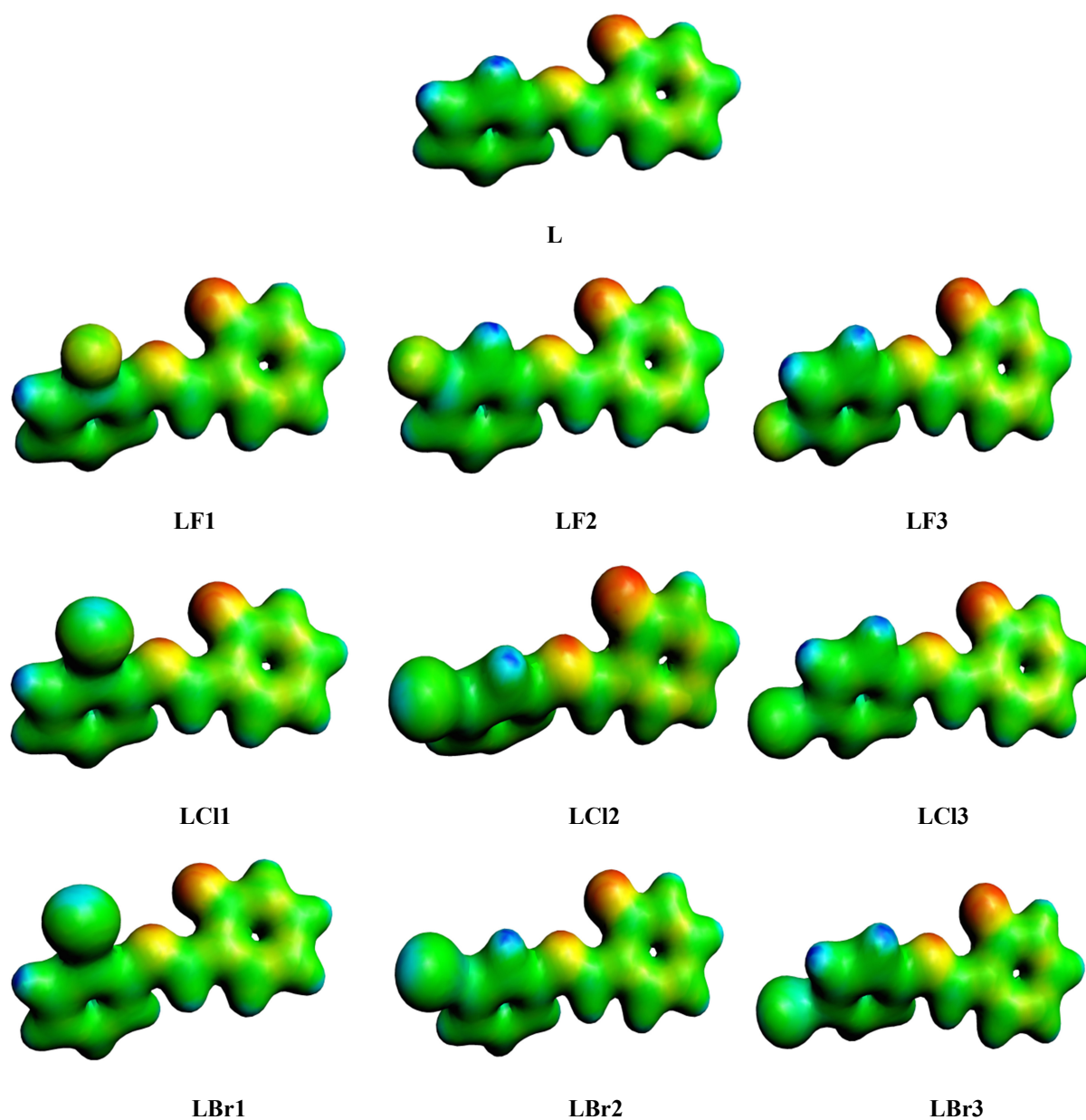
Le concept d'indice d'électrophilie (ω) en tant que descripteur de réactivité globale a été donné pour la première fois par Parr et représente une mesure de la stabilisation de l'énergie lorsque le système chimique reçoit une charge supplémentaire [93]. Ce descripteur quantique quantifie la tendance d'une molécule à accepter des électrons. Le caractère donneur d'électrons des ligands proposés sera renforcé par une faible valeur d'électrophilie (ω). Notre résultats dans le Tableau III.3 montrent que les valeurs de l'indice d'électrophilie (ω) varient en fonction de la tendance: $\text{CH}_3 > \text{H} > \text{F} > \text{Cl} > \text{Br}$, ce qui indique que la substitution par un atome d'halogène diminue l'indice d'électrophilie (ω), ce qui implique le pouvoir de donation électronique des ligands étudiés a augmenté tandis que la substitution par un groupe méthyle diminuait la capacité des ligands à donner des électrons aux centres des ions métalliques.

III.5. Analyse du potentiel électrostatique moléculaire (MESP) :

Les études de distribution d'électrons basées sur le potentiel électrostatique moléculaire (MESP) ont été lancées pour la première fois en 1970 par Tomasi et ses collaborateurs qu'ils ont calculé la distribution de charge électronique dans les molécules non conjuguées ainsi que dans les petites molécules cycliques [94]. L'analyse MESP est utilisée comme un outil fondamental pour étudier le comportement des atomes et des molécules; diverses interactions

Etude de la réactivité des ligands salicylidèneaniline substitués

et propriétés moléculaires non covalentes ont été bien interprétées par l'analyse MESP [95,96]. Les cartes du potentiel électrostatique moléculaire (MESP) nous aident à visualiser les régions d'une molécule contenant une densité électronique particulièrement élevée ou faible, mettant ainsi en évidence les centres réactifs de la molécule. Les régions avec le potentiel électrostatique le plus négatif sont indiquées en rouge, tandis que les régions avec le potentiel électrostatique le plus positif sont représentées en bleu. Comme on peut le voir sur les cartes MESP des espèces chimiques étudiées illustrées à la Figure III.6.



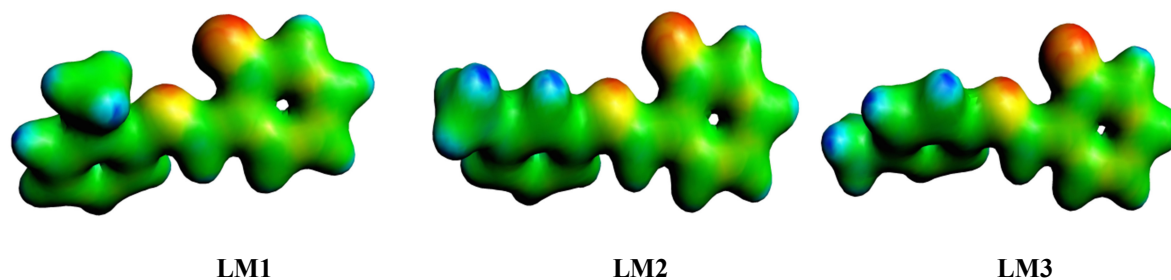


Figure III.6: MESP des espèces chimiques, calculé à B3LYP/TZP.

D'après la figure ci-dessus, le potentiel électrostatique le plus négatif est évidemment localisé sur les atomes O et N de tous les ligands étudiés, ce qui indique que ces atomes précédents peuvent contribuer principalement au processus de coordination avec des ions métalliques.

En ce qui concerne les valeurs électrostatiques correspondant aux composés étudiés données dans le Tableau III.4, on peut voir que la substitution et la position de substituant dans la salicylidèneaniline n'affectent apparemment pas le comportement des ligands étudiés vis-à-vis des ions métalliques.

Tableau III.4 : Les valeurs de potentiel électrostatique des atomes O et N dans les ligands étudiés.

Position	Sub	Potentiel électrostatique	
		O	N
Ortho	H	18.555	22.585
	F	18.548	22.582
	Cl	18.547	22.579
	Br	18.546	22.578
	CH ₃	18.555	22.585
Meta	H	18.555	22.585
	F	18.548	22.579
	Cl	18.545	22.577
	Br	18.544	22.575
	CH ₃	18.556	22.586
Para	H	18.555	22.585
	F	18.551	22.582
	Cl	18.546	22.577
	Br	18.545	22.576
	CH ₃	18.556	22.586

Chapitre IV : Etude
théorique de
complexes à base de
salicylidèneaniline
substitué

IV.1. Introduction :

Le quatrième chapitre est divisé en deux parties principales. La première partie donne en bref des généralités sur la chimie de platine et ses propriétés. Ensuite, les propriétés géométriques et électroniques des treize complexes que nous avons choisis, calculés en état gazeux et liquide seront détaillées. Cette partie terminera par une étude comparative des différents paramètres afin de comprendre l'influence de la nature du substituant et sa position sur les propriétés des divers composés étudiés. La deuxième partie traitera les propriétés spectroscopiques des complexes examinés pour évaluer l'effet de la substitution sur l'absorption dans le domaine UV-Visible.

IV.2. Généralités et introduction à la chimie de platine :

Le platine est un métal de transition de couleur blanche-grise, se trouvant à l'état solide dans la température ordinaire, il est soluble dans l'eau régale ou l'eau royale (mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique) [97]. Il a été découvert en Amérique du sud par Antonio de Ullaoa en 1735, mais celui-ci n'a pu publier ses travaux que vers les années 1748. Indépendamment, ce métal fut isolé par Charle Wood en 1741 ou il a été utilisé par les indiens précolombiens.

Il est malléable et ductile et se dilate facilement sous la chaleur. Il n'est pas attaqué par l'air, l'eau et les acides courants. Le platine peut être attaqué par les halogènes et se combine avec l'hydroxyde de sodium, le nitrate de sodium et le cyanure de sodium comme il peut former de nombreux complexes.

Les qualités du platine en font l'une des huit matières premières stratégiques considérées comme indispensables en temps de guerre [98].

IV.2.1. Position du platine dans le tableau périodique :

Tableau IV.1 : Propriétés périodiques du platine.

Nom	Symbole	Numéro atomique	Groupe	Période	Bloc	Famille	Configuration électronique	Électron par niveau d'énergie
Platine	Pt	78	10	6	d	Métaux de transition	[Xe]6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ⁹	2,8,18,32,17,1

Etude théorique de complexes à base de salicylidèneaniline substitués

IV.2.2. Propriétés atomiques [99,100] :

Tableau IV.2 : Propriétés atomiques du platine.

Masse atomique (g/mole)	Rayon atomique (pm)	Rayon de valence (pm)	Rayon de van der Waals (pm)	État d'oxydation	Électro-négativité (Pauling)	oxyde
195,084	135	136	15	2 et 4	2,28	basique

IV.2.3. Propriétés physiques :

Tableau IV.3 : Propriétés physiques du platine.

Masse volumique (g/cm ³)	Système cristallin	dureté	T.fusion (°C)	T _{ébu} (°C)	E _{fusion} (KJ/mole)	E _{vaporisation} (KJ/mole)	V _M (m ³ /mol)	Chaleur massique (J/KgK)	Cond. Électr (s/m)
21,45	c.f.c	3,5	1768	3825	19,6	510	9,1.10 ⁻⁶	130	9,66

Le platine possède 32 isotopes dont trois ont des abondances non négligeables ¹⁹⁴Pt (32,9%), ¹⁹⁵Pt (33,8%), ¹⁹⁶Pt (25,3%). L'énergie de la première ionisation est 8,9588 eV par contre son énergie de la deuxième ionisation est égale à 18,563 eV [101].

Le platine et les complexes organométalliques de platine tels qu'ils sont connus en littérature ont des propriétés spécifiques et des domaines d'applications divers: joaillerie, stabilité thermodynamique, intérêts pharmaceutiques, chirurgie dentaire...etc. D'autre part l'excellente activité catalytique, la sélectivité et son utilisation en chimie organique et qui peut aussi aller vers l'inhibition de corrosion et des vertus biologiques élargissent son champ d'application [102-118].

Au début du 20^{ème} siècle, la structure plane carrée a été suggérée par Werner pour les complexes de platine car la majorité d'isomères étaient comparés à la structure tétraédrique. L'effet de l'encombrement stérique autour du centre métallique peut favoriser la forme tétraédrique. La théorie du champ cristallin développé vers les années 50 a donné des explications à la stabilité de la structure plane carrée [119].

En 1965, Rosenberg a montré une activité anticancéreuse du platine (II), il a observé une inhibition de la croissance d'*Escherichia Coli* en présence de ce métal [120-121].

En 2014, A. E. Patterson et collaborateurs ont mis en évidence de nouveaux complexes dont le pouvoir cytotoxique a été évalué vis à vis de cellules tumorales cérébrales à savoir: LN18, LN405 et Hs 683 [118].

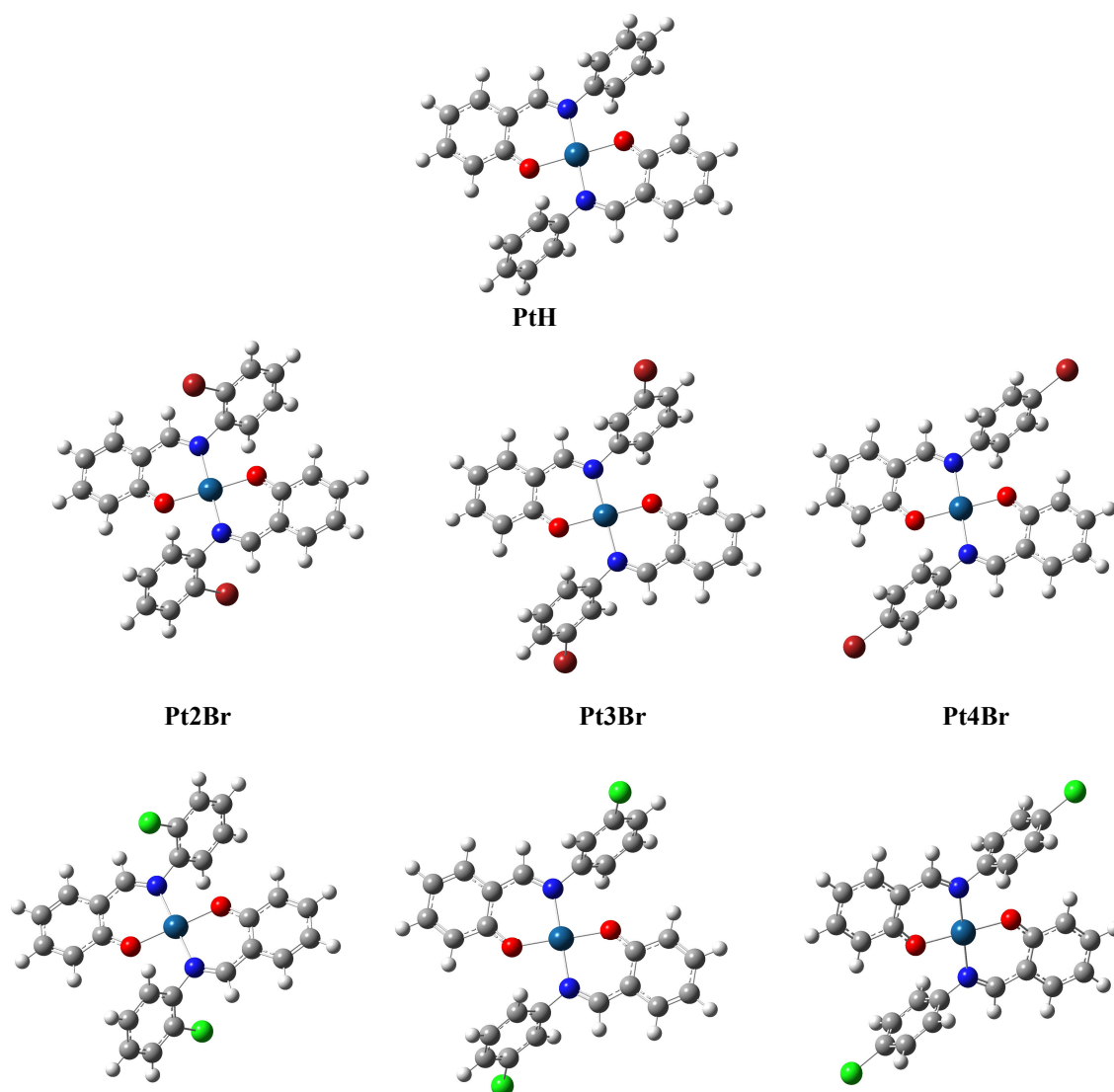
IV.3. Étude de complexes de platine à base de salicylidèneaniline substitués à l'état gazeux :

IV.3.1. Étude de la structure géométrique :

IV.3.1.1. Méthode de calcul et optimisation de géométrie :

L'optimisation des géométries correspondant aux complexes étudiés a été effectuée à l'aide de la méthode DFT/B3LYP/LanL2DZ. Tous les calculs DFT ont été effectués avec le programme Gaussian 09 et la visualisation avec le programme Gauss View 5.

On présente dans la Figure IV.1 les treize complexes optimisés au niveau indiqué précédemment: une structure de référence pour laquelle le cycle n'est pas substitué et douze autres complexes pour lesquels quatre substituants dont trois halogènes et un alkyle peuvent changer sur le cycle de substitution, leur localisation aux positions ortho, méta et para. Cela peut permettre de déceler les différentes propriétés géométriques correspondantes.



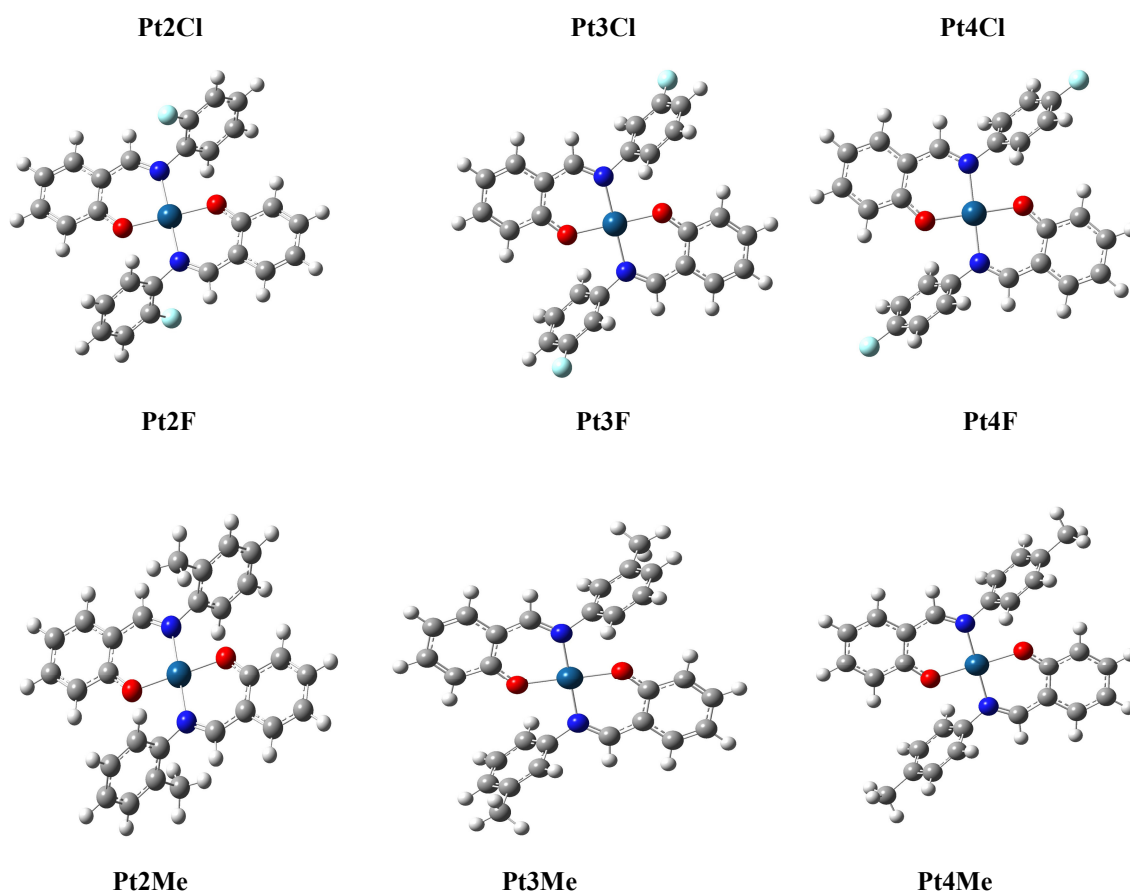


Figure IV.1: Les structures moléculaires des complexes étudiés obtenues au niveau de calcul DFT/B3LYP/LanL2DZ.

IV.3.1.2. Les principaux descripteurs géométriques calculés :

Les principaux descripteurs géométriques qui décrivent les formes associés aux complexes étudiés sont les longueurs de liaisons, les angles de valences et les angles dièdres. Ces descripteurs permettront d'étudier les différents changements que peuvent subir les formes géométriques des complexes étudiés en fonction de la position du substituant et de sa nature sur le cycle de substitution ce qui nous permettra d'étudier leurs influences sur le comportement géométrique des systèmes en étude.

La Figure IV.2 montre la numérotation des différents atomes des complexes étudiés afin d'identifier les valeurs des grandeurs géométriques calculées qui sont recueillies des fichiers out put.

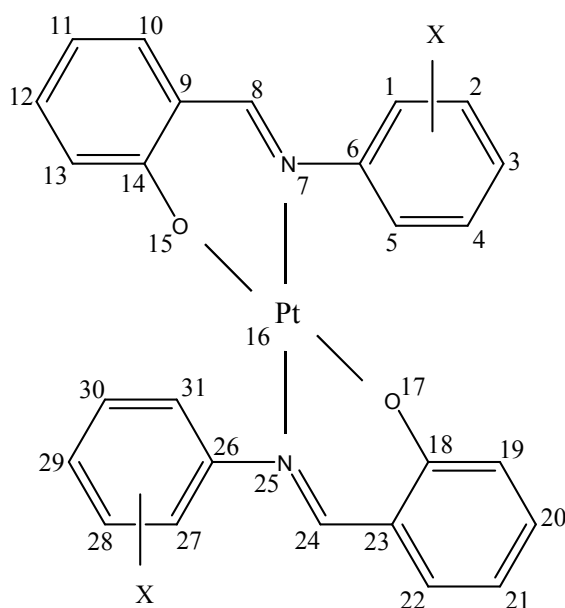


Figure IV.2 : Numérotation suivie dans les calculs.

Nous avons procédé à une étude de la structure géométrique de treize complexes homoléptiques à base de Pt(II) coordonné à deux ligands de salicylidèneaniline qui peuvent être substitués afin d'évaluer l'influence de la nature et de la position du substituant sur les formes géométriques des composés étudiés. Les Tableaux IV.4 et IV.5 présentent les distances interatomiques qui peuvent décrire les composés étudiés.

Tableau IV.4 : Les principales distances interatomiques calculées en état gazeux (Å).

	PtH	Pt2Br	Pt2Cl	Pt2F	Pt2Me	Pt3Br	Pt3Cl	Pt3F
C1-C2	1.4048	1.4033	1.4037	1.4048	1.4062	1.4039	1.4040	1.4048
C2-C3	1.4102	1.4084	1.4089	1.4101	1.4069	1.4105	1.4103	1.4079
C3-C4	1.4074	1.4064	1.4063	1.4065	1.4079	1.4027	1.4000	1.3966
C4-C5	1.4080	1.4059	1.4030	1.3974	1.4110	1.4033	1.4010	1.3980
C5-C6	1.4071	1.4081	1.4061	1.4040	1.4146	1.4077	1.4077	1.4065
C6-C1	1.4067	1.4087	1.4084	1.4068	1.4050	1.4063	1.4068	1.4075
Dmoy p5	1.4073	1.4068	1.4060	1.4049	1.4086	1.4057	1.4049	1.4035
C6-N7	1.4547	1.4493	1.4481	1.4459	1.4587	1.4523	1.4520	1.4522
N7-C8	1.3213	1.3227	1.3228	1.3241	1.3212	1.3243	1.3245	1.3243
C8-C9	1.4377	1.4360	1.4358	1.4351	1.4391	1.4360	1.4358	1.4359
C9-C10	1.4317	1.4323	1.4323	1.4322	1.4315	1.4325	1.4325	1.4324
C10-C11	1.3897	1.3891	1.3890	1.3891	1.3899	1.3890	1.3890	1.3890
C11-C12	1.4238	1.4241	1.4241	1.4240	1.4236	1.4241	1.4241	1.4241
C12-C13	1.3920	1.3916	1.3916	1.3918	1.3921	1.3918	1.3918	1.3917
C13-C14	1.4294	1.4295	1.4294	1.4292	1.4291	1.4290	1.4290	1.4291

Etude théorique de complexes à base de salicylidèneaniline substitués

C14-C9	1.4387	1.4397	1.4397	1.4392	1.4386	1.4390	1.4390	1.4389
Dmoy p2	1.4175	1.4177	1.4176	1.4175	1.4174	1.4175	1.4175	1.4175
C14-O15	1.3347	1.3344	1.3346	1.3347	1.3355	1.3351	1.3352	1.3350
O15-Pt16	2.0261	2.0262	2.0266	2.0262	2.0266	2.0260	2.0267	2.0268
Pt16-N7	2.0435	2.0384	2.0382	2.0430	2.0421	2.0428	2.0431	2.0427
Pt16-O17	2.0261	2.0262	2.0266	2.0262	2.0266	2.0260	2.0267	2.0268
Pt16-N25	2.0435	2.0384	2.0382	2.0430	2.0421	2.0428	2.0431	2.0427
O17-C18	1.3347	1.3344	1.3346	1.3347	1.3355	1.3351	1.3352	1.3350
C18-C19	1.4294	1.4295	1.4294	1.4292	1.4291	1.4290	1.4290	1.4291
C19-C20	1.3920	1.3916	1.3916	1.3918	1.3921	1.3918	1.3918	1.3917
C20-C21	1.4238	1.4241	1.4241	1.4240	1.4236	1.4241	1.4241	1.4241
C21-C22	1.3297	1.3891	1.3890	1.3891	1.3899	1.3890	1.3890	1.3890
C22-C23	1.4317	1.4323	1.4323	1.4322	1.4315	1.4325	1.4325	1.4324
C23-C18	1.4387	1.4396	1.4396	1.4391	1.4386	1.4390	1.4389	1.4388
Dmoy p1	1.4175	1.4177	1.4176	1.4175	1.4174	1.4175	1.4175	1.4175
C23-C24	1.4377	1.4359	1.4357	1.4351	1.4391	1.4360	1.4358	1.4359
C24-N25	1.3228	1.3227	1.3228	1.3241	1.3212	1.3243	1.3245	1.3243
N25-C26	1.4548	1.4493	1.4481	1.4459	1.4587	1.4523	1.4520	1.4422
C26-C27	1.4067	1.4087	1.4084	1.4068	1.4050	1.4063	1.4068	1.4075
C27-C28	1.4048	1.4033	1.4037	1.4048	1.4062	1.4039	1.4040	1.4048
C28-C29	1.4102	1.4084	1.4089	1.4101	1.4069	1.4105	1.4103	1.4097
C29-C30	1.4075	1.4064	1.4063	1.4065	1.4079	1.4027	1.4000	1.3966
C30-C31	1.4080	1.4060	1.4030	1.3974	1.4110	1.4033	1.4010	1.3980
C31-C26	1.4071	1.4081	1.4061	1.4040	1.4146	1.4077	1.4077	1.4065
Dmoy p4	1.4073	1.4068	1.4060	1.4049	1.4086	1.4057	1.4049	1.4035
C1-C26	6.5553	6.6214	6.6019	6.5279	6.8379	6.5519	6.5412	6.5578
C6-C2	6.5553	6.6214	6.6019	6.5279	6.8379	6.5519	6.5412	6.5578

Tableau IV.5 : Les principales distances interatomiques calculées en état gazeux (Å).

	Pt3Me	Pt4Br	Pt4Cl	Pt4F	Pt4Me
C1-C2	1.4031	1.4045	1.4043	1.4037	1.4022
C2-C3	1.4103	1.4059	1.4034	1.4000	1.4157
C3-C4	1.4101	1.4028	1.4003	1.3970	1.4099
C4-C5	1.4132	1.4079	1.4078	1.4074	1.4083
C5-C6	1.4045	1.4067	1.4070	1.4076	1.4051
C6-C1	1.4064	1.4064	1.4068	1.4076	1.4058
Dmoy p5	1.4079	1.4057	1.4049	1.4038	1.4078
C6-N7	1.4559	1.4520	1.4521	1.4527	1.4545

Etude théorique de complexes à base de salicylidèneaniline substitués

N7-C8	1.3228	1.3245	1.3244	1.3241	1.3232
C8-C9	1.4379	1.4360	1.4360	1.4364	1.4379
C9-C10	1.4315	1.4324	1.4324	1.4324	1.4351
C10-C11	1.3898	1.3891	1.3891	1.3892	1.3899
C11-C12	1.4239	1.4240	1.4240	1.4239	1.4237
C12-C13	1.3919	1.3918	1.3918	1.3919	1.3920
C13-C14	1.4296	1.4290	1.4290	1.4289	1.4295
C14-C9	1.4384	1.4385	1.4386	1.4386	1.4383
Dmoy p2	1.4175	1.4174	1.4174	1.4174	1.4174
C14-O15	1.3343	1.3352	1.3354	1.3355	1.3344
O15-Pt16	2.0270	2.0269	2.0270	2.0267	2.0266
Pt16-N7	2.0437	2.0446	2.0442	2.0440	2.0453
Pt16-O17	2.0270	2.0269	2.0270	2.0267	2.0266
Pt16-N25	2.0437	2.0446	2.0442	2.0440	2.0453
O17-C18	1.3343	1.3352	1.3354	1.3355	1.3344
C18-C19	1.4296	1.4290	1.4290	1.4289	1.4295
C19-C20	1.3919	1.3918	1.3918	1.3919	1.3920
C20-C21	1.4239	1.4240	1.4240	1.4239	1.4237
C21-C22	1.3898	1.3891	1.3891	1.3892	1.3899
C22-C23	1.4315	1.4324	1.4324	1.4324	1.4315
C23-C18	1.4384	1.4384	1.4385	1.4386	1.4382
Dmoy p1	1.4175	1.4174	1.4174	1.4174	1.4174
C23-C24	1.4375	1.4360	1.4360	1.4364	1.4379
C24-N25	1.3228	1.3245	1.3244	1.3241	1.3232
N25-C26	1.4559	1.4520	1.4521	1.4527	1.4545
C26-C27	1.4064	1.4064	1.4068	1.4760	1.4068
C27-C28	1.4031	1.4045	1.4043	1.4037	1.4022
C28-C29	1.4103	1.4059	1.4034	1.4000	1.4157
C29-C30	1.4101	1.4028	1.4003	1.3970	1.4099
C30-C31	1.4132	1.4079	1.4078	1.4074	1.4083
C31-C26	1.4045	1.4067	1.4070	1.4076	1.4051
Dmoy p4	1.4079	1.4057	1.4049	1.4038	1.4078
C1-C26	6.5784	6.5768	6.5449	6.5340	6.5538
C6-C2	6.5784	6.5470	6.5447	6.5340	6.5538

Pour compléter l'étude de la structure géométrique on présente dans les Tableaux IV.6 et IV.7 les principaux angles de valences et de dièdres caractéristiques des complexes objets d'étude.

Etude théorique de complexes à base de salicylidèneaniline substitués

Tableau IV.6 : Les principaux angles de valence et dièdre calculées en état gazeux (°).

	PtH	Pt2Br	Pt2Cl	Pt2F	Pt2Me	Pt3Br	Pt3Cl
Pt16N7C6	120.18	119.23	119.21	119.66	119.87	120.00	120.05
N7C6C1	119.92	118.74	119.20	120.82	118.50	119.94	119.92
O17Pt16N7	87.82	87.79	87.78	87.95	87.67	87.82	87.82
O15P16O17	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00
N7Pt16N25	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00
O15N7O17N25	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00
C4C5C6C26	139.76	137.53	137.02	136.68	142.80	139.61	139.70
C11C10C9N7	178.71	179.33	179.09	-178.27	-179.30	178.54	178.41
O17C18C19C20	-179.65	-179.73	-179.65	-179.36	-179.76	-179.49	-179.53
C3C4C5C6	00.11	00.25	00.32	00.34	-00.27	00.17	00.10
C26C27C28C29	00.50	-00.40	-00.47	-00.66	-00.15	00.44	-00.39
C18C19C20C21	-00.31	-00.02	-00.09	-00.27	-00.01	-00.29	-00.27
C9C10C11C12	-00.43	-00.08	-00.14	-00.38	-00.03	-00.43	-00.43

Tableau IV.7 : Les principaux angles de valence et dièdre calculées en état gazeux (°).

	Pt3F	Pt3Me	Pt4Br	Pt4Cl	Pt4F
Pt16N7C6	120.03	120.22	120.13	120.08	120.03
N7C6C1	119.85	119.70	119.84	119.79	119.68
O17Pt16N7	87.86	87.85	87.91	87.88	87.83
O15P16O17	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00
N7Pt16N25	180.00	180.00	180.00	180.00	180.00
O15N7O17N25	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00
C4C5C6C26	139.62	139.91	139.54	139.34	139.13
C11C10C9N7	178.43	178.80	178.17	178.17	178.39
O17C18C19C20	-179.60	-179.77	-179.58	-179.57	-179.57
C3C4C5C6	00.27	00.42	00.10	00.10	00.07
C26C27C28C29	-00.36	-00.50	-00.56	-00.57	-00.55
C18C19C20C21	-00.20	-00.20	-00.19	-00.18	-00.23
C9C10C11C12	-00.33	-00.27	-00.30	-00.29	-00.34

Etude théorique de complexes à base de salicylidèneaniline substitués

D'après les résultats portés dans les tableaux précédents nous pouvons faire les constatations suivantes:

- Le cycle 5 formé par les atomes de carbone C1, C2, C3, C4, C5 et C6 et le cycle 4 formé par les atomes de carbone C26, C27, C28, C29, C30 et C31 sont symétriques par rapport au centre métallique Pt: $d(6,1) = d(26,27)$, $d(1,2) = d(27,28)$, $d(2,3) = d(28,29)$, $d(3,4) = d(29,30)$, $d(4,5) = d(30,31)$, $d(5,6) = d(31,26)$.
- Le cycle 2 formé par les atomes de carbone C9, C10, C11, C12, C13 et C14 et le cycle 1 formé par les atomes de carbone C18, C19, C20, C21, C22 et C23 sont symétriques par rapport au centre métallique Pt: $d(9,10) = d(22,23)$, $d(10,11) = d(22,21)$, $d(11,12) = d(21,20)$, $d(12,13) = d(20,19)$, $d(13,14) = d(19,18)$, $d(14,9) = d(18,23)$.
- Le polygone $N_7O_{15}N_{25}O_{17}$ est symétrique par rapport au centre métallique Pt $d(7,16) = d(16,25)$ et $d(16,17) = d(16,15)$

Les constatations précédentes nous permettent de conclure que les complexes étudiés admettent le centre de l'atome de platine comme centre de symétrie quelque soit la position du substituant et sa nature.

D'autre part on remarque:

- Le polygone $C_1C_{26}C_{27}C_6$ est un parallélogramme alors $(C_1C_6) \parallel (C_{26}C_{27})$: On a d'une part $d(1,26) = d(6,27)$ et $d(1,6) = d(26,27)$ d'autre part $C_3C_4C_5C_6 = 0^\circ$ (les atomes du cycle 5 sont coplanaires), $C_{26}C_{27}C_{28}C_{29} = 0^\circ$ (les atomes du cycle 4 sont coplanaires) et $C_4C_5C_6C_{26} = 139^\circ \neq 0^\circ$ (les atomes C_4 , C_5 , C_6 et C_{26} ne sont pas coplanaires).

D'où on a conclu que le cycle 4 et le cycle 5 sont parallèles.

On peut observer aussi:

- $O_{15}N_7O_{17}N_{25} = 0^\circ$ (les atomes du cycle 3 sont coplanaires), $C_{11}C_{10}C_9N_7 = 180^\circ$, $O_{17}C_{18}C_{19}C_{20} = 180^\circ$.

Cela montre que les atomes du cycle 1, 2 et 3 sont portés par le même plan.

La présence d'un substituant électroattracteur provoque un raccourcissement de la longueur de liaison des atomes juxtaposés du même cycle substitué comparé au cycle non substitué et la présence d'un substituant électrodonneur provoque un allongement.

Etude théorique de complexes à base de salicylidèneaniline substitués

La distance de deux atomes juxtaposés d'un cycle est prise comme étant la distance moyenne de toutes les distances successives du cycle.

On a d'une part: Le raccourcissement est marqué important lors du passage du substituant de la position para à la position méta c'est à dire: $dp(4) < dp(3) < dp(2)$.

En revanche: le raccourcissement diminue avec l'augmentation de l'électronégativité du substituant halogène c'est-à-dire:

$$d(F) < d(Cl) < d(Br).$$

Par contre pour le groupe électrodonneur méthyle l'allongement augmente de la position ortho à la position para:

$$dp(2) > dp(3) > dp(4).$$

Pour le cycle non substitué, la distance entre deux atomes de carbone ne ressent que l'influence de la position avec le même ordre de variation que les cycles substitués c'est-à-dire:

$$dp(4) < dp(3) < dp(2).$$

Les distances moyennes entre deux carbones juxtaposés ressentent :

- Pour les cycles substitués l'influence de : la position (ortho, méta et para); la valeur de la grandeur électronégativité des halogènes en étude et l'effet électroattracteur ou électrodonneur des substituants étudiés
- Pour les cycles non substitués seul la position du substituant.

IV.3.1.3. Étude de la structure électronique :

IV.3.1.3.1. Étude de la charge de Mulliken :

Nous reportons dans les Tableaux IV.8 et IV.9 les résultats de calculs faits sur la série de composés choisis. On a arrangé le Tableau IV.8 de façon à mettre en évidence l'influence de la nature du substituant et le IV.9 qui met évidence l'influence de la position du substituant.

L'étude des charges de Mulliken va cibler essentiellement le transfert de charge du ligand vers le centre métallique et cela par la comparaison des valeurs des charges de Mulliken des atomes responsables à la coordination dans l'état de référence et dans leurs états substitués dans le but d'évaluer l'impact de la nature du substituant et de sa position sur le cycle de coordination.

Etude théorique de complexes à base de salicylidèneaniline substitués

IV.3.1.3.1.1. Effet du substituant :

Le Tableau V.8 donne les charges de Mulliken portées par les atomes de platine, d'oxygène et d'azote qui sont situés dans l'atmosphère de coordination et qui contribuent considérablement au transfert de charge entre le centre métallique et les ligands des systèmes moléculaires étudiés. Des résultats marqués sur le Tableau IV.8, on constate que la charge métallique reste faible par rapport à l'état formelle +2 de l'ion métallique Pt^{+2} , ce qui traduit une forte donation $2L^{-} \rightarrow Pt^{+2}$.

Tableau IV.8 : Influence de la nature du substituant sur la charge de Mulliken

	PtH	Pt2Br	Pt2Cl	Pt2F	Pt2Me	Pt3Br	Pt3Cl	Pt3F	Pt3Me	Pt4Br	Pt4Cl	Pt4F	Pt4Me
Pt	0.543	0.585	0.582	0.563	0.524	0.556	0.555	0.555	0.539	0.551	0.551	0.549	0.536
N	-0.386	-0.385	-0.382	-0.375	-0.387	-0.390	-0.392	-0.391	-0.392	-0.386	-0.387	-0.385	-0.382
O	-0.455	-0.459	-0.459	-0.460	-0.456	-0.458	-0.458	-0.458	-0.455	-0.460	-0.460	-0.460	-0.456

IV.3.1.3.1.2. Effet de la position du substituant :

Le transfert de charge le plus important est marqué pour les complexes substitués par des groupes méthyles quelque soient leurs positions sur le cycle comparés aux cycles non substitués. Dans ce cas la position ortho présente un transfert de charge maximale, cela se traduit par le fait que ce comportement caractérise un groupe électrodonneur le plus proche du site de coordination. L'effet électroattracteur du fluor -l'élément le plus électronégatif de la série étudiée- n'est pas ressenti par le site de coordination en position para et l'effet de la distance annule l'effet d'électrodonnation ne semble pas ressenti par le site de coordination. Les résultats de ce calcul nous ont permis de faire l'ordre de transfert décroissant suivant:



Le transfert de charge peut être affecté par la nature du substituant et sa position par rapport au site de coordination.

Tableau IV.9 : Influence de la position du substituant sur la charge de Mulliken

	PtH	Pt2Br	Pt2Cl	Pt2F	Pt2Me	Pt3Br	Pt3Cl	Pt3F	Pt3Me	Pt4Br	Pt4Cl	Pt4F	Pt4Me
Pt	0.543	0.585	0.582	0.563	0.524	0.556	0.555	0.555	0.539	0.551	0.551	0.549	0.536
N	-0.386	-0.385	-0.382	-0.375	-0.387	-0.390	-0.392	-0.391	-0.392	-0.386	-0.387	-0.385	-0.382
O	-0.455	-0.459	-0.459	-0.460	-0.456	-0.458	-0.458	-0.458	-0.455	-0.460	-0.460	-0.460	-0.456

IV.3.1.4. Analyse des orbitales frontières:

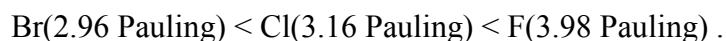
La théorie des orbitales frontières (FMO) est basée sur l'approche de Coulson et de longuett-higgins [122]. En utilisant la théorie perturbation, Koopmans [123] et Salem [124] ont donné une équation déterminant l'énergie échange lors de l'interaction entre deux molécules.

En 1952, K. Fukui [125] a montré l'existence d'une corrélation entre la densité électronique des orbitales moléculaires frontières et la réactivité chimique des hydrocarbures aromatiques. Cela a mené un groupe de chimiste théoricien à établir la théorie de réactivité, qui a été étendu plus tard à un nombre très variés de composés ainsi le développement du concept d'orbitales frontières.

A partir de 1970, Fukui s'est intéressé à l'évolution des réactions chimiques en visualisant le rôle des orbitales frontières par la description des diagrammes de leur transformation. D'après Fukui, lorsqu'on étudie une réaction chimique à contrôle frontalier, seuls deux orbitales moléculaires présentent un intérêt particulier: la plus haute occupée (HOMO) et la plus basse vacante (LUMO).

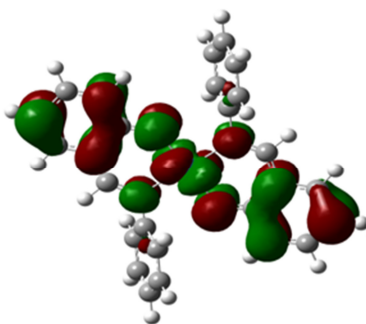
Ces deux orbitales qualifiées de "frontières" jouent le même rôle que les orbitales de valence chimique: la HOMO qui renferme les électrons de plus haute énergie donc les plus facile à céder est en rapport avec le caractère donneur de la molécule; La LUMO au contraire renseigne sur le caractère accepteur d'électron de la molécule. Comme une réaction chimique n'est rien d'autre qu'un échange d'électrons entre les réactifs, on conçoit l'importance de l'hypothèse de Fukui qui permet d'avoir un aperçu de la réactivité moléculaire.

Dans notre étude et parmi les substituant étudiées: F, Cl, Br et Me les halogènes représentent des éléments électroattracteurs dont l'ordre de classement croissant de leur électronégativité est le suivant :

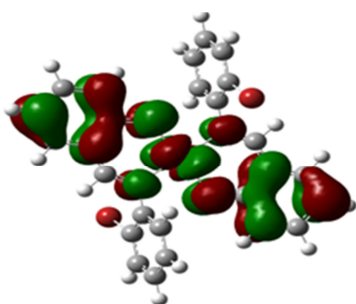


En revanche le méthyle est un groupe électrodonneur. L'étude faite sur ces composés montrait que les effets électroniques associées aux substituants ont un pouvoir stabilisant vis-à-vis des complexes étudiés; Les résultats recueilli des fichiers out put marquent un effet de la position et un effet de la nature des substituants.

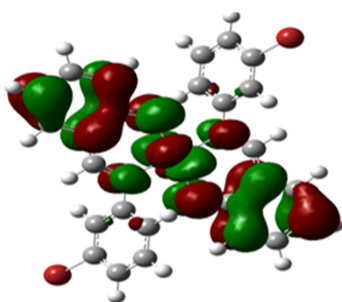
La distribution électronique des orbitales frontières HOMO et LUMO dans chacune des structures moléculaires des complexes concernés est illustrée dans les figures IV.3 et IV.4 :



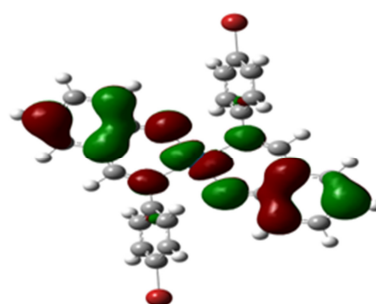
PtH



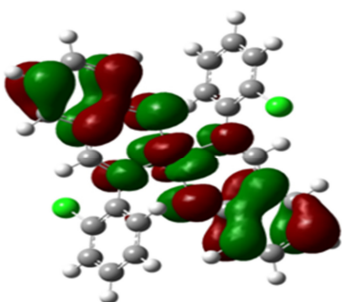
Pt2Br



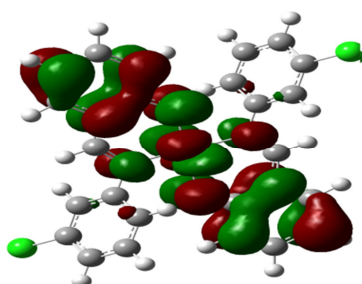
Pt3Br



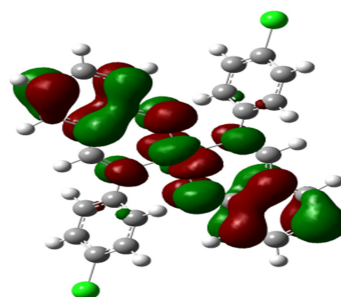
Pt4Br



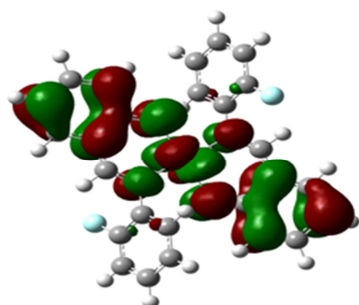
Pt2Cl



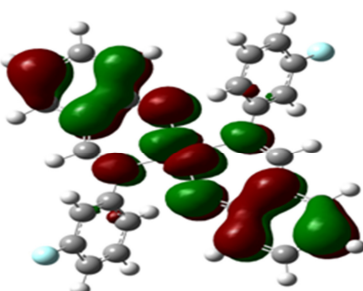
Pt3Cl



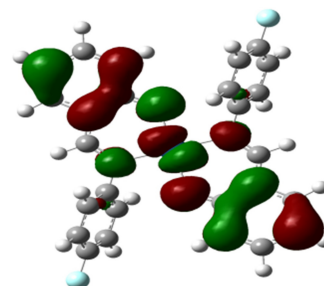
Pt4Cl



Pt2F



Pt3F



Pt4F

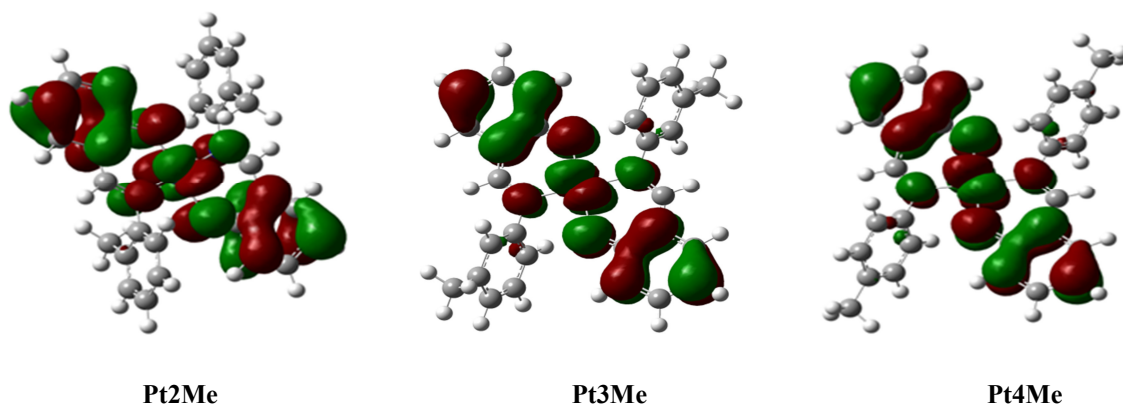
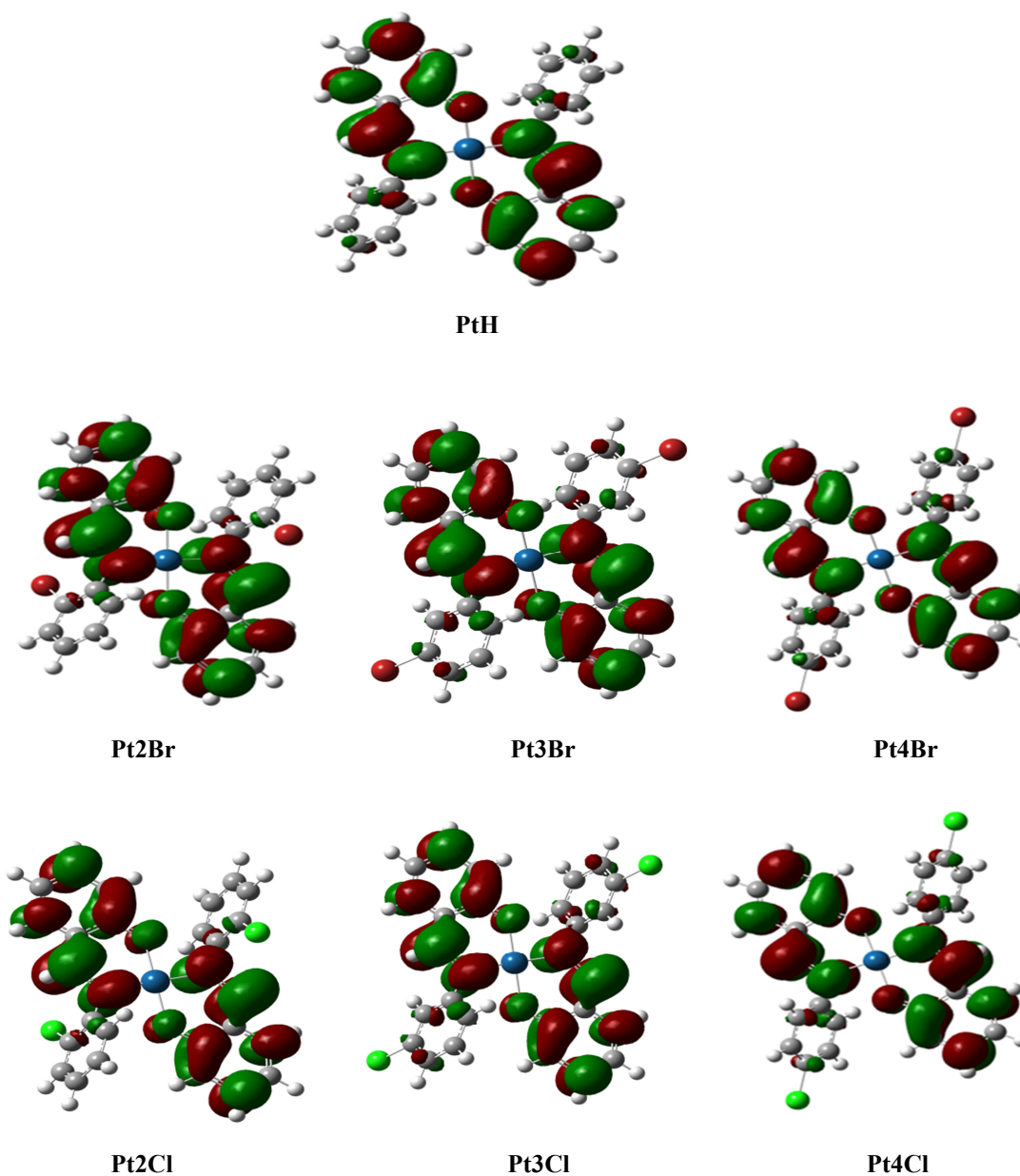


Figure IV.3: La distribution électronique de l'orbitale frontière HOMO dans les ligands étudiés calculé à DFT/B3LYP/LanL2DZ.



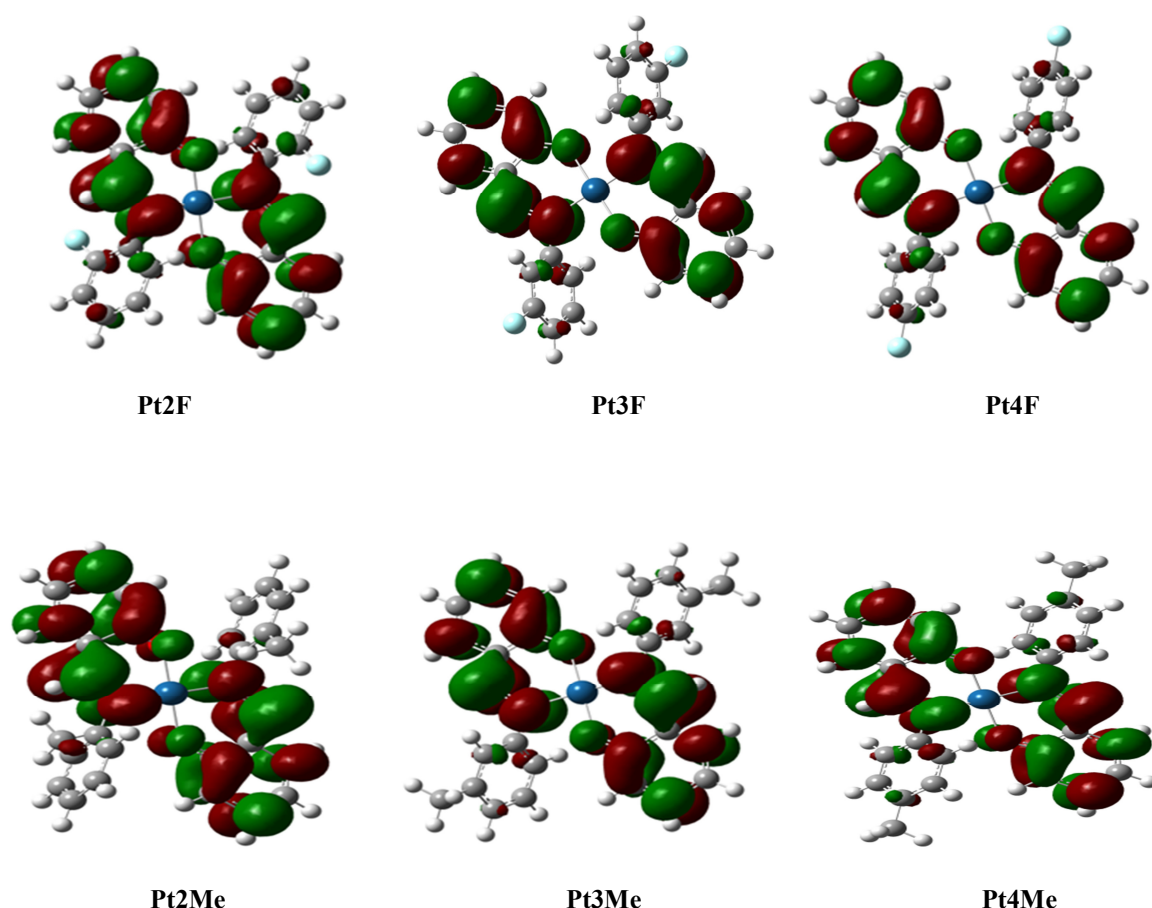


Figure IV.4: La distribution électronique de l'orbitale frontière LUMO dans les ligands étudiés calculé à DFT/B3LYP/LanL2DZ.

Les Tableaux IV.10 et IV.11 ci-dessous donnent les résultats de l'étude comparative dans laquelle nous avons mis en évidence l'effet de la nature du substituant et sa position sur la stabilité en tenant compte des énergies E_{HOMO} et E_{LUMO} et le gap énergétique ΔE des systèmes étudiés, calculés en phase gazeuse et aqueuse au niveau théorique.

Tableau IV.10 : Effet de la nature du substituant sur la stabilisation des complexes de salicylidèneaniline substitués de Platine.

	PtH	Pt2Br	Pt2Cl	Pt2F	Pt2Me	Pt3Br	Pt3Cl
E_{HOMO}	-0.1897	-0.1897	-0.1904	-0.1911	-0.1879	-0.1954	-0.1964
E_{LUMO}	-0.0712	-0.0735	-0.0742	-0.0758	-0.0701	-0.0802	-0.0812
ΔE	0.1159	0.1162	0.1162	0.1153	0.1178	0.1152	0.1152

Tableau V.11 : Effet de la nature du substituant sur la stabilisation des complexes de salicylidèneaniline substitués de Platine.

	Pt3F	Pt3Me	Pt4Br	Pt4Cl	Pt4F	Pt4Me
E_{HOMO}	-0.1961	-0.1855	-0.1957	-0.1965	-0.1959	-0.1851
E_{LUMO}	-0.0805	-0.0691	-0.0801	-0.0808	-0.0800	-0.0690
ΔE	0.1156	0.1164	0.1156	0.1157	0.1159	-0.1161

Les règles de comptage électronique qui établissent la structure moléculaire et le nombre d'électrons de valence sont toutes basées sur le principe de structure électronique à couche fermée. Selon ce principe, une molécule est thermodynamiquement stable si un écart significatif sépare les orbitales moléculaires occupées qui est généralement liantes et/ou non liantes, des orbitales moléculaires vacantes qui sont généralement antiliantes. Cet état électronique peut être schématisé par la Figure IV.5.

Si l'on comprend que l'occupation des orbitales moléculaires liantes favorise la stabilité thermodynamique, alors que l'occupation des orbitales moléculaires antiliantes la défavorise [126]. L'occupation totale ou partielle des orbitales non liantes apparaît neutre du point de vue de la stabilité thermodynamique. Néanmoins, une telle situation correspond généralement à une faible différence d'énergie entre l'orbitale la plus haute occupée et l'orbitale la plus basse vacante, ce qui conduit à une instabilité de type John-Teller [127] qui n'est autre chose qu'une instabilité thermodynamique. En d'autres termes, la non occupation de toutes les orbitales non liantes correspond à une structure instable susceptible d'évoluer vers une structure thermodynamiquement plus stable pour laquelle le nombre d'orbitales liantes et non liantes est égal au nombre d'électrons de valence.

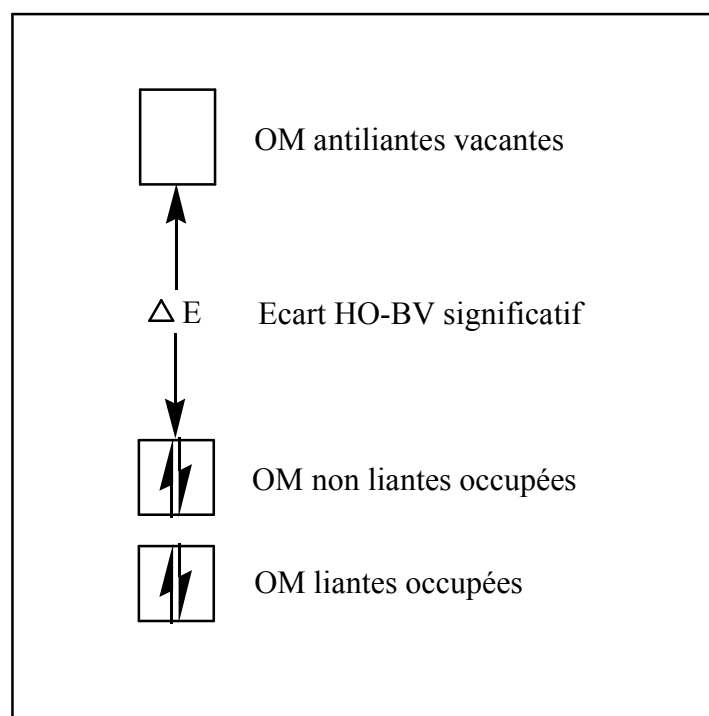


Figure IV.5 : Condition de stabilité thermodynamique.

Pour les complexes qu'on a étudiés on remarque que quelque soit la position: ortho, méta ou para le substituant méthyle stabilise d'avantage les systèmes étudiés. La position ortho correspond au complexe le plus stable de la série étudiée et la position para la moins stable des trois complexes substitués par le méthyle, la position méta intermédiaire entre les positions ortho et para correspond à une valeur intermédiaire égale à 0.0116 eV qui est intermédiaire entre les valeurs 0.1178 et 0.1161 eV.

En revanche l'élément fluor qui est l'élément le plus électronégatif de la série (F, Cl et Br) contribue à une stabilité moindre du complexe en s'éloignant du site de coordination et déstabilise en se rapprochant cela veut dire que l'effet électroattracteur de cet élément a un effet déstabilisant. De ce fait, on peut classer selon l'ordre croissant l'effet stabilisant comme suit:

$$F(\text{para}) > F(\text{méta}) > F(\text{ortho}) .$$

La nature du substituant peut annuler l'effet de la position comme le cas du chlore et le brome en position para.

V.3.1.4.1. Diagramme comparatif des énergies des orbitales moléculaires frontières:

La Figure 3 présente un diagramme comparative des orbitales moléculaires des systèmes étudiés.

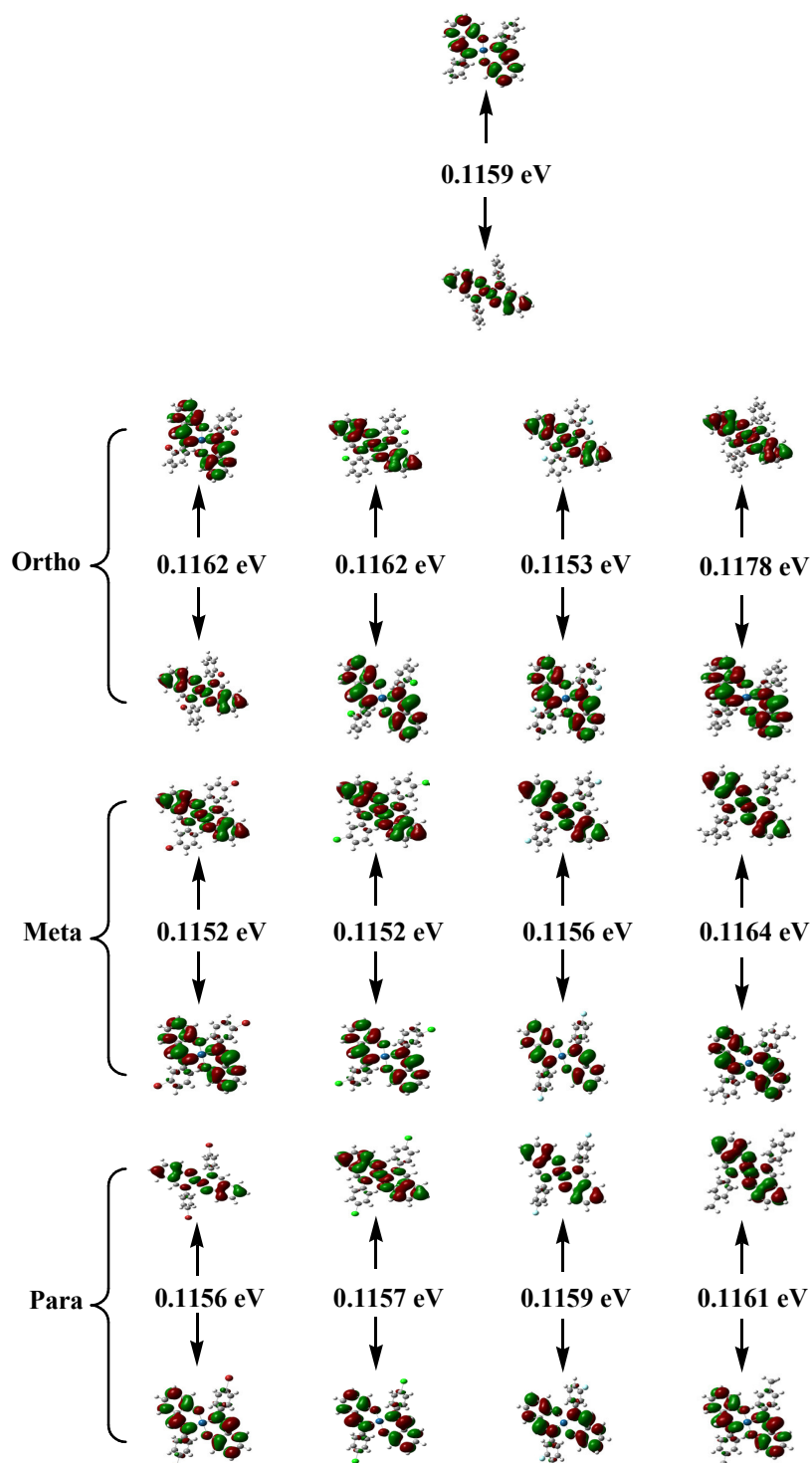


Figure IV.6 : Diagramme comparatif des écarts énergétiques associés aux systèmes étudiés.

IV.4. Étude de complexes de platine à base de salicylidèneaniline substitués à l'état solvaté :

IV.4.1. Introduction aux calculs à l'état solvaté :

La modélisation moléculaire en état gazeux des macrosystèmes chimiques ne mène pas, généralement, à la géométrie réelle des systèmes étudiés dans cet état et par suite l'étude des propriétés géométriques, électroniques et spectroscopiques, ne peut pas donner les valeurs exactes des grandeurs associées à ces propriétés.

Les complexes des métaux de transition sont, généralement, des macromolécules qui se trouvent en générale à l'état solvaté. L'optimisation de ces composés dans cet état peut générer les structures exactes ou leurs fichiers out put peuvent fournir de résultats d'une exactitude élevée.

L'eau joue un rôle très important dans la description des systèmes moléculaires, il apparaît donc essentiel de représenter ce solvant dans les études de la modélisation moléculaire. Cependant, la façon de considérer le solvant au travers de telles simulations reste un challenge actuel. En effet, les molécules de solvant sont prépondérantes dans la boîte de simulation ce qui fait que la majorité du temps de calcul leur est consacrées. Elles représentent donc le facteur limitant de la simulation, afin de permettre un choix entre la précision et la rapidité, plusieurs méthodes ont été proposées pour le solvant [128-130].

Les méthodes explicites: les méthodes explicites représentent chaque molécule d'eau autour du soluté comme une molécule triatomique H_2O , de charge et de rayon données .L'avantage d'une telle méthode est que soluté et solvant sont tous deux représentés de façon cohérente par une description atomique.

Les méthodes implicites: ces méthodes reposent sur le fait que les effets de l'eau sur les molécules sont principalement d'ordre électrostatique et qu'il peuvent être moyennés dans le temps et l'espace. Le solvant est alors représenté comme un milieu continu, sans structure microscopique, de constante diélectrique ϵ_s élevée, dont les propriétés diélectriques découlent des lois macroscopiques d'électrostatique [131-133].

La solvation implicite que nous allons étudier, sera prise en charge par le modèle PCM [134] disponible dans le programme Gaussian 09.

Le modèle PCM: ce modèle PCM définit la cavité du soluté (l'enveloppe du soluté dans le solvant) comme un assemblage de sphères atomiques de Van Der Waals en recouvrement. L'effet de polarisation du continuum de solvant est représenté d'une manière numérique.

Etude théorique de complexes à base de salicylidèneaniline substitués

IV.4.2. Méthode de calcul :

Comme dans le cas de l'état gazeux, l'étude des systèmes chimiques objet de ce chapitre nous a nécessité une optimisation de géométrie en utilisant la théorie DFT avec la fonctionnelle B3LYP, la base choisie dans ces calculs est LanL2DZ. Les effets du solvant (eau) sont pris en considération au moyen du modèle PCM.

IV.4.3. Étude des descripteurs géométriques de complexes de platine à base de salicylidèneaniline substitués :

Pour mieux comprendre l'influence du solvant sur les structures géométriques des complexes de platine à base de salicylidène aniline substitués, nous avons mené une étude détaillée des différents paramètres géométriques dans le but de voir l'impact du solvant en présence de plusieurs substituants qui peuvent se localiser dans les positions ortho, méta et para sur le cycle de substitution.

Tableau IV.12 : Les principales distances interatomiques calculées en état liquide (Å).

	PtH	Pt2Br	Pt2Cl	Pt2F	Pt2Me	Pt3Br	Pt3Cl	Pt3F
C1-C2	1.4061	1.4054	1.4061	1.4082	1.4075	1.4064	1.4056	1.4061
C2-C3	1.4113	1.4084	1.4086	1.4089	1.4082	1.4100	1.4108	1.4103
C3-C4	1.4086	1.4083	1.4086	1.4094	1.4091	1.4039	1.4003	1.3963
C4-C5	1.4092	1.4049	1.4012	1.3950	1.4123	1.4027	1.4009	1.3977
C5-C6	1.4078	1.4079	1.4058	1.4025	1.4155	1.4072	1.4073	1.4066
C6-C1	1.4076	1.4039	1.4087	1.4078	1.4059	1.4060	1.4068	1.4076
Dmoy p5	1.4084	1.4073	1.4065	1.4053	1.4079	1.4060	1.4052	1.4041
C6-N7	1.4560	1.4508	1.4494	1.4470	1.4595	1.4557	1.4544	1.4537
N7-C8	1.3219	1.3224	1.3226	1.3236	1.3205	1.3220	1.3226	1.3227
C8-C9	1.4407	1.4386	1.4388	1.4383	1.4412	1.4396	1.4392	1.4388
C9-C10	1.4309	1.4321	1.4322	1.4322	1.4412	1.4318	1.4318	1.4317
C10-C11	1.3922	1.3913	1.3912	1.3911	1.3922	1.3915	1.3915	1.3914
C11-C12	1.4225	1.4232	1.4232	1.4231	1.4225	1.4230	1.4230	1.4230
C12-C13	1.3952	1.3945	1.3944	1.3945	1.3950	1.3946	1.3946	1.3946
C13-C14	1.4280	1.4282	1.4281	1.4281	1.4285	1.4283	1.4282	1.4283
C14-C9	1.4374	1.4382	1.4383	1.4383	1.4368	1.4378	1.4379	1.4376
Dmoy p2	1.4177	1.4179	1.4179	1.4178	1.4193	1.4178	1.4178	1.4178
C14-O15	1.3423	1.3416	1.3416	1.3417	1.3418	1.3421	1.3417	1.3416
O15-Pt16	2.0356	2.0328	2.0345	2.0333	2.0350	2.0330	2.0353	2.0349
Pt16-N7	2.0476	2.0445	2.0452	2.0450	2.0488	2.0450	2.0449	2.0454
Pt16-O17	2.0356	2.0328	2.0345	2.0333	2.0350	2.0330	2.0353	2.0349

Etude théorique de complexes à base de salicylidèneaniline substitués

Pt16-N25	2.0476	2.0445	2.0452	2.0450	2.0488	2.0450	2.0449	2.0454
O17-C18	1.3423	1.3416	1.3416	1.3417	1.3418	1.3421	1.3417	1.3416
C18-C19	1.4280	1.4282	1.4281	1.4281	1.4285	1.4283	1.4282	1.4283
C19-C20	1.3952	1.3945	1.3944	1.3945	1.3950	1.3946	1.3946	1.3946
C20-C21	1.4225	1.4232	1.4232	1.4231	1.4225	1.4230	1.4230	1.4230
C21-C22	1.3922	1.3913	1.3912	1.3911	1.3922	1.3915	1.3915	1.3914
C22-C23	1.4309	1.4321	1.4322	1.4322	1.4412	1.4318	1.4318	1.4317
C23-C18	1.4374	1.4382	1.4383	1.4383	1.4368	1.4378	1.4379	1.4376
Dmoy p1	1.4177	1.4179	1.4179	1.4178	1.4193	1.4178	1.4178	1.4078
C23-C24	1.4407	1.4386	1.4388	1.4383	1.4412	1.4396	1.4392	1.4388
C24-N25	1.3219	1.3224	1.3226	1.3236	1.3205	1.3220	1.3226	1.3227
N25-C26	1.4560	1.4508	1.4494	1.4470	1.4595	1.4557	1.4544	1.4537
C26-C27	1.4076	1.4093	1.4087	1.4078	1.4059	1.4060	1.4068	1.4076
C27-C28	1.4061	1.4054	1.4061	1.4082	1.4075	1.4064	1.4056	1.4061
C28-C29	1.4113	1.4084	1.4086	1.4089	1.4082	1.4100	1.4108	1.4103
C29-C30	1.4086	1.4083	1.4086	1.4094	1.4091	1.4039	1.4003	1.3963
C30-C31	1.4092	1.4049	1.4012	1.3950	1.4123	1.4027	1.4009	1.3977
C31-C26	1.4078	1.4079	1.4058	1.4025	1.4155	1.4072	1.4073	1.4066
Dmoy p4	1.4084	1.4073	1.4065	1.4053	1.4097	1.4060	1.4058	1.4041
C1-C26	6.5	6.6		6.5	6.8	6.5	6.5	6.5
C6-C2	6.5	6.6		6.5	6.8	6.5	6.5	6.5

Tableau IV.13 : Les principales distances interatomiques calculées en état liquide (Å).

	Pt3Me	Pt4Br	Pt4Cl	Pt4F	Pt4Me
C1-C2	1.4046	1.4052	1.4052	1.4050	1.4038
C2-C3	1.4113	1.4060	1.4032	1.3994	1.4168
C3-C4	1.4116	1.4029	1.4002	1.3967	1.4115
C4-C5	1.4146	1.4087	1.4086	1.4082	1.4096
C5-C6	1.4050	1.4074	1.4074	1.4077	1.4053
C6-C1	1.4071	1.4074	1.4076	1.4078	1.4075
Dmoy p5	1.4090	1.4063	1.4054	1.4041	1.4091
C6-N7	1.4578	1.4021	1.4524	1.4543	1.4567
N7-C8	1.3219	1.3231	1.3289	1.3226	1.3217
C8-C9	1.4403	1.4394	1.4394	1.4396	1.4410
C9-C10	1.4310	1.4313	1.4314	1.4317	1.4310
C10-C11	1.3920	1.3918	1.3917	1.3916	1.3922
C11-C12	1.4227	1.4227	1.4227	1.4228	1.4225
C12-C13	1.3949	1.3950	1.3949	1.3947	1.3950
C13-C14	1.4285	1.4278	1.4279	1.4282	1.4284

Etude théorique de complexes à base de salicylidèneaniline substitués

C14-C9	1.4368	1.4377	1.4379	1.4376	1.4371
Dmoy p2	1.4176	1.4177	1.4178	1.4178	1.4177
C14-O15	1.3416	1.3421	1.3422	1.3419	1.3421
O15-Pt16	2.0364	2.0351	2.0347	2.0353	2.0363
Pt16-N7	2.0481	2.0484	2.0478	2.0474	2.0491
Pt16-O17	2.0364	2.0351	2.0347	2.0353	2.0363
Pt16-N25	2.0481	2.0484	2.0478	2.0474	2.0491
O17-C18	1.3416	1.3421	1.3422	1.3419	1.3421
C18-C19	1.4285	1.4278	1.4279	1.4282	1.4284
C19-C20	1.3949	1.3950	1.3949	1.3947	1.3950
C20-C21	1.4227	1.4227	1.4227	1.4228	1.4225
C21-C22	1.3920	1.3918	1.3917	1.3916	1.3922
C22-C23	1.4310	1.4313	1.4314	1.4317	1.4310
C23-C18	1.4368	1.4377	1.4379	1.4370	1.4371
Dmoy p1	1.4170	1.4177	1.4178	1.4178	1.4177
C23-C24	1.4403	1.4394	1.4394	1.4396	1.4410
C24-N25	1.3219	1.3231	1.3289	1.3226	1.3217
N25-C26	1.4578	1.4021	1.4524	1.4543	1.4567
C26-C27	1.4071	1.4074	1.4076	1.4078	1.4075
C27-C28	1.4046	1.4052	1.4052	1.4050	1.4038
C28-C29	1.4113	1.4060	1.4032	1.3994	1.4168
C29-C30	1.4116	1.4029	1.4002	1.3967	1.4115
C30-C31	1.4146	1.4087	1.4086	1.4082	1.4096
C31-C26	1.4050	1.4074	1.4074	1.4077	1.4053
Dmoy p4	1.4090	1.4063	1.4054	1.4041	1.4091
C1-C26	6.5	6.....	6.....	6.5	6.5
C6-C2	6.5	6.	6.5	6.5	6.5

Les résultats recueillis des fichiers out put relatives aux complexes optimisés à l'état solvate montrent que les effets électroattracteurs du fluor, chlore et brome et l'effet électrodonneur du méthyle sont très marqués, ces effets sont très ressentit par les systèmes étudiés surtout par les cycles substitués.

On constate d'une part que l'effet électroattracteur des halogènes entraîne un raccourcissement des longueurs de liaisons carbone-carbone des atomes juxtaposés qui peut aller jusqu'à 0.0031 Å par rapport à l'état de référence ou le cycle n'est pas substitué, par contre l'effet électrodonneur du méthyle provoque un allongement d'environ 0.0013 Å. En revanche, l'influence des substituants sur les longueurs de liaisons carbone-carbone des

Etude théorique de complexes à base de salicylidèneaniline substitués

cycles non substitués n'est pas marqué de la même importance, il s'agit d'un allongement de 0.0002 Å et d'un raccourcissement de 0.0004 Å.

D'autre part toutes les valeurs des longueurs de liaisons données dans le tableau 5 sont supérieures à leurs homologues de l'état gazeux par contre l'influence de la position et de la nature du substituant garde le même ordre de classement comme celui indiqué pour l'état gazeux.

D'après les résultats précédents, nous pouvons conclure que:

l'introduction d'un solvant dans l'étude de treize complexes de platine(II) à base de salicylidèneaniline substitués nous a permis de constater que la présence d'un solvant entraîné une relaxation des systèmes étudiés.

Le solvant n'affecte aucun changement sur l'ordre de raccourcissement constaté sous l'effet électroattracteur des halogènes et l'allongement sous l'effet électrodonneur du méthyle comparé avec l'étude faite en état gazeux.

IV.5. Étude comparative de la structure électronique et de la stabilité des complexes de salicylidèneaniline substitués dans leurs états gazeux et solvatés:

IV.5.1. Étude comparative des charges de Mulliken :

Les tableaux IV.14 et IV.15 résument les valeurs des charges de Mulliken portées par les atomes du platine, de l'azote et de l'oxygène qui sont principalement responsables aux transferts de charges au cours des différents changements que subissent les complexes au cours de leurs substitutions.

Tableau IV.14 : Comparaison des valeurs des charges de Mulliken des états gazeux et solvatés.

		PtH	Pt2Br	Pt2Cl	Pt2F	Pt2Me	Pt3Br	Pt3Cl	Pt3F
Pt	vide	0.543	0.585	0.582	0.563	0.524	0.556	0.555	0.555
	solvaté	0.529	0.555	0.554	0.552	0.515	0.563	0.553	0.555
N	vide	-0.386	-0.385	-0.382	-0.375	-0.387	-0.390	-0.392	-0.391
	solvaté	-0.383	-0.384	-0.380	-0.376	-0.384	-0.392	-0.392	-0.390
O	vide	-0.455	-0.459	-0.459	-0.460	-0.456	-0.458	-0.458	-0.458
	solvaté	-0.475	-0.477	-0.477	-0.480	-0.475	-0.476	-0.475	-0.475

Etude théorique de complexes à base de salicylidèneaniline substitués

Tableau V.15: Comparaison des valeurs des charges de Mulliken des états gazeux et solvatés.

		Pt3Me	Pt4Br	Pt4Cl	Pt4F	Pt4Me
Pt	vide	0.539	0.551	0.551	0.549	0.536
	solvaté	0.526	0.540	0.542	0.546	0.520
N	vide	-0.392	-0.386	-0.387	-0.385	-0.382
	solvaté	-0.390	-0.382	-0.383	-0.384	-0.381
O	vide	-0.455	-0.460	-0.460	-0.460	-0.456
	solvaté	-0.474	-0.476	-0.476	-0.476	-0.474

Dans cette étude faite en état solvaté on constate d'une part que la nature et la position des radicaux sur le cycle de substitution marquent leurs impacts sur le transfert de charge vers le métal par rapport à l'état de référence (non substitué), la présence d'un méthyle mène à une diminution de la charge portée par le platine (II) ce qui explique un transfert métal-ligand. Par contre, avec les groupes halogènes, les valeurs de charges augmentent par rapport à celle de l'état référence, ce qui traduit une rétro-donation attribuée au pouvoir attracteur des substituants.

D'autre part, l'influence du solvant sur le transfert de charge peut être justifiée par la diminution de toutes les valeurs de charge portée par le platine dans l'étude faite en vide, ce qui montre l'importance du solvant sur le renforcement du transfert de charge vers le métal.

V.5.2. Étude comparative de la stabilité des systèmes analysés :

Les valeurs des énergies associées aux orbitales frontières (HOMO et LUMO) ainsi que les valeurs de gap énergétique ΔE qui des systèmes étudiés, calculées en états gazeux et solvaté, sont collectées dans les Tableaux V.16 et V.17.

Tableau IV.16 : Comparaison de la stabilité des complexes dans leurs états gazeux et solvatés.

		PtH	Pt2Br	Pt2Cl	Pt2F	Pt2Me	Pt3Br	Pt3Cl	Pt3F
E_{HOMO}	vide	-0.1871	-0.1897	-0.1904	-0.1911	-0.1879	-0.1954	-0.1964	-0.1961
	solvaté	-0.1989	-0.2019	-0.2022	-0.2020	-0.1992	-0.2016	-0.2016	-0.2014
E_{LUMO}	vide	-0.0712	-0.0735	-0.0742	-0.0758	-0.0701	-0.0802	-0.0812	-0.0805
	solvaté	-0.0807	-0.0829	-0.0832	-0.0840	-0.0786	-0.0822	-0.0835	-0.0829

Etude théorique de complexes à base de salicylidèneaniline substitués

ΔE	vide	0.1159	0.1162	0.1162	0.1153	0.1178	0.1152	0.1152	0.1156
	solvaté	0.1182	0.1190	0.1190	0.1180	0.1207	0.1194	0.1181	0.1185

Tableau IV.17 : Comparaison de la stabilité des complexes dans leurs états gazeux et solvatés.

		Pt3Me	Pt4Br	Pt4Cl	Pt4F	Pt4Me
E_{HOMO}	vide	-0.1855	-0.1957	-0.1965	-0.1959	-0.1851
	solvaté	-0.1989	-0.2005	-0.2008	-0.2009	-0.1987
E_{LUMO}	vide	-0.0691	-0.0801	-0.0808	-0.0800	-0.0690
	solvaté	-0.0794	-0.0834	-0.0832	-0.0821	-0.0794
ΔE	vide	0.1164	0.1156	0.1157	0.1159	0.1161
	solvaté	0.1195	0.1171	0.1176	0.1188	0.1193

L'étude en état solvaté des complexes de salicylidèneaniline substitué coordonné au Pt(II) a montré l'importance du solvant sur la stabilisation des systèmes en question. La comparaison des valeurs des énergies des orbitales frontières et des écarts énergétiques associés aux composés étudiés des deux états gazeux et solvaté montre une augmentation remarquable du gap énergétique des treize complexes étudiés dans leurs états solvatés comparé à leurs homologues en état gazeux ce qui implique que les complexes de coordination.

Nous pouvons aussi voir que la position et la nature du substituant sur le cycle de substitution ont toujours leurs effets sur stabilité des complexes.

Le radical méthyle correspond à la valeur de l'écart la plus élevée quelque soit sa position sur le cycle en prenant la valeur la plus grande en position ortho ou le substituant est plus proche du site de coordination.

IV.6. Propriétés spectroscopiques des complexes étudiés dans leurs états solvatés :

Pour évaluer les propriétés optiques d'absorption dans le domaine UV-Visible des systèmes de coordination étudiés. Nous avons effectué un calcul basé sur l'approche de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) au niveau théorique B3LYP/LanL2DZ. Les effets du solvant (eau) sont pris en considération au moyen du modèle PCM.

Etude théorique de complexes à base de salicylidèneaniline substitués

Les énergies d'excitation (E), la longueur d'onde et la force d'oscillateur (f), calculés au niveau théorique précédemment mentionné sont résumés dans le Tableau IV.18. La Figure IV.7 montre les spectres UV-Visible des complexes analysés.

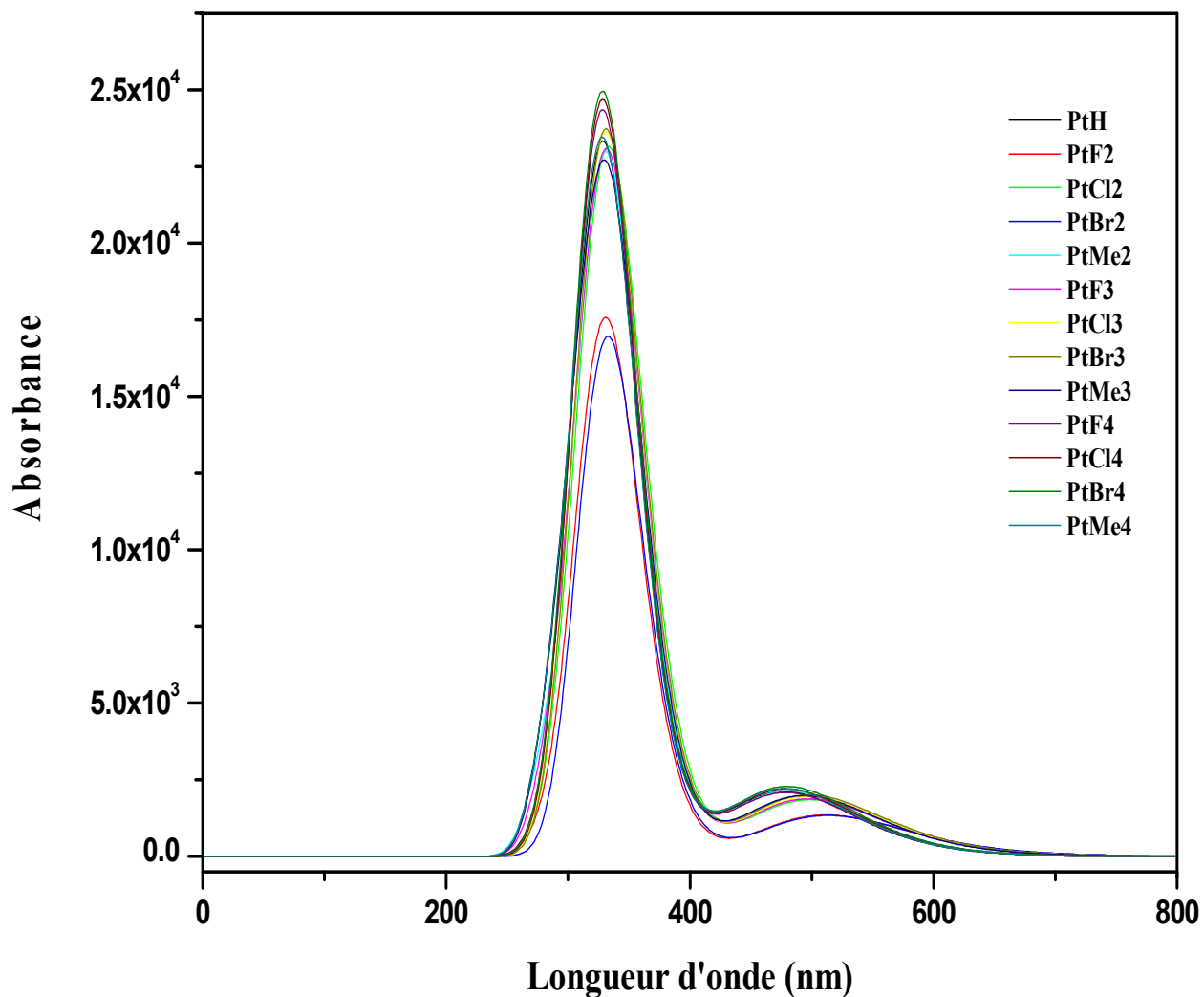


Figure IV.7: Spectres UV-Visible des complexes analysés calculés au niveau théorique TD-DFT/B3LYP/LanL2DZ.

Etude théorique de complexes à base de salicylidèneaniline substitués

Tableau IV.18 : Les énergies d'absorption, les longueurs d'onde et les forces d'oscillateur des complexes dans leurs états solvatés.

Complexe	E (eV)	λ_{cal} (nm)	f	Nature des excitations
PtH	2.5908	478.56	0.0521	HOMO ->LUMO
	2.8772	430.92	0.0000	HOMO -> LUMO+1
	3.2268	384.23	0.0000	HOMO-10 ->LUMO+2
				HOMO ->LUMO+2
				HOMO ->LUMO+7
				HOMO ->LUMO+8
	3.4673	357.58	0.0013	HOMO-3 ->LUMO
				HOMO-2 ->LUMO
	3.5632	347.96	0.0000	HOMO-1 ->LUMO
	3.6972	335.35	0.0000	HOMO-3 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+1
	3.7211	333.19	0.4406	HOMO-3 ->LUMO
				HOMO-2 ->LUMO
	3.8702	320.36	0.1288	HOMO-1 ->LUMO+1
	3.9374	314.89	0.0000	HOMO-3 ->LUMO+2
				HOMO-3 ->LUMO+7
				HOMO-3 ->LUMO+8
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+2
	4.0638	305.10	0.0000	HOMO-5 ->LUMO+1
				HOMO-4 ->LUMO
	4.1442	299.17	0.0000	HOMO-3 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+2
	4.2088	294.58	0.0021	HOMO-10 ->LUMO
				HOMO-9 ->LUMO
				HOMO-7 ->LUMO
				HOMO-5 ->LUMO
				HOMO-4 ->LUMO+1
	4.2173	293.99	0.0000	HOMO-12 ->LUMO+2
			HOMO-3 ->LUMO+2	
			HOMO-2 ->LUMO+1	
			HOMO-2 ->LUMO+2	
			HOMO-2 ->LUMO+7	

Etude théorique de complexes à base de salicylidèneaniline substitués

				HOMO-2 ->LUMO+8
	4.2684	290.47	0.0178	HOMO-10 ->LUMO
				HOMO-9 ->LUMO
				HOMO-7 ->LUMO
				HOMO-5 ->LUMO
				HOMO-4 ->LUMO+1
				HOMO ->LUMO+3
	4.2755	289.98	0.0721	HOMO-4 ->LUMO+1
				HOMO ->LUMO+3
	4.3203	286.98	0.0000	HOMO ->LUMO+4
	4.3542	284.75	0.0119	HOMO-1 ->LUMO+2
				HOMO ->LUMO+5
	4.4014	281.69	0.0000	HOMO-10 ->LUMO+1
				HOMO-9 ->LUMO+1
				HOMO-5 ->LUMO+1
				HOMO ->LUMO+2
				HOMO ->LUMO+7
				HOMO ->LUMO+8
	4.4266	280.09	0.0000	HOMO-10 ->LUMO
				HOMO-7 ->LUMO
				HOMO-6 ->LUMO+1
				HOMO-5 ->LUMO
				HOMO-4 ->LUMO+1
				HOMO-1 ->LUMO+2
				HOMO ->LUMO+5
				HOMO ->LUMO+6
	4.4324	279.72	0.0004	HOMO-10 ->LUMO
				HOMO-7 ->LUMO
				HOMO-5 ->LUMO
				HOMO-1 ->LUMO+2
				HOMO ->LUMO+5
PtF2	2.4199	512.35	0.0333	HOMO ->LUMO
	2.6782	462.94	0.0001	HOMO ->LUMO+1
	3.1104	398.61	0.0001	HOMO ->LUMO+2
				HOMO ->LUMO+6
	3.3647	368.49	0.0006	HOMO-3 ->LUMO
				HOMO-1 ->LUMO
	3.5482	349.43	0.0009	HOMO-3 ->LUMO
				HOMO-3 ->LUMO+1

Etude théorique de complexes à base de salicylidèneaniline substitués

			HOMO-3 ->LUMO+2
			HOMO-1 ->LUMO
3.5864	345.71	0.0016	HOMO-3 ->LUMO+1
			HOMO-1 ->LUMO
			HOMO-1 ->LUMO+1
3.6923	335.79	0.3110	HOMO-2 ->LUMO
3.8413	322.77	0.0983	HOMO-3 ->LUMO+1
			HOMO-1 ->LUMO+1
3.9092	317.16	0.0008	HOMO-4 ->LUMO
			HOMO-3 ->LUMO+2
			HOMO-3 ->LUMO+6
			HOMO-2 ->LUMO+1
3.9246	315.92	0.0001	HOMO-6 ->LUMO
			HOMO-4 ->LUMO
			HOMO-3 ->LUMO+2
			HOMO-2 ->LUMO+1
3.9442	314.34	0.0302	HOMO ->LUMO+3
3.9808	311.45	0.0009	HOMO ->LUMO+2
			HOMO ->LUMO+4
			HOMO ->LUMO+6
4.0712	304.54	0.0022	HOMO-5 ->LUMO
			HOMO-4 ->LUMO+1
			HOMO-3 ->LUMO+2
			HOMO-2 ->LUMO+1
			HOMO-2 ->LUMO+2
			HOMO ->LUMO+4
4.0779	304.04	0.0085	HOMO ->LUMO+5
4.1298	300.22	0.0016	HOMO-11 ->LUMO
			HOMO-6 ->LUMO+1
			HOMO-4 ->LUMO+1
			HOMO-2 ->LUMO+1
			HOMO ->LUMO+4
			HOMO ->LUMO+6
4.2075	294.68	0.0003	HOMO-4 ->LUMO+1
			HOMO ->LUMO+2
			HOMO ->LUMO+4
			HOMO ->LUMO+6
			HOMO ->LUMO+7
4.2447	292.09	0.0002	HOMO-9 ->LUMO

Etude théorique de complexes à base de salicylidèneaniline substitués

				HOMO-6 ->LUMO+1
				HOMO-5 ->LUMO
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+2
4.2641	290.77	0.0008		HOMO-5 ->LUMO
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+2
				HOMO-2 ->LUMO+6
				HOMO ->LUMO+6
4.3191	287.06	0.0002		HOMO-7 ->LUMO
				HOMO-6 ->LUMO+2
				HOMO-4 ->LUMO+2
				HOMO-4 ->LUMO+6
				HOMO-1 ->LUMO+2
4.3448	285.36	0.0191		HOMO-8 ->LUMO
				HOMO-6 ->LUMO
				HOMO-5 ->LUMO+1
				HOMO-4 ->LUMO
PtCl2	2.4827	499.39	0.0456	HOMO ->LUMO
	2.7387	452.71	0.0000	HOMO ->LUMO+1
	3.1402	394.83	0.0002	HOMO-8 ->LUMO+2
				HOMO ->LUMO+2
				HOMO ->LUMO+6
	3.3752	367.34	0.0019	HOMO-3 ->LUMO
				HOMO-2 ->LUMO
				HOMO-1 ->LUMO
	3.5771	346.60	0.0010	HOMO-3 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-1 ->LUMO
				HOMO-1 ->LUMO+1
	3.6095	343.49	0.0049	HOMO-3 ->LUMO
				HOMO-3 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-1 ->LUMO
				HOMO-1 ->LUMO+1
	3.6646	338.33	0.4464	HOMO-3 ->LUMO
				HOMO-2 ->LUMO
	3.8781	319.70	0.0305	HOMO-3 ->LUMO+1
				HOMO-3 ->LUMO+2

Etude théorique de complexes à base de salicylidèneaniline substitués

			HOMO-3 ->LUMO+6
			HOMO-2 ->LUMO+1
			HOMO-2 ->LUMO+2
			HOMO-1 ->LUMO
			HOMO-1 ->LUMO+1
			HOMO-1 ->LUMO+2
3.8861	319.05	0.0932	HOMO-3 ->LUMO+1
			HOMO-3 ->LUMO+2
			HOMO-3 ->LUMO+6
			HOMO-2 ->LUMO+1
			HOMO-2 ->LUMO+2
			HOMO-1 ->LUMO+1
4.0076	309.37	0.0004	HOMO-7 ->LUMO
			HOMO-6 ->LUMO
			HOMO-5 ->LUMO
			HOMO-2 ->LUMO+1
4.0354	307.24	0.0002	HOMO-6 ->LUMO
			HOMO-3 ->LUMO+1
			HOMO-2 ->LUMO+1
			HOMO-2 ->LUMO+2
			HOMO-2 ->LUMO+6
			HOMO ->LUMO+3
4.0449	306.52	0.0198	HOMO-2 ->LUMO+1
			HOMO ->LUMO+3
4.0782	304.02	0.0037	HOMO ->LUMO+4
4.1310	300.13	0.0225	HOMO ->LUMO+5
4.1494	298.80	0.0002	HOMO-5 ->LUMO+1
			HOMO-4 ->LUMO
4.1947	295.57	0.0020	HOMO-7 ->LUMO+1
			HOMO-6 ->LUMO+1
			HOMO-5 ->LUMO+1
			HOMO ->LUMO+2
			HOMO ->LUMO+6
4.2301	293.10	0.0117	HOMO-7 ->LUMO
			HOMO-6 ->LUMO
			HOMO-5 ->LUMO
			HOMO-4 ->LUMO+1
			HOMO-2 ->LUMO+2
4.2345	292.80	0.0013	HOMO-7 ->LUMO

Etude théorique de complexes à base de salicylidèneaniline substitués

				HOMO-5 ->LUMO
				HOMO-3 ->LUMO+2
				HOMO-3 ->LUMO+6
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+2
				HOMO-2 ->LUMO+6
	4.2650	290.70	0.0005	HOMO-7 ->LUMO+1
				HOMO-6 ->LUMO+1
				HOMO-5 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+2
				HOMO ->LUMO+2
				HOMO ->LUMO+6
				HOMO ->LUMO+7
	4.3473	285.20	0.0003	HOMO-11 ->LUMO
				HOMO-8 ->LUMO
				HOMO-7 ->LUMO
				HOMO-7 ->LUMO+2
				HOMO-7 ->LUMO+6
				HOMO-6 ->LUMO
				HOMO-6 ->LUMO+1
				HOMO-6 ->LUMO+2
				HOMO-6 ->LUMO+6
				HOMO-5 ->LUMO+2
				HOMO-1 ->LUMO+2
PtBr2	2.4139	513.63	0.0329	HOMO ->LUMO
	2.6686	464.60	0.0001	HOMO ->LUMO+1
	3.0964	400.41	0.0001	HOMO ->LUMO+2
				HOMO ->LUMO+6
	3.3529	369.78	0.0004	HOMO-3 ->LUMO
				HOMO-2 ->LUMO
				HOMO-1 ->LUMO
	3.5433	349.91	0.0008	HOMO-3 ->LUMO
				HOMO-3 ->LUMO+1
				HOMO-3 ->LUMO+2
				HOMO-1 ->LUMO
	3.5747	346.84	0.0019	HOMO-3 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-1 ->LUMO
				HOMO-1 ->LUMO+1

Etude théorique de complexes à base de salicylidèneaniline substitués

	3.6692	337.91	0.2966	HOMO-3 ->LUMO
				HOMO-2 ->LUMO
	3.8378	323.06	0.0965	HOMO-3 ->LUMO+1
				HOMO-1 ->LUMO+1
	3.8444	322.51	0.0186	HOMO ->LUMO+3
	3.8823	319.36	0.0011	HOMO-3 ->LUMO+2
				HOMO-3 ->LUMO+6
				HOMO ->LUMO+4
	3.8982	318.05	0.0014	HOMO-6 ->LUMO
				HOMO-5 ->LUMO
				HOMO-3 ->LUMO+2
				HOMO-3 ->LUMO+6
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO ->LUMO+4
	3.9146	316.72	0.0002	HOMO-6 ->LUMO
				HOMO-5 ->LUMO
				HOMO-3 ->LUMO+2
				HOMO-2 ->LUMO+1
	3.9613	312.99	0.0197	HOMO ->LUMO+5
	4.0312	307.56	0.0012	HOMO-6 ->LUMO+1
				HOMO-3 ->LUMO+1
				HOMO-3 ->LUMO+2
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+2
				HOMO-2 ->LUMO+6
				HOMO ->LUMO+6
	4.0758	304.20	0.0002	HOMO-5 ->LUMO+1
				HOMO-4 ->LUMO
	4.0861	303.43	0.0015	HOMO-6 ->LUMO+1
				HOMO-5 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO ->LUMO+2
				HOMO ->LUMO+6
	4.1374	299.66	0.0038	HOMO-6 ->LUMO
				HOMO-5 ->LUMO
				HOMO-4 ->LUMO+1
	4.1466	299.01	0.0008	HOMO-11 ->LUMO
				HOMO-6 ->LUMO+1
				HOMO-5 ->LUMO+1

Etude théorique de complexes à base de salicylidèneaniline substitués

				HOMO ->LUMO+2
				HOMO ->LUMO+6
	4.2446	292.10	0.0006	HOMO-3 ->LUMO+2
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+2
				HOMO-2 ->LUMO+6
	4.3082	287.79	0.0002	HOMO-11 ->LUMO
				HOMO-7 ->LUMO
				HOMO-6 ->LUMO+1
				HOMO-6 ->LUMO+2
				HOMO-6 ->LUMO+6
				HOMO-5 ->LUMO+2
				HOMO-5 ->LUMO+6
				HOMO-1 ->LUMO+2
PtMe2	2.5745	481.59	0.0526	HOMO ->LUMO
	2.8638	432.94	0.0000	HOMO ->LUMO+1
	3.2485	381.67	0.0000	HOMO-10 ->LUMO+2
				HOMO ->LUMO+2
				HOMO ->LUMO+8
	3.4473	359.65	0.0029	HOMO-3 ->LUMO
				HOMO-2 ->LUMO
	3.5514	349.12	0.0000	HOMO-1 ->LUMO
	3.6787	337.04	0.0000	HOMO-3 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+1
	3.7034	334.79	0.4405	HOMO-3 ->LUMO
				HOMO-2 ->LUMO
	3.8612	321.10	0.1285	HOMO-1 ->LUMO+1
	3.9106	317.04	0.0000	HOMO-5 ->LUMO+1
				HOMO-4 ->LUMO
	3.9555	313.45	0.0000	HOMO-3 ->LUMO+2
				HOMO-3 ->LUMO+8
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+2
	4.0598	305.39	0.0081	HOMO-7 ->LUMO
				HOMO-5 ->LUMO
				HOMO-4 ->LUMO+1
	4.1203	300.91	0.0000	HOMO-3 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+2

Etude théorique de complexes à base de salicylidèneaniline substitués

	4.1794	296.66	0.0020	HOMO-9 ->LUMO
				HOMO-7 ->LUMO
				HOMO-5 ->LUMO
				HOMO-4 ->LUMO+1
	4.2006	295.16	0.0000	HOMO-6 ->LUMO
				HOMO-5 ->LUMO+1
	4.2385	292.52	0.0000	HOMO-12 ->LUMO+2
				HOMO-3 ->LUMO+2
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+2
				HOMO-2 ->LUMO+8
	4.2478	291.88	0.0037	HOMO-9 ->LUMO
				HOMO-7 ->LUMO
				HOMO-6 ->LUMO+1
				HOMO-5 ->LUMO
				HOMO-4 ->LUMO+1
	4.3426	285.50	0.0030	HOMO-10 ->LUMO
				HOMO-9 ->LUMO
				HOMO-7 ->LUMO
				HOMO-4 ->LUMO+1
	4.3550	284.69	0.0656	HOMO ->LUMO+3
	4.3728	283.53	0.0000	HOMO-9 ->LUMO+1
				HOMO ->LUMO+2
				HOMO ->LUMO+4
				HOMO ->LUMO+8
	4.4246	280.22	0.0000	HOMO-11 ->LUMO
				HOMO-9 ->LUMO+1
				HOMO-9 ->LUMO+2
				HOMO-7 ->LUMO+1
				HOMO-5 ->LUMO+1
				HOMO ->LUMO+4
PtF3	2.4938	497.17	0.0462	HOMO ->LUMO
	2.7592	449.35	0.0000	HOMO ->LUMO+1
	3.1235	396.93	0.0002	HOMO ->LUMO+3
				HOMO ->LUMO+4
				HOMO ->LUMO+6
	3.3964	365.05	0.0011	HOMO-3 ->LUMO
				HOMO-2 ->LUMO
				HOMO-1 ->LUMO

Etude théorique de complexes à base de salicylidèneaniline substitués

	3.6012	344.29	0.0022	HOMO-3 ->LUMO
				HOMO-3 ->LUMO+1
				HOMO-3 ->LUMO+3
				HOMO-1 ->LUMO
				HOMO-1 ->LUMO+1
	3.6232	342.20	0.0056	HOMO-3 ->LUMO
				HOMO-3 ->LUMO+1
				HOMO-1 ->LUMO
				HOMO-1 ->LUMO+1
	3.6821	336.73	0.4436	HOMO-3 ->LUMO
				HOMO-2 ->LUMO
	3.8760	319.88	0.0022	HOMO-3 ->LUMO+3
				HOMO-3 ->LUMO+4
				HOMO-3 ->LUMO+6
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-1 ->LUMO
				HOMO-1 ->LUMO+1
				HOMO-1 ->LUMO+3
	3.9001	317.90	0.1228	HOMO-3 ->LUMO+1
				HOMO-1 ->LUMO+1
	4.0053	309.55	0.0147	HOMO-5 ->LUMO
				HOMO ->LUMO+3
	4.0182	308.56	0.0013	HOMO-6 ->LUMO
				HOMO-5 ->LUMO
				HOMO ->LUMO+3
	4.0614	305.27	0.0016	HOMO-3 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+3
				HOMO-2 ->LUMO+6
				HOMO ->LUMO+6
	4.1272	300.40	0.0001	HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO ->LUMO+3
				HOMO ->LUMO+4
				HOMO ->LUMO+6
	4.1815	296.51	0.0000	HOMO-6 ->LUMO+1
				HOMO-4 ->LUMO
	4.2229	293.60	0.0010	HOMO-6 ->LUMO+1
				HOMO-5 ->LUMO+1
				HOMO-5 ->LUMO+3

Etude théorique de complexes à base de salicylidèneaniline substitués

				HOMO-3 ->LUMO+3
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+3
				HOMO-2 ->LUMO+6
4.2382	292.54	0.0015		HOMO-6 ->LUMO+1
				HOMO-6 ->LUMO+3
				HOMO-5 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+3
				HOMO ->LUMO+4
4.2803	289.66	0.0518		HOMO ->LUMO+5
				HOMO ->LUMO+6
4.3055	287.97	0.0020		HOMO-6 ->LUMO+3
				HOMO-5 ->LUMO+3
				HOMO ->LUMO+3
				HOMO ->LUMO+4
				HOMO ->LUMO+5
				HOMO ->LUMO+6
				HOMO ->LUMO+7
4.3248	286.69	0.0097		HOMO-6 ->LUMO
				HOMO-5 ->LUMO
				HOMO-4 ->LUMO+1
4.3447	285.37	0.0003		HOMO-6 ->LUMO
				HOMO-6 ->LUMO+1
				HOMO-6 ->LUMO+3
				HOMO-6 ->LUMO+6
				HOMO-5 ->LUMO+1
				HOMO-5 ->LUMO+3
				HOMO-5 ->LUMO+6
				HOMO-4 ->LUMO+1
				HOMO-1 ->LUMO+3
				HOMO ->LUMO+6
PtCl3	2.4908	497.78	0.0481	HOMO ->LUMO
	2.7536	450.26	0.0000	HOMO ->LUMO+1
	3.1202	397.37	0.0002	HOMO-8 ->LUMO+2
				HOMO ->LUMO+2
				HOMO ->LUMO+6
	3.3929	365.42	0.0011	HOMO-3 ->LUMO
				HOMO-2 ->LUMO

Etude théorique de complexes à base de salicylidèneaniline substitués

				HOMO-1 ->LUMO
	3.5975	344.64	0.0019	HOMO-3 ->LUMO
				HOMO-3 ->LUMO+1
				HOMO-3 ->LUMO+2
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-1 ->LUMO
				HOMO-1 ->LUMO+1
	3.6188	342.61	0.0055	HOMO-3 ->LUMO
				HOMO-3 ->LUMO+1
				HOMO-1 ->LUMO
				HOMO-1 ->LUMO+1
	3.6785	337.05	0.4370	HOMO-3 ->LUMO
				HOMO-2 ->LUMO
	3.8728	320.14	0.0027	HOMO-3 ->LUMO+2
				HOMO-3 ->LUMO+6
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-1 ->LUMO
				HOMO-1 ->LUMO+1
				HOMO-1 ->LUMO+2
	3.8941	318.39	0.1322	HOMO-3 ->LUMO+1
				HOMO-1 ->LUMO+1
	3.9763	311.81	0.0241	HOMO ->LUMO+3
	4.0151	308.79	0.0015	HOMO-6 ->LUMO
				HOMO-5 ->LUMO
	4.0501	306.13	0.0003	HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+2
				HOMO ->LUMO+2
				HOMO ->LUMO+4
				HOMO ->LUMO+6
	4.0599	305.39	0.0014	HOMO-3 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+2
				HOMO-2 ->LUMO+6
				HOMO ->LUMO+4
	4.1264	300.47	0.0319	HOMO ->LUMO+5
	4.1594	298.08	0.0001	HOMO-4 ->LUMO
	4.1906	295.86	0.0009	HOMO-6 ->LUMO+1
				HOMO-5 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+1

Etude théorique de complexes à base de salicylidèneaniline substitués

				HOMO ->LUMO+2
				HOMO ->LUMO+4
				HOMO ->LUMO+6
	4.2196	293.83	0.0014	HOMO-12 ->LUMO+2
				HOMO-6 ->LUMO+1
				HOMO-3 ->LUMO+2
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+2
				HOMO-2 ->LUMO+6
	4.2547	291.40	0.0005	HOMO-6 ->LUMO+1
				HOMO-6 ->LUMO+2
				HOMO-6 ->LUMO+6
				HOMO-5 ->LUMO+1
				HOMO ->LUMO+2
				HOMO ->LUMO+6
	4.2827	289.50	0.0078	HOMO-6 ->LUMO
				HOMO-5 ->LUMO
				HOMO-4 ->LUMO+1
	4.3389	285.75	0.0004	HOMO-6 ->LUMO+1
				HOMO-6 ->LUMO+2
				HOMO-6 ->LUMO+6
				HOMO-5 ->LUMO+1
				HOMO-5 ->LUMO+2
				HOMO-5 ->LUMO+6
				HOMO-1 ->LUMO+2
PtBr3	2.4901	497.91	0.0495	HOMO ->LUMO
	2.7529	450.37	0.0000	HOMO ->LUMO+1
	3.1210	397.26	0.0002	HOMO-8 ->LUMO+2
				HOMO ->LUMO+2
				HOMO ->LUMO+6
	3.3918	365.54	0.0011	HOMO-3 ->LUMO
				HOMO-2 ->LUMO
				HOMO-1 ->LUMO
	3.5973	344.66	0.0022	HOMO-3 ->LUMO
				HOMO-3 ->LUMO+1
				HOMO-3 ->LUMO+2
				HOMO-1 ->LUMO
				HOMO-1 ->LUMO+1
	3.6179	342.70	0.0065	HOMO-3 ->LUMO

Etude théorique de complexes à base de salicylidèneaniline substitués

			HOMO-3 ->LUMO+1
			HOMO-1 ->LUMO
			HOMO-1 ->LUMO+1
3.6750	337.38	0.4296	HOMO-3 ->LUMO
			HOMO-2 ->LUMO
3.8723	320.18	0.0029	HOMO-3 ->LUMO+2
			HOMO-3 ->LUMO+6
			HOMO-2 ->LUMO+1
			HOMO-1 ->LUMO
			HOMO-1 ->LUMO+1
			HOMO-1 ->LUMO+2
3.8933	318.46	0.1376	HOMO-3 ->LUMO+1
			HOMO-1 ->LUMO+1
3.9767	311.78	0.0289	HOMO ->LUMO+3
4.0078	309.36	0.0030	HOMO-7 ->LUMO
			HOMO-6 ->LUMO
			HOMO-5 ->LUMO
			HOMO-4 ->LUMO
4.0387	306.99	0.0001	HOMO ->LUMO+4
4.0549	305.77	0.0019	HOMO-4 ->LUMO
			HOMO-3 ->LUMO+1
			HOMO-2 ->LUMO+1
			HOMO-2 ->LUMO+2
			HOMO-2 ->LUMO+6
			HOMO ->LUMO+4
4.0840	303.58	0.0001	HOMO-5 ->LUMO+1
			HOMO-4 ->LUMO
			HOMO-2 ->LUMO+1
4.1138	301.39	0.0260	HOMO ->LUMO+5
4.1859	296.20	0.0089	HOMO-7 ->LUMO
			HOMO-6 ->LUMO
			HOMO-5 ->LUMO
			HOMO-4 ->LUMO+1
4.1900	295.90	0.0010	HOMO-7 ->LUMO+1
			HOMO-6 ->LUMO+1
			HOMO-5 ->LUMO+1
			HOMO-2 ->LUMO+1
			HOMO ->LUMO+2
			HOMO ->LUMO+4

Etude théorique de complexes à base de salicylidèneaniline substitués

				HOMO ->LUMO+6
	4.2160	294.08	0.0022	HOMO-12 ->LUMO+2
				HOMO-6 ->LUMO+1
				HOMO-3 ->LUMO+2
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+2
				HOMO-2 ->LUMO+6
	4.2541	291.45	0.0007	HOMO-11 ->LUMO
				HOMO-7 ->LUMO+1
				HOMO-6 ->LUMO+1
				HOMO-6 ->LUMO+2
				HOMO-5 ->LUMO+1
				HOMO ->LUMO+2
				HOMO ->LUMO+6
	4.3363	285.92	0.0006	HOMO-7 ->LUMO+2
				HOMO-6 ->LUMO+1
				HOMO-6 ->LUMO+2
				HOMO-6 ->LUMO+6
				HOMO-5 ->LUMO+1
				HOMO-5 ->LUMO+2
				HOMO-1 ->LUMO+2
PtMe3	2.5079	494.38	0.0488	HOMO ->LUMO
	2.7823	445.62	0.0000	HOMO ->LUMO+1
	3.1773	390.21	0.0002	HOMO ->LUMO+2
				HOMO ->LUMO+7
				HOMO ->LUMO+8
	3.4190	362.64	0.0015	HOMO-3 ->LUMO
				HOMO-2 ->LUMO
				HOMO-1 ->LUMO
	3.6284	341.71	0.0074	HOMO-3 ->LUMO
				HOMO-3 ->LUMO+1
				HOMO-3 ->LUMO+2
				HOMO-1 ->LUMO
	3.6494	339.74	0.0121	HOMO-3 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-1 ->LUMO
				HOMO-1 ->LUMO+1
	3.6845	336.51	0.4100	HOMO-3 ->LUMO
				HOMO-2 ->LUMO

Etude théorique de complexes à base de salicylidèneaniline substitués

	3.9212	316.19	0.0222	HOMO-3 ->LUMO+2
				HOMO-3 ->LUMO+7
				HOMO-3 ->LUMO+8
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-1 ->LUMO
				HOMO-1 ->LUMO+1
				HOMO-1 ->LUMO+2
	3.9311	315.39	0.1139	HOMO-3 ->LUMO+1
				HOMO-3 ->LUMO+2
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-1 ->LUMO+1
	3.9799	311.52	0.0042	HOMO-8 ->LUMO
				HOMO-5 ->LUMO
				HOMO-4 ->LUMO
	4.0015	309.85	0.0088	HOMO-8 ->LUMO
				HOMO-7 ->LUMO
				HOMO-5 ->LUMO
				HOMO-4 ->LUMO
	4.0799	303.89	0.0016	HOMO-3 ->LUMO+1
				HOMO-3 ->LUMO+2
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+2
	4.1355	299.81	0.0096	HOMO-8 ->LUMO
				HOMO-7 ->LUMO
				HOMO-5 ->LUMO
				HOMO-4 ->LUMO+1
	4.2145	294.18	0.0266	HOMO ->LUMO+3
	4.2246	293.48	0.0009	HOMO-7 ->LUMO+1
				HOMO-6 ->LUMO
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+2
				HOMO ->LUMO+3
				HOMO ->LUMO+4
	4.2421	292.27	0.0009	HOMO-11->LUMO
				HOMO-8 ->LUMO+1
				HOMO-8 ->LUMO+2
				HOMO-7 ->LUMO+1
				HOMO-6 ->LUMO
				HOMO-5 ->LUMO+1

Etude théorique de complexes à base de salicylidèneaniline substitués

				HOMO ->LUMO+4
	4.2556	291.34	0.0009	HOMO-12 ->LUMO+2
				HOMO-6 ->LUMO
				HOMO-5 ->LUMO+2
				HOMO-3 ->LUMO+2
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+2
				HOMO-2 ->LUMO+7
				HOMO-2 ->LUMO+8
	4.2827	289.50	0.0604	HOMO-8 ->LUMO
				HOMO-7 ->LUMO
				HOMO-6 ->LUMO+1
				HOMO-5 ->LUMO
				HOMO-4 ->LUMO+1
	4.3191	287.06	0.0003	HOMO-8 ->LUMO+1
				HOMO ->LUMO+2
				HOMO ->LUMO+4
				HOMO ->LUMO+7
				HOMO ->LUMO+8
	4.3587	284.45	0.0022	HOMO-8 ->LUMO
				HOMO-8 ->LUMO+2
				HOMO-8 ->LUMO+7
				HOMO-8 ->LUMO+8
				HOMO-7 ->LUMO
				HOMO-7 ->LUMO+2
				HOMO-5 ->LUMO+1
				HOMO-5 ->LUMO+2
				HOMO-4 ->LUMO+1
				HOMO-1 ->LUMO+2
PtF4	2.5859	479.47	0.0513	HOMO ->LUMO
	2.8677	432.34	0.0000	HOMO ->LUMO+1
	3.2158	385.55	0.0000	HOMO-8 ->LUMO+2
				HOMO ->LUMO+2
				HOMO ->LUMO+7
	3.4576	358.58	0.0012	HOMO-3 ->LUMO
				HOMO-2 ->LUMO
	3.5540	348.86	0.0000	HOMO-1 ->LUMO
	3.6834	336.60	0.0000	HOMO-3 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+1

Etude théorique de complexes à base de salicylidèneaniline substitués

	3.7184	333.43	0.4355	HOMO-3 ->LUMO
				HOMO-2 ->LUMO
	3.8568	321.47	0.1308	HOMO-1 ->LUMO+1
	3.9237	315.99	0.0000	HOMO-3 ->LUMO+2
				HOMO-3 ->LUMO+7
				HOMO-3 ->LUMO+8
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+2
				HOMO-1 ->LUMO
	4.0486	306.24	0.0689	HOMO ->LUMO+3
	4.0494	306.18	0.0000	HOMO-5 ->LUMO+1
				HOMO-4 ->LUMO
	4.0928	302.94	0.0000	HOMO ->LUMO+4
	4.1400	299.48	0.0000	HOMO-3 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+2
	4.2102	294.49	0.0049	HOMO-8 ->LUMO
				HOMO-7 ->LUMO
				HOMO-5 ->LUMO
				HOMO-4 ->LUMO+1
	4.2104	294.47	0.0000	HOMO-12 ->LUMO+2
				HOMO-3 ->LUMO+2
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+2
				HOMO-2 ->LUMO+7
	4.2528	291.54	0.0100	HOMO-8 ->LUMO
				HOMO-7 ->LUMO
				HOMO-5 ->LUMO
				HOMO-4 ->LUMO+1
	4.3127	287.48	0.0064	HOMO-1 ->LUMO+2
				HOMO ->LUMO+5
	4.3734	283.50	0.0000	HOMO-8 ->LUMO+1
				HOMO-7 ->LUMO+1
				HOMO ->LUMO+2
				HOMO ->LUMO+7
	4.4120	281.02	0.0003	HOMO-1 ->LUMO+2
				HOMO-1 ->LUMO+7
				HOMO ->LUMO+5
	4.4281	279.99	0.0043	HOMO-8 ->LUMO

Etude théorique de complexes à base de salicylidèneaniline substitués

				HOMO-7 ->LUMO
				HOMO-5 ->LUMO
				HOMO-4 ->LUMO+1 -
				HOMO ->LUMO+6
PtCl4	2.5831	479.98	0.0542	HOMO ->LUMO
	2.8636	432.96	0.0000	HOMO ->LUMO+1
	3.1819	389.66	0.0000	HOMO ->LUMO+2
				HOMO ->LUMO+6
	3.4536	359.00	0.0013	HOMO-3 ->LUMO
				HOMO-2 ->LUMO
	3.5492	349.33	0.0000	HOMO-1 ->LUMO
	3.6775	337.15	0.0000	HOMO-3 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+1
	3.7163	333.63	0.4347	HOMO-3 ->LUMO
				HOMO-2 ->LUMO
	3.8510	321.95	0.1385	HOMO-1 ->LUMO+1
	3.8999	317.92	0.0000	HOMO-5 ->LUMO+2
				HOMO-3 ->LUMO+2
				HOMO-3 ->LUMO+6
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+2
				HOMO-1 ->LUMO
	4.0318	307.52	0.0000	HOMO-5 ->LUMO+1
				HOMO-4 ->LUMO
	4.0487	306.23	0.0660	HOMO ->LUMO+3
	4.0932	302.90	0.0000	HOMO ->LUMO+4
	4.1235	300.68	0.0000	HOMO-3 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+2
				HOMO-2 ->LUMO+6
	4.1382	299.61	0.0070	HOMO ->LUMO+5
	4.1914	295.81	0.0000	HOMO-12 ->LUMO+2
				HOMO-3 ->LUMO+2
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+2
				HOMO-2 ->LUMO+6
	4.1951	295.54	0.0105	HOMO-8 ->LUMO
				HOMO-7 ->LUMO
				HOMO-5 ->LUMO

Etude théorique de complexes à base de salicylidèneaniline substitués

				HOMO-4 ->LUMO+1
	4.2395	292.45	0.0072	HOMO-10 ->LUMO
				HOMO-8 ->LUMO
				HOMO-7 ->LUMO
				HOMO-5 ->LUMO
				HOMO-4 ->LUMO+1
	4.2469	291.94	0.0000	HOMO-7 ->LUMO+1
				HOMO ->LUMO+2
				HOMO ->LUMO+6
	4.3537	284.78	0.0003	HOMO-1 ->LUMO+2
				HOMO-1 ->LUMO+6
	4.4047	281.48	0.0021	HOMO-8 ->LUMO
				HOMO-5 ->LUMO
				HOMO-4 ->LUMO+1
PtBr4	2.5818	480.22	0.0561	HOMO ->LUMO
	2.8626	433.11	0.0000	HOMO ->LUMO+1
	3.1775	390.20	0.0000	HOMO ->LUMO+2
				HOMO ->LUMO+6
	3.4479	359.60	0.0014	HOMO-3 ->LUMO
				HOMO-2 ->LUMO
	3.5488	349.37	0.0000	HOMO-1 ->LUMO
	3.6719	337.66	0.0000	HOMO-3 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+1
	3.7140	333.83	0.4345	HOMO-3 ->LUMO
				HOMO-2 ->LUMO
	3.8510	321.95	0.1443	HOMO-1 ->LUMO+1
	3.8944	318.37	0.0000	HOMO-5 ->LUMO+2
				HOMO-3 ->LUMO+2
				HOMO-3 ->LUMO+6
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+2
				HOMO-2 ->LUMO+6
				HOMO-1 ->LUMO
	3.9618	312.95	0.0000	HOMO-5 ->LUMO+1
				HOMO-4 ->LUMO
	4.0600	305.38	0.0621	HOMO ->LUMO+3
	4.1047	302.05	0.0000	HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO ->LUMO+4
	4.1133	301.42	0.0104	HOMO ->LUMO+5

Etude théorique de complexes à base de salicylidèneaniline substitués

	4.1179	301.08	0.0000	HOMO-3 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+2
				HOMO-2 ->LUMO+6
				HOMO ->LUMO+4
	4.1209	300.86	0.0148	HOMO-5 ->LUMO
				HOMO-4 ->LUMO+1
	4.1873	296.10	0.0000	HOMO-12 ->LUMO+2
				HOMO-3 ->LUMO+1
				HOMO-3 ->LUMO+2
				HOMO-3 ->LUMO+6
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+2
				HOMO-2 ->LUMO+6
	4.2279	293.25	0.0025	HOMO-10 ->LUMO
				HOMO-8 ->LUMO
				HOMO-7 ->LUMO
				HOMO-4 ->LUMO+1
	4.2279	293.25	0.0000	HOMO-2 ->LUMO+2
				HOMO ->LUMO+2
				HOMO ->LUMO+6
	4.3234	286.77	0.0101	HOMO-8 ->LUMO
				HOMO-5 ->LUMO
				HOMO-4 ->LUMO+1
	4.3470	285.22	0.0006	HOMO-1 ->LUMO+2
				HOMO-1 ->LUMO+6
PtMe4	2.5943	477.92	0.0545	HOMO ->LUMO
	2.8822	430.17	0.0000	HOMO ->LUMO+1
	3.2639	379.87	0.0000	HOMO-10 ->LUMO+2
				HOMO ->LUMO+2
				HOMO ->LUMO+8
	3.4653	357.79	0.0021	HOMO-5 ->LUMO
				HOMO-3 ->LUMO
				HOMO-2 ->LUMO
	3.5695	347.34	0.0000	HOMO-1 ->LUMO
	3.6934	335.69	0.0000	HOMO-5 ->LUMO+1
				HOMO-4 ->LUMO
				HOMO-3 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+1

Etude théorique de complexes à base de salicylidèneaniline substitués

	3.7212	333.19	0.4312	HOMO-3 ->LUMO
				HOMO-2 ->LUMO
	3.8319	323.56	0.0000	HOMO-5 ->LUMO+1
				HOMO-4 ->LUMO
				HOMO-3 ->LUMO+1
	3.8772	319.78	0.1369	HOMO-1 ->LUMO+1
	3.9679	312.46	0.0000	HOMO-5 ->LUMO+2
				HOMO-3 ->LUMO+2
				HOMO-3 ->LUMO+8
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+2
	4.0083	309.32	0.0078	HOMO-5 ->LUMO
				HOMO-4 ->LUMO+1
	4.1435	299.23	0.0000	HOMO-3 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+2
	4.2010	295.13	0.0092	HOMO-9 ->LUMO
				HOMO-7 ->LUMO
				HOMO-5 ->LUMO
				HOMO-4 ->LUMO+1
	4.2373	292.60	0.0011	HOMO-10 ->LUMO
				HOMO-9 ->LUMO
				HOMO-7 ->LUMO
				HOMO-5 ->LUMO
				HOMO-4 ->LUMO+1
	4.2444	292.11	0.0000	HOMO-12 ->LUMO+2
				HOMO-3 ->LUMO+2
				HOMO-2 ->LUMO+1
				HOMO-2 ->LUMO+2
				HOMO-2 ->LUMO+8
	4.2835	289.45	0.0864	HOMO ->LUMO+3
	4.3224	286.84	0.0000	HOMO ->LUMO+4
	4.3959	282.04	0.0000	HOMO-9 ->LUMO+1
				HOMO-4 ->LUMO
				HOMO-5 ->LUMO+1
	4.4081	281.27	0.0039	HOMO-10 ->LUMO
	4.4099	281.15	0.0000	HOMO-9 ->LUMO+1
				HOMO-7 ->LUMO+1
				HOMO-4 ->LUMO

Etude théorique de complexes à base de salicylidèneaniline substitués

				HOMO-5 ->LUMO+1
--	--	--	--	-----------------

D'après les spectres d'absorption présentés sur la figure IV.7, on note une similarité de la représentation de l'absorbance en fonction la longueur d'onde de lumière absorbée pour tous les complexes. Deux bandes d'absorption sont calculées, l'une intense centrée sur 320 nm et l'autre moins intense marquée au voisinage de 510 nm.

D'après le Tableau IV.18, nous pouvons remarquer que :

- Le complexe à base salicylidèneaniline pure (PtH) présente principalement une bande d'absorption d'énergie 2.5908 eV, sa longueur d'onde est 478.56 nm, cette bande est attribué à la transition HOMO-LUMO de type MLCT. Une autre bande importante apparait à 430.92 nm, due à la transition HOMO-LUMO+1 de type LLCT.
- Les autres complexes étudiés présentent des transitions similaires à celles mentionnés dans le paragraphe précédent mais ces bandes d'absorption possèdent des valeurs d'énergie et de longueur d'onde différentes à celle du complexe de référence.
- Par comparaison avec les énergies et les longueurs d'ondes d'absorption UV-Visible correspondantes à le complexe à base de ligand salicylidèneaniline pure, la présence des différents substituants en position ortho et méta (Positions 2 et 3) diminue les énergies des différentes bandes de transition par conséquent, les longueurs d'onde augmentent.
- Les résultats des calculs TD-DFT des premières énergies d'excitation verticales des complexes étudiés au moyen de la fonctionnelle B3LYP sont donnés dans le tableau IV.18. Ces calculs ont montré le déplacement des bandes d'absorption vers le rouge 499.39, 512.35, 513.6 nm pour le cas d'un substituant en position ortho assuré par des radicaux halogènes donneurs d'électrons
- La substitution en position para par le chlore, le fluor et le méthyle diminue les énergies relatives aux bandes d'absorption comparé au complexe de ligand non substitué par contre l'existence de méthyle en position para accroît la plupart des énergies d'absorption.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Le travail de recherche présenté dans cette thèse de doctorat porte essentiellement sur l'étude théorique de ligands salicylidèneaniline substitués dans leurs états libres et de leurs complexes de platine dans son état de valence +2. Les méthodes de calcul retenus sont basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et celle dépendante du temps (TD-DFT). Le choix de ces méthodes est dicté par leurs réussites dans le domaine de la chimie quantique.

On s'est particulièrement intéressé d'une part au champ d'application de ces composés dans les différents domaines, d'autre part à l'impact de la position et de la nature du substituant sur les structures géométrique et électronique ainsi qu'aux propriétés optiques des systèmes étudiés.

Pour les ligands, nous pouvons conclure que :

- E_{HOMO} plus élevé dans le cas de substituants libérant des électrons tels que CH_3 sur salicylidèneaniline augmente la dureté du ligand.
- La dureté globale (η) donne une prédiction acceptable pour la basicité du ligand de Lewis.
- La position du substituant affecte légèrement les caractéristiques électroniques des ligands étudiés de la salicylidèneaniline.
- L'analyse des cartes MESP donne des schémas moléculaires réactifs bénéfiques pour les ligands étudiés.

Pour les complexes l'analyse fait au cours de cette thèse sur ces systèmes nous a permis :

- De valider l'importance de l'effet de solvation des complexes étudiés par l'effet stabilisant apportés à ces molécules lors de

-

Conclusion générale

carbone juxtaposés du au passage a un état plus stable prouvé par l'augmentation des écarts énergétiques.

- La distance du substituant au site de coordination marqué la position du radical par rapport au centre métallique avait son influence sur le transfert de charge du ligand vers le métal, l'importance de ce transfert est en rapport avec les effets électrodonneurs et électroattracteurs des substituants.

Enfin pour l'étude spectroscopique nous avons remarqué que :

- L'allure du graphe est similaire pour les différents complexes étudiés ce qui implique que ces composés se comportent de façon identique vis-à-vis de l'effet de l'irradiation UV-Visible.
- Le complexe à base salicyldène aniline pure (PtH) présente deux bandes d'absorption principales situées à 430.92 et 478.56 nm, attribués à HOMO -> LUMO et HOMO -> LUMO+1, respectivement.
- Les autres complexes étudiés présentent des transitions similaires à celles mentionnés dans le paragraphe précédent mais ces bandes d'absorption possèdent des valeurs d'énergie et de longueur d'onde différentes à celle du complexe de référence.
- Par comparaison avec les énergies et les longueurs d'ondes d'absorption UV-Visible correspondantes à le complexe à base de ligand salicyldène aniline pure, la présence des différents substituants en position ortho et méta (Positions 2 et 3) diminue les énergies des différentes bandes de transition par conséquent, les longueurs d'onde augmentent.
- La substitution en position para par le chlore, le fluor et le méthyle diminue les énergies relatives aux bandes d'absorption comparé au complexe de ligand non substitué par contre l'existence de méthyle en position para accroît la plupart des énergies d'absorption.

Références bibliographiques

- [1] A. Tayeb-Benmachiche, Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, 2012, 1.
- [2] H. Djouama, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2018,1.
- [3] M. Bouzgou, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2019, 4.
- [4] A. F. Diaz, K. K. Nanazawa, G. P. Gardini; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1979, 635.
- [5] G. Tourilion, F. Garnier; *J. Electroanal. Chem.*, 1982, 135, 173.
- [6] Katsuki, *Coord. Chem. Rev.* 1995, 140, 189.
- [7] O. Guillou, R. L. Oushoorn, O. Khan, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 626.
- [8] M. Y. Belghit, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2017.
- [9] D. Commeruc: *Catalyse de Coordination. Technique d'ingénieur*, 1990, 1220.
- [10] D. Commeruc *Techniques de l'ingénieur*, 2003, 1220 : 1-16.
- [11] I. Haiduc et J. J. Zuckerman, "Basic Organometallic Chemistry", Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1985.
- [12] P. R. Mitchell, R. V. Parish, *J. Chem. Ed.*, 1969, 46, 811.
- [13] C. A. Tolman, *Chem. Soc. Rev.*, 1972, 337.
- [14] S.F.A.Kettla ; physico-chimie inorganique: une approche basée sur la chimie de coordination. Traduction de la 1ere Edition Anglaise Parécikilchant De Book Université S.A, 1999.
- [15] H. Brunner, *Transition Metal Chemistry And Optical Activity-Werner Type Complexes, Organometallic Compounds, Enantioselective Catalysis, Inchirality- From Weak Bosons To The A-Helix*, R.Jonosckey (Ed)., 1991, 166-179.
- [16] W. M. Latimer, *Oxidation States Of The Elements And Their Potentials In Aqueous Solution*, 2nd Edn, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey., 1952.
- [17] R. Short, M. B. Hursthouse, T. G. Pural, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Chem Commun.*, 407, 1987.
- [18] J. Weiss, *Z. Anorg; Ally Chem.*, 137, 1986, 542.
- [19] R. Jones, T.G. Purcell, D.J. Williams, J.D. Wallins; *Polyhedron.*, 6, 1987, 2165.
- [20] W. Partenheimer, B. Durham, *J. Am. chem. sec.*, 96, 1974, 3800.
- [21] K. N. Raymond, P. W. R. Corfield, J.A. Ibers; *Inorg. Chem.*, 7, 1968, 1362-1372.
- [22] a- A. Haland, A. Hammel, K. Rypdal, H. V. Volden; *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 1990, 4547-4549.
- b- R. Andersen, E. Carmana-Guzma, J. F. Gibson, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1976, 2204.
- [23] B. J. Carden, J. A. Cunningham, R. Eisenberg; *Inorg. Chem.*, 9, 1970, 356.
- [24] S. S. Basson, L. D. C.Bok, J. G. Leipoldt; *Acta. Cryst., Sect.B.*, 36, 1980, 1209.

Références bibliographiques

- [25] S. S. Basson, L. D. C. Bok, J.G. Leipoldt; Acta. Cryst., Sect.B., 26, 1980, 1209.
- [26] L.D. C. Bok, J.F. Leipoldt, S.S. Basson; Z. Anorg. Allg. Chem., 392, 1972, 303.
- [27] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin; Purification Of Laboratory Chemicals, 2^{ème} Ed, Pergamon Press., 1980.
- [28] M. G. B. Drew; Coord. Chem. Rev., 24, 1977, 179.
- [29] W. Schlenk, Thal; Chem. Ber., 46, 1913, 2843.
- [30] L. Lekha, Thèse de doctorat en chimie, B.S. Abdur Rahman University Vandalur, Chennai, India, 2014, 4.
- [31] F. Tonathan. Thèse de doctorat, Transfert de charge et d'énergie dans différents systèmes moléculaires. Université de Genève, 2010.
- [32] F. Guédira, Radiochimie analytique et méthodes séparatives.
- [33] E. Brémond. Thèse de doctorat, Université de Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2012.
- [34] E. Schrödinger, Ann. Physique, Vol.79, 361 (1926).
- [35] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Physik, 1927, 84, 457.
- [36] D. R. Hartree, Pro. Cambridge Philos, 1928, 24, 89.
- [37] J. C. Slater, Phys. Rev, 1929, 34, 1293.
- [38] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc, 1928, 24, 89.
- [39] V. Fock, Ann. Phys, 1930, 61, 126.
- [40] A. Szabo, N.S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory. Dover Publications Inc, New York (1996).
- [41] L. H. Thomas, Proc. Camb. Philos. Soc, 1927, 23, 542.
- [42] E. Fermi, Rend. Accad. Lincei. 1927, 6, 602.
- [43] P. A. M. Dirac, Proc. Camb. Philos. Soc, 1930, 26, 376.
- [44] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B, 1964, 136, 864.
- [45] J. Harris, R. O. Jones, Phys. F: Met. Phys. 1974, 4, 1170.
- [46] J. C. Slater, Phys. Rev. 1951, 81, 385.
- [47] J. P. Perdew, A. Zinger, Phys. Rev. B, 1981, 23, 5048.
- [48] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 1992, 45, 13244.
- [49] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nussair, Can. J. Phys. 1980, 58, 1200.
- [50] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 1980, 45, 566.
- [51] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, Phys. Rev. B 1996, 54, 16533.
- [52] A. D. Becke, Phys. Rev. A 1988, 38, 3098.
- [53] J. P. Perdew, dans Electronic Structure of Solids, Eds. P. Ziesche, H. Eschring, Academic Verlag: Berlin, 1991.

Références bibliographiques

- [54] J. P. Perdew, Phys. Rev. B 1986, 33, 8822.
- [55] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B 1988, 37, 785.
- [56] A. D. Becke, J. Chem. Phys. 1993, 98, 1372.
- [57] A. D. Becke, J. Chem. Phys. 1993, 98, 5648.
- [58] V. Barone, Chem. Phys. Lett. 1994, 226, 392.
- [59] M. D. Wordrich, C. Corminboeuf, P. Von Ragué Shleyer, Org. Lett. 2006, 8, 3631.
- [60] E. M. Sproviero, J. A. Gascon, J. P. McEvoy, G. W. Brudvig, V. S. Batista, J. Inorg. Biochem. 2006, 100, 786.
- [61] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 1996, 77, 3865.
- [62] E. Ruiz, S. Alvarez, J. Chem. Phys. 2005, 123, 164110.
- [63] F. A. Hamprecht, A. J. Cohen, D. J. Tozer, N. C. Handy, J. Chem. Phys. 1998, 109, 6264.
- [64] S. Boumendil, Thèse de doctorat en chimie, Université de Sidi Bel Abbes, Algérie, 2016, 37-38.
- [65] R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 1963, 85, 3533-3539.
- [66] K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata, J. Chem. Phys. 1957, 27, 1247-1259.
- [67] R. G. Parr, W. Yang, Annu. Rev. Phys. Chem. 1995, 46, 701-728.
- [68] P. Geerlings, F. Proft, W. Langenaeker, Chem. Rev. 2003, 103, 1793.
- [69] (a) R. G. Parr, R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 105, 7512 (1983); (b) R. G. Parr, W. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules; Oxford University Press: New York, NY, USA, (1989).
- [70] T. Koopmans, Physica., 1, 104 (1933).
- [71] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. B 140, 1133 (1965).
- [72] (a) R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 85, 3533 (1963); (b) R. G. Pearson, Acids and bases. Science 151, 172 (1966); (c) R. G. Pearson, J. Songstad, J. Am. Chem. Soc., 89, 1827 (1967).
- [73] R. G. Parr, L. v. Szentpály, S. Liu, Electrophilicity index. J. Am. Chem. Soc., 121, 1922 (1999).
- [74] R. B. Woodward, R. Hoffmann, Acc. Chem. Res., 1, 17 (1968).
- [75] P. Pérez, L. R. Domingo, A. Aizman, R. Contreras, The Electrophilicity Index in Organic Chemistry, in Theoretical Aspects of Chemical Reactivity; Elsevier: New York, NY, USA, 19 (2007).
- [76] R. G. Pearson, J. Songstad, J. Am. Chem. Soc. 1967, 89, 1827.
- [77] R. G. Pearson, « Hard and Soft Acids and Bases », Dowden. Hutchinson et Ross : Stroudenburg. PA, 1973

Références bibliographiques

- [78] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenker, *Chem. Rev.* 2003, 103, 1793.
- [79] A.K. Chandra, M. T. Nguyen, *Int. J. Mol. Sci.* 2002, 3, 310.
- [80] K. Fukui, *Science*. 218, 747, 1982.
- [81] R. G. Parr, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 106, 4049, 1984.
- [82] W. Yang, R.G. Parr, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A* 82, 6723, 1985.
- [83] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1988, 163, 305.
- [84] W. Yang, W. Mortier, *J. Am. Chem. Soc.* 108, 5708, 1986.
- [85] G. Te Velde, F. M. Bickelhaupt, S. A. J. Van Gisbergen, C. Fonseca, J. E. Berends, J. G. Snijders, *J. Comput. Chem.*, 22, 931, 2001.
- [86] W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton, J. A. Pople, Gaussian (quantum program exchange, program No, 2371970).
- [87] J. S. Griffith, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 1956, 75, 676-680.
- [88] K. Ramya, K. K. Anupama, K. M. Shainy, *Egypt. J. Petrol.* 2017, 26, 421-437.
- [89] M. Lamsayah, M. Khoutoul, A. Takfaoui, W. Soufi, M. Merad, S. Ghalem, R. Touzani, *J. Mater. Environ. Sci.* 2016, 7, 2796-2805.
- [90] S. E. Hachani, Z. Necira, D. E. Mazouzi, N. Nebbache, *Acta Chim. Slov.* 2018, 65, 183-190.
- [91] C. G. Dulal, I. Nazmul, *Inter. Journal of Quantum Chemistry*. 2011, 111, 40-51.
- [92] S. Kaya, S. E. Kariper, A. Ungördü, C. Kaya, *Journal of New Results in Science*, 2014, 4, 82-89.
- [93] R. G. Parr, L. V. Szentpaly, S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 1922-1924.
- [94] E. Scrocco, J. Tomasi, *Top. Curr. Chem.*, 1973, 42, 95-170.
- [95] P. Politzer, J. S. Murray, P. Lane, *J. Comput. Chem.*, 2003, 24, 505-511.
- [96] Y. Ma, P. Politzer, *J. Chem. Phys.*, 2004, 120, 8955-8959.
- [97] *Metals handbook*, Vol. 10: Materials characterization, ASM International, 1986, 1310, 344.
- [98] Avec le germanium (électronique avancée) ; le titane (sous-marins de chasse, alliage extrêmement résistant) ; le magnésium (explosifs) ; le mercure (chimie nucléaire, instruments de mesure) ; le molybdène (acier) ; le cobalt (chimie nucléaire) ; le columbium (alliages spéciaux extrêmement rares). (Christine Ockrent, comte de Marenches, *Dans le secret des princes*, éd. Stock, 1986, p; 193.
- [99] David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc, 2009, 90^e éd., 2804 p., Relié (ISBN 978-1-420-09084-0)

Références bibliographiques

- [100] Beatriz Cordero, Verónica Gómez, Ana E. Platero-Prats, Marc Revés, Jorge Echeverría, Eduard Cremades, Flavia Barragán et Santiago Alvarez, « Covalent radii revisited », *Dalton Transactions*, 2008 p 2838 - 2832 .(DOI 10.1039/b801115j
- [101] David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC, 2009, 89^e éd., p. 10-203 .
- [102] I. E. Marko, S. Sterin, O. Buisine, G. Mignani, P. Branlard, B. Tinan, J. P. Declercq, *Science*, 298, 204, 2002.
- [103] I. E. Marko, S. Sterin, O. Buisine, G. Berthon, G. Michaud, B. Tinant, J. P. Declercq, *Adv. Synth. Catal.*, 346, 1429, 2004.
- [104] J. W. Sprengers, M. De Greef, M. A. Duin, C. J. Elsevier, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3811–3819, 2003.
- [105] J. W. Sprengers, M. J. Agerbeek, C. J. elsevier, *Organometallics*, 23(13), 3117–3125, 2004.
- [106] T. J. Geldbach, D. Zhao, N. C. Castillo, G. Laurency, B. Weyershausen, P. J. Dyson, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 9773, 2006.
- [107] M. Poyatos, A. Maise-François, S. Bellemin-Lapponnaz, L. H. Gade, *Organometallics*, 25(10), 2634–2641, 2006.
- [108] A. Fehn, Brevet, Wacker Chemie AG, EP1672031 B1, 2007.
- [109] J. J. Hu, F. Li, T. S. A. Hor, *Organometallics*, 28(4), 1212–1220, 2009.
- [110] C. Lu, S. Gu, W. Chen, H. Qiu, *Dalton Trans.*, 39, 4198–4204, 2010.
- [111] J. W. Sprengers, M. J. Mars, M. A. Duin, K. J. Cavell, C. J. Elsevier, *J. Organomet. Chem.*, 679, 149, 2003.
- [112] J. J. Dunsford, K. J. Cavell, B. Kariuki, *J. Organomet. Chem.*, 696, 188, 2011.
- [113] M. A. Taige, S. Ahrens, T. Strassner, *J. Organomet. Chem.*, 696, 2918, 2011.
- [114] C. M. Downing, H. H. Kung, *Catal. Commun.*, 12, 1166, 2011.
- [115] D. A. Rooke, E. M. Ferreira, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 51, 3225, 2012.
- [116] H. A. Zhang, J. Q. Liu, S. J. Cheng, M. Z. Cai, *J. Chem. Res.*, 241, 2012.
- [117] J. C. Bernhammer, H. V. Huynh, *Organometallics*, 33, 172, 2014.
- [118] A. E. Patterson, J. J. Miller, B. A. Miles, E. L. Stewart, J. M. E. J. Melanson, C. M. Vogels, A. M. Cockshutt, A. Decken, P. M. JR, *Inorganica Chimica Acta*, 415, 88–94, 2014.
- [119] U. Belluco, "Organometallic and Coordination Chemistry of Platinum", Academic Press, chapitre I, 1974.
- [120] B. Rosenberg, L. VanCamp, T. Krigas, *Nature*, 1965, 205, 698.

Références bibliographiques

- [121] B.Rosenberg,L. Van Camp,J.E.Trosko,V.H.Mansour,Nature.1967,22,385.
- [122] M. J .S. Dewar, J. Mol. Struct. (Theochem), 1989,200,301.
- [123] G. Klopman. J.Amer. Chem. Soc.,1968,90,223.
- [124] L. Salem. J.Amer.Chem.Soc.,1968,90,543.
- [125] K. Fukui,*Theory of orientation and stereoselection,*Springer Verlag Berlin Heidelberg,New York,1975.
- [126] Y.Jean,F. Volatron,Les orbitales Moléculaires en Chimie, McGraw-Hill:Paris 1991.
- [127] H.A.Jahn,E.Teller,Proc.Roy.Soc,1973,A161,220.
- [128] R. E. Skyner et al., « A review of methods for the calculation of solution free energies and the modelling of systems in solution », in : Phys. Chem. Chem. Phys. 17.9 (2015), p. 6174–6191, doi : 10.1039/c5cp00288e.
- [129] M. Reddy et al., « Free Energy Calculations to Estimate Ligand-Binding Affinities in Structure-Based Drug Design », in : Current Pharmaceutical Design 20.20 (mai 2014), p. 3323–3337, doi : 10.2174/13816128113199990604.
- [130] S. Brown, M. Shirts et D. Mobley, Free-energy calculations in structure-based drug design, mai 2010, p. 61–86
- [131] B. Honig,K. Sharp,A. Yang. J.Phys.Chem.,1993,97:1101-1109.
- [132] T. Simonson.Curr.Opin.Struct.Biol.,2001,11:243-253.
- [133] T. Simonson.Rep.Prog.,Phys.2003,66:737-787.
- [134] (a) Barone. V.,Cossi.M.J.Phys.Chem.1998,1995,A,102,
(b) Cossi.M.,Rega.N.,Scalmani.,G.,Barone,V.,J.Comput.Chem.2003,24,669.

ملخص:

يمثل هذا العمل البحثي مساهمة علمية أصلية تتناول نظريًا تأثير الطبيعة وموقع البديل على الفاعلية الكيميائية وكذا الخصائص الإلكترونية لثلاثة عشر ليغند الساليسيليديين أنلين ومعقداتها القائمة على البلاتين (Pt (II)). تم استخدام الحسابات المستندة على نهج نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) باستخدام الوظيفية الهجينة B3LYP للتنبؤ بالفاعلية الكيميائية لروابط الساليسيليديين أنلين المستبدلة، تم إجراء الحسابات بمساعدة برنامج ADF. تم استخدام القاعدة LanL2DZ لدراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية والطاقية لثلاثة عشر معقدًا للبلاتين. تم استخدام حسابات النظرية الوظيفية للكثافة المتعلقة بالوقت (TD-DFT) لدراسة الامتصاص في مجال الأشعة فوق البنفسجية و المرئية للمعقدات. تم أخذ تأثير المذيب بعين الاعتبار من خلال اختيار نموذج PCM المطبق في برنامج Gaussian 09.

كلمات مفتاحية: الساليسيليديين أنلين، معقدات، البلاتين، DFT، TD-DFT، Gaussian 09.

Abstract:

This research work represents an original scientific contribution which theoretically treats the effect of the nature and the position of the substituent on the chemical reactivity as well as the electronic properties of the thirteen ligands type salicylideneaniline and their complexes with platinum Pt (II). Calculations based on Density Functional Theory approach (DFT) have been employed using B3LYP hybrid functional to predict the chemical reactivity of the substituted salicylideneaniline ligands. The calculations have been realized using ADF program package. LanL2DZ basis set has been used to study the structural, electronic, and spectroscopic properties of thirteen complexes of platinum. Time Dependent Density Functional Theory (TD-DFT) calculations have been employed for the study of the absorption of the complexes in the UV-Visible range. The effect of the solvent was taken into account through the choice of PCM model, implemented in Gaussian 09 program.

Keywords: Salicylideneaniline, substituent, complexes, platinum, DFT, TD-DFT, Gaussian 09.

Résumé :

Ce travail de recherche représente une contribution scientifique originale qui traite théoriquement l'effet de la nature et la position du substituant sur la réactivité chimique ainsi que les propriétés électroniques des treize ligands de type salicylidèneaniline substitué et leurs complexes avec le platine Pt(II). Des calculs à base de l'approche de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) ont été employés en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP pour prédire la réactivité chimique des ligands salicylidèneaniline substitués. Les calculs ont été réalisés à l'aide du programme ADF. La base LanL2DZ a été utilisée pour étudier les propriétés structurales, électroniques et spectroscopiques de treize complexes de platine. Des calculs à base de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité dépendante du temps (TD-DFT) ont été employés pour l'étude de l'absorption des complexes dans le domaine UV-Visible. L'effet du solvant a été pris en considération via le choix du modèle PCM, implémenté dans le programme Gaussian 09.

Mots clés: Salicylidèneaniline, substituant, complexes, platine, DFT, TD-DFT, Gaussian 09.