

La République Algérienne Démocratique Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la Recherche
Scientifique

Université Mohamed kheider Biskra

Faculté des sciences exactes
Et des sciences de la nature
Et de la vie



Département des
Sciences de la matière

MEMOIRE PRESENTÉE PAR :

MEZOUDDJI Hanane

POUR OBTENIR :

LE DIPLOME DE MAGISTERE

OPTION : CHIMIE THEORIQUE

INTITULE :

**ETUDE THEORIQUE DE LA
COMPLEXATION DES METAUX DE
TRANSITION
PAR
LES BASES DE SCHIFF**

Soutenu le : 11/02./2010 Devant la commission d'examen :

Mr D. BARKAT

Mr S. BELAIDI

Mr L. BELKHIRI

Mr B. ZOUCOUNE

Professeur Université de Biskra

Professeur Université de Biskra

M. C Université de Constantine

Professeur Université d'Oum-El-Bouaghi

Président

Examineur

Examineur

Rapporteur

REMERCIEMENT

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Théorique du Département de Chimie de la Faculté des Sciences de l'Université de Mohamed Khider – Biskra, dirigé par le Professeur B. Zouchoune, Professeur au Centre Universitaire Oum-Bouaghi, à qui je tiens à exprimer ma profond gratitude de m'avoir proposé le sujet, et pour sa bienveillance et de m'avoir supervisé durant ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur D. Barkat Professeur à l'Université de Biskra, chef du Département de Chimie industrielle, pour l'aide qui ma donnée pour commencer mon travail. Je le remercie infiniment de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je remercie vivement Monsieur S. Belaidi Professeur à l'Université de Biskra et Monsieur L. Belkhiri, Maître de conférence à l'Université de Constantine d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier aussi tous mes professeurs de poste graduation pour leurs conseils et leurs contributions très bénéfique pour notre formation: Monsieur A. Meghazi Professeur à l'Université de Biskra, A. Boucekkine Professeur à l'Université de Rennes1, J.-F. Halet Directeur de Recherches à l'Université de Rennes1, J.-Y. Saillard Professeur à l'Université de Rennes1, à Mr Poulin Professeur à l'Université de Rennes1.

J'adresse également mes remerciements à mes collègues au laboratoire de Chimie théorique de Biskra, Nora, Malika, Sihem, Farida, Radhia, et mon frère Chakir qui ma beaucoup soutenue et aider pour finir mon travaille.

Je remercie enfin toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Sommaire

Introduction générale	
1. Introduction générale.....	2
Références	4
Chapitre I Aspect théorique et méthodes de calculs	
I.1 Introduction.....	5
I.2. Rappels. L'équation de Schrödinger.....	5
I.3. Les méthodes quantiques	7
I.3.1. Les méthodes Hartree-Fock	10
I.3.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	12
I.4. Conditions de stabilité d'un système chimique	13
I.5. La règle des 18 électrons (ou formalisme EAN).....	15
Références	17
Chapitre II Étude théorique des Complexes à bases de Schiff de Ru (III)	
II.1. Introduction	20
II.2. L'anion de la base de Schiff (<i>DHA-Met</i>).....	20
II.2.1. Complexes $[RuX_2(EH_3)_2(DHA-Met)]^-$	22
II.2.2. Propriétés optiques des complexes $[RuX_2(EH_3)_2(DHA-Met)]^-$	28
II.3. L'anion de la base de Schiff (<i>DHA-Chx</i>)	32
II.3.1. Complexes $[RuX_2(EH_3)_2(DHA-Chx)]^-$	34
II.3.2. Propriétés optiques des complexes $[RuX_2(EH_3)_2(DHA-Chx)]^-$	38
II.4. L'anion de la base de Schiff (<i>DHA-Ampy</i>)	42
II.4.1. Complexes $[RuX_2(EH_3)_2(DHA-Ampy)]^-$	44
II.4.2. Propriétés optiques des complexes $[RuX_2(EH_3)_2(DHA-Ampy)]^-$	48
Conclusion.....	51
Références.....	53
Chapitre III Complexation de base de Schiff avec différents métaux de transition.	
III.1. Introduction.....	55
III.2. Etude des entités $[ML^I(H_2O)_2]^q$	57
- $[CoL^I(H_2O)_2]^q$: ($q = -1$ à $+1$).....	57
- $[NiL^I(H_2O)_2]$	63
- $[CuL^I(H_2O)_2]^q$: ($q = -1$ à $+1$).....	65
- $[ZnL^I(H_2O)_2]$	67

III .3. Propriétés optiques des complexes $[ML^1(H_2O)_2]^q$	69
III.4. Etude des entité $[ML^2X(H_2O)_2]^q$	75
- $[CoL^2Cl(H_2O)_2]^q$:($q= -1$ à $+1$)	76
- $[NiL^2Ac(H_2O)_2]$	78
- $[CuL^2Ac(H_2O)_2]^q$:($q= -1$ à $+1$).....	79
- $[ZnL^2Ac(H_2O)_2]$	80
III .5. Propriétés optiques des complexes $[ML^2X(H_2O)_2]^q$	83
III.6. Etude des entité $[ML^3X(H_2O)_2]^q$	89
- $[CoL^3Cl(H_2O)_2]^q$:($q= +1$ à -1).....	89
- $[NiL^3Ac(H_2O)_2]$	93
- $[CuL^3Ac(H_2O)_2]^q$:($q= +1$ à -1).....	95
- $[ZnL^3Ac(H_2O)_2]$	97
III .7. Propriétés optiques des complexes $[ML^3(H_2O)_2X]^q$	99
Conclusion	105
Références	107
Conclusion générale	109
Annexe.....	111
Résumé	114

Abréviations

DFT	Density Functional Theory
ADF	Amsterdam Density Functional
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
HF	Hartree Fock
OA	Orbitale Atomique
OM	Orbitale Moléculaire
OF	Orbitale Frontière
DHA-Met	Dehydroacétique Acide méthyl amine
DHA-Chx	Dehydroacétique Acide cyclohexyle amine
DHA-Ampy	Dehydroacétique Acide 2- pyridine amine

Introduction générale

Introduction générale

I. Introduction générale:

Dans les décades passé, les complexes qui contient des métaux de transition et différent base de Schiff sont largement étudiés à cause de leurs application dans plusieurs domaines ^[1] c'est pour ça que les bases de Schiff sont considérées comme des ligands privilégié et attractives aussi pour leurs stabilités ^{[2] [3]}.

Il existe une chimie des complexes organométallique de base de Schiff qui est extrêmement riche en particulier sur le plan structural, selon le mode de coordination de la base soit bidentate, tridentate, ou tetradentate ;....

On a réalisé une étude théorique qui permet de mieux comprendre le mode de liaison de certains complexes à base de Schiff, on va étudier les interactions et la complexation des métaux de transition avec les bases de Schiff.

Les composées des métaux de transition ayant une coordination six sont par connus par leur géométrie octaédrique. Les complexes de métaux de transition en présence de base de Schiff observés expérimentalement. La coordination autour de l'atome métallique est décrite comme un octaèdre distordu. La base de Schiff occupe les posions équatoriales du complexe selon le type de base soit bidentate N, O^{-[4]}, tridentate N, O⁻, O^{-[5]} tetradentate N, N, O⁻, O⁻, donneur ; par contre les position axiales sont occupées par des ligands monodentate comme les halogènes, phosphines, eau, hydroxyde,.... ^[6]

Nous avons axé notre travail sur l'étude des complexes à base de Schiff avec les métaux de transition, ces complexes ont un vif intérêt pendant plusieurs années depuis qu'ils sont devenus de plus en plus important comme, agent biochimique, et antimicrobien. ^[7]

Les complexes à base de Schiff ont pris une large zone dans les recherches en raison de leur simple synthèse, versatilité, et diverses applications ^{[8] [9]}. Ainsi, les bases de Schiff ont joué un rôle merveilleux dans le développement de la chimie de coordination comme ils forment facilement des complexes stables avec la plupart des métaux de transition ^[8].

Il y'a des complexes connue biologiquement comme catalyseurs dans plusieurs réaction chimique et photochimique ^[10]. Actuellement, il y'a des complexes proposé comme inhibiteur pour le traitement du cancer et autre maladies ^[11], autre possède une activité à l'insuline ^{[12] [13]}.

Afin de rationaliser la structure électronique de ce type de complexes et de comprendre leur mode de coordination avec les fragments métallique, nous avons entreprise des calcules de structure électronique à l'aide d'une méthode quantique basée sur la fonctionnelle de la densité électronique connue sous DFT (Density Functionnal Theory)

Introduction générale

Cette méthode offre une description extrêmement réussite et fiable des géométrie moléculaire et des grandeurs physique, pour la plupart des complexes des métaux de transition, le formalisme de DFT sera étendu aux états excités dans le but de décrire les phénomènes photochimique et photophysique^[1].

La fiabilité de l'approche TD-DFT^[7] par l'obtention exacte des prédictions des énergies d'excitation et des forces de l'oscillateur sont bien documentées. Cette méthode a été utilisée avec un grand succès pour la détermination des spectres électroniques des complexes de métaux de transition avec une variété de ligands.

Le développement important tant au niveau théorique qu'au niveau logiciel allier à l'accroissement des puissances de calcul des ordinateurs permet d'obtenir pour chaque méthode des résultats qualitatifs de plus en plus précis sur des systèmes complexes.

L'utilisation de la méthode DFT en chimie de coordination à explosé ces dernière années, du faite qu'elle est en train de dépasser les méthodes classique ab initio, et Hartree Fock et post Hartree Fock. Ceci est dû au fait, qu'elle donne d'une part comme déjà cité des résultats bien précis, que les méthodes conventionnelles, pour un coût de calcul moindre, et qu'elle est d'autre part plus facile d'emploi^[8].

Le premier chapitre est consacré aux méthodes de calculs de chimie quantique utilisées et après ceci, une rappelle des règles de stabilité des métaux de transition (règle des 18 électrons).

Le deuxième chapitre porte sur l'étude structurale des complexes de ruthenium (Ru) à base de Schiff dérivée de la condensation de dehydroacétique acide DHA (3-acétyl-6-méthyl-2H-pyran-2,4(3H) dione) avec une amine primaire: méthyl amine (HL1), cyclohexyl amine (HL2), 2-amino pyridine (HL3).

Le troisième chapitre porte sur l'étude structurale des composés à base de Schiff préparée par la condensation de 2-hydroxy acétophénone, éthylène diamine, et plusieurs aldéhydes [o-hydroxy benzène (H_2L^1); benzaldehyde (HL^2); p-hydroxy benzaldehyde (HL^3)], avec différents métaux de transition Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II).

Des calculs en TD-DFT (time-dependent density functional theory) ont été effectués sur les complexes à base de Schiff, dans le but de déterminer la nature des transitions électroniques résultant de l'absorption de la lumière visible ou UV, en utilisant des solvants comme le chloroforme, diméthyl formamide (DMF), éthanol, méthanol, carbone tetrachloride,

Références:

- [1] M. R. Maurya, A.Kumar, A.R. Bhat, A.Azam, C.Bader, D.Rehder, *Inog.Chim.*45 (2006) 1260.
- [2] A.C. Sullivan et al. *J. Chem. Soc.Dalton Trans.* (2000) 2661.
- [3] Y.N. Ito, T. Katsuki, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*72 (1999) 603.
- [4] Q. F .Han, F. F.Jian, L.D.Lu, X. J. Yang, X. J. Wang, *Chem.Cristallog.* 31 (2001) 247.
- [5] A. Erxleben, D.Schumacher, *Eur. J. Inorg.Chem.* (2001) 3039.
- [6] (a) E.J. Baerends, D.E. Ellis P.Ros, *Chem.Phys.* 2(1973) 41.
(b) E.J. Baerends, Ros, *Int. J. Quantum Chem.* S12 (1988) 169.
(c) P.M. Boerrigter, G. Te Velde, E.J. Baerends, Ros, *Int. J. Quantum Chem.* 33 (1988) 87.
(d) G. Te Velde, E.J. Baerends, *J.Comput.Phys.* 99 (1992) 84.
(e) A. D. Becke, *J. Chem.Phys.* 84 (1986) 4524; b) A. D. Becke, *Phys.Rev.A* 38(1988) 3098.
(f) J. P. perdew, *Phys.Rev.B*33 (1986) 8822; b) J. P. perdew, *Phys.Rev.B*34 (1986) 7406.
- [7] M. Tümer, H.KöKsal, M.K. Sener,S. Serin, *Trans.Met. Chem.* 24 (1999) 414-420.
- [8] M.K.Taylor, J.Reglinski, D.Wallace, *Polyhedron.* 23 (2004) 3201.
- [9] S.Yamada, *Coordin.Chem.Rev.* 192 (1999) 537.
- [10] (a) R. C. Feliciomm,E. T. G. Cavalheiro, E. R. Dockal, *Polyhedron.* 20 (2001) 261-268.
(b) E.N. Jacobsen, W. A. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, L. Deng. *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 7063-7064.
(c) W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E.N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 2801-2803.
- [11] D. T. Puerta, S. M. Cohen.*Inorg. Chem.*42 (2003) 3423
- [12] J. H. McNeill, V. G. Yuen, H.R. Hoveyda. *C.Orvig, J.Med.Chem.* 35 (1991) 1489.
- [13] K. H. Thompson. *C.Orvig, J. Chem.Soc. Dalton Trans.* (2000) 2889.reference

Chapitre I

Aspect théorique et méthodes de calculs

I.1. Introduction :

Ce premier chapitre est donc introductif aux différentes notions que nous allons rencontrer par la suite, dont la première partie est une introduction brève aux méthodes de calculs théoriques commençant par la méthode Hartree-Fock et la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est actuellement le choix naturel pour les calculs de la structure électronique des complexes de métaux de transition. Ensuite une partie est consacrée à la description des propriétés électroniques des composés qui représentent les fragments de base. Les méthodes DFT ont montré leur efficacité pour le calcul de complexes de grande taille, comportant quelques centaines d'électrons. Ces méthodes donnent des temps de calculs relativement raisonnables et des résultats assez corrects et de mesures de plusieurs grandeurs physico-chimiques. Les méthodes de calcul de chimie quantique étant bien décrites dans de nombreux ouvrages scientifiques, nous n'allons pas en donner ici une description complète, mais nous allons nous arrêter sur certaines notions qui nous seront utiles pour l'interprétation de certains de nos résultats ^{[1][2]}.

En chimie organométallique, les propriétés physiques et chimiques d'une molécule sont fortement liées au nombre d'électrons de valence et à l'arrangement structural. La connaissance des relations nombre d'électrons-structure-propriétés est donc indispensable pour la compréhension de cette chimie. Les chercheurs s'intéressant à cette chimie font alors appel à des règles empiriques et des outils théoriques de simulation qui leur permettent de calculer avec précision les propriétés des molécules en fonction de leur structure, voire de prédire la structure de nouveaux édifices. Les composés chimiques décrits dans ce mémoire appartiennent à la chimie organométallique où l'aspect covalent est très important. Cette chimie des complexes des métaux de transition est largement dominée par la règle dite « des 18 électrons » ^{[1][2]}.

1.2. Rappels. L'équation de Schrödinger:

La tâche fondamentale de toute méthode de chimie quantique est de tenter, dans le cas de problèmes stationnaires indépendants du temps, de résoudre l'équation de Schrödinger ^[2]

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

qui permet d'accéder avec plus ou moins de précision aux distributions électroniques et aux informations associées. Pour des raisons pratiques, dans le cas où l'énergie E peut être exprimée directement en fonction de ψ , la résolution de l'équation (1) est avantageusement remplacée par la minimisation de $E |\psi\rangle$ connue sous le nom du principe variationnel, ^{[3] [4]} conduisant à l'énergie de l'état fondamental E^0 :

$$E^0 = \min_{\psi} E[\psi] \quad (2)$$

Dans le cas d'un système moléculaire constitué de m noyaux et de n électrons, l'opérateur hamiltonien électronique \hat{H} de l'équation (1) dans l'approximation des noyaux fixes de Born Oppenheimer^[5] est de la forme (en unité atomique) :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^m \frac{Z\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i=1}^n \hat{h}^0 + \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (3)$$

C'est-à-dire la somme d'opérateurs correspondants à l'énergie cinétique des électrons (T), l'énergie potentielle d'attraction électron-noyau (V_{Ne}) et l'énergie potentielle de répulsion électron-électron (V_{ee}). L'équation (1) doit être résolue en respectant les conditions aux limites. Pour un système à n électrons de coordonnées spatiales r_i et de spin s_i , la fonction d'onde ψ doit être définie correctement en tout point et tendre de zéro à l'infini. Elle doit aussi satisfaire le principe d'indiscernabilité des particules. Les électrons étant des fermions (particules de spin non entier), ψ doit également respecter le principe d'exclusion de Pauli,^[6] c'est-à-dire être antisymétrique (changement de signe lors de la permutation des coordonnées de deux électrons).

Le carré de son module

$$|\psi(r^n, s^n)|^2 dr^n \quad (r^n = r^1, r^2, r^3 \text{ et } s^n = s_1, s_2, s_3, \dots, s_n) \quad (4)$$

représente la probabilité de trouver les électrons dans les régions d'espace comprises entre r^n et r^n+dr^n avec des coordonnées de spin s^n . Ceci implique que ψ soit normée à l'unité :

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int \dots \int \psi^*(x^n) \psi(x^n) dx^n dx^n = 1 \quad (x = (r, s)) \quad (5)$$

La densité électronique $\rho(r)$ du système est directement reliée à ψ par simple intégration :

$$\rho(r) = n \int \dots \int \psi^*(x^n) \psi(x^n) ds_1 ds_2 \dots dx_n \quad (6)$$

Sa somme sur tout l'espace donne le nombre d'électrons n du système :

$$n = \int \rho(r) dr \quad (7)$$

L'équation (1) ne peut être résolue de manière exacte que pour les systèmes hydrogénoïdes. Au-delà, les solutions sont approximées et exclusivement abordées au travers de l'équation (2). Une approximation est celle des *électrons indépendants* ^[6]. Elle consiste à décomposer l'hamiltonien du système comme une somme d'hamiltoniens monoélectroniques effectifs $\hat{h}^{\text{eff}}(r_i)$. Les termes de répulsion électronique en $1/r_{ij}$ présents dans l'hamiltonien total du système (voir équation (3)) ne sont donc pas traités explicitement. La distribution spatiale de l'électron i est décrite alors par la spin orbitale ϕ_i telle que :

$$\hat{h}^{\text{eff}}(r_i)|\phi_i\rangle = \varepsilon_i|\phi_i\rangle \quad (8)$$

L'énergie électronique totale du système (E) est alors égale à la somme des énergies monoélectroniques ε_i des spin-orbitales occupées :

$$E = \sum_i \varepsilon_i \quad (9)$$

I.3. Les méthodes quantiques:

Les calculs quantiques, constituent de nos jours, des outils fiables et utiles dans l'étude de la structure et de la réactivité des systèmes moléculaires. On distingue généralement deux catégories de méthodes quantiques :

- Les méthodes issues du cadre *Hartree-Fock (HF)*, dans lesquelles la détermination des propriétés électroniques d'un système moléculaire à n électrons, nécessite la connaissance de la fonction d'onde polyélectronique $\Psi(1, 2, \dots, n)$.
- La méthode dite de la théorie de la fonctionnelle densité (DFT), basée sur une approximation différente. Cette dernière approche, tient compte de la corrélation électronique, s'est imposée ces dernières années, comme outil de modélisation en chimie.

A- Les méthodes *ab-initio*:

La chimie quantique consiste en la détermination des différentes propriétés de la matière en utilisant comme base les principes de la mécanique quantique. L'équation principale dans la mécanique quantique comme déjà cité est l'équation de Schrödinger. Les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger sont la géométrie moléculaire, et donc la stabilité relative (études des conformations), les spectres de vibrations, les moments dipolaires, les spectres électroniques et aussi des fonctions descriptives de la réactivité, telles que les charges atomiques. Toutefois compte tenu de la remarque qui suit, la précision avec laquelle on peut espérer calculer ces quantités est très variable avec la nature de ces propriétés.

Dans les méthodes ab-initio ^[7] l'hamiltonien est défini et on choisit une forme (avec des paramètres variables) pour la fonction d'onde. A partir de ce point, la méthode variationnelle est appliquée pour obtenir la meilleure fonction d'onde capable de minimiser l'énergie.

A.1. Approximation relativiste:

Cette approximation consiste à négliger la variation de la masse des particules du système avec leurs vitesses ainsi que les termes de couplage dus aux spins.

A.2. Approximation de Born –Oppenheimer:

La première étape effectuée en appliquant l'équation de Schrödinger à un problème moléculaire est de séparer les mouvements des noyaux de ceux des électrons en utilisant l'approximation de *Born – Oppenheimer* ^[8]. Ceci est rendu possible car les électrons sont beaucoup plus légers que les noyaux et peuvent ajuster rapidement leur distribution lorsque les noyaux, plus lourds, changent leurs positions. Cela revient donc à résoudre les mouvements des électrons dans un champ de noyaux fixe.

L'équation (1) devient.

$$\mathbf{H}_{el} \Psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \mathbf{E}_{eff}(\mathbf{R}) \Psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (10)$$

Où \mathbf{H}_{el} est l'hamiltonien électronique, $\Psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ la fonction d'onde qui dépend des coordonnées des électrons r aussi bien que des coordonnées des noyaux \mathbf{R} et $\mathbf{E}_{eff}(\mathbf{R})$ est l'énergie effective qui dépend des Coordonnées des noyaux \mathbf{R} , l'hamiltonien défini dans l'équation (3) est pour une molécule contenant n électrons, ayant une masse m_e et m noyaux avec les indices i et α respectivement comme indices de sommation sur tous les électrons et les noyaux.

C'est le dernier terme dans l'équation (3) qui empêche la séparation de l'équation de Schrödinger en n équations à un électron qui seraient plus simples à résoudre. On va se limiter à des systèmes à couche fermée en anglais (*closed-shell*); c'est à dire n'ayant pas d'électrons célibataires est l'approche la plus courante utilisée pour résoudre l'équation de Schrödinger. On va approximer la fonction d'onde Ψ qui est une fonction avec n coordonnées d'électrons (les noyaux étant gelés) par n fonctions mono-électronique avec les symboles suivants χ , Φ ou Ψ suivant les circonstances de la discussion. Pour le moment, nous restreindrons notre discussion aux termes du carré de la fonction d'onde, pour une configuration donnée (fonctions des orbitales occupées) est interprétée comme la densité électronique en ce point de l'espace. La fonction d'onde n'a pas un terme décrivant le spin, car ce terme est absent de l'hamiltonien électronique. Pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin ξ doit être introduite. La coordonnée de spin ξ prend les valeurs $+1/2$ ou $-1/2$. La fonction d'onde de spin aligné le long de l'axe (+) z est $\alpha(\xi)$ et celle pour le spin

aligné le long de (-) z est β (ξ). Le produit de la fonction d'onde spatiale (orbitale atomique) $\Phi(r)$ et de la fonction d'onde de spin α (ξ) ou β (ξ) est appelée Spin orbitale avec la notation $\chi(r, \xi)$. Pour un système ayant n électrons la fonction d'onde la plus simple sera sous la forme d'un produit de spin orbitales^[9].

$$\Psi_{\text{Produit}} = \phi_1(1) \cdot \phi_2(2) \cdot \phi_3(3) \cdot \phi_4(4) \quad (11)$$

Ici $\phi_i(i) = \phi_i(x_i, y_i, z_i, \xi_i)$ représente le spin orbital de l'électron i . La fonction d'onde représentée par l'équation (11) n'est pas cependant complète, parce qu'elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons. L'équation (10) satisfait le principe de Pauli qui impose que si les coordonnées des électrons i et j sont interchangées dans la fonction d'onde ci-dessus, cette fonction d'onde doit changer de signe. Pour prendre en compte cette indiscernabilité et assurer l'antisymétrie, les spin orbitales pour un atome à couche fermée sont écrites sous la forme d'un déterminant de Slater.

$$\psi(x^n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} |\phi_1(x_1) \phi_2(x_2) \dots \phi_n(x_n)| \quad (12)$$

Le facteur de normalisation pour la fonction est $\frac{1}{\sqrt{n!}}$, n étant le nombre d'électrons.

I.3.1. Les méthodes Hartree-Fock:

L'approximation de Hartree-Fock^[10] consiste à résoudre l'équation (1) associée à l'hamiltonien électronique \hat{H} (3) du système, dans l'espace des fonctions d'onde $\psi(x^n)$ représentées par un déterminant de Slater analogue à celui donné dans l'équation (12). Pour obtenir la fonction d'onde Hartree-Fock exacte ψ^{HF} , on peut partir à priori de n'importe quel déterminant de Slater d'essai $\tilde{\phi}_i(x_i)$ exprimé sur la base de fonctions orthogonales mono électroniques d'essai $\tilde{\phi}_i(x_i)$ choisies arbitrairement. L'énergie Hartree-Fock associée à $\tilde{\Psi}^{HF}$, $E^{HF}[\tilde{\Psi}^{HF}]$, est donnée par l'expression :

$$\begin{aligned} E^{HF}[\tilde{\Psi}^{HF}] &= \langle \tilde{\Psi}^{HF} | \hat{H} | \tilde{\Psi}^{HF} \rangle = \left\langle \tilde{\Psi}^{HF} \left| \sum_i \hat{h}^0(i) \right| \tilde{\Psi}^{HF} \right\rangle + \left\langle \tilde{\Psi}^{HF} \left| \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \right| \tilde{\Psi}^{HF} \right\rangle \quad (13) \\ &= \sum_i \langle \tilde{\phi}_i(x_i) | \hat{h}(1) | \tilde{\phi}_i(x_i) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left\langle \tilde{\phi}_i(x_i) \tilde{\phi}_j(x_j) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \tilde{\phi}_i(x_i) \tilde{\phi}_j(x_j) \right\rangle - \left\langle \tilde{\phi}_i(x_i) \tilde{\phi}_j(x_j) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \tilde{\phi}_i(x_i) \tilde{\phi}_j(x_j) \right\rangle \\ &= \sum_i H^0(x_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij}) \end{aligned}$$

Les intégrales J_{ij} dites *coulombiennes* représentent les termes classiques (électrostatiques) de

répulsion électronique entre les électrons i et j , tandis que les intégrales K_{ij} dites *d'échange* sont la conséquence directe de l'antisymétrie de la fonction d'onde ψ . Celles-ci n'ont pas d'interprétation en terme de concept de physique classique.

Le modèle HF est résolu à l'aide du principe variationnel de l'équation (2) : E^{HF} est minimisé sous la contrainte de la conservation de l'orthogonalité des orbitales $\tilde{\phi}_i$ ($\langle \tilde{\phi}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij}$, $\delta_{ij} = 0$) qui est introduite à l'aide de la technique des multiplicateurs de Lagrange (ϵ_{ij})^{[5],[11]} :

$$\delta \{ [E^{\text{HF}}[\tilde{\Psi}^{\text{HF}}]] - \sum_{i,j} \epsilon_{ij} (\langle \tilde{\phi}_i | \tilde{\phi}_j \rangle - \delta_{ij}) \} = 0 \quad (14)$$

La principale lacune de la méthode HF est l'absence du principe d'exclusion pour des électrons de spin opposé. En effet, si le choix d'un déterminant de Slater ψ^{HF} comme fonction d'onde assure le principe d'exclusion de Pauli en interdisant à deux électrons de même état de spin d'être localisés au même endroit de l'espace, il n'en est rien pour deux électrons de spin antiparallèle. Ceci introduit une erreur sur la fonction d'onde ψ^{HF} qui se répercute sur l'énergie électronique totale E^{HF} . Cette erreur dans l'énergie appelée énergie de *corrélacion* électronique E_c ,^[12] est souvent définie par rapport à l'énergie exacte E^{ex} du système selon :

$$\mathbf{E}^{\text{ex}} = \mathbf{E}^{\text{HF}} + \mathbf{E}_c = \mathbf{T} + \mathbf{V}_{\text{Ne}} + \mathbf{J} - \mathbf{K} + \mathbf{E}_c \quad (19)$$

La méthode de Hartree-Fock sous-estime les énergies, l'énergie de corrélation E_c est toujours définie négativement, c'est-à-dire qu'elle contribue comme l'échange K , à diminuer la répulsion électronique classique et donc à stabiliser l'énergie électronique totale du système.

L'absence de corrélation dans le modèle HF peut conduire dans certains cas à des résultats totalement incorrects. Un exemple classique concerne le problème du calcul de l'énergie de dissociation, comme par exemple celui de la liaison H-H dans la molécule d'hydrogène. La méthode HF favorise une distribution des électrons sur un noyau plutôt que sur les deux noyaux comme cela devrait être le cas.^[13] En d'autres termes, même à une distance H-H très grande, la probabilité de trouver deux électrons sur le même noyau est beaucoup trop grande comparée à la probabilité de trouver un électron sur chacun des noyaux. C'est l'erreur dite de *quasi-dégénérescence*, conséquence directe de l'impossibilité des fonctions ψ^{HF} à empêcher deux électrons de spin opposé d'être au même endroit de l'espace.

1.3.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La méthode élaborée qui donne de bons résultats quantitatifs et un outil efficace pour la détermination d'arrangements structuraux de molécules organométalliques. Elle apporte une aide lorsque la détermination structurale par diffraction des rayons X n'est pas possible. Les nombreux outils spectroscopiques et physico-chimiques disponibles actuellement donnent de nombreuses indications sur l'arrangement spatial, mais ils ne permettent pas toujours de lever toutes les interrogations sur une géométrie.

L'idée centrale de la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique est d'exprimer toutes les caractéristiques d'un système quantique non plus à l'aide de la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{x}_n)$ (4n variables), mais plutôt de la seule fonction densité électronique $\rho(\mathbf{x})$ (4 variables) ^{[14][15]}. En particulier, l'énergie électronique totale peut s'écrire sous la forme:

$$E = E[\rho] \quad (20)$$

Rappelons qu'une fonctionnelle est une application qui a pour variable une fonction (dans notre cas, la densité électronique $\rho(\mathbf{x})$); une fonctionnelle fait correspondre un nombre à une fonction alors qu'une fonction fait correspondre à un nombre un nombre. L'énergie peut être décomposée en une somme de fonctionnelles :

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho] + E_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (21)$$

Où : $T[\rho]$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique, $E_{Ne}[\rho]$ est la fonctionnelle énergie d'attraction électron-noyau :

$$E_{Ne}[\rho] = \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (22)$$

$V_{ee}[\rho]$ est la fonctionnelle énergie de répulsion électron-électron. Cette dernière est, elle même, décomposée en deux fonctionnelles :

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (23)$$

Où $J[\rho]$ est la fonctionnelle coulombienne des interactions classiques électron-électron donnée par :

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) 1/r_{1,2} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (24)$$

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

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (24)$$

Les premiers travaux sur la DFT datent d'avant les années 1930, avec Thomas et Fermi (1927) qui eurent l'idée de traiter les électrons du système par un gaz homogène d'électrons libres *non interagissant*, conduisant à une forme analytique de l'énergie^[16]. Dans leur modèle, l'interaction électronique V_{ee} est limitée à la seule répulsion coulombienne classique $J[\rho]$. Toujours à partir du modèle d'un gaz d'électrons libres, Dirac y ajoute quelques années plus tard (1930) une fonctionnelle d'échange, elle aussi calculée analytiquement^[17]. Le problème majeur de ces modèles réside dans leur incapacité à reproduire la structure électronique en couche des atomes et à traiter la liaison chimique^[18]. En effet, ces modèles prédisent systématiquement que la molécule est moins stable que les atomes^[18]. En 1935, von Weizsäcker a l'intuition qu'il est important de prendre en compte l'hétérogénéité de la distribution électronique dans la molécule^[19].

En s'appuyant sur des travaux de Wigner (1932),^[20] il propose d'ajouter à la fonctionnelle énergie cinétique, un terme non local dépendant directement du gradient de la densité électronique. Il est en effet important de calculer le plus précisément l'énergie cinétique T , puisque celle-ci étant très grande devant les autres composantes de l'énergie électronique du système, toute approximation de T a des répercussions dramatiques sur l'énergie totale. Si elle autorise la liaison chimique, cette nouvelle fonctionnelle de von Weizsäcker, présente pourtant encore de grosses carences parmi lesquelles, l'impossibilité d'avoir des ions chargés négativement du fait de l'absence de la corrélation.^[21] Un peu plus tard (1951), Slater introduit la méthode X_α , faisant intervenir les équations obtenues à l'époque par approximation des équations de Hartree-Fock dans lesquelles le potentiel d'échange et de corrélation est une fonctionnelle de la densité identique à un scalaire près à celui donné précédemment par Dirac.^[22]

I.4. Conditions de stabilité d'un système chimique:

Les règles de stabilité qui établissent une relation entre 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 énergétique significatif sépare les orbitales moléculaires (OM) occupées, qui sont

généralement liantes et/ou non liantes, des OM vacantes, qui sont généralement antiliantes. Cette situation générale est schématisée sur le schéma suivant:

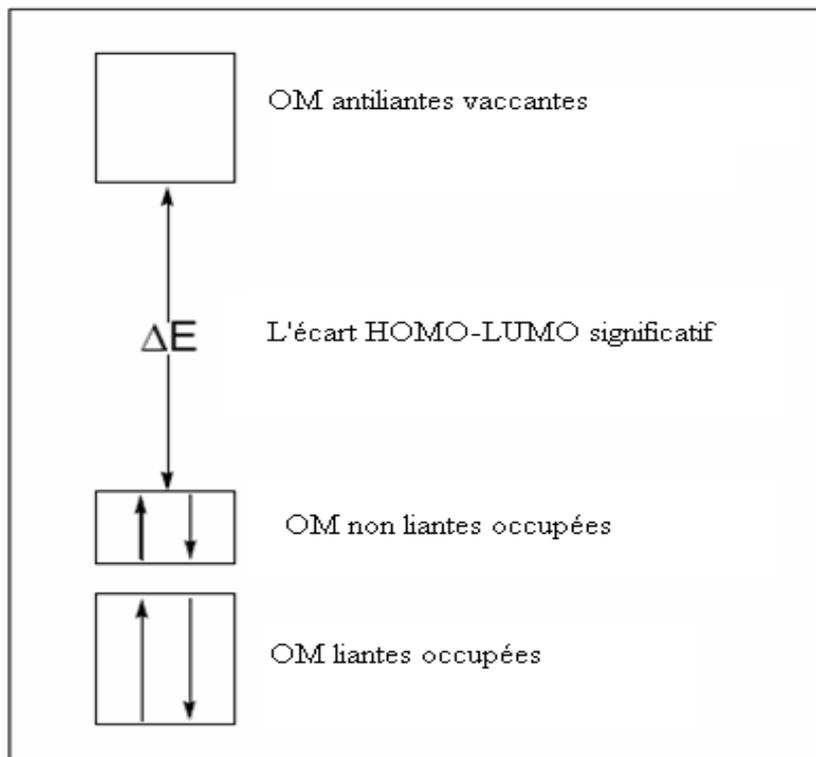


Figure 1 : Schéma orbitalaire simplifié d'une molécule stable.

Si l'on comprend aisément que l'occupation des OM liantes favorise la stabilité thermodynamique, alors que l'occupation des OM antiliantes la défavorise ^[23], l'occupation totale ou partielle des OM 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 (HO) et l'orbitale la plus basse vacante (BV), ce qui conduit à une instabilité de type Jahn-Teller ^[24] qui n'est pas autre chose qu'une instabilité thermodynamique.

En d'autres termes, la non occupation totale de toutes les OM non liantes correspond à une structure instable susceptible d'évoluer vers une structure thermodynamiquement plus stable pour laquelle le nombre d'OM liantes et non liantes est égale au nombre de paires d'électrons de valence.

Par conséquent, ajouter ou enlever des électrons au diagramme de la figure 1 déstabilise la molécule considérée et provoque un changement de sa structure vers une forme plus stable qui, de nouveau, va satisfaire le principe de structure électronique à couche fermée. D'une façon très simplifiée, on peut dire qu'à un nombre d'électrons donné correspond une géométrie donnée, et réciproquement. Le principe de la structure électronique à couche

fermée garantit aussi à la molécule une bonne stabilité cinétique car l'occupation de toutes les OM de basse énergie minimise ses capacités électro-acceptrices (oxydantes) et évite la possibilité de réactions radicalaires.

I.5. La règle des 18 électrons (ou formalisme EAN)

Cette règle dite EAN (de l'anglais Effective Atomic Number) a été introduite par Sidgwick et collaborateurs ^[25] pour expliquer la stabilité de certains complexes organométalliques. Elle s'énonce de la façon suivante:

Dans une molécule covalente stable, tout atome doit s'entourer d'un nombre d'électrons de valence correspondant à la configuration électronique du gaz rare situé à la fin de la période auquel appartient l'atome considéré. Pour les éléments principaux, ce nombre est égal à huit (règle de l'octet), alors que pour les éléments de transition, il correspond à dix-huit (règle des 18 électrons). Cette dernière règle peut être démontrée à partir d'un diagramme d'orbitales moléculaires (OM) d'un complexe ML_n ($L =$ ligand donneur d'un doublet électronique, $n \leq 9$) représenté sur la figure 2 ^[26]. Les interactions orbitales des n combinaisons des orbitales frontières des n ligands avec les 9 orbitales atomiques (OA) du métal de transition (cinq OA d, une OA s et trois OA p) conduisent à la formation de n OM liantes et n OM antiliantes. Les $(9 - n)$ OA du métal non engagées dans des liaisons forment les OM non liantes. Le principe de stabilité énoncé précédemment impose l'occupation des niveaux liants et non liants soit $n + (9 - n) = 9$ orbitales de valence qui doivent être occupées par 18 électrons de valence, d'où la règle des 18 électrons. Cette règle comporte néanmoins des exceptions comme nous le verrons par la suite. Par exemple les complexes plans carrés sont stables pour un compte de 16 électrons et les complexes linéaires sont souvent observés pour un compte de 14 électrons au lieu de 18. Dans ces complexes une ou deux OM dérivant de la sous-couche p de valence du métal sont non liantes. Cependant, elles sont inaccessibles aux électrons du fait de leur haute énergie.

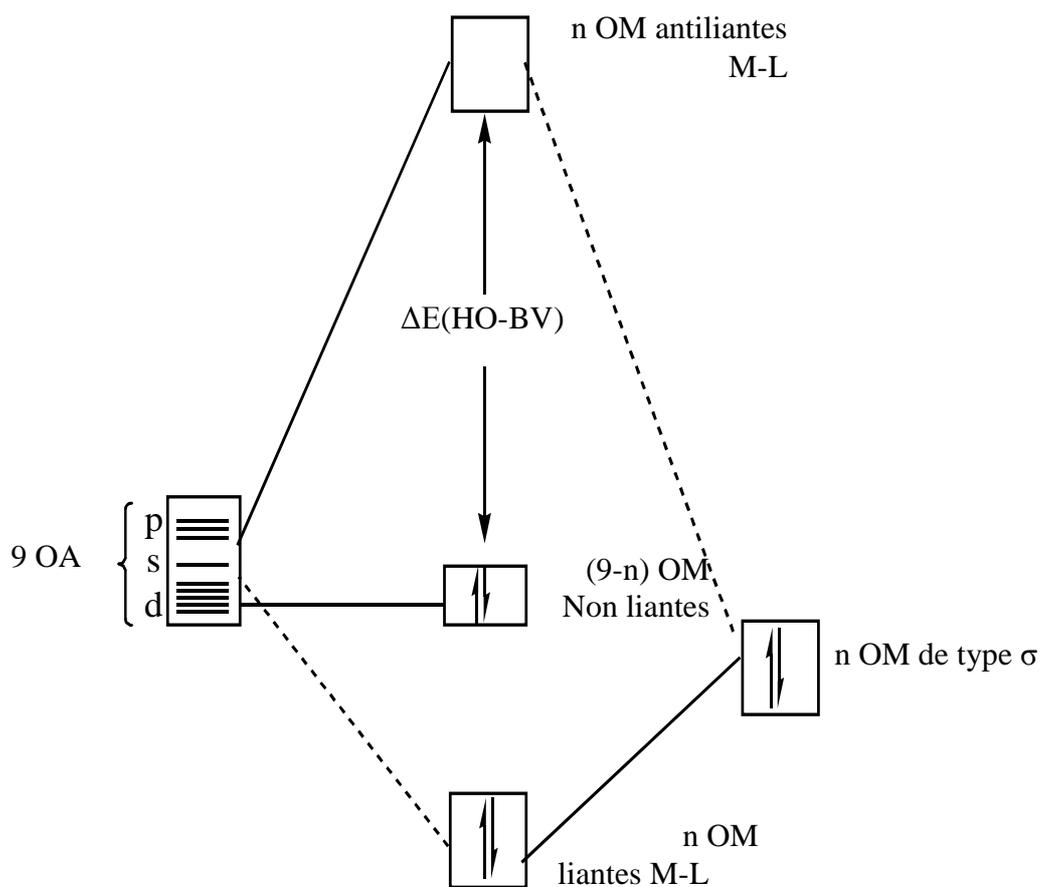


Figure 2: Diagramme d'interactions orbitales général pour un complexe ML_n à 18 électrons.

Références :

- [1] F. de Montigny, G. Argouarch, K. Costuas, J.F. Halet, T. Roisnel, L. Toupet, C. Lapinte, *Organometallics*. 24 (2005) 4558-4572.
- [2] H. Jiao, K. Costuas, J. A Gladysz, J. F. Halet, M. Guillemot, L. Toupet, F. Paul, C. Lapinte, *J. Am. Chem. Soc.* 125(2003) 9511-9522.
- [3] E. Shrödinger. *Ann. Physik*, **1926**, 79, 361 ; **1926**, 79, 489.
- [4] T. Epstein. *The variation method in Quantum Chemistry*, Academic Press: New-York, **1974**.
- [5] M. Born, J. R. Oppenheimer. *Ann. Physik*, **1927**, 84, 457.
- [6] J. L. Rivail. *Eléments de chimie quantiques à l'usage des chimistes*; Inter Editions/Editions du CNRS: Paris **1989**.
- [7] E. Donald, Williams, *Net Atomic Charge and Multipole Models for the Ab initio Molecular Electric Potential*, **1991**, 219-271.
- [8] D. Feller and Ernest. R. Davidson, *Basis Sets for Ab-initio Molecular Orbital Calculations and Intermolecular Interactions*, **1990**, 1-43.
- [9] (a) S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. London*, **1950**, A200, 542; (b) S. F. Boys, Bernardi. F, *Molec. Phys.* **1970**, 19, 553.
- [10] D. R. Hartree. *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1928**, 24, 89. (b) V. Z. Fock. *Physik*. **1930**, 24, 89.
- [11] M. B. Einhorn, R. Blankenbecler. *Ann. Physik*, **1971**, 67, 480.
- [12] A. Sinanoglu, K. A. Brueckner. *Three Approaches to Electron Correlation in Atoms*; New Haven, Conn; Yale-University Press **1970**.
- [14] M. Wolfsberg, L. Helmholz. *J. Chem. Phys.*, **1952**, 20, 837.
- [15] M. H. Whangbo, R. Hoffmann. *J. Chem. Phys.*, **1978**, 68, 5498.
- [16] (a) E. Fermi. *Rend. Accad. Linci* **1927**, 6, 602.
(b) L. H. Thomas. *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1927**, 23, 542.
(c) N. H. March. *Self-Consistent Field in Atoms* ; Pergamon : Oxford, **1975**.
- [17] P. A. M. Dirac. . *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1930** 26 376.
- [18] E. H. Lieb. *Rev. Mod. Phys.* **1981**, 53, 603.
- [19] C. F. Z. von Weisacker. **1935** 96 431.
- [20] E. Wigner. *Phys. Rev.* **1932** 40 749.
- [21] R. G. Parr, W. Yang. *Density Functional Theory of atoms and Molecules* ; Oxford University Press : Oxford, **1982**.
- [22] (a) J. C. Slater. *Phys. Rev.* **1951**, 81, 385.
(b) J. C. Slater. *Quantum Theory of atoms and Molecules*; McGraw-Hill: New-York. Vol 4, **1974**.

(c) H. Chermette. *New. J. Chem.* **1992**, 16, 1081.

[23] Y. Jean, F. Volatron, *Les Orbitales Moléculaires en Chimie*; McGraw-Hill: Paris **1991**.

[24] H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. Roy. Soc.* **1937**, A161, 220.

[25] N. V. Sidgwick, H. E Powell. *Proc. Roy. Soc.* **1940** A176 153.

[26] T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo. *Orbital Interactions in Chemistry*; John Wiley & Sons; New York, **1985**.

Chapitre II

**Étude théorique des Complexes à bases de Schiff
de Ru (III)**

II.1. Introduction :

Les bases de Schiff (*DHA-R*), où *R* dépend de l'amine primaire utilisée, sont des composés aromatiques stables, leurs anions sont donneurs d'électrons.

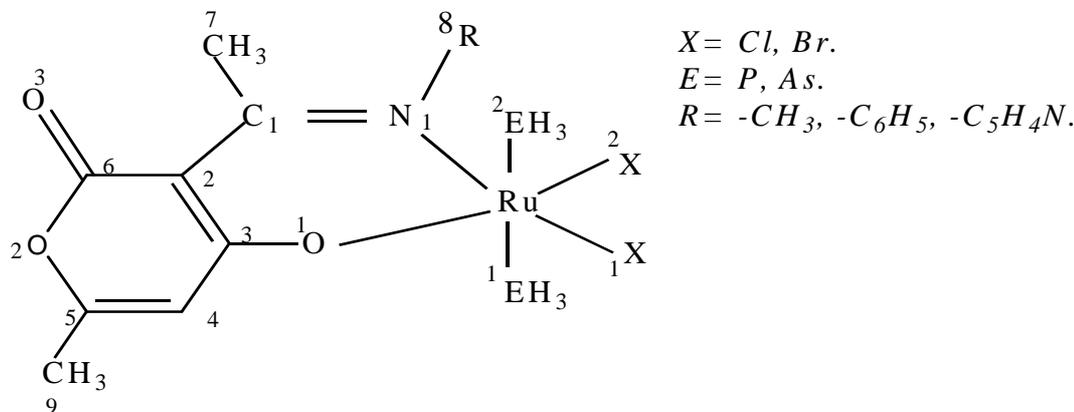


Schéma 1: Structure générale des complexes $[RuX_2(EH_3)_2(DHA-R)]$.

Des études théoriques ont permis de mieux comprendre le mode de coordination de certains de ces bases de Schiff avec les métaux de transition. Cependant; aucune investigation théorique et systématique n'a été entreprise sur la chimie de coordination de base de Schiff. Nous avons voulu pallier à ce manque en réalisant une série de calculs à l'aide de la méthode de DFT.

Les complexes de bases de Schiff de métaux de transition ^[1] qui ont les atomes O et N donneur ont montré une exponentielle croissance comme catalyseurs inorganique pour plusieurs transformations organiques. Encore, les complexes avec métal de transition phosphine/ arsine jouent un rôle essentiel dans la chimie structurale, catalytique, et organique, spécialement les complexes de ruthénium *Ru* sont importants dans les réactions d'hydrogénation, isomérisation, decarboxylation, l'élimination réductrice, ^[2]

En plus l'efficacité de ces complexes dans l'oxydation des alcools primaire et secondaire en leurs aldéhydes et cétones correspondants est très importante dans la synthèse organique. ^[3] Parmi les métaux de transition de second rangée, le ruthénium agit en médiateur dans l'oxydation et trouvent d'application à cause des propriétés unique de ce métal et sa versatilité, quant à son état d'oxydation varie de -II à +VIII. ^[4]

II.2. L'anion de la base de Schiff (*DHA-Met*):

Le ligand de base de Schiff est préparé par la condensation de dehydroacétique acide DHA (3-acétyl-6-méthyl-2H-pyran-2,4(3H) dione) avec une amine primaire.

L'amine 1^{ère} est le méthylamine, la structure de la base de Schiff dehydroacétique acide méthylamine, (*DHA-Met*) ^[5] est donnée par le Schéma 2:

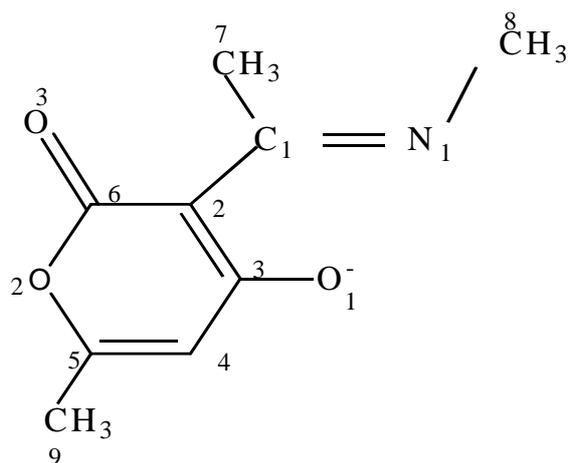


Schéma 2 : L'anion de la base de Schiff *HL1* (*DHA-Met*).

Nous avons réalisé une série de calculs en méthode DFT sur des séries de complexes réels de type $[RuX_2(EPH_3)Ln]$ ($Ln = L1, L2, L3$). Pour étudier ces composés et minimiser le temps de calcul, nous avons remplacé les phényles (Ph) des ligands phosphines ou arsines par l'hydrogène (H) par ce que ces deux fragments sont analogue isolaubeaux (même nombre d'OF de même symétrie avec le même nombre d'électrons). Les calculs ont été effectués à l'aide du programme ADF en méthode DFT. La plupart des géométries optimisées ont été caractérisées comme étant des minimums de l'hyper surface d'énergie potentielle à l'aide d'un calcul de fréquences des modes normaux de vibration.

La structure moléculaire et électronique de la base *HL1* libre est connue ^[4]. Les distances et les angles optimisés de la base de Schiff libre *HL1*, et complexée sont donnés dans le Tableau 1, la Figure 1 représente le diagramme des OMs obtenu pour l'anion de la base *HL1*.

L'écart HOMO-LUMO est plus de 2 eV ce qui confère une bonne stabilité au composé. On remarque que les orbitales frontières, la HOMO (5a) et la HOMO-1(4a) sont des orbitales non liantes localisés essentiellement sur O_1 et N_1 , ce qui favorise leur complexation.

Ces complexes sont diamagnétique et pour lesquels une structure moléculaire expérimentale a été publiée ^[4]. La structure générale de ces complexes est donnée sur le Schéma 1, les principales distances optimisées et la population des OF de la base de Schiff *LI* après interaction et les charges atomiques nettes de Mulliken sont regroupés données dans le Tableau 1, et la géométrie optimisée est donnée sur la Figure 2.

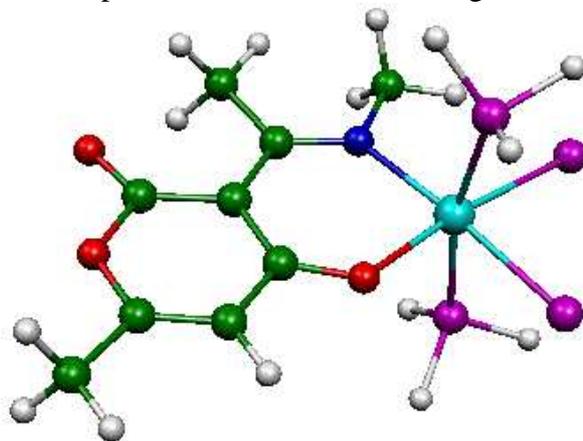


Figure 2: Géométrie optimisée des complexes $[RuX_2(EH_3)_2(DHA-Met)]^-$.

Nous commençons notre étude par le complexe $[RuCl_2(PEt_3)_2(DHA-Met)]^-$ synthétisé et structurellement caractérisé par Sethuraman Kannan et Rengan Ramesh, choisi comme modèle, le diagramme d'interaction d'un tel complexe de type générale $[RuX_2(EH_3)_2(DHA-Met)]^-$ (Ru (II)= d^6) est représenté sur la Figure 3, les calculs ont été effectués en symétrie C_1 .

L'analyse de l'interaction entre fragments selon la méthode développée par Ziegler ^[6], offre la possibilité d'évaluer les transferts électroniques impliquant les orbitales frontières (OF) de la base de Schiff *LI*, et les OF du métal. Les fragments considérés sont le métal $(EH_3)_2(X)_2$ d'un côté, et la base de Schiff de l'autre côté.

Les distances entre le métal et les ligands et les angles de valences optimisés dans le Tableau 1 montrent que cette coordination n'est pas symétrique, en fait la structure du complexe est *pseudo octaédrique*. Les valeurs des angles dièdres varient entre 0° et 0.8° , elles sont presque nulle ce qui indique que l'atome d'azote du groupe *azométhine* et l'oxygène *phénolique* de la base de Schiff et les deux ligands d'halogènes (*Cl* ou *Br*) sont dans le même plan, et occupent les quatre positions équatoriales de l'octaèdre, et les deux autres ligands (PH_3 ou AsH_3) occupent les deux positions axiales.

Dans un tel mode de coordination, l'anion de la base de Schiff (DHA-Met) est donneur de 4 électrons. Les complexes $[RuX_2(EH_3)_2(DHA-Met)]^-$ sont donc des complexes à 18 électrons de type ML_6 , avec un environnement *pseudo octaédrique* comme déjà mentionner. Les orbitales de la base de Schiff interagissent différemment lorsqu'elle passe de sa forme libre à l'état non complexé à la conformation qu'il adopte à l'état complexé.

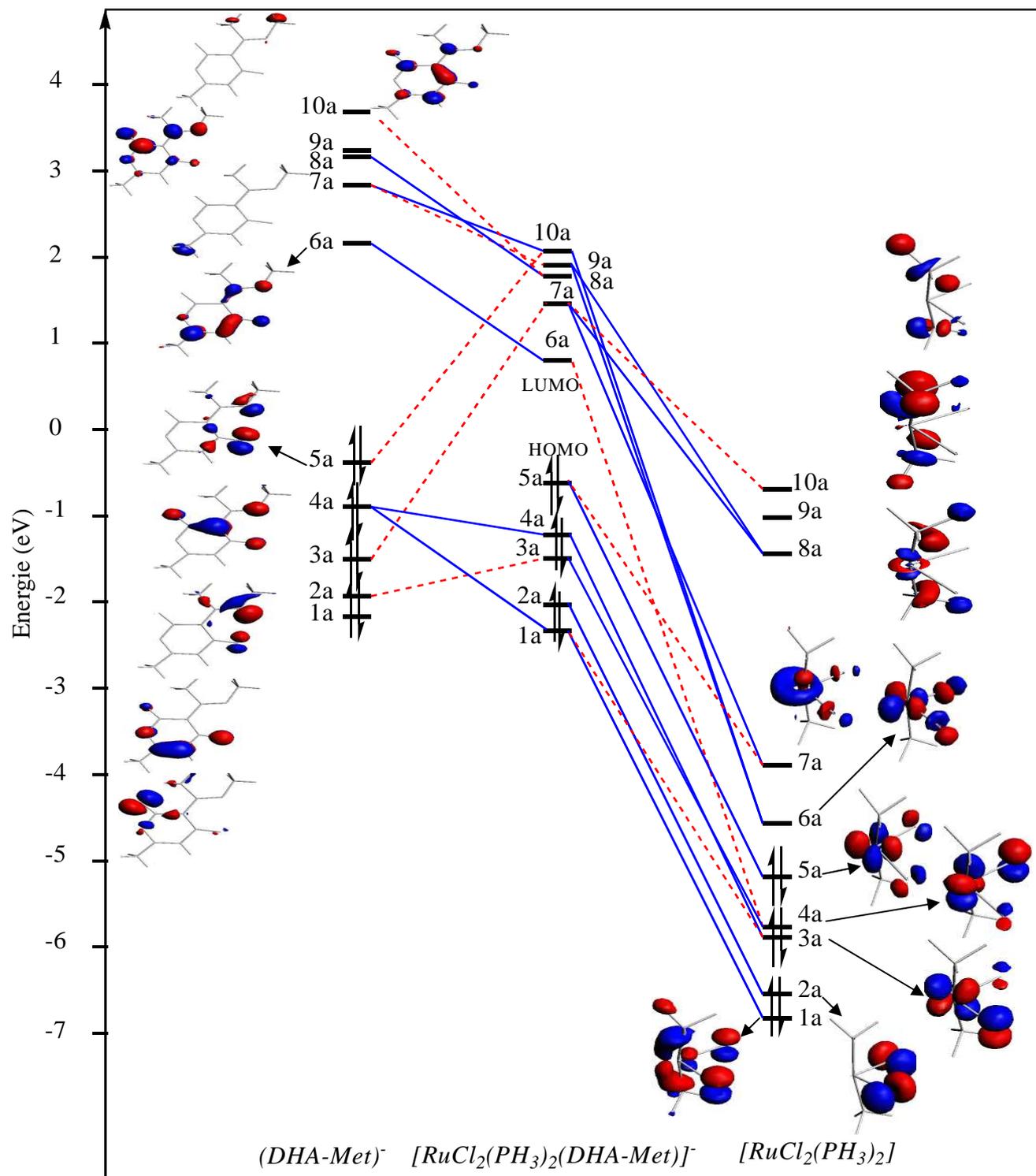


Figure 3: Diagramme d'interaction orbitaire du complexe $[RuCl_2(PH_3)_2(DHA-Met)]^-$.

Tableau 1: Principales données calculées pour $[RuX_2(EH_3)_2(DHA-Met)]^-$ après l'optimisation en symétrie C_1 .

Composés	<i>HL1</i>	[1]	[2]	[3]	[4]
Ecart HOMO-LUMO (eV)	2.527	1.406	1.374	1.46	1.489
Distances (Å°)					
C1-N1	1.282	1.311	1.313	1.313	1.311
C1-C2	1.473	1.458	1.457	1.456	1.457
C2-C3	1.388	1.428	1.429	1.427	1.427
C3-C4	1.415	1.434	1.433	1.433	1.434
C4-C5	1.348	1.337	1.337	1.338	1.337
C6-C2	1.441	1.437	1.437	1.438	1.438
C1-C7	1.491	1.495	1.495	1.495	1.495
C5-C9	1.471	1.474	1.474	1.474	1.474
C3-O1	1.335	1.270	1.271	1.270	1.270
C5-O2	1.330	1.342	1.343	1.343	1.342
C6-O2	1.418	1.415	1.414	1.414	1.412
C6-O3	1.208	1.220	1.221	1.220	1.220
N1-C8	1.420	1.448	1.448	1.448	1.448
Ru-N	/	2.068	2.066	2.072	2.076
Ru-O	/	2.028	2.025	2.023	2.032
Ru-X ₁	/	2.451	2.452	2.608	2.605
Ru-X ₂	/	2.458	2.455	2.628	2.616
Ru-E ₁	/	2.297	2.424	2.428	2.298
Ru-E ₂	/	2.292	2.419	2.418	2.293
Angles de valence (°)					
X ₁ -Ru-X ₂	/	87	86.7	86.5	86.6
X ₂ -Ru-N	/	97.5	97.4	98.7	98.7
N-Ru-O	/	89.7	89.3	89.5	89.4
O-Ru-X ₁	/	85.8	86	85.3	85.3
X ₂ -Ru-E ₂	/	88.5	88.2	88.4	88.8
X ₁ -Ru-E ₁	/	82.3	82.9	83.3	82.7
E ₁ -Ru-E ₂	/	167.1	167.4	168.3	168
N-Ru-E ₂	/	95.2	95.3	94.9	95
N-Ru-E ₁	/	97	96.6	96.1	96.5
Angles dièdres (°)					
RuNiOX1	/	0.7	0.5	0.7	0.8
RuNiOX2	/	0.7	0.5	0.7	0.8
X1N1O1X2	/	0.0	0.0	0.0	0.0
Charges atomiques nettes de Mulliken					
Ru	/	0.4604	0.5397	0.5801	0.4855
La base de Schiff <i>LI</i> .	/	-0.8953	-0.9417	-0.9079	-0.8583
2(EH ₃)	/	0.3410	0.3507	0.3519	0.3461
2(X)	/	-0.9063	-0.9489	-1.0242	-0.9732
Population des OF de la base de Schiff (DHA-Met) après complexation					
10a	/	0.03	0.03	0.03	0.03
9a	/	0.01	0.01	0.01	0.01
8a	/	0.04	0.04	0.04	0.04

7a	/	0.00	0.00	0.00	0.00
6a	/	0.12	0.14	0.13	0.11
5a	/	1.72	1.73	1.72	1.71
4a	/	1.99	1.99	1.99	1.99
3a	/	1.90	1.90	1.90	1.89
2a	/	1.99	1.99	1.99	1.99
1a	/	2.00	2.00	2.00	2.00

Le diagramme des orbitales moléculaire du complexe $[RuCl_2(PH_3)_2(DHA-Met)]^+$ est représenté par la Figure 4. On remarque que presque toutes les OF de (DHA-Met) occupées avant interaction sont impliquées dans le transfert ligand \rightarrow métal, largement la (3a, 5a).

Des cinq OF de (DHA-Met), les orbitales (6a, 8a, 10a) vacants avant interaction sont impliquées dans la rétrodonation métal \rightarrow Ligands comme l'indique les valeurs de la population des OF de la base de Schiff dans le Tableau 1).

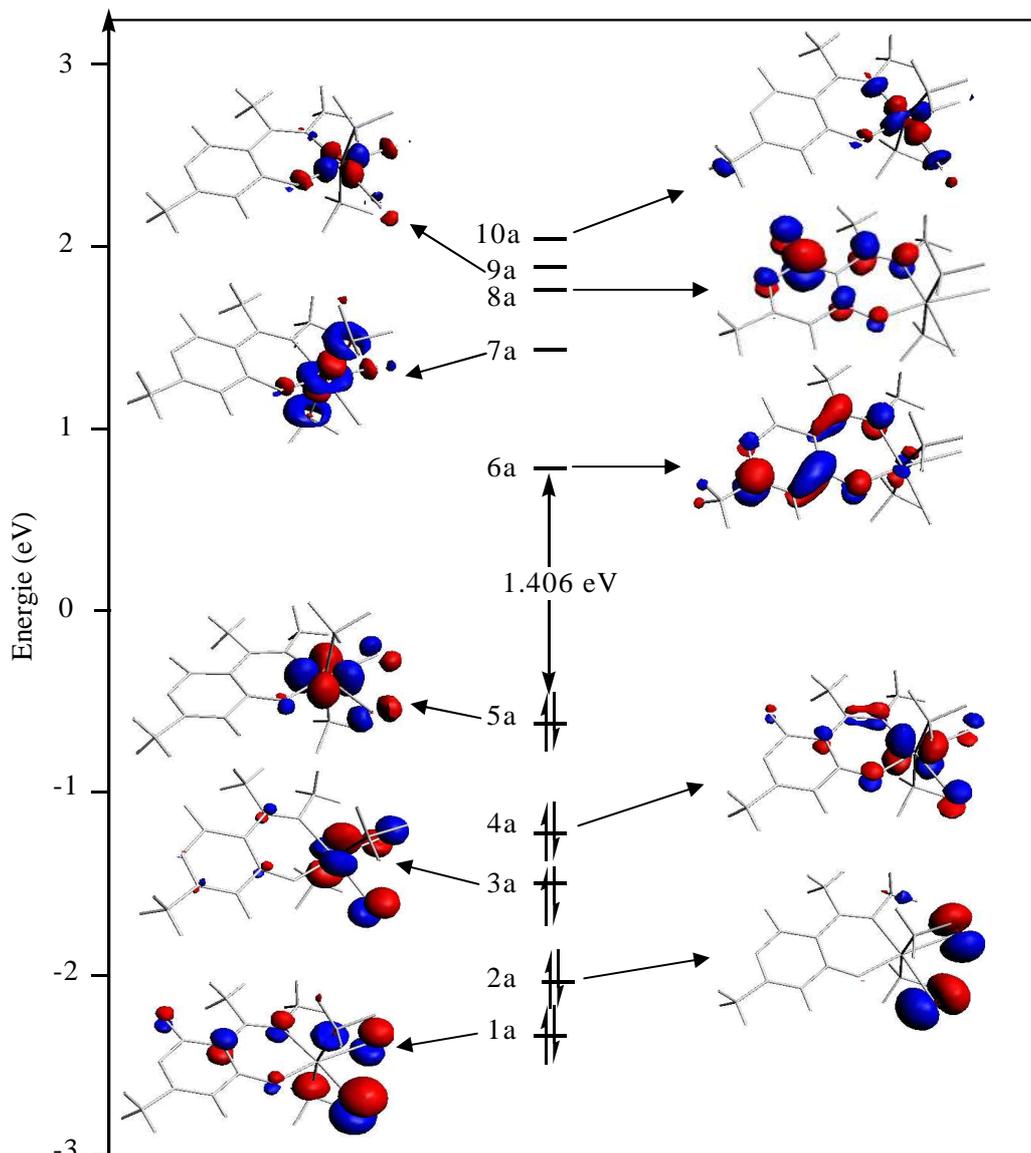


Figure 4: Diagramme d'OMs du complexe $[RuCl_2(PH_3)_2(DHA-Met)]^+$.

L'orbitale (6a) de la base (*DHA-Met*) participe dans la LUMO du complexe $[RuCl_2(PH_3)_2(DHA-Met)]^-$ qui est décrite en première approximation comme une combinaison antiliante entre l'OM (6a) (91.98%) de (*DHA-Met*) et l'OA métallique d_{yz} (5.43%), cette orbitale est représentée sur la Figure 5(b).

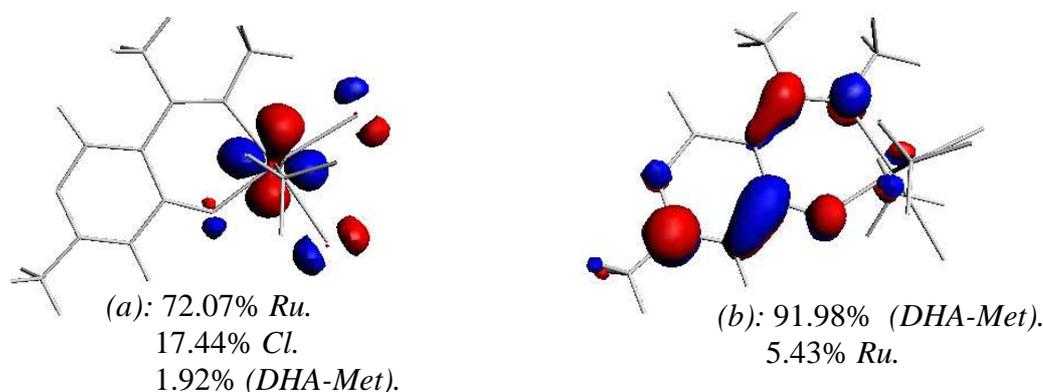


Figure 5: Dessin de (a) HOMO, (b) LUMO du complexe $[RuCl_2(PH_3)_2(DHA-Met)]^-$.

Alors que la HOMO de $[RuCl_2(PH_3)_2(DHA-Met)]^-$ présente un caractère métallique très important (72.07% majoritairement $d_{x^2-y^2}$) avec une localisation minoritaire sur les ligands (1.92% (*DHA-Me*)), et (17.44% des deux Cl), cette orbitale est représentée sur la Figure 5(a).

Les HOMOs des complexes à base (*DHA-Met*) sont des orbitales antiliantes entre l'OA $d_{x^2-y^2}$ du métal (72.07%, 72.93%, 72.05, 71.11%) et les OA (P_x , P_y) des deux ligands (X) soit chlore ou brome (17.44%, 16.34, 16.25%, 17.69%) pour les complexes [1], [2], [3], [4] respectivement avec une contribution quasiment nulle sur l'atome d'oxygène du groupe *phénolique* de la base de Schiff.

Les LUMO des complexes à base de Schiff (*DHA-Met*) sont localisées essentiellement sur la base de Schiff (91.98%, 90.94%, 90.96%, 93.08%) et en particulier sur les atomes N, O, C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , O_2 , C_6 , avec une contribution métallique faible de 4.43%, 6.71%, 6.46%, et 5.17% pour les complexes [1], [2], [3], [4] respectivement.

Les complexes $[RuX_2(EH_3)_2(DHA-Met)]^-$ sont paramagnétique ou il y a un électron célibataire dans la HOMO ce qui indique que le ruthénium est présent à l'état d'oxydation +3, il est donc complexe à bas spin (17 électrons) de configuration t_{2g}^5 ($S=1/2$) autour du métal *Ru(III)*, et ce qui est observé expérimentalement et rend le complexe instable, c'est pour quoi la réduction de ces complexes par un électron les stabilisent d'avantage.

De ce fait, l'optimisation de géométrie du modèle $[RuX_2(EH_3)_2(DHA-Met)]^-$ conduit à un complexe de symétrie C_1 présentant un mode de coordination *bidentate* pour la base de Schiff. L'écart HOMO-LUMO calculé est (1.406 eV) pour le complexe pris comme modèle d'étude,

voir le Tableau 1, est suffisamment important pour conférer une stabilité thermodynamique au composé qui a été calculer plus stable dans son état fondamental singulet.

Les valeurs de la population des OF de la base de Schiff, ainsi que les valeurs des charges nettes calculées sur l'atome métallique et les ligands pour les quatre complexes à base (*DHA-Met*) indique des transfert de charge du ligand de base de Schiff vers le métal (LMCT) à cause du dépeuplement des OF occupées de la base *LI*, on à aussi transfert de charge du métal vers la base car les OF vacante avant interaction sont peuplées après la complexation avec le métal du ruthénium(Ru) spécialement (6a), on a donc un rétrodonation métal → ligand (MLCT).

La rétrodonation d'électron du métal vers le ligand, est bien mise en évidence par les valeurs des charges nettes calculées sur l'atome métallique et les ligands après interaction. En effet la charge nette augmente sur l'atome métallique en passant de 0.4604 dans le complexe [1] à 0.4855 pour le complexe [2] à 0.5397 pour [3] et à 0.5801 pour [4]. Contrairement à celles des ligands qui diminuent. On a aussi les ligands X qui sont accepteurs d'électrons alors que les ligands Phosphine et Arsines sont aussi donneurs d'électrons.

Les calculs des fréquences des modes normaux de vibration montrent que les structures optimisées correspondent à des minimums ce qui confirme la stabilité de ces complexes.

II.2.2. Propriétés optiques des complexes $[RuX_2(EH_3)_2(DHA-Met)]$:

Les transitions électroniques résultant de l'absorption de la lumière visible ou UV sont dites "Verticales" car la molécule n'a pas le temps de changer de géométrie entre l'état fondamental (relaxé) et l'état électronique excité (non relaxé). L'énergie des quanta ($\Delta E = h\nu = hc/\lambda$) dépend de la nature des molécules (fonctions, type de liaisons, type d'atomes, des substituant). Le spectre électronique est tiré expérimentalement en utilisant un solvant qui est le chloroforme.

Des calculs en TD-DFT (Time-Dependent Density Functional Theory) ont été effectués sur les complexes à base de Schiff monométalliques, dans le but de déterminer la nature des transitions électroniques et l'influence des substituants de la base de Schiff, et l'influence des autres ligands sur les propriétés optiques des complexes. Les spectres simulés UV-visible des quatre composés à base de Schiff (*DHA-Met*) ont été calculés. Comme montré sur la Figure 6.

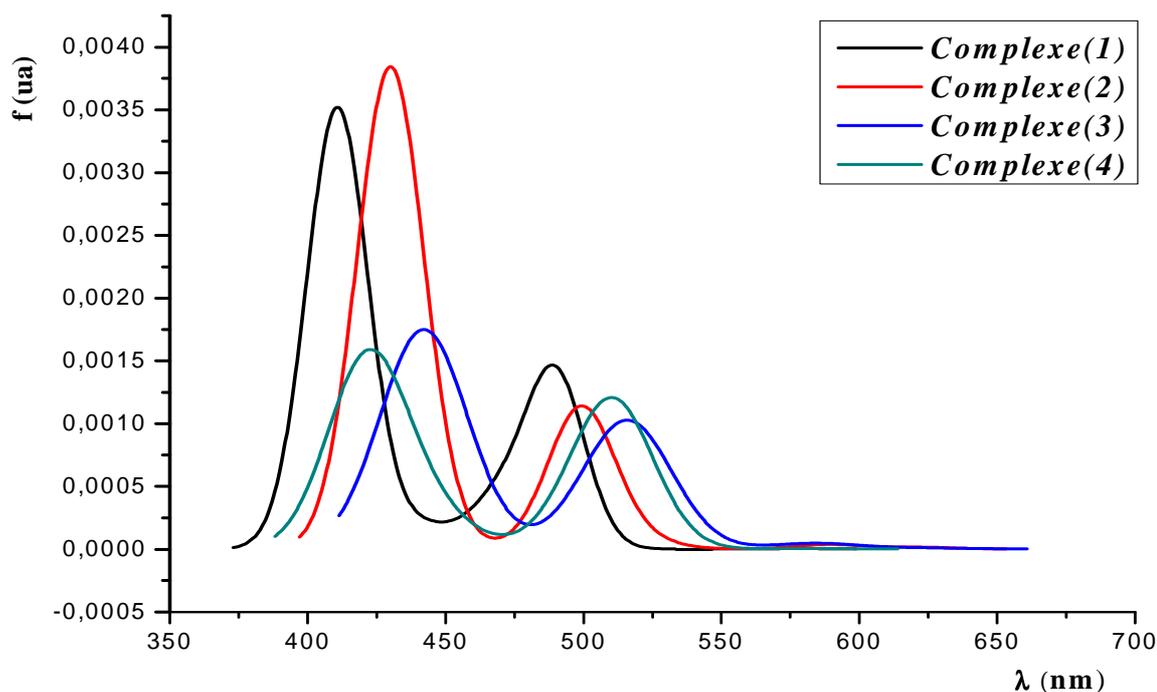


Figure 6: Spectres d'absorption UV des complexes $[RuX_2(EH_3)_2(DHA-Met)]^-$

Avec le solvant chloroforme.

Les spectres des quatre complexes font apparaître deux à trois bandes d'absorption dans la région (600-350) nm. Les quatre complexes absorbent dans le même domaine de longueurs d'onde. Seules les intensités des bandes changent d'un complexe à l'autre. Afin de comprendre ce phénomène, nous avons essayé d'analyser l'allure des spectres en fonction de la structure des composés correspondants. Le spectre des composés avec ($X= Cl$), absorbe intensivement dans le proche ultra-violet et visible. Les complexes avec ($X= Br$) présentent des bandes d'absorption plus larges et moins intenses que celles avec ($X= Cl$), la largeur des bandes est due au nombre de transitions électroniques permises à cause de l'absence de symétrie.

Les premiers bandes d'absorption correspondent aux transitions HOMO \rightarrow LUMO, avec des intensités très faibles, ils se situent à des énergies inférieures, vers les 804 nm, 825 nm, 811 nm, 796 nm, et avec des valeurs de la force de l'oscillateur ($f= 1.45 \times 10^{-5}$, 0.96×10^{-5} , 0.69×10^{-5} , et 0.82×10^{-5}) pour les complexes [1], [2], [3], [4] respectivement, les transitions qui les constituent correspondent à des transferts de charge des orbitales localisées sur le centre métallique et les ligands (X), vers des orbitales localisées sur a base de Schiff, on a donc MLCT (transfert de charge métal vers ligand)

Plusieurs excitations dans la région 600-400 nm peuvent être attribuées à différentes transitions autres qu'HOMO \rightarrow LUMO (voir le Tableau 2). La bande d'absorption situé dans la région 550 nm à 470 nm enveloppe plusieurs transitions électroniques, à force de l'oscillateur ($f = 38 \times 10^{-3}$, 34.5×10^{-3} , 23.4×10^{-3} , 39.5×10^{-3}) attribuées aux maxima d'absorption

situés à 490 nm, 500 nm, 518 nm, 511 nm pour les complexes [1], [2], [3], [4] respectivement. Ces excitations correspondent à des transitions des orbitales occupées situées dans la zone de la HOMO, en particulier la HOMO et la HOMO-1 et la HOMO-2 à caractère métallique, et ligands (X) vers des orbitales situées dans la région de la LUMO à caractère de la base de Schiff et métal indiquant un transfert de charge métal ligands (MLCT), centré sur le métal (MC), et du ligand (X) vers la base de Schiff (LLCT).

La dernière bande dans l'intervalle entre 470 nm et 400 nm renferme plusieurs transitions électroniques, la plus distincte est à 413 nm, 430 nm, 442, 422 pour les complexes [1], [2], [3], [4] respectivement, est dû à un transfert de charge métal ligands, et centré sur le métal. Les principales orbitales représentant les transitions électroniques de départ et d'arrivées des composés sont illustrées sur la Figure 7.

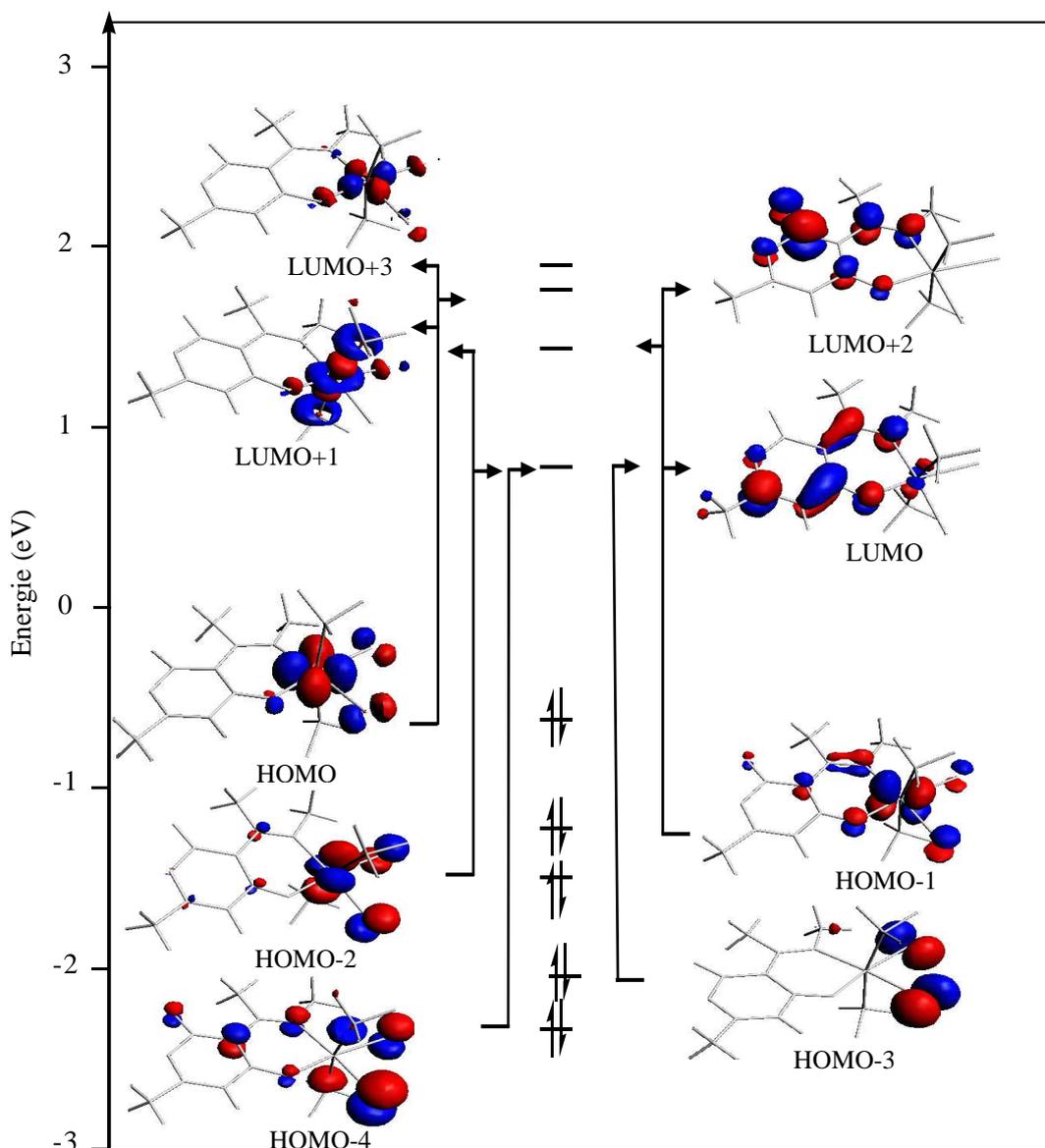


Figure 7: Diagramme des transitions électroniques du complexe [1].

Tableau 2: Contributions et caractères des transitions électroniques lors de l'excitation des Composés $[RuX_2(EH_3)_2(DHA-Met)]^-$.

Complexes	λ (nm)	f (ua)	Etat de spin	Transition électronique	Caractère
$[RuCl_2(PH_3)_2(DHA-Met)]^-$	804	1.06×10^{-5}	1A_1	99.8% HOMO \rightarrow LUMO	MLCT
	579	8.1×10^{-5}	1A_2	99.1% HOMO-1 \rightarrow LUMO	MLCT
	553	1.45×10^{-5}	1A_3	99.8% HOMO \rightarrow LUMO+1	MC
	490	38×10^{-3}	1A_4	65.4% HOMO-2 \rightarrow LUMO 22.4% HOMO \rightarrow LUMO+2 10.1% HOMO-1 \rightarrow LUMO	MLCT MLCT MLCT
	469	10.1×10^{-3}	1A_5	57.0% HOMO \rightarrow LUMO+2 23.9% HOMO \rightarrow LUMO+3 15.5% HOMO-2 \rightarrow LUMO	MLCT MC MLCT
	442	4.6×10^{-3}	1A_6	75.2% HOMO \rightarrow LUMO+3 19.4% HOMO \rightarrow LUMO+2	MC MLCT
	438	6.54×10^{-5}	1A_7	99.6% HOMO-3 \rightarrow LUMO	LLCT
	413	10.6×10^{-3}	1A_8	55.4% HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 23.2% HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 6.80% HOMO-4 \rightarrow LUMO	MC+MLCT MC LLCT
	411	5.53×10^{-3}	1A_9	90.6% HOMO-1 \rightarrow LUMO+2	MLCT
	406	22.1×10^{-3}	$^1A_{10}$	87.3% HOMO-4 \rightarrow LUMO 7.12% HOMO-1 \rightarrow LUMO+1	LLCT MC
$[RuCl_2(AsH_3)_2(DHA-Met)]^-$	825	0.96×10^{-5}	1A_1	99.7% HOMO \rightarrow LUMO	MLCT
	622	0.47×10^{-3}	1A_2	99.2% HOMO-1 \rightarrow LUMO	MLCT
	590	1.13×10^{-3}	1A_3	94.7% HOMO \rightarrow LUMO+1	MC
	574	2.73×10^{-5}	1A_4	98.8% HOMO \rightarrow LUMO+2	MLCT
	524	1.66×10^{-3}	1A_5	98.4% HOMO-1 \rightarrow LUMO+1	MC
	500	34.5×10^{-3}	1A_6	71.2% HOMO-2 \rightarrow LUMO 22.1% HOMO-1 \rightarrow LUMO+2	MLCT MLCT
	473	7.16×10^{-5}	1A_7	97.1% HOMO-2 \rightarrow LUMO+1	MC
	458	0.69×10^{-3}	1A_8	99.5% HOMO \rightarrow LUMO+3	MC
	440	0.92×10^{-3}	1A_9	98.6% HOMO-3 \rightarrow LUMO	LLCT
	430	0.116	$^1A_{10}$	61.6% HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 16.5% HOMO-2 \rightarrow LUMO 13.4% HOMO-2 \rightarrow LUMO+2	MLCT MLCT MLCT
$[RuBr_2(AsH_3)_2(DHA-Met)]^-$	811	0.69×10^{-5}	1A_1	99.7% HOMO \rightarrow LUMO	MLCT
	624	0.34×10^{-3}	1A_2	99.2 % HOMO-1 \rightarrow LUMO	MLCT
	585	1.89×10^{-3}	1A_3	93.3% HOMO \rightarrow LUMO+1	MC
	566	4.47×10^{-5}	1A_4	98.8% HOMO \rightarrow LUMO+2	MLCT
	526	1.06×10^{-3}	1A_5	97.5% HOMO-1 \rightarrow LUMO+1	MC
	518	23.4×10^{-3}	1A_6	49.6% HOMO-2 \rightarrow LUMO 37.5% HOMO-3 \rightarrow LUMO	MLCT LLCT
	513	16.7×10^{-3}	1A_7	62.4% HOMO-3 \rightarrow LUMO 28.3% HOMO-2 \rightarrow LUMO	LLCT MLCT
	486	0.43×10^{-3}	1A_8	61.6% HOMO \rightarrow LUMO+3 36.6% HOMO-2 \rightarrow LUMO+1	MC MC
	484	0.26×10^{-3}	1A_9	60.7% HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 37.1% HOMO \rightarrow LUMO+3	MC MC
	442	69.3×10^{-3}	$^1A_{10}$	66.6% HOMO -1 \rightarrow LUMO+2 13.2% HOMO-2 \rightarrow LUMO+2	MLCT MLCT

[RuBr ₂ (PH ₃) ₂ (DHA-Met)]	796	0.82×10 ⁻⁵	¹ A ₁	99.8% HOMO → LUMO	MLCT
	586	0.13×10 ⁻³	¹ A ₂	99.0% HOMO-1 → LUMO	MLCT
	550	1.96×10 ⁻⁵	¹ A ₃	99.5% HOMO → LUMO+1	MC
	520	2.82×10 ⁻³	¹ A ₄	90.3% HOMO-3 → LUMO	LLCT
	511	39.5×10 ⁻³	¹ A ₅	71.8% HOMO-2 → LUMO 10.2% HOMO → LUMO+2 9.4% HOMO-3 → LUMO	MLCT MLCT LLCT
	495	3.61×10 ⁻³	¹ A ₆	73.1% HOMO → LUMO+2 17.8% HOMO → LUMO+3 7.1% HOMO-2 → LUMO	MLCT MC MLCT
	450	4.96×10 ⁻³	¹ A ₇	80.1% HOMO → LUMO+3 14.4% HOMO → LUMO+2	MC MLCT
	439	4.53×10 ⁻³	¹ A ₈	96.7% HOMO-4 → LUMO	LLCT
	422	51×10 ⁻³	¹ A ₉	68.5% HOMO-1 → LUMO+1 14.8% HOMO-2 → LUMO+1	MLCT MC
	419	3.54×10 ⁻³	¹ A ₁₀	82.5% HOMO-1 → LUMO+2 10.6% HOMO-1 → LUMO+3	MLCT MC

II.3. L'anion de la base de Schiff (DHA-Chx):

Le ligand de base de Schiff est monobasique bidentate préparé par la condensation de dehydroacétique acide DHA (3-acétyl-6-méthyl-2H-pyran-2,4(3H) dione) avec une amine primaire qui est le cyclohexylamine, la structure de la base de Schiff dehydroacétique cyclohexylamine *HL2* (DHA-Chx) est donnée par le schéma 3.

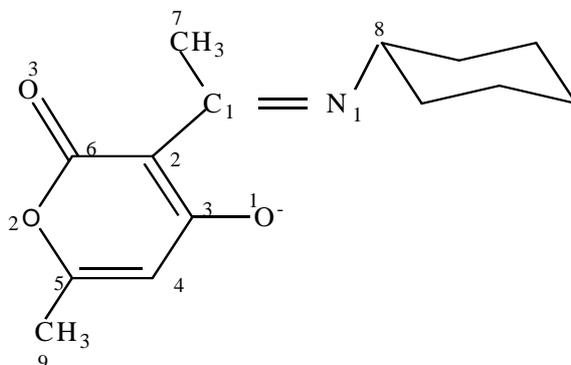


Schéma 3: L'anion de la base de Schiff *HL2* (DHA-Chx).

Les distances et les angles optimisés de la base de Schiff libre (*HL2*), et complexée sont donnés dans le Tableau 3. La Figure 8 représente le diagramme des OMs obtenu pour l'anion de la base de Schiff *HL2*.

On remarque que la HOMO et la HOMO-1 sont localisés essentiellement sur O₁ et N₁, ce qui permet à la base de Schiff de se lier à un atome métallique par ces deux atomes.

L'écart HOMO-LUMO est de 2.609 eV ce qui confère une bonne stabilité à la base de Schiff.

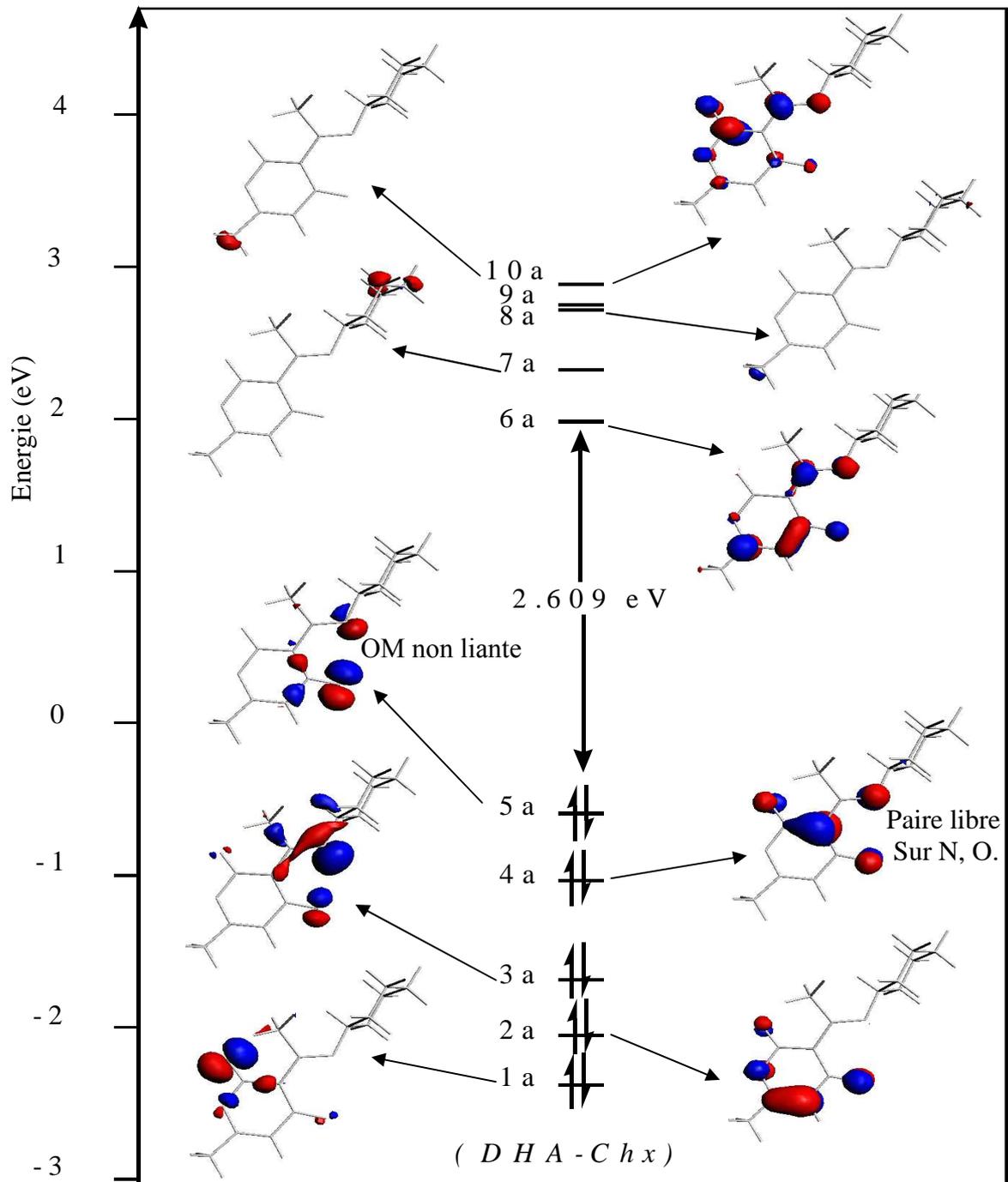


Figure 8: Diagramme d'OMs d'anion de la base de Schiff (DHA-Chx) libre.

II.3.1. Complexes $[RuX_2(EH_3)_2(DHA-Chx)]^-$:

Les complexes sont préparés en ajoutant la base de Schiff *HL2* au solution de $[RuX_3(EH_3)_2]$ ou $[RuBr_3(PH_3)_2(CH_3OH)]$ en présence du benzène ^[4]. Ces complexes à l'état neutre sont paramagnétiques. Les complexes à étudier sont :

[5]: $[RuCl_2(PH_3)_2(DHA-Chx)]^-$.

[6]: $[RuCl_2(AsH_3)_2(DHA-Chx)]^-$.

[7]: $[RuBr_2(AsH_3)_2(DHA-Chx)]^-$.

[8]: $[RuBr_2(PH_3)_2(DHA-Chx)]^-$.

Les principales distances optimisées sont données dans le Tableau 3. La structure des complexes est donnée par le Schéma 1.

Le complexe $[RuCl_2(PH_3)_2(DHA-Chx)]^-$ est pris comme modèle d'étude, le diagramme d'interaction d'un tel complexe de type générale $[RuX_2(EH_3)_2(DHA-Chx)]^-$ est représenté sur la Figure 10, les calculs ont été effectués en symétrie C_1 . Nous décrivons les principales interactions liantes; c'est-à-dire celles qui mettent en jeu les OF occupées d'anion (DHA-Chx) et les OF accepteuses vacantes des fragments métalliques. La géométrie du complexe pris comme model d'étude après l'optimisation est donnée par la Figure 9.

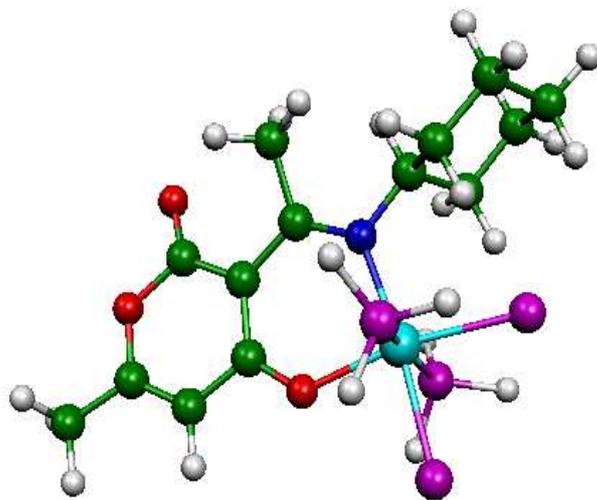


Figure 9: La géométrie optimisée des complexes $[RuX_2(EH_3)_2(DHA-Chx)]^-$.

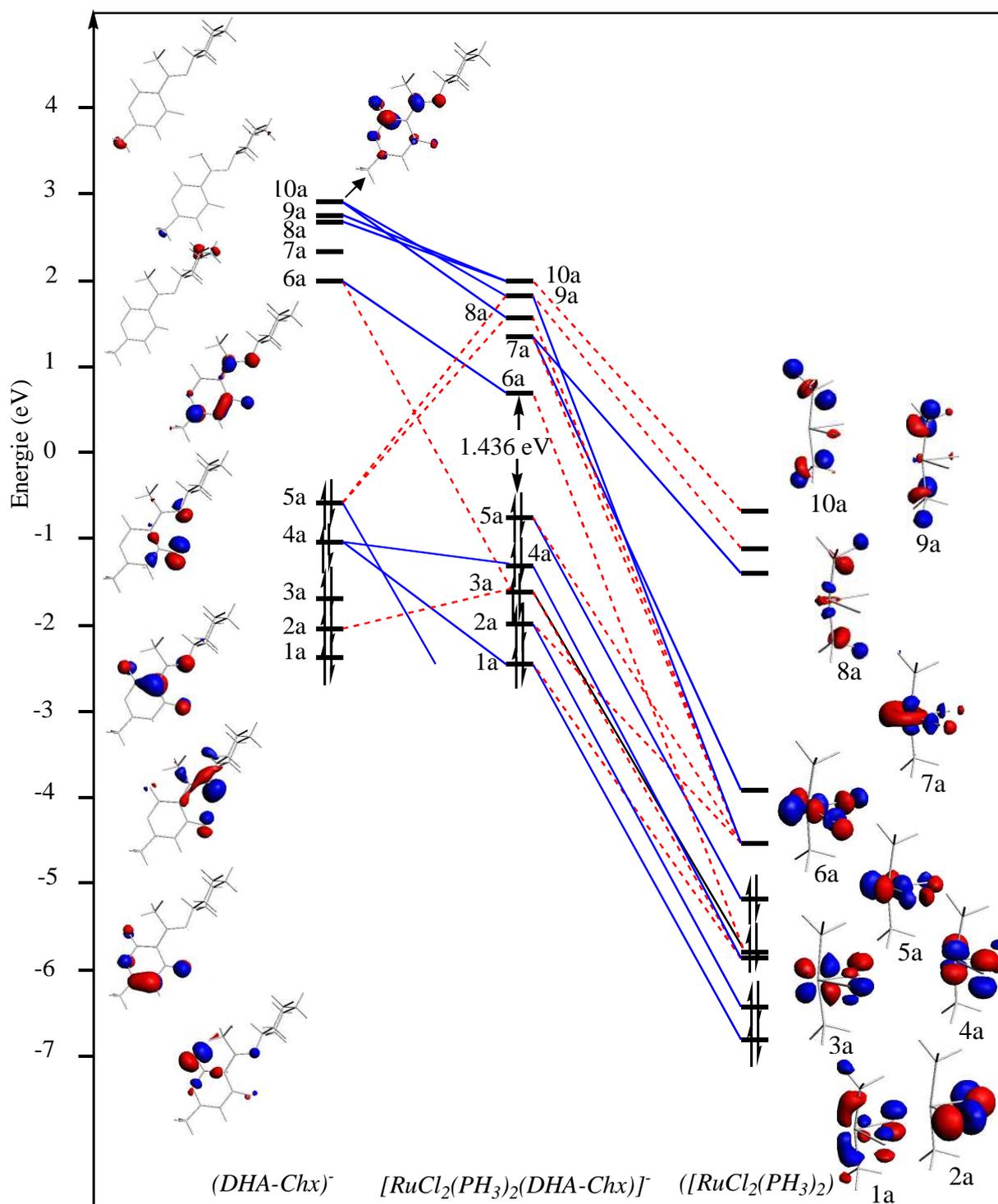


Figure 10: Diagramme d'interaction orbitale du complexe $[RuCl_2(PH_3)_2(DHA-Chx)]^-$.

La HOMO est une combinaison liante entre l'OA $d_{(x^2-y^2)}$ et d_{xy} du métal (75.03%, 75.78%, 74.9%, 74.09) et les OA, P_x et P_y des deux ligands (X) (18.15%, 16.16%, 16.23%, 16.83) soit chlore ou brome, avec une contribution quasiment nulle sur la base de Schiff (1.44%, 1.40, 1.35, 1.33%) pour les complexes [5], [6], [7], [8] respectivement, comme le montre la Figure 11(a) (exemple la HOMO du complexe [5]).

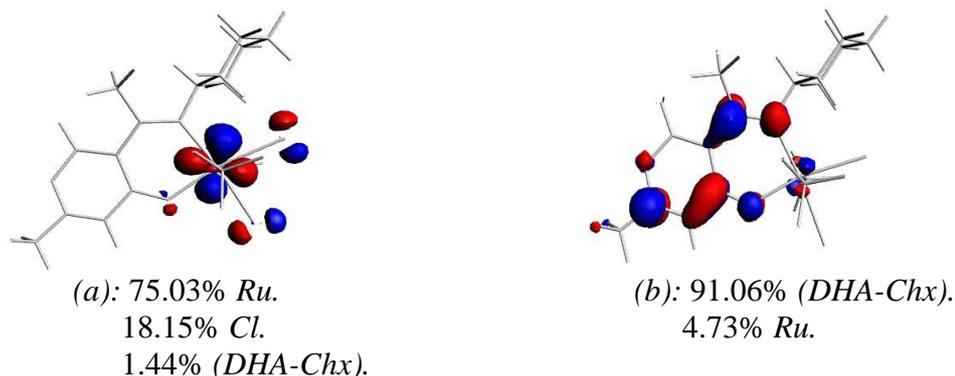


Figure 11: Dessin de (a) HOMO, (b) LUMO du complexe $[RuCl_2(PH_3)_2(DHA-Chx)]^-$.

La LUMO est localisées essentiellement sur la base de Schiff (91.06%, 87.35, 86.15%, 90.15%) spécialement sur les atomes N_1 , O_1 , C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , O_2 , C_6 avec une contribution métallique faible (4.73%, 7.21%, 7.21%, 4.69%) pour les complexes [5], [6], [7], [8] respectivement, comme le montre la Figure 11(b) (exemple la LUMO du complexe [5]).

Comme dans le diagramme des complexes à base (*DHA-Met*) on remarque que tous les OF de (*DHA-Chx*) occupées avant interaction sont impliquées dans le transfert ligand \rightarrow métal. La HOMO (5a) et les orbitales occupées, localisées essentiellement sur l'atome d'azote du groupe *azométhine*, et l'atome d'oxygène du groupe *phénolique* de la base de Schiff participe fortement dans des orbitales moléculaires basses en énergie.

Des cinq OF de (*DHA-Chx*), on à aussi les OF (6a, 8a, 9a, 10a) vaquant avant interaction sont impliquées dans la rétrodonation métal \rightarrow ligand.

Tableau 4: Principales données calculées pour $[RuX_2(EH_3)_2(DHA-Chx)]^-$ après L'optimisation en symétrie C_1 .

Composés	<i>HL2</i>	[5]	[6]	[7]	[8]
Ecart HOMO-LUMO (eV)	2.609	1.436	1.384	1.456	1.493
Distances (Å°)					
C1-N1	1.280	1.311	1.314	1.314	1.312
C1-C2	1.473	1.454	1.453	1.452	1.453
C2-C3	1.386	1.421	1.422	1.421	1.420
C3-C4	1.415	1.434	1.433	1.433	1.433
C4-C5	1.349	1.339	1.339	1.339	1.338
C6-C2	1.439	1.433	1.433	1.434	1.434
C1-C7	1.496	1.504	1.504	1.505	1.504
C5-C9	1.471	1.475	1.475	1.474	1.475
C3-O1	1.335	1.268	1.269	1.268	1.268
C5-O2	1.331	1.343	1.344	1.344	1.343
C6-O2	1.417	1.412	1.411	1.411	1.410
C6-O3	1.209	1.220	1.221	1.220	1.220
N1-C8	1.430	1.460	1.461	1.461	1.460
Ru-N	/	2.105	2.096	2.114	2.11
Ru-O	/	2.034	2.027	2.032	2.034
Ru-X ₁	/	2.445	2.447	2.603	2.602
Ru-X ₂	/	2.471	2.469	2.630	2.632
Ru-E ₁	/	2.294	2.421	2.423	2.298
Ru-E ₂	/	2.298	2.424	2.428	2.297
Angles de valence (°)					
X ₁ -Ru-X ₂	/	84.2	84.1	84.3	83.8
X ₂ -Ru-N	/	101.9	101.8	103.3	103.4
N-Ru-O	/	90	90.3	89.7	89.7
O-Ru-X ₁	/	83.9	83.6	82.7	83
X ₂ -Ru-E ₂	/	85.2	85.7	86.1	86.3
X ₁ -Ru-E ₁	/	84.3	85.9	86.3	83.3
E ₁ -Ru-E ₂	/	167.8	169.7	178.8	169.3
N-Ru-E ₂	/	94.6	93.9	93.1	93
N-Ru-E ₁	/	96.3	95.2	95	97.1
Angles dièdres (°)					
RuNiO1X1	/	0.1	0.6	1.4	1.6
RuNiO1X2	/	1.7	1.7	0.4	0.1
X1N1O1X2	/	1.6	1.1	1.0	1.6
Charges atomiques nettes de Mulliken					
Ru	/	0.3965	0.4834	0.5023	0.4193
La base (DHA-Chx)	/	-0.8898	-0.9615	-0.9088	-0.8468
2(EH ₃)	/	0.3528	0.3822	0.3828	0.3587
2(X)	/	-0.8594	-0.9040	-0.9762	-0.9284
Population des OF de la base de Schiff (DHA-Chx) après complexation					
10a	/	0.04	0.04	0.04	0.04
9a	/	0.01	0.01	0.01	0.01
8a	/	0.01	0.01	0.01	0.01

7a	/	0.01	0.01	0.01	0.01
6a	/	0.11	0.13	0.12	0.11
5a	/	1.74	1.74	1.74	1.73
4a	/	1.99	1.99	1.98	1.99
3a	/	1.88	1.89	1.88	1.88
2a	/	1.99	1.99	1.99	1.99
1a	/	2.00	2.00	2.00	2.00

Les complexes à base se Schiff *HL2* de formule générale $[RuX_2(EH_3)_2(DHA-Chx)]$ sont paramagnétiques ($Ru(III)$), comme les complexes à base (*DHA-Met*), donc la HOMO est occupée par un seul électron, ce qui permet au complexes de cette bases d'agir comme des oxydants des alcools primaires et secondaire à leur aldéhydes et cétone correspondant.

Alors que la réduction de ces derniers par un électron les stabilise dû aux règle de stabilité réalisée et l'écart HOMO-LUMO important (1.436, 1.384, 1.456, 1.493) eV pour les complexes [5], [6], [7], [8] respectivement.

De fait, l'optimisation de géométrie des complexes $[RuX_2(EH_3)_2(DHA-Chx)]$ conduit à des complexes de symétrie C_1 présentant un mode de coordination pour la base de Schiff *bidentate N, O*, où la base de Schiff est donneur de 4 électrons. Les valeurs des distances métal- ligand et les angles de valences optimisées (Tableau 4) montre que les complexes ne sont pas symétriques, la structure est donc *pseudo octaédrique* (ML_6).

A partir des valeurs des Charges atomiques nettes de Mulliken sur le métal et la base de Schiff et sur les autres ligands, aussi la population des OF de la base de Schiff, on remarque le dépeuplement des OF occupées avant la complexation de (*DHA-Chx*) indique le transfert de charge de la base *L2* vers le métal (LMCT), la rétrodonation du métal vers le ligand, est bien confirmée par la peuplement des OF vacantes de la base, et par les valeurs des charges nettes négatif sur la base de Schiff et sur les ligands X, ce qui veut dire que ces dernières sont des orbitales accepteuses on a donc transfert MLCT .ces résultats sont confirmé par l'étude des transition électronique (spectre électronique UV-Visible).

II.3.2. Propriétés optiques des complexes $[RuX_2(EH_3)_2(DHA-Chx)]$:

Les calculs ont été effectués sur les complexes à base de Schiff monométalliques, dans le but de déterminer la nature des transitions électroniques et l'influence du changement de substituant de la base de Schiff, et l'influence des autres ligands sur les propriétés optiques des complexes. Les spectres UV visible des quatre composés à base de Schiff (*DHA-Chx*) ont été calculés à la présence du solvant chloroforme, comme le montre la Figure 12.

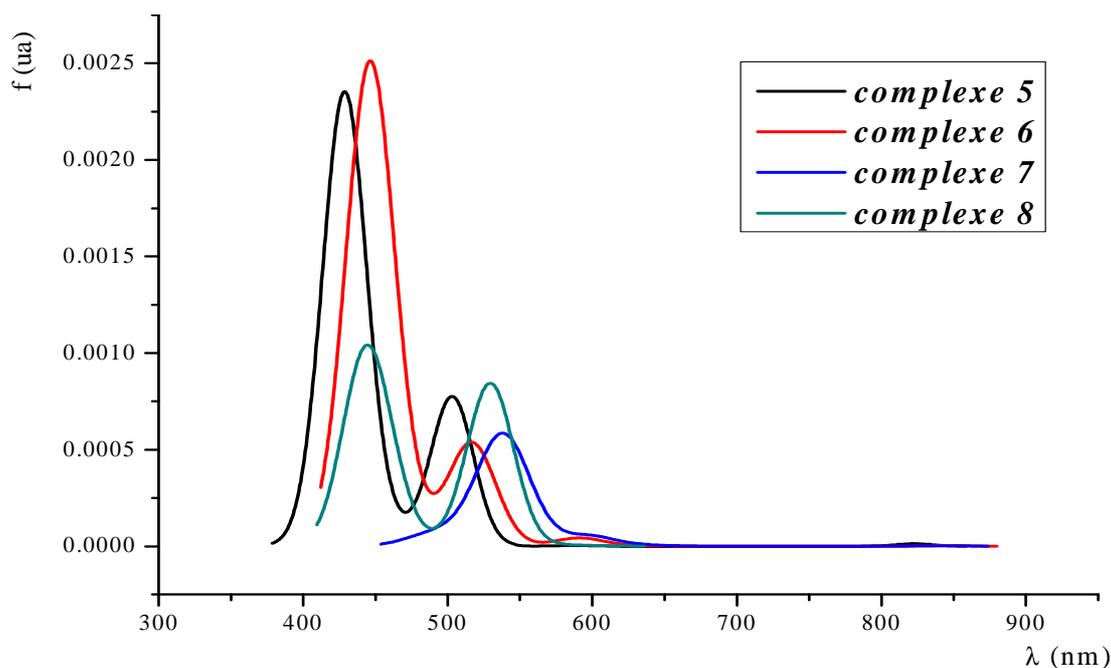


Figure 12: Spectre d'absorption UV des complexes $[RuX_2(EH_3)_2(DHA-Chx)]$ Au présence du chloroforme.

Les complexes à base de Schiff (*DHA-Chx*) absorbent dans le visible et proche infrarouge. Chaque spectre renferme trois à quatre bandes d'absorptions de différente intensité. On remarque la même chose pour les complexes à base de Schiff (*DHA-Met*), que les bandes d'absorption des complexes avec le ligand du chlore sont plus intenses que celle des bromes.

Les premiers bandes d'absorption correspondent aux transitions HOMO \rightarrow LUMO, avec des intensités très faibles, ils se situent à des énergies inférieures, vers 824 nm, 847 nm, 840 nm, 828 nm et avec la force de l'oscillateur ($f= 0.43 \times 10^{-3}$, 0.17×10^{-3} , 0.14×10^{-3} , 0.139×10^{-3}) pour les complexes [5], [6], [7], [8] respectivement, les transitions qui les constituent correspondent à des transferts de charge des orbitales localisées sur le centre métallique vers des orbitales situées sur le ligand de la base de Schiff (MLCT). L'effet électron donneur des ligands chlore ou brome, augmente le caractère bathochromique des spectres UV- visible des composés substitués. Le changement des longueurs d'onde des bandes d'absorption en passant du complexe à ($X=Cl$) aux composés avec ($X=Br$), montre bien le déplacement bathochrome. On remarque aussi le caractère Hyperchrome dans le spectre de ($X=Cl$), représenté par l'intensité de la bande à 430 nm et à force d'oscillateur ($f= 0.076$), dû principalement aux transitions de la HOMO-1 vers la LUMO+1, centré sur le métal (MC), (voir Tableau 5).

Les bandes renferment plusieurs transitions peuvent être attribuées à différentes transitions autres que HOMO \rightarrow LUMO (voir le Tableau 5). Les excitations des composés à

composés à base (*DHA-Chx*) correspondent aussi à des transition des orbitales occupées situées dans la zone de la HOMO, en particulier la HOMO-1, HOMO-2, HOMO-3, et HOMO-4 à caractère métal et ligand X, vers des orbitales situées dans la région de la LUMO, où la majorité des orbitales sont localisées sur le ligand (*DHA-Chx*) et autres à caractère métal.

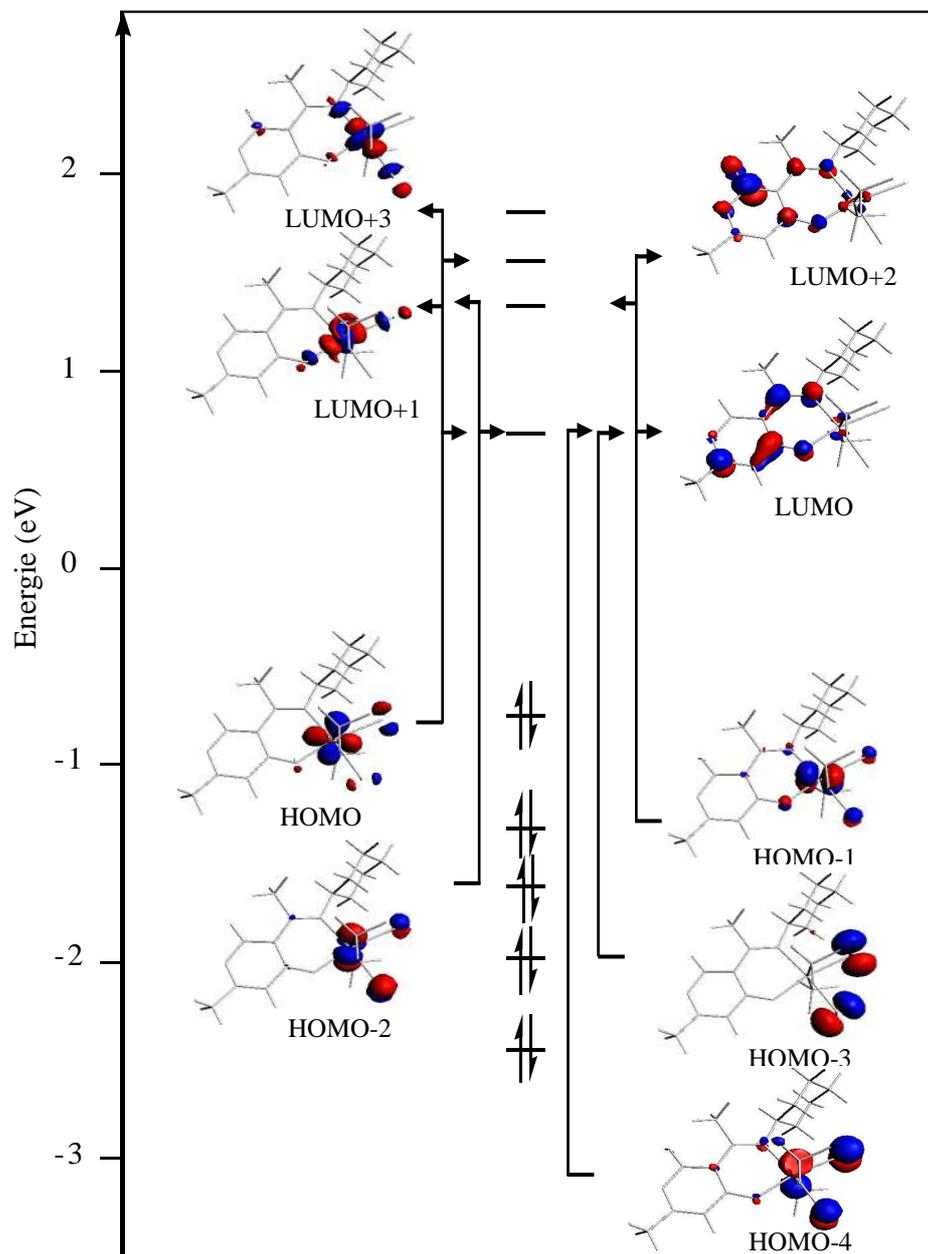


Figure 13: Diagramme des transitions électroniques du complexe [5].

Tableau 5: Contributions et caractères des transitions électroniques lors de l'excitation des Composés $[RuX_2(EH_3)_2(DHA-Chx)]$.

Complexes	λ (nm)	f (ua)	Etat de spin	Transition électronique	Caractère
$[RuCl_2(PH_3)_2(DHA-Chx)]$	824	0.43×10^{-3}	1A_1	99.7% HOMO \rightarrow LUMO	MLCT
	594	8.47×10^{-5}	1A_2	99.1% HOMO-1 \rightarrow LUMO	MLCT
	582	8.15×10^{-5}	1A_3	98.5% HOMO \rightarrow LUMO+1	MC
	504	27.9×10^{-3}	1A_4	75.5% HOMO-2 \rightarrow LUMO 11.7% HOMO-1 \rightarrow LUMO+1	MLCT MC
	480	0.31×10^{-3}	1A_5	82.6% HOMO-3 \rightarrow LUMO 10.9% HOMO \rightarrow LUMO+2 6.00% HOMO \rightarrow LUMO+3	LLCT MLCT MC
	479	1.37×10^{-3}	1A_6	48.1% HOMO \rightarrow LUMO+2 28.2% HOMO \rightarrow LUMO+3 16.9% HOMO-3 \rightarrow LUMO	MLCT MC LLCT
	450	3.55×10^{-3}	1A_7	64.5% HOMO \rightarrow LUMO+3 29.2% HOMO \rightarrow LUMO+2	MC MLCT
	430	76×10^{-3}	1A_8	79.5% HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 9.50% HOMO-2 \rightarrow LUMO	MC MLCT
	421	8.23×10^{-3}	1A_9	90.8% HOMO-2 \rightarrow LUMO+1	MC
	413	3.33×10^{-3}	$^1A_{10}$	82.3% HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 8.40% HOMO-4 \rightarrow LUMO	MLCT LLCT
$[RuCl_2(AsH_3)_2(DHA-Chx)]$	847	0.17×10^{-3}	1A_1	99.3% HOMO \rightarrow LUMO	MLCT
	641	9.77×10^{-5}	1A_2	99.1% HOMO-1 \rightarrow LUMO	MLCT
	601	8.74×10^{-5}	1A_3	98.8% HOMO \rightarrow LUMO+2	MLCT
	591	1.71×10^{-3}	1A_4	92.1% HOMO \rightarrow LUMO+1	MC
	524	0.85×10^{-3}	1A_5	98.3% HOMO-1 \rightarrow LUMO+1	MC
	517	21.5×10^{-3}	1A_6	70.1% HOMO-2 \rightarrow LUMO 20.5% HOMO-1 \rightarrow LUMO+2	MLCT MLCT
	482	9.27×10^{-5}	1A_7	98.6% HOMO-3 \rightarrow LUMO	LLCT
	473	2.85×10^{-3}	1A_8	86.7% HOMO-2 \rightarrow LUMO+1	MC
	472	0.28×10^{-3}	1A_9	96.0% HOMO \rightarrow LUMO+3	MC
	447	0.104	$^1A_{10}$	63.7% HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 16.6% HOMO-2 \rightarrow LUMO 7.50% HOMO-2 \rightarrow LUMO+1	MLCT MLCT MC
$[RuBr_2(AsH_3)_2(DHA-Chx)]$	840	0.14×10^{-3}	1A_1	99.1% HOMO \rightarrow LUMO	MLCT
	644	0.23×10^{-3}	1A_2	99.0% HOMO-1 \rightarrow LUMO	MLCT
	598	1.44×10^{-3}	1A_3	54.5% HOMO \rightarrow LUMO+2 40.0% HOMO \rightarrow LUMO+1	MLCT MC
	596	1.07×10^{-3}	1A_4	49.9% HOMO \rightarrow LUMO+1 43.2% HOMO \rightarrow LUMO+2	MC MLCT
	572	0.15×10^{-3}	1A_5	98.7% HOMO-3 \rightarrow LUMO	LLCT
	539	26.4×10^{-3}	1A_6	77.9% HOMO-2 \rightarrow LUMO	MLCT
	532	0.27×10^{-3}	1A_7	97.9% HOMO-1 \rightarrow LUMO+1	MLCT
	504	1.34×10^{-3}	1A_8	93.5% HOMO \rightarrow LUMO+3	MC
	489	1.45×10^{-3}	1A_9	91.1% HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 6.00% HOMO-1 \rightarrow LUMO+2	MC MLCT
	485	0.85×10^{-3}	$^1A_{10}$	94.5% HOMO-3 \rightarrow LUMO+1	LMCT

[RuBr ₂ (PH ₃) ₂ (DHA-Chx)]	828	0.14×10 ⁻³	¹ A ₁	99.7% HOMO → LUMO	MLCT
	606	0.13×10 ⁻³	¹ A ₂	98.2% HOMO-1 → LUMO	MLCT
	581	2.29×10 ⁻⁵	¹ A ₃	93.7% HOMO → LUMO+1	MLCT
	580	0.18×10 ⁻³	¹ A ₄	91.0% HOMO-2 → LUMO	LLCT
	530	33.5×10 ⁻³	¹ A ₅	80.6% HOMO-3 → LUMO 7.10% HOMO-2 → LUMO	MLCT LLCT
	506	0.89×10 ⁻³	¹ A ₆	74.4% HOMO → LUMO+2 19.4% HOMO → LUMO+3	MC MC
	462	4.79×10 ⁻³	¹ A ₇	74.2% HOMO → LUMO+3 16.9% HOMO → LUMO+2	MC MC
	448	11.5×10 ⁻³	¹ A ₈	46.7% HOMO-2 → LUMO+1 40.9% HOMO-1 → LUMO+1	LLMC MLCT
	445	2.85×10 ⁻³	¹ A ₉	90.9% HOMO-4 → LUMO 6.10% HOMO-2 → LUMO+1	LLCT LLMC
	442	25.2×10 ⁻³	¹ A ₁₀	40.7% HOMO-1 → LUMO+1 38.4% HOMO-2 → LUMO+1	MLCT LLMC

II.4. L'anion de la base de Schiff (*DHA-Ampy*):

Le ligand de base de Schiff est monobasique bidentate préparé par la condensation de dehydroacétique acide DHA (3-acétyl-6-méthyl-2H-pyran-2,4(3H) dione) avec une amine primaire qui est le 2-aminopyridine^[4], la structure de la base de Schiff dehydroacétique acide 2-aminopyridine (*DHA-Ampy*) est donnée par le Schéma 4.

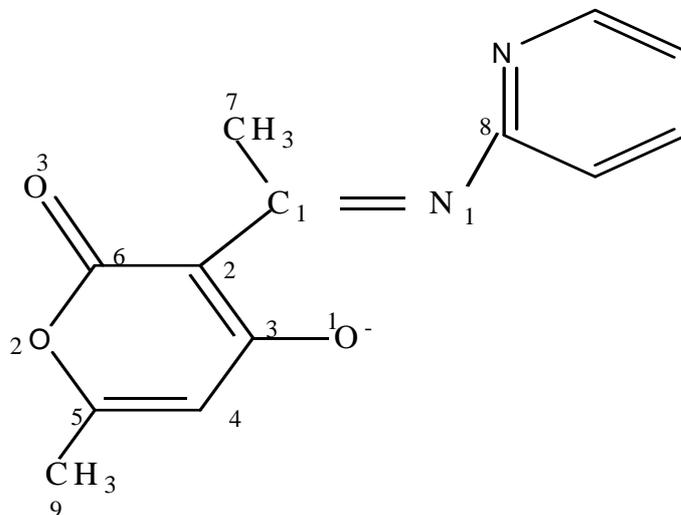


Schéma 4: L'anion de la base de Schiff HL3 (*DHA-Ampy*).

Comme les deux premières bases de Schiff précédentes, la base de Schiff *HL3* (*DHA-Ampy*) est très stable comme on peut le voir sur le diagramme des OMs (voir Figure 14), où l'écart HOMO-LUMO est égal à 2.219 eV. La base (*DHA-Ampy*) à l'écart le plus petit parmi les écarts des trois bases étudiées, on remarque aussi que la HOMO est localisée essentiellement sur O₁ et N₁, ce qui permet à la base de Schiff (*DHA-Ampy*) de se lier à un atome métallique par ces deux atomes. Les distances et les angles optimisées de base de Schiff libre *HL3*, et sur les complexes sont données dans le Tableau 6.

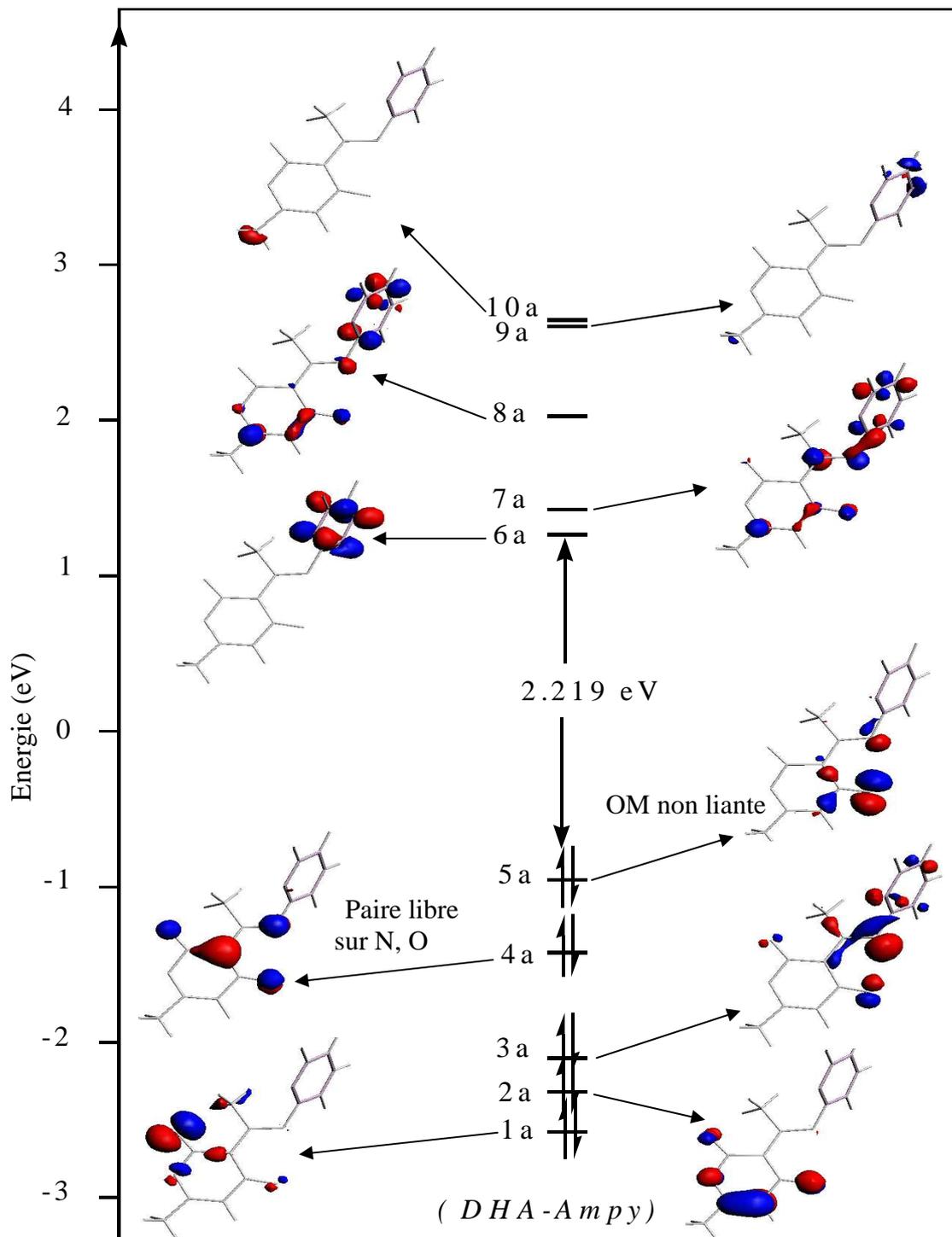


Figure 14: Diagramme d'OMs d'anion de la base de Schiff ($DHA-Ampy$)⁻ libre.

II.4.1. Complexes $[RuX_2(EH_3)_2(DHA-Ampy)]$:

Les complexes sont préparés par la procédure suivante: en ajoutant la base de Schiff *HL3* au solution de $[RuX_3(EH_3)_2]$ où $[RuBr_3(PH_3)_2(CH_3OH)]$ en présence du benzène. Ces complexes à l'état neutre sont paramagnétiques.

Les complexes à base de Schiff *HL3* à étudier sont:

[9]: $[RuCl_2(PH_3)_2(DHA-Ampy)]$.

[10]: $[RuCl_2(AsH_3)_2(DHA-Ampy)]$.

[11]: $[RuBr_2(AsH_3)_2(DHA-Ampy)]$.

[12]: $[RuBr_2(PH_3)_2(DHA-Ampy)]$.

La structure générale de ces complexes est donnée par le Schéma 1. Le complexe [9] $[RuCl_2(PH_3)_2(DHA-Ampy)]$ est pris comme modèle d'étude des complexes de type $[RuX_2(EH_3)_2(DHA-Ampy)]$. Le diagramme d'interaction du complexe [9] est donné sur la Figure 16. Nous décrivons les principales interactions qui mettent en jeu les OF de la base de Schiff (*DHA-Ampy*) et les OF du fragment métallique.

La géométrie optimisée est donnée par la Figure 15. Les principaux résultats des optimisations des géométries en DFT effectuées sur les complexes sont regroupés dans le Tableaux 6. Les distances, et les angles de valences calculées indiquent la non symétrie de l'octaèdre, alors que les angles dièdres sont presque nuls dans tous les complexes, cela indique que le métal et les atomes des ligands dans les positions équatoriales sont dans le même plan, donc la géométrie de ces complexes est *pseudo octaédrique ML_6* ; où l'atome d'azote du groupe *azométhine* et l'atome d'oxygène du groupe *phénolique* de la base de Schiff, occupent les positions équatoriales, avec les ligands du chlore ou brome, et les positions axiales sont occupées par les ligands phosphine ou arsine.

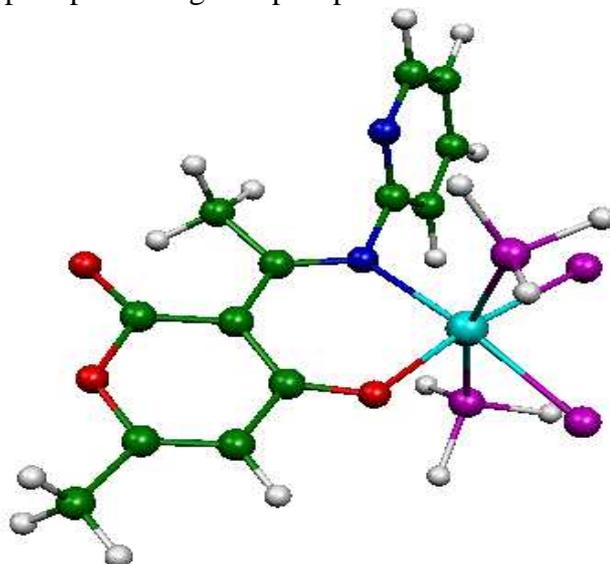


Figure 15: La géométrie optimisée des complexes $[RuX_2(EH_3)_2(DHA-Ampy)]$

On remarque que pour tout les composés étudiés les écarts énergétique qui sépare les orbitales occupées des orbitales vacantes sont important (1.356, 1.27, 1.373, 1399) eV. Pour les composés [9] à [12] les OF de la base de Schiff sont engagées dans l'interaction avec le ruthénium, comme on peut le voir sur la Figure 16 et l'indique les valeurs de la population des OF de la base de Schiff dans le Tableau 6. Les OF occupées de la base de Schiff (*DHA-Ampy*) sont impliquées dans des orbitales basses en énergie sur les complexes, même chose pour les OF vacantes qui sont embauchées dans les interactions entre le métal et la base de Schiff.

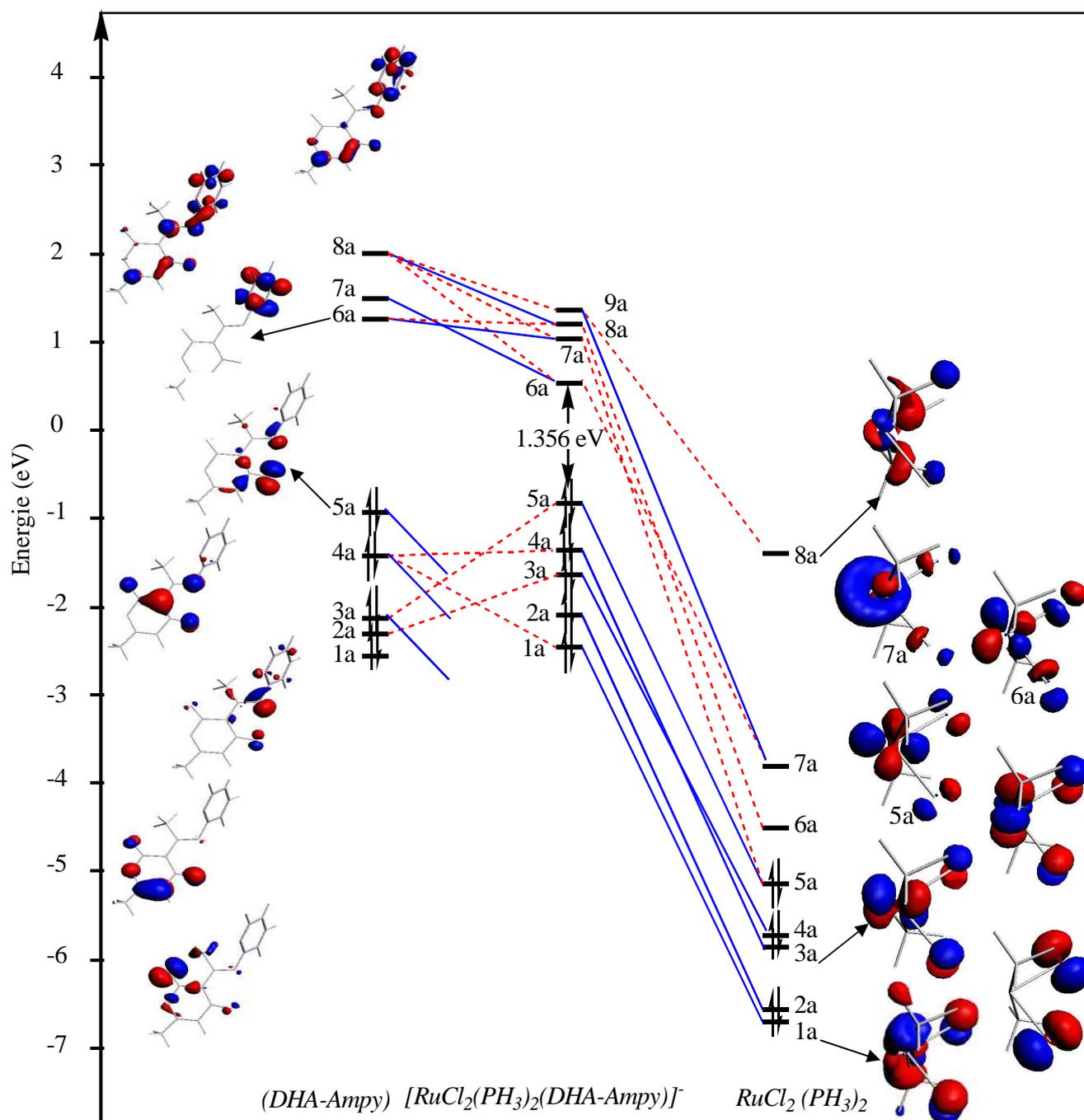


Figure 16: Diagramme d'interaction du complexe $[RuCl_2(PH_3)_2(DHA-Ampy)]^-$.

La HOMO est une combinaison antiliante entre l'OA $d(x^2-y^2)$ et d_{xy} du métal (70.29%, 71.54%, 70.73%, 70.03%) et les OA, P_x et P_y des deux ligands (X) (19.99%, 19.15%, 19.1%, 19.98%) soit chlore ou brome, avec une contribution quasiment nulle sur la base de Schiff (1.93%, 1.58%, 1.76%, 1.72%) pour les complexes [9], [10], [11], [12] respectivement, comme le montre la HOMO du complexe [9] sur la Figure 17(a).

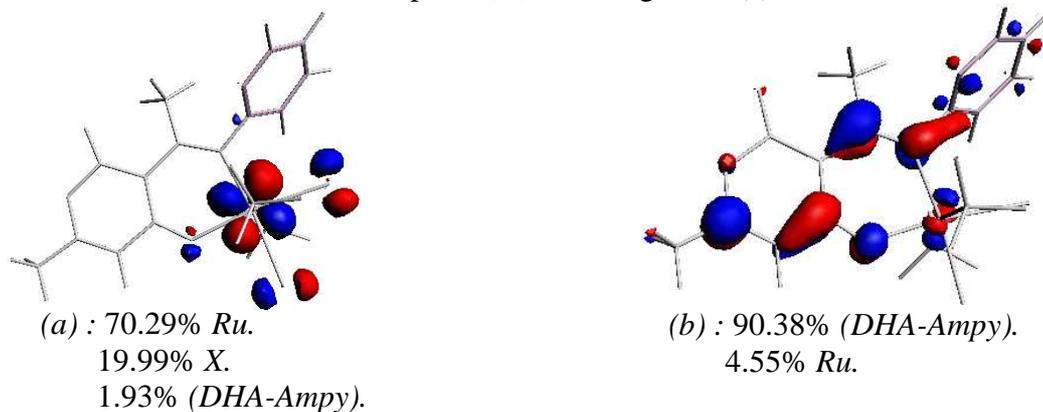


Figure 17: Dessin de (a) HOMO, (b) LUMO du complexe $[RuCl_2(PH_3)_2(DHA-Ampy)]^-$.

La LUMO est localisées sur la base de Schiff (90.38%, 87.22%, 87.28%, 89.7%) spécialement sur les atomes N_1 , O_1 , C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , O_2 , C_6 avec une contribution métallique très faible (4.55%, 7.16%, 6.57%, 4.43%) pour les complexes [9], [10], [11], [12] respectivement, comme le montre la LUMO du complexe [9] sur la Figure 17(b).

Comme dans le diagramme des complexes à bases $L1$ et $L2$ on remarque que toutes les OF de (DHA-Ampy) occupées avant interaction sont impliquées dans le transfert ligand \rightarrow métal, la HOMO (5a) de la base de Schiff participe fortement dans des orbitales moléculaires basses en énergie. Des cinq OF de la base de Schiff (DHA-Ampy), on a aussi les OF (6a, 7a, 8a) vagues avant interaction sont impliquées dans la rétrodonation métal \rightarrow ligand. Ces résultats sont bien confirmés par le calcul des charges nettes et la population des OF de la base de Schiff, aussi par les spectres UV-Visible comme on va le voir plus tard.

L'analyse de l'interaction entre fragments selon la méthode développée par Ziegler^[5], offre la possibilité d'évaluer les transferts électroniques impliquant les orbitales frontières OF du ligand (DHA-Ampy), et les OF du métal. Les fragments considérés sont : $métal(EH_3)_2(X)_2$ d'un côté, et le ligand de la base de Schiff $L3$ de l'autre côté comme le montre le diagramme sur la Figure 16.

Tableau 6: Principales données calculées pour $[RuX_2(EH_3)_2(DHA-Ampy)]^-$ après l'optimisation en symétrie C_1 .

Composés	<i>HL3</i>	[9]	[10]	[11]	[12]
Ecart HOMO-LUMO (eV)	2.219	1.356	1.27	1.373	1.399
Distances (Å°)					
C1-N1	1.285	1.312	1.314	1.315	1.314
C1-C2	1.467	1.445	1.446	1.445	1.446
C2-C3	1.387	1.428	1.427	1.426	1.426
C3-C4	1.414	1.434	1.433	1.433	1.433
C4-C5	1.349	1.339	1.388	1.339	1.338
C6-C2	1.441	1.436	1.436	1.437	1.438
C1-C7	1.485	1.493	1.493	1.494	1.493
C5-C9	1.470	1.474	1.474	1.474	1.474
C3-O1	1.335	1.268	1.269	1.270	1.268
C5-O2	1.329	1.343	1.344	1.343	1.342
C6-O2	1.418	1.411	1.412	1.410	1.411
C6-O3	1.206	1.218	1.218	1.218	1.217
N1-C8	1.467	1.403	1.403	1.405	1.405
Ru-N	/	2.063	2.064	2.062	2.075
Ru-O	/	2.04	2.034	2.035	2.039
Ru-X ₁	/	2.441	2.439	2.604	2.594
Ru-X ₂	/	2.439	2.433	2.592	2.592
Ru-E ₁	/	2.305	2.436	2.424	2.299
Ru-E ₂	/	2.294	2.418	2.425	2.295
Angles de valence (°)					
X ₁ -Ru-X ₂	/	87.3	86.2	86.9	96.6
X ₂ -Ru-N	/	99	100.7	100	100.6
N-Ru-O	/	88	88.6	88.5	88.3
O-Ru-X ₁	/	85.6	84.7	84.6	84.6
X ₂ -Ru-E ₂	/	87.7	85.9	87.4	87.3
X ₁ -Ru-E ₁	/	80.4	80.5	82.6	82.5
E ₁ -Ru-E ₂	/	164.4	167.3	168.1	167.7
N-Ru-E ₂	/	94.1	96.3	95.3	95.6
N-Ru-E ₁	/	99.3	96.1	96	96
Angle dièdre (°)					
RuNiO1X1	/	0.6	2.9	1.4	1.6
RuNiO1X2	/	1.6	0.8	0.4	0.1
X1N1O1X2	/	1	3.7	1	1.6
Charges atomiques nettes de Mulliken					
Ru	/	0.4619	0.5337	0.5866	0.4811
La base de Schiff (<i>DHA-Ampy</i>)	/	-0.9842	-1.0274	-1.0011	-0.9396
2(EH ₃)	/	0.3665	0.3903	0.3838	0.375
2(X)	/	-0.8444	-0.8965	-0.9701	-0.9165
Population des OF de la base de Schiff (<i>DHA-Ampy</i>) après complexation					
10a	/	0.00	0.00	0.00	0.00
9a	/	0.00	0.00	0.00	0.00
8a	/	0.08	0.08	0.08	0.07
7a	/	0.13	0.15	0.14	0.13

6a	/	0.04	0.04	0.04	0.04
5a	/	1.74	1.74	1.73	1.73
4a	/	1.99	1.98	1.98	1.99
3a	/	1.92	1.92	1.92	1.91
2a	/	1.99	1.99	1.99	1.99
1a		2.00	2.00	2.00	2.00

II.4.2. Propriétés optiques des complexes $[RuX_2(EH_3)_2(DHA-Ampy)]^+$:

Dans le but de comprendre l'effet de changement substituant de la base de Schiff sur les propriétés physiques de ce genre de complexes et l'influence des ligands phosphines sur les propriétés électroniques de ces molécules, il nous a semblé nécessaire d'étudier les propriétés optiques des composés de structure générale $[RuX_2(EH_3)_2(DHA-Ampy)]^+$. Les spectres des complexes à étudier sont regroupés dans la Figure 18.

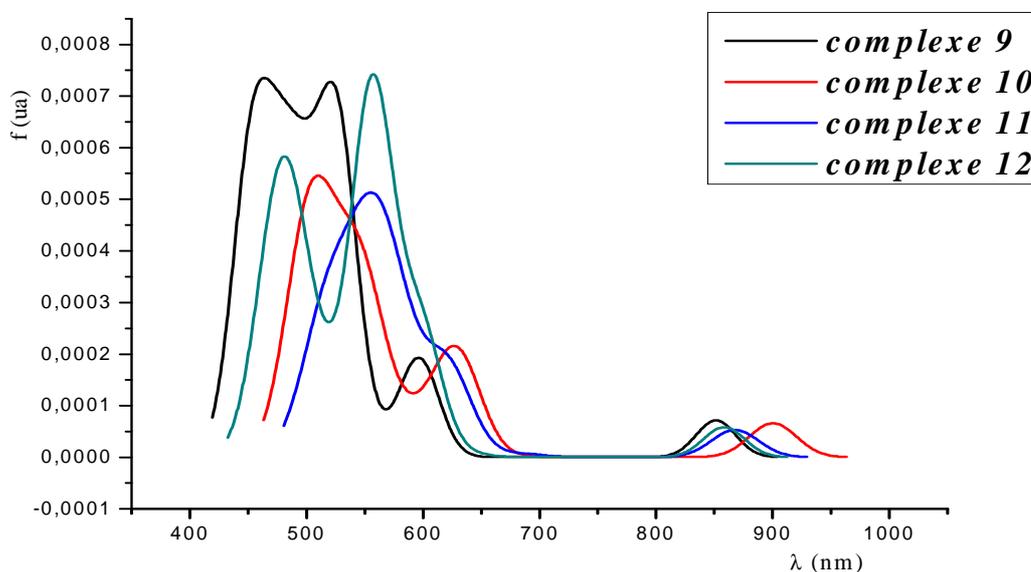


Figure 18: Spectre d'absorption UV visible des complexes $[RuX_2(EH_3)_2(DHA-Ampy)]^+$ au présence du chloroforme.

Ces complexes absorbent dans le même domaine de longueurs d'onde, seules les intensités des raies changent d'un complexe à l'autre (Figure 18), on remarque qu'en passant des complexes du phosphine au complexes d'arsine on a un déplacement bathochrome et hyperchrome. Les quatre spectres renferment trois à quatre bandes d'absorption, ou chaque bande renferme plusieurs transitions, on va citer les plus intenses. Les transitions observées dans ce domaine mettent en jeu la HOMO et la LUMO de ces complexes en accord avec l'écart énergétique calculé (1.356, 1.27, 1.373, 1.399) eV pour les complexes [9], [10], [11], [12] respectivement. Ces complexes présentent des bandes d'absorption qui enveloppe plusieurs transitions, plusieurs sont permises et possibles.

Les premières bandes d'absorption de ces spectres sont les plus faibles de toute la série, se situent aux alentours de 850 nm et 900 nm, à une énergie inférieure et à une force d'oscillateur

faible (voir Tableau 7). Les transitions qui les constituent correspondent à des transferts de charge des orbitales de la HOMO à contribution majoritaire sur le métal et les deux ligands du chlores ou bromes vers la LUMO localisée sur la base de Schiff spécialement sur l'atome d'azote du groupe *azométhine*, et l'oxygène *phénolique*, indiquant un transfert de charge métal ligands (MLCT).

Les bandes les plus intenses pour les quatre complexes enveloppe des transitions dans la région 225nm à 560 nm, à force de l'oscillateur élevée ($f = 26.2 \times 10^{-3}$, 15.1×10^{-3} , 16.7×10^{-3} , 29.7×10^{-3}), attribuées aux maxima d'absorption situés à 525 nm, 549 nm, 558 nm, 556 nm pour les complexes [9], [10], [11], [12] respectivement. Ces excitations correspondent à des transitions des orbitales occupées situées dans la zone de la HOMO, en particulier la HOMO-2 à caractère métallique et ligands (X) vers des orbitales situées dans la région de la LUMO à caractère (*DHA-Ampy*) indiquant un transfert de charge métal ligands (MLCT) (Figure 19).

On a aussi des transferts de charge centrée sur le métal (MC), soit de type $T_{eg} \rightarrow E_g$ ou entre les orbitales dite E_g , et des transferts de charge entre les ligands (LLCT) soit des ligands *X* ou *E* vers la base de Schiff (voir le Tableau 7).

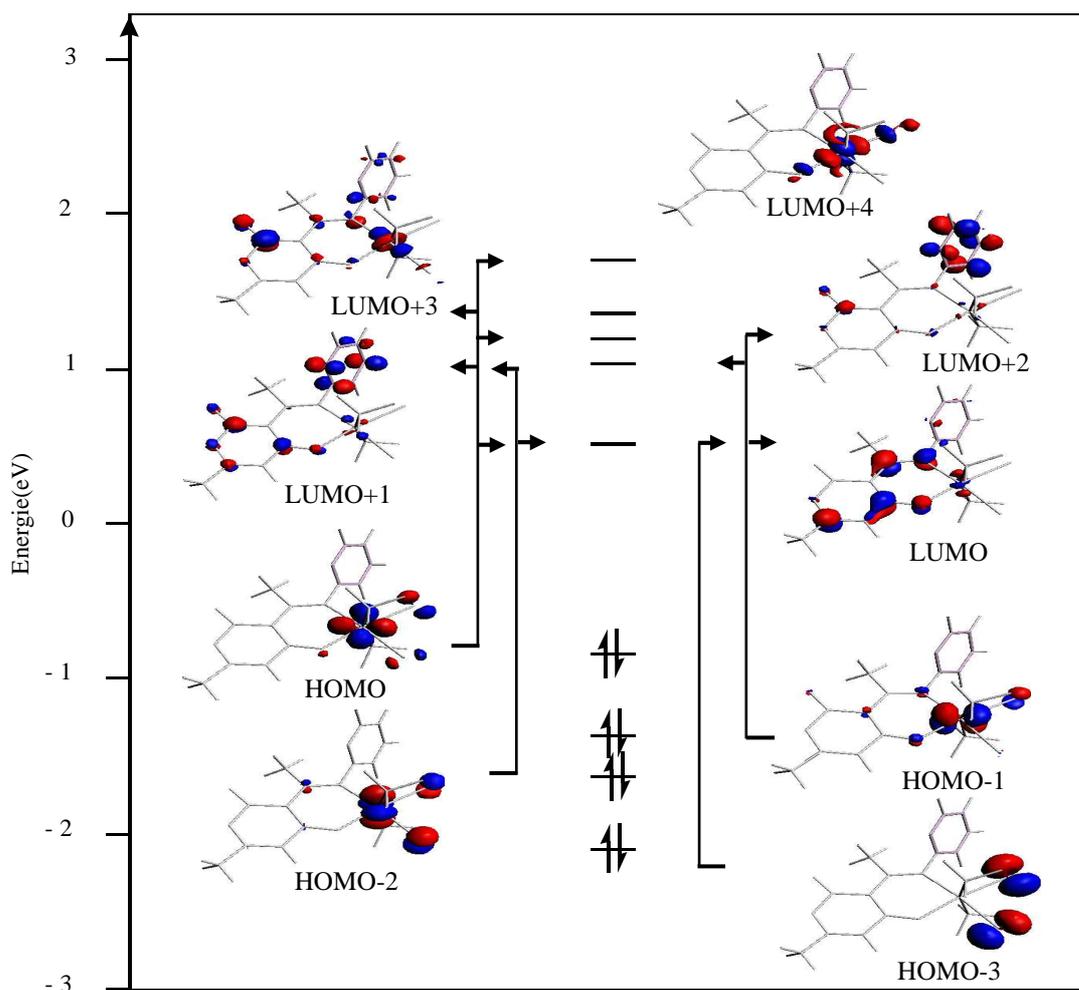


Figure 19: Diagramme des transitions électroniques du complexe [9].

Tableau 7: Contributions et caractères des transitions électroniques lors de l'excitation des Complexes à base (*DHA-Ampy*).

Complexes	λ (nm)	f (ua)	Etat de spine	Composition (%)	Caractère
<i>[RuCl₂(PH₃)₂(DHA-Ampy)]</i>	852	3.02×10^{-3}	¹ A ₁	99.6% HOMO → LUMO	MLCT
	629	2.45×10^{-5}	¹ A ₂	97.8% HOMO-1 → LUMO	MLCT
	597	8.00×10^{-3}	¹ A ₃	92.5% HOMO → LUMO+1	MLCT
	569	0.68×10^{-3}	¹ A ₄	98.1% HOMO → LUMO+2	MLCT
	525	26.2×10^{-3}	¹ A ₅	70.9% HOMO-2 → LUMO 13.6% HOMO → LUMO+3 7.72% HOMO-1 → LUMO+1	MLCT MLCT MLCT
	500	11.2×10^{-3}	¹ A ₆	73.9% HOMO → LUMO+3 10.2% HOMO → LUMO+4	MLCT MC
	484	7.57×10^{-3}	¹ A ₇	58.4% HOMO-1 → LUMO+1 20.4% HOMO-1 → LUMO+2 18.4% HOMO-3 → LUMO	MLCT MLCT LLCT
	479	8.89×10^{-3}	¹ A ₈	80.1% HOMO-3 → LUMO 9.80% HOMO-1 → LUMO+1	LLCT MLCT
	457	3.49×10^{-3}	¹ A ₉	74.5% HOMO → LUMO+4 12.1% HOMO-2 → LUMO+1	MC MLCT
	453	20.8×10^{-3}	¹ A ₁₀	54.1% HOMO-1 → LUMO+2 14.6% HOMO-2 → LUMO+1 14.5% HOMO-1 → LUMO+1	MLCT MLCT MLCT
<i>[RuCl₂(AsH₃)₂(DHA-Ampy)]</i>	901	3.35×10^{-3}	¹ A ₁	99.0% HOMO → LUMO	MLCT
	691	6.62×10^{-5}	¹ A ₂	98.2% HOMO-1 → LUMO	MLCT
	629	10.4×10^{-3}	¹ A ₃	54.2% HOMO → LUMO+2 38.3% HOMO → LUMO+1	MLCT MC
	593	2.17×10^{-3}	¹ A ₄	53.5% HOMO → LUMO+3 20.2% HOMO → LUMO+1 19.0% HOMO → LUMO+2	MLCT MC MLCT
	588	0.56×10^{-3}	¹ A ₅	46.0% HOMO → LUMO+3 24.5% HOMO → LUMO+1 22.4% HOMO → LUMO+2	MLCT MC MLCT
	549	15.1×10^{-3}	¹ A ₆	60.0% HOMO-2 → LUMO 14.0% HOMO-1 → LUMO+2 13.4% HOMO → LUMO+1	MLCT MLCT MC
	533	4.29×10^{-3}	¹ A ₇	91.8% HOMO-1 → LUMO+1	MC
	508	8.99×10^{-3}	¹ A ₈	46.0% HOMO-1 → LUMO+2 40.3% HOMO-1 → LUMO+3	MLCT MLCT
	504	7.21×10^{-3}	¹ A ₉	79.1% HOMO → LUMO+4 14.4% HOMO-2 → LUMO	MC MLCT
	499	8.38×10^{-3}	¹ A ₁₀	81.0% HOMO-3 → LUMO 13.2% HOMO → LUMO+4	LLCT MC
<i>[RuBr₂(AsH₃)₂(DHA-Ampy)]</i>	870	2.68×10^{-3}	¹ A ₁	99.1% HOMO → LUMO	MLCT
	684	0.34×10^{-3}	¹ A ₂	98.3% HOMO-1 → LUMO	MLCT
	622	8.88×10^{-3}	¹ A ₃	49.8% HOMO → LUMO+1 40.2% HOMO → LUMO+2	MC MLCT
	588	0.43×10^{-3}	¹ A ₄	94.0% HOMO → LUMO+3	MLCT

	581	4.62×10^{-3}	1A_5	39.2% HOMO \rightarrow LUMO+2 18.6% HOMO-2 \rightarrow LUMO 16.7% HOMO-3 \rightarrow LUMO 13.4% HOMO \rightarrow LUMO+1	MLCT MLCT LLCT MC	
	579	3.39×10^{-3}	1A_6	82.0% HOMO-3 \rightarrow LUMO	LLCT	
	558	16.7×10^{-3}	1A_7	51.9% HOMO-2 \rightarrow LUMO 25.6% HOMO \rightarrow LUMO+1	MLCT MC	
	536	5.94×10^{-3}	1A_8	90.9% HOMO-1 \rightarrow LUMO+1	MC	
	519	5.38×10^{-3}	1A_9	89.8% HOMO \rightarrow LUMO+4	MC	
	512	6.60×10^{-3}	$^1A_{10}$	60.3% HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 32.6% HOMO-1 \rightarrow LUMO+3	MLCT MLCT	
	$[RuBr_2(PH_3)_2(DHA-Ampy)]$	859	2.58×10^{-3}	1A_1	99.5% HOMO \rightarrow LUMO	MLCT
		642	0.24×10^{-3}	1A_2	97.9% HOMO-1 \rightarrow LUMO	MLCT
		600	9.72×10^{-3}	1A_3	89.3% HOMO \rightarrow LUMO+1	MLCT
		585	2.05×10^{-3}	1A_4	96.4% HOMO-3 \rightarrow LUMO	LLCT
567		2.19×10^{-3}	1A_5	94.6% HOMO \rightarrow LUMO+2	MLCT	
556		29.7×10^{-3}	1A_6	81.7% HOMO-2 \rightarrow LUMO	MLCT	
513		5.53×10^{-3}	1A_7	92.0% HOMO \rightarrow LUMO+3	MLCT	
485		18.3×10^{-3}	1A_8	73.3% HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 21.8% HOMO-1 \rightarrow LUMO+2	MLCT MLCT	
471		2.06×10^{-3}	1A_9	84.7% HOMO-4 \rightarrow LUMO 8.22% HOMO \rightarrow LUMO+4	LLCT MC	
466		7.38×10^{-3}	$^1A_{10}$	51.9% HOMO \rightarrow LUMO+4 19.7% HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 12.1% HOMO-4 \rightarrow LUMO	MC MLCT LLCT	

Conclusion:

Les résultats présentés dans ce chapitre ont permis d'éclairer la structure électronique de divers complexes organométalliques. A l'aide des calculs DFT, nos résultats indiquent que le mode de liaison métal-base de Schiff est très similaire dans tous les complexes étudiés; où les atomes d'oxygène et d'azote sont coordonnés à l'atome métallique par des liaisons covalentes datives, donc les bases de Schiff sont *bidentates* comme prouvée expérimentalement, et la non symétrie des complexes indique que la structure des complexes est *pseudo octaédrique*.

Parmi les complexes à base de Schiff de type $[RuX_2(EH_3)_2(DHA-R)]^-$ où (R= $-CH_3$, $-C_6H_{11}$, $-C_5H_4N$), le complexe [10] $[RuCl_2(AsH_3)_2(DHA-Chx)]^-$ est caractérisé relativement par un faible écart énergétique (1.27 eV) par rapport aux autres complexes. Le complexe [10] est identifié comme un catalyseur très efficace dans l'oxydation des alcools primaires et secondaires en leur aldéhydes et cétones correspondant à la présence du (N-méthyl-morpholine -N oxyde (NMO) comme un Co-oxydant ^[2]

On remarque aussi que les HOMO de tous les complexes sont identiques puis qu'elles sont une combinaison antiliante d'OA du métal et d'OA des deux ligands (X) est une très faible participation de la base (quasiment nulle).

Les LUMO sont localisées sur les différents atomes des bases de Schiff avec une faible contribution du métal. Rechangeant les substituants liés à l'atome N du groupe *azométhine* de la base, en aura des orbitales de même structure pour les complexes à base (*DHA-Met*) et à base (*DHA-Chx*), mais avec de légères modifications sur les complexes à base (*DHA-Ampy*), cela veut dire que les substituant n'influent pas sur la structure des HOMO et LUMO.

Références :

- [1] J.Y.Kim, M.J. Jun, W.Y.Lee, *J.Organomet.Chem.*665 (2003) 87.
- [2] R.A. Sheldon, J.K. Kochi, *Metal-Catalysed Oxidation of Organic Compound*, Academic Press, New York, 1981.
- [3] M. Pagliaro, S. Campestrini, R. Cirimina, *Cgem.Soc.Rev.*34 (2005) 837.
- [4] S. Kannan, R. Ramesh, *J. Polyhedron* 25 (2006) 3095-3103.
- [5] M.N. Herzog et al. *J. Organométallique Chemistry* 654 (2002) 29-30.
E.S. Cho et al. *Inorganica Chimica Acta* 357 (2004) 302.

Chapitre III

**Complexation de base de Schiff avec différents
métaux De transition**

III.1. Introduction:

Les complexes à base de Schiff, pendant une période important, ont pris une large importance dans les recherches à cause de leurs synthèses simples et leurs versatilités, et plusieurs domaines d'application ^{[1] [2]}. Ces complexes ont joué un grand rôle dans le développement de la chimie de coordination ^[1].

Trois dissymétrique bases de Schiff sont préparées par la condensation de (2-hydroxyacetophénone, éthylène diamine et plusieurs aldéhydes (o-hydroxybenzaldehyde, benzaldehyde, et p-hydroxybenzaldehyde) pour obtenir les bases de Schiff suivants: H_2L^1 ; HL^2 ; HL^3 . Ces ligands sont préparés par U. M. Rabie, A. S. A. Assran, M. H. M. Abou-El-Wafa, université Qena, Egypt.

Pour mieux comprendre le mode de liaison de ces bases de Schiff avec les métaux de transition, on va réaliser une série de calculs de quelque complexe de ces bases de Schiff avec les métaux de transition Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II).

Les ligands de base de Schiff à étudier sont:

L^1 : (o-hydroxybenzaldehyde)(2-hydroxyacetophénone) éthylène diamine.

L^2 : (benzaldehyde)(2-hydroxyacetophénone) éthylène diamine.

L^3 : (p-hydroxybenzaldehyde)(2-hydroxyacetophénone) éthylène diamine.

La structure générale de ces bases est donnée par le Schéma 1.

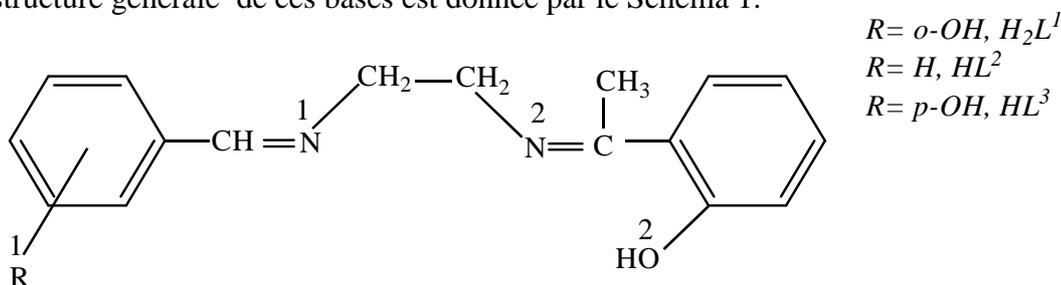


Schéma 1: Structure générale des bases de Schiff : H_2L^1 , HL^2 , HL^3 .

Comme il a été déjà mentionné, nous nous sommes donc intéressés d'optimiser quelques structures de composés réels d'une série de formule générale $[ML^n(H_2O)_2]^q$. Comme on peut le voir sur la Figure 1, qui représente le diagramme des orbitales moléculaire du dianion de la base de Schiff L^1 . Elle présente 5 OMs liantes occupées et 5 OMs antiliantes vacantes, l'écart HOMO-LUMO est 1.086 eV ce qui confère une bonne stabilité au composé. La HOMO de symétrie (a) est localisée essentiellement sur les atomes N_1 , N_2 , O_1 , O_2 , ce qui montre la préférence pour ce ligand de se coordiner plus fortement à un atome métallique par ces atomes.

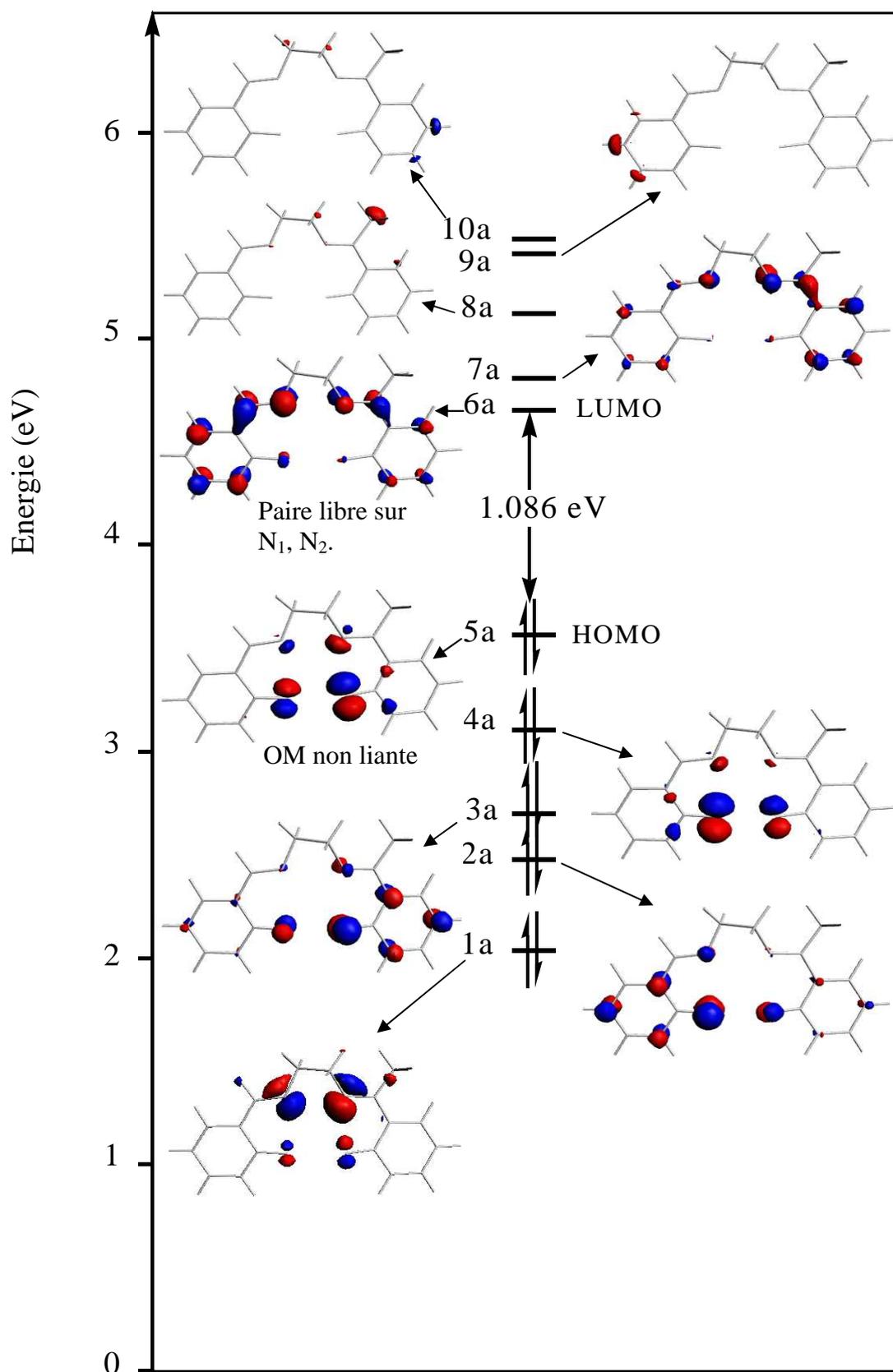


Figure 1: Diagramme des OM du dianion de la base de Schiff L^1 libre.

III.2. Etude des entités $[ML^1(H_2O)_2]^q$:

Les complexes à base de Schiff H_2L^1 : (o-hydroxybenzaldehyde)(2-hydroxy acetophénone) éthylène diamine sont préparés en mixant une solution méthanolique de la base de Schiff H_2L^1 , avec une quantité d'un des sels métallique suivants : $CoCl_2.6H_2O$; $Ni(CH_3COO)_2.4H_2O$; $Cu(CH_3COO)_2.2H_2O$; $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ ^[4]. La structure générale des complexes à base L^1 est donnée sur le Schéma 2.

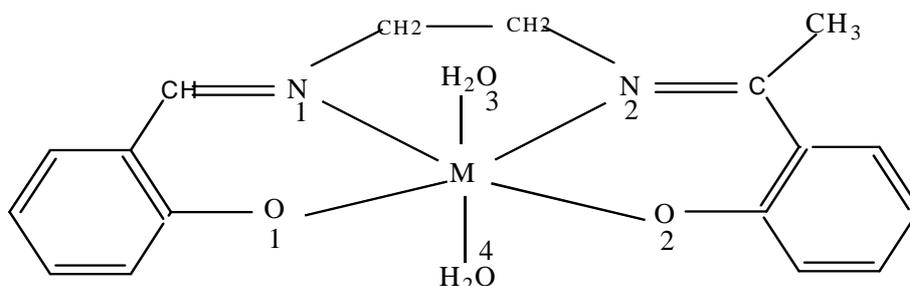


Schéma 2: La structure des complexes $[ML^1(H_2O)_2]^q$.

$[CoL^1(H_2O)_2]^q$: ($q = -1$ à $+1$)

Nous commençons notre étude par l'analyse de $[CoL^1(H_2O)_2]$ synthétisé et structurellement caractérisé et pour lequel une structure moléculaire expérimentale a aussi été publiée ^[4]. Les principales distances optimisées sont données dans le Tableau 1. Une vue de géométrie optimisée est donnée sur la Figure 2.

Dans un tel mode de coordination, la base de Schiff L^1 est donneuse de 8 électrons, elle est donc un ligand *tetradentate* N, N, O^-, O^- . L'analyse de l'interaction entre fragments selon la méthode développée par Ziegler ^[5] offre la possibilité d'évaluer les transferts électroniques impliquant les orbitales frontières (OF) du ligand de base de Schiff L^1 .

Le complexe à l'état neutre est *paramagnétique*, comme on peut le voir sur le diagramme d'OMs de $[CoL^1(H_2O)_2]$ représenté sur la Figure 3, la HOMO est occupée par un seul électron, avec toutefois un assez faible écart HOMO-LUMO (0.67 eV), ceci suggère que cette architecture moléculaire pourrait être plus stable soit en ajoutant un électron de plus, par la réduction du complexe, ou en supprimant un électron par l'oxydation du complexe $[CoL^1(H_2O)_2]$. Le complexe $[CoL^1(H_2O)_2]$ est donc un complexe à 19 électrons de type ML_6 ($Co(II) = d^7$), la distance entre le métal Co et les deux molécules d'eau donnée dans le Tableau 1, est 2.293 Å, 2.295 Å indique l'existence de la liaison entre Co et les deux ligands d' H_2O en position axiale ; la géométrie du complexe est alors *pseudo octaédrique* comme le montre la géométrie optimisée donnée sur la Figure 2(b), puis que les distances métal- ligands sont différentes, et la molécule n'est pas symétrique.

La HOMO est une combinaison antiliante entre la d_{z^2} du métal et les OA P_z des atomes d'oxygène des deux ligands H_2O (Figure 4).

L'oxydation du complexe neutre provoque raccourcissement des liaisons entre le métal et les deux ligands d'eau en position axiale, et les deux oxygène phénolique de la base de Schiff, comme l'indique les valeurs de distances donnée dans le Tableau 1. Le complexe cationique $[CoL^I(H_2O)_2]^+$, est stable à l'état triplet. Sa géométrie optimisée est donnée sur la Figure 2(a), avec ce mode de coordination, et à partir des valeurs des distances métal-ligands qui indique le non symétrie du complexe. Le complexe cationique $[CoL^I(H_2O)_2]^+$ est donc *pseudo octaédrique*.

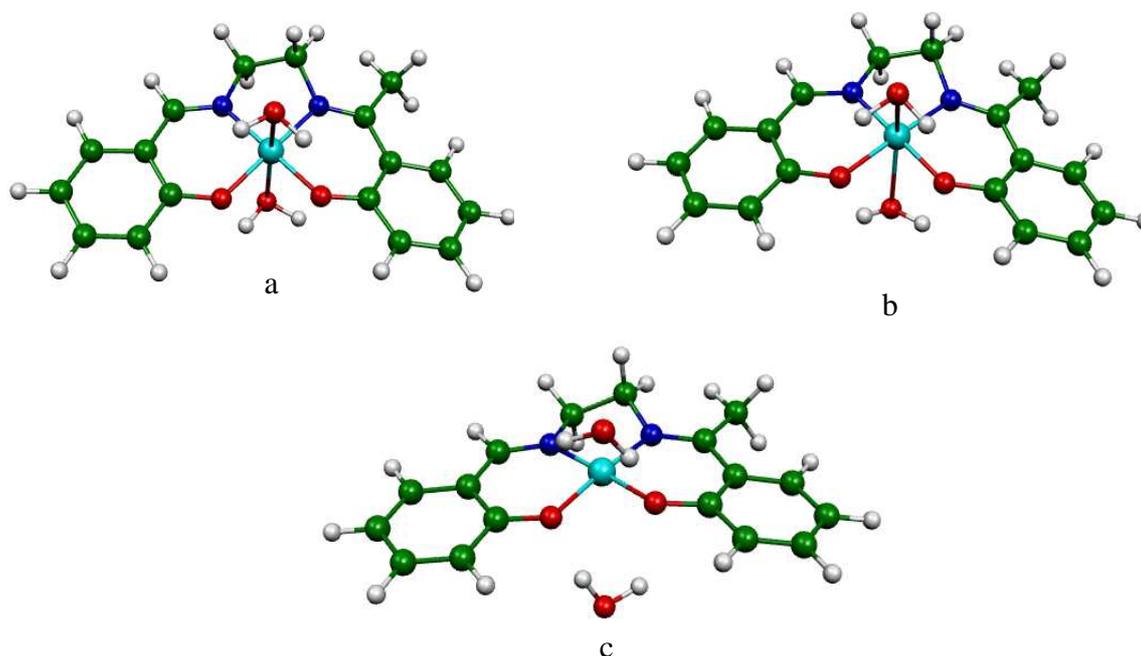


Figure 2: Géométries optimisées des complexes: (a) $[CoL^I(H_2O)_2]^+$, (b) $[CoL^I(H_2O)_2]$, (c) $[CoL^I(H_2O)_2]^-$

La réduction du complexe $[CoL^I(H_2O)_2]$ par un seul électron provoque l'allongement des liaisons entre le métal et les ligands d'eau en position axiale de tel sorte que les deux molécules d'eau en position axiale sont décoordonnées comme le montre la géométrie après l'optimisation qui est donnée sur la Figure 2(c) et les valeurs des distances $M-O_3$ (3.208\AA) et $M-O_4$ (3.200\AA), et ceci stabilise la HOMO du complexe neutre et devienne HOMO-1 dans $[CoL^I(H_2O)_2]^-$, et la HOMO-1 dans le complexe neutre devienne une HOMO dans le complexe anionique. Le complexe $[CoL^I(H_2O)_2]^-$ est un singulet, avec toutefois un écart HOMO- LUMO important (0.991 eV). Les deux ligands d'eaux sont décoordonnés dans le complexe anionique $[CoL^I(H_2O)_2]^-$, il doit donc être décrit plutôt comme un complexe à 16 électrons que comme une espèce à 20 électrons, il est donc un complexe *plan carré* (ML_4).

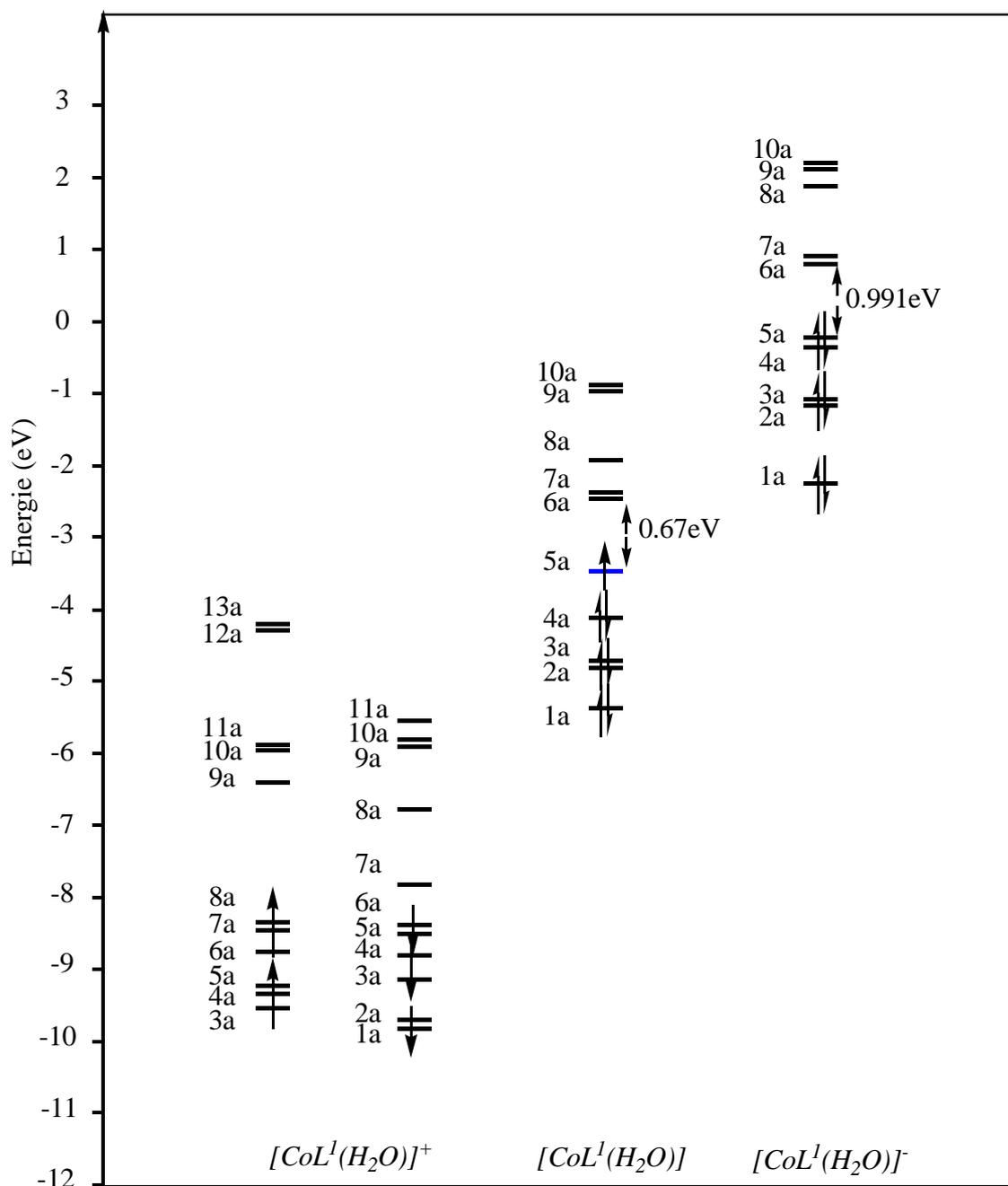


Figure 3 : Diagrammes d'OMs de $[CoL^I(H_2O)_2]^q$ ($q = +1, 0, -1$).

Les orbitales frontières (OF) de la base de Schiff L^I sont relativement perturbées lorsque elle passe à l'état complexé. La population des OF du fragment L^I après interaction est donnée dans le Tableau 1. On remarque que les OF de la base de Schiff occupées avant interaction sont significativement impliquées dans le transfert ligand \rightarrow métal. Il n'y a évidemment plus de rétrodonation dans l'espèce neutre.

Alors que dans le complexe anionique $[CoL^I(H_2O)_2]^-$, presque tous les OF de la base sont impliqués dans le transfert ligand \rightarrow métal. Des OF π^* on à $\pi_6^*(6a)$ et $\pi_7^*(7a)$ et $\pi_{10}^*(10a)$ sont impliqués dans la rétrodonation métal \rightarrow ligand (0,11, 0,27, 0,15 pour π_6^* , π_7^* ,

π^*_{10} respectivement). L'orbitale π^*_{10} de la base de Schiff participe dans la HOMO du complexe anionique, qui peut être décrite en première approximation comme une combinaison antiliante entre l'OA d_{xz} et l'OM π^*_{10} de la base de Schiff, elle présente un caractère métallique important (65.34% d_{xz} , 1.65% d_{xy}) avec une localisation minoritaire sur la base de schiff (5.67% π^*_{10}) comme le montre la Figure 4.

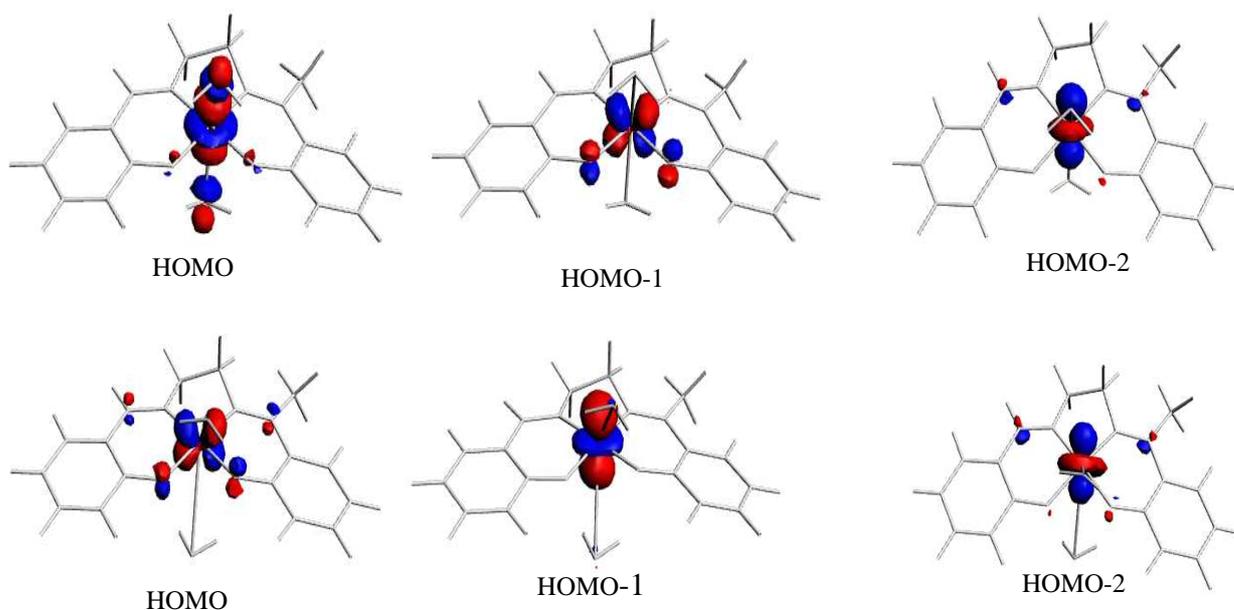


Figure 4 : Dessins des HOMO, HOMO-1, HOMO-2: (en haut) du $[CoL^I(H_2O)_2]$
(en bas) du $[CoL^I(H_2O)_2]^-$

Tableau 1: Principales données calculées pour $[ML^I(H_2O)_2]^q$ après l'optimisation en symétrie C_1 .

	$[CoL^I(H_2O)_2]^q$			$[NiL^I(H_2O)_2]$	$[CuL^I(H_2O)_2]^q$			$[ZnL^I(H_2O)_2]$
	q= +1	q= 0	q= -1		q= +1	q= 0	q= -1	
Ecart HOMO- LUMO (eV)	/	0.67	0.991	1.66	0.629	1.042	/	2.442
Distances (Å)								
M-N1	1.863	1.841	1.789	1.826	1.882	1.924	1.914	2.034
M-N2	1.873	1.853	1.81	1.841	1.906	1.965	1.950	2.075
M-O1	1.873	1.917	1.884	1.859	1.871	1.99	1.971	2.095
M-O2	1.844	1.889	1.866	1.842	1.866	1.928	1.925	2.004
M-O3	2.206	2.295	3.208	2.87	2.466	2.63	3.163	2.253
M-O4	2.212	2.293	3.200	2.912	2.391	2.564	3.216	2.225
Angles de valences (°)								
O1MO2	86.6	85.3	82.8	83.9	89.1	90.4	90.0	99.02
O2MN2	93.2	93.5	94.2	93.8	89.9	91.1	92.7	88.9
N2MN1	86.6	87.5	89.4	87.7	86.7	86.1	85.2	83.1
O3MN1	96.7	102.4	118.4	110.8	88.1	107.8	122.1	104.2
O3MN2	94.8	101.6	112.5	105.7	88.1	105.4	119.6	102.5
O3MO2	83.3	77.3	58.8	68.1	75.7	71	59.1	75.7
O3MO4	166.9	151.3	110.3	134.2	165.8	134.8	85.2	139.8
Charges atomiques nettes de Mulliken								
Métal	/	0.634	0.525	0.577	0.751	0.601	/	0.666
La base L1	/	-0.715	-1.315	-0.490	0,073	-0.557	/	-0.671
(H ₂ O) [O3]	/	0.089	-0.03	0.0007	0,0936	0.016	/	0.048
(H ₂ O) [O4]	/	0.104	-0.02	0.007	0,0821	0.033	/	0.065
Occupation des OM de la base de Schiff								
π^* ₁₀ (10a)	/	0.02	0.15	0.01	0.02	0.01	/	0.01

π_9^* (9a)	/	0.01	0.08	0.01	0.01	0.01	/	0.01
π_8^* (8a)	/	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	/	0.01
π_7^* (7a)	/	0.01	0.27	0.06	0.05	0.03	/	0.02
π_6^* (6a)	/	0.08	0.11	0.13	0.07	0.06	/	0.03
π_5 (5a)	/	0.21	1.39	1.23	1.01	1.54	/	1.92
π_4 (4a)	/	1.39	1.90	1.89	1.81	1.87	/	1.89
π_3 (3a)	/	1.88	1.90	1.89	1.77	1.89	/	1.89
π_2 (2a)	/	1.87	1.88	1.87	1.82	1.87	/	1.87
π_1 (1a)	/	1.87	1.81	1.74	1.74	1.79	/	1.80

$[NiL^1(H_2O)_2]$:

La structure moléculaire du modèle optimisé $[NiL^1(H_2O)_2]$ est représenté sur la Figure 5. Les principales données structurales et électroniques calculée sont reportées dans le Tableau 1, et le diagramme d'OMs est représenté sur la Figure 6.

Les distances entre le métal et les atomes d'oxygènes des deux molécules d'eau en position axiale sont 2.87\AA et 2.912\AA , ce qui indique l'existence d'une faible liaisons Ni-O₃, Ni-O₄, les orbitales moléculaires du complexe $[NiL^1(H_2O)_2]$ sont identique au orbitales du complexe anionique $[CoL^1(H_2O)_2]^-$. Ce complexe est un singulet avec un écart énergétique important (1.66 eV), les distances entre le métal et les atomes N des groupes *azométhine* et les O *phénoliques* sont presque égaux alors que les angles de valences diffèrent de 90° ce qui indique l'absence de symétrie dans ce complexe, il est donc un système *pseudo octaédrique* à 20 électrons (*complexe hypervalent*).

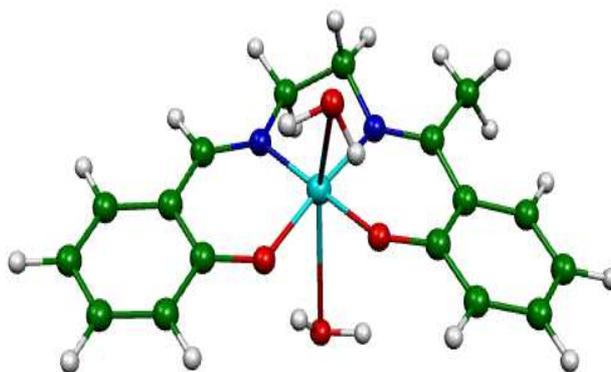


Figure 5: Géométrie optimisée du complexe $[NiL^1(H_2O)_2]$.

L'espèce $[NiL^1(H_2O)_2]$ est riche en électrons, et présente une structure originale, différente de celle de son homologue «isoélectronique» $[CoL^1(H_2O)_2]^-$ qui est décrit comme un complexe du Co(II) *plan carré* à 16 électrons. Alors que $[NiL^1(H_2O)_2]$ est décrit comme un complexe du Ni(II) *pseudo octaédrique* à 20 électrons.

La population des OF de fragment L^1 après interaction est donnée dans le Tableau 1. On remarque que les OF de la base de Schiff occupées avant interaction sont significativement impliquée dans le transfert ligand \rightarrow métal. Parmi les OF π^* de la base de Schiff, seule $\pi^*_6(6a)$ est impliquées considérablement dans la rétrodonation métal \rightarrow ligand. Ces résultats sont confirmés par les valeurs des charges nettes sur la base de Schiff et sur le métal indiquant un transfert électronique de la base L^1 vers le métal Ni.

On se trouve donc en présence d'un métal (Ni(II) = d^8) en mode de coordination de type ML_6 *octaèdre distordu* où les positions équatoriales sont occupées par les deux atomes d'azote du groupe *azométhine*, et les deux atomes d'oxygènes *phénoliques* de la base de

Schiff; et les positions axiales sont occupées par les molécules d'eau. La base de Schiff est donc *tétradentate, N, N, O, O*.

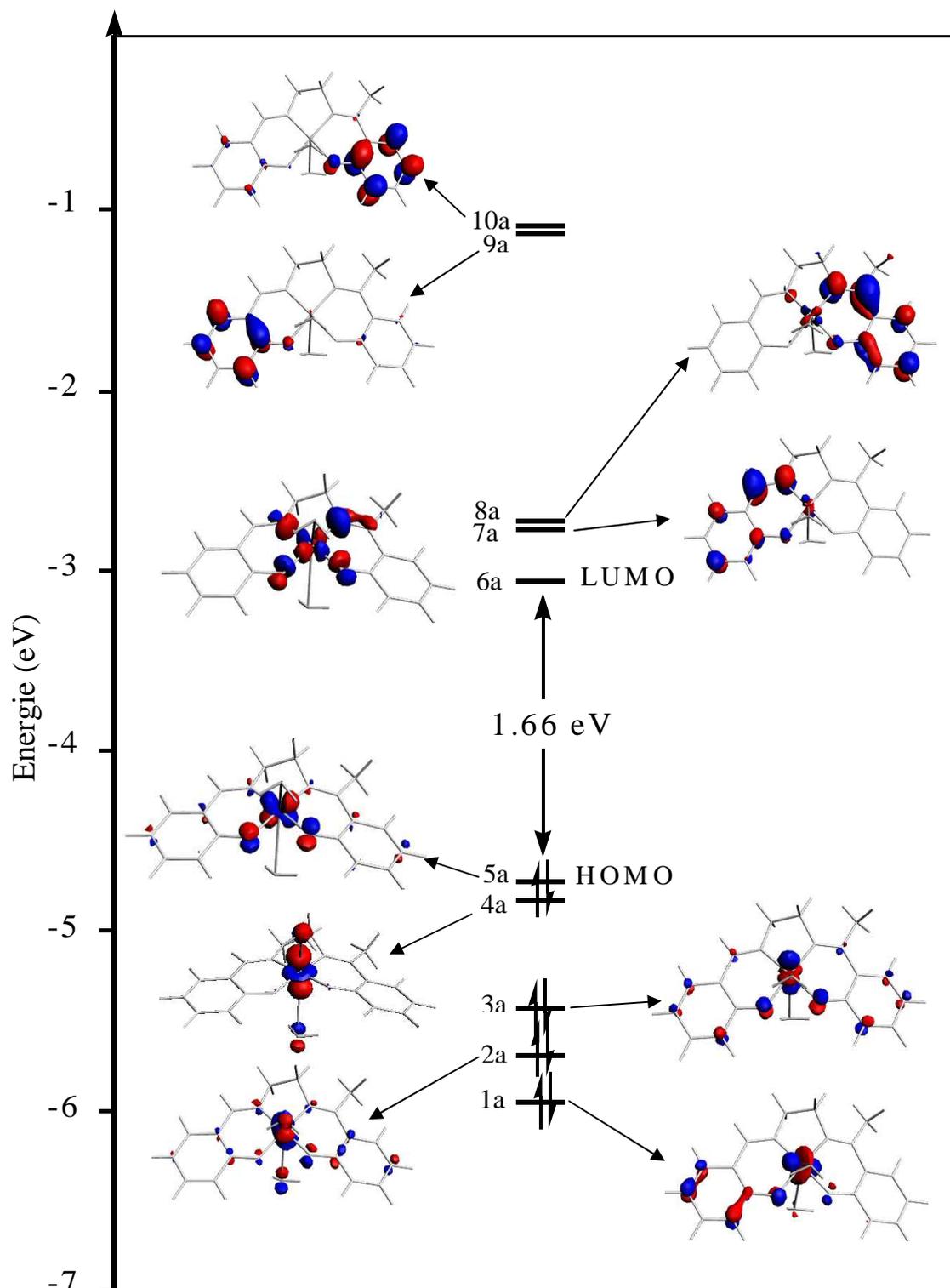


Figure 6: Diagramme d'OMs du complexe $[NiL^1(H_2O)_2]$.

La HOMO du complexe $[NiL^1(H_2O)_2]$ est une combinaison antiliante entre l'orbitale atomique d_{xz} (47.88%) de Ni et une localisation presque égale sur le ligand de la base de Schiff qui participe par l'orbitale (4a) (46.12%). Même chose pour la LUMO qui est aussi une

combinaison antiliante entre la HOMO (5a) de la base de Schiff (49.16%) et l'orbitale d_{xy} du métal(48.2%), c'est une orbitale antiliante de type sigma, les deux orbitales sont schématisées sur la Figure 6, avec les OMs occupées au voisinage de la HOMO et les OMs vacantes au voisinage de la LUMO.

$[CuL^1(H_2O)_2]^q$: ($q = +1$ à -1)

Les structures moléculaires des modèles optimisés $[CuL^1(H_2O)_2]^q$ sont représentées sur la Figure 7. Les principales données structurales et électroniques calculées pour les complexes $[CuL^1(H_2O)_2]^q$ ($q = +1$ à -1) sont indiquées dans le Tableau 1, et leurs diagrammes énergétique sont représentés sur la Figure 8.

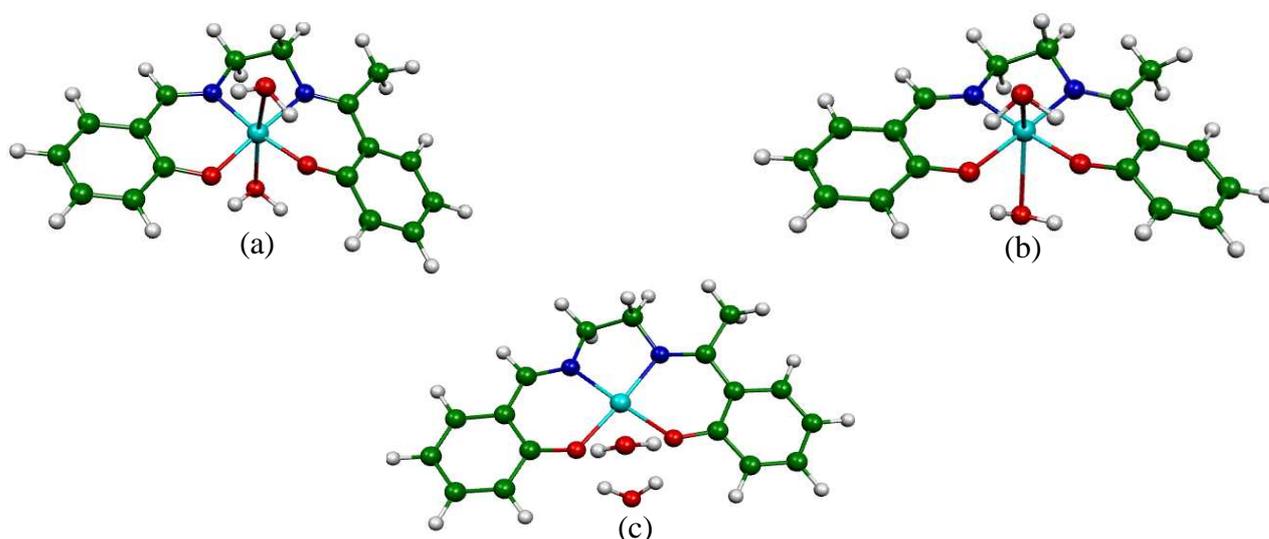


Figure 7: Géométries optimisées des complexes: (a) $[CuL^1(H_2O)_2]^+$, (b) $[CuL^1(H_2O)_2]$, et (c) $[CuL^1(H_2O)_2]^-$

Le modèle $[CuL^1(H_2O)_2]^+$ est isoélectronique et isostructurale à $[NiL^1(H_2O)_2]$, et présente les mêmes caractéristiques structurales. Les orbitales moléculaires du complexe neutre et cationique sont données par la Figure 9. La HOMO du complexe neutre $[CuL^1(H_2O)_2]$ est localisée sur le métal et les atomes N_1 , N_2 , O_1 , O_2 , l'oxydation du molécule neutre provoque le raccourcissement des liaisons entre le métal et les atomes N_1 , N_2 , O_1 , O_2 , et elle devient LUMO pour le complexe cationique $[CuL^1(H_2O)_2]^+$ qui a un écart énergétique (0.629 eV) qu'on peut dire qu'il confère une stabilité au complexe cationique à l'état singulet. $[CuL^1(H_2O)_2]$ a un électron célibataire dans la HOMO (voir la Figure 8), ajouter un électron augmente l'excentrage du métal vers N_1 (68%) de telle sorte que O_3 et O_4 sont décoordonnés, cela est indiqué par les valeurs des distances entre le métal et les atomes d'oxygène des deux ligands d'eau. Il en résulte un mode de coordination *tetradendate* N, N, O, O , pour la base de Schiff. Le complexe anionionique $[CuL^1(H_2O)_2]^-$ existe à l'état triplet, et doit donc être décrit comme un complexe à 18 électrons que comme une espèce à 22 électrons.

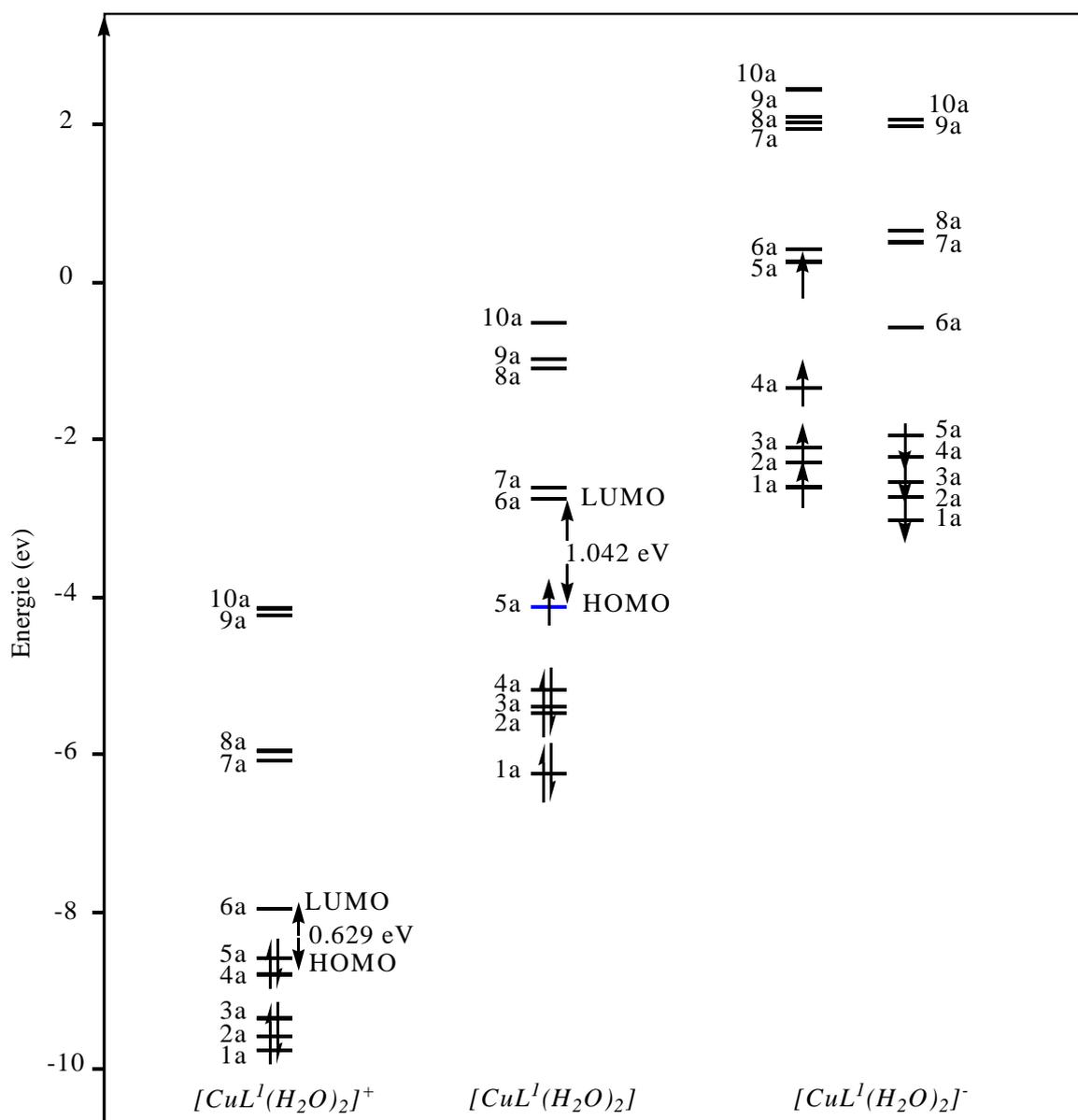


Figure 8: Diagrammes énergétique de $[\text{CuL}^1(\text{H}_2\text{O})_2]^q$ ($q = +1, 0, -1$).

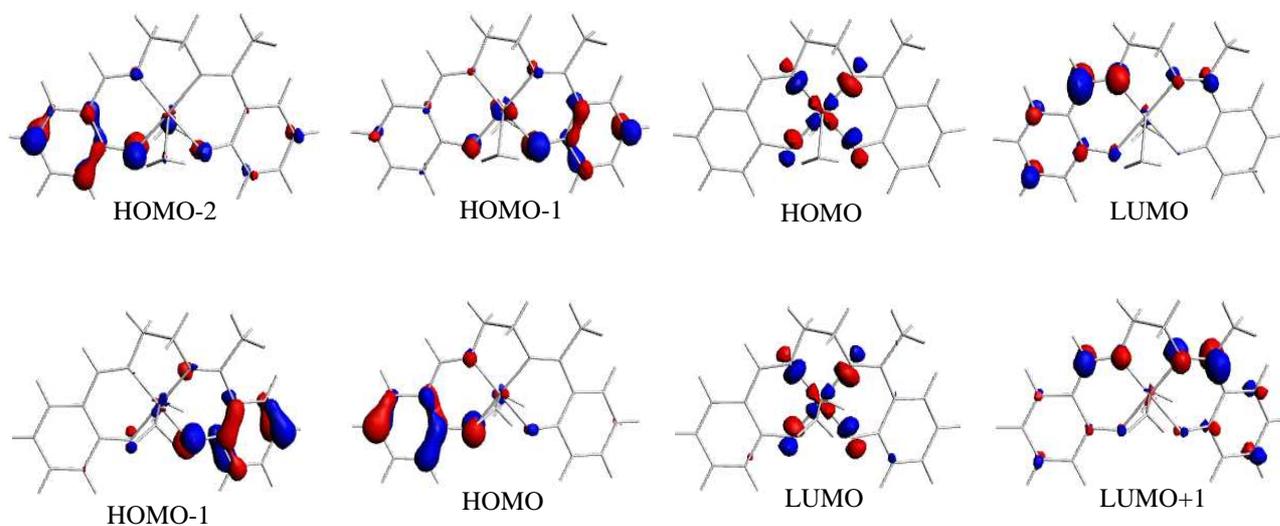


Figure 9: Les OMs de: $[\text{CuL}^1(\text{H}_2\text{O})_2]$ (en haut), $[\text{CuL}^1(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ (en bas).

$[ZnL^I(H_2O)_2]$:

Les principaux résultats obtenus pour cette espèce qui est très riche en électrons sont regroupés dans le Tableau 1, et la structures moléculaires du modèle optimisé est donnée sur la Figure 10.

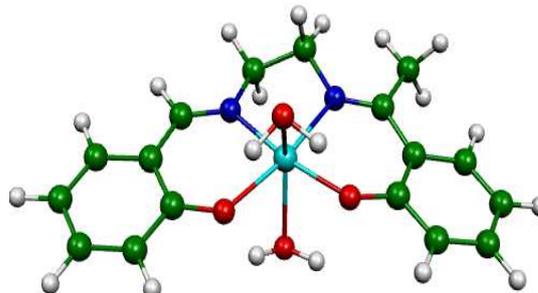


Figure 10: Géométrie optimisée du complexe $[ZnL^I(H_2O)_2]$.

Le diagramme d'OMs du complexe $[ZnL^I(H_2O)_2]$ est donné par la Figure 11, l'écart HOMO-LUMO est très important (2.44 eV), ce qui accorde une stabilité à ce complexe à l'état singulet. Les valeurs des angles de valences et les distances entre le métal et les ligands au voisinage données dans le Tableau 1, indique la non symétrie du complexe, On se trouve donc en présence d'un métal ($Zn(II) = d^{10}$), et le complexe est *pseudo octaédrique* à 22 électrons de type ML_6 , ou la base de Schiff occupe quatre position équatoriale (base tétradentate N, N, O, O), et les deux ligands d'eau occupent les positions axiales, .

Les valeurs de la population de la base de Schiff, ainsi que les valeurs des charges nettes calculées sur l'atome métallique et les ligands indique des transfert de charge du ligand de base de Schiff L^I vers le métal (LMCT) à cause du dépeuplement des OF occupées du base. Les OF vacante avant interaction sont faiblement peuplées après la complexation, il n'y a évidemment plus de rétrodonation métal \rightarrow ligand.

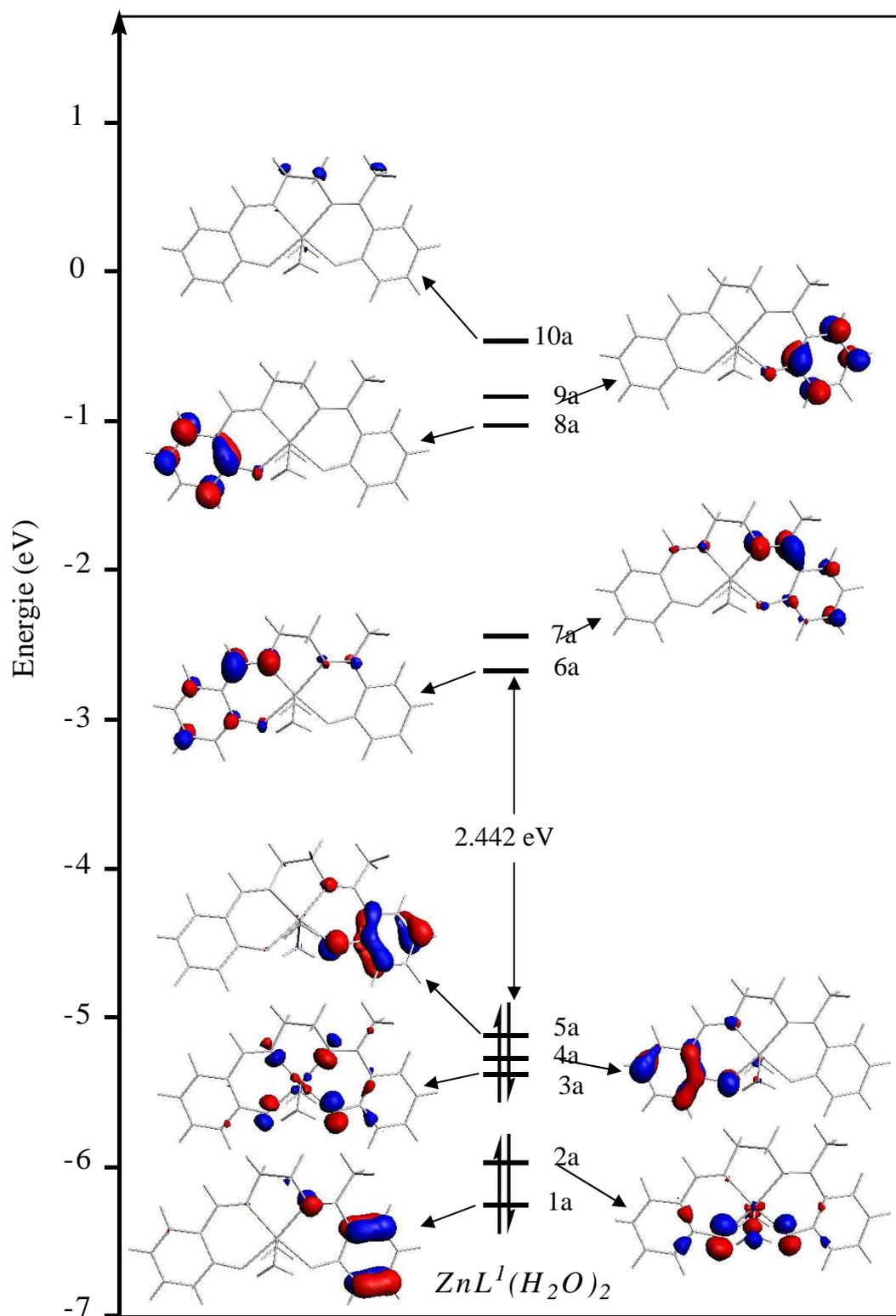


Figure 11: Diagramme d'OMs de $[ZnL^1(H_2O)_2]$.

III.3. Propriétés optiques des complexes $[ML^I(H_2O)_2]^q$:

Les spectres UV-visible des composés $[ML^I(H_2O)_2]^q$ ont été enregistrés dans le solvant CH_2Cl_2 . Leur comparaison présente un faible déplacement bathochrome lorsqu'on passe du métal Zn à Ni. Afin de comprendre ce phénomène, des études spectroscopiques ont été effectuées sur ces modèles. Les spectres d'absorption électronique des complexes sont donnés par la Figure 12.

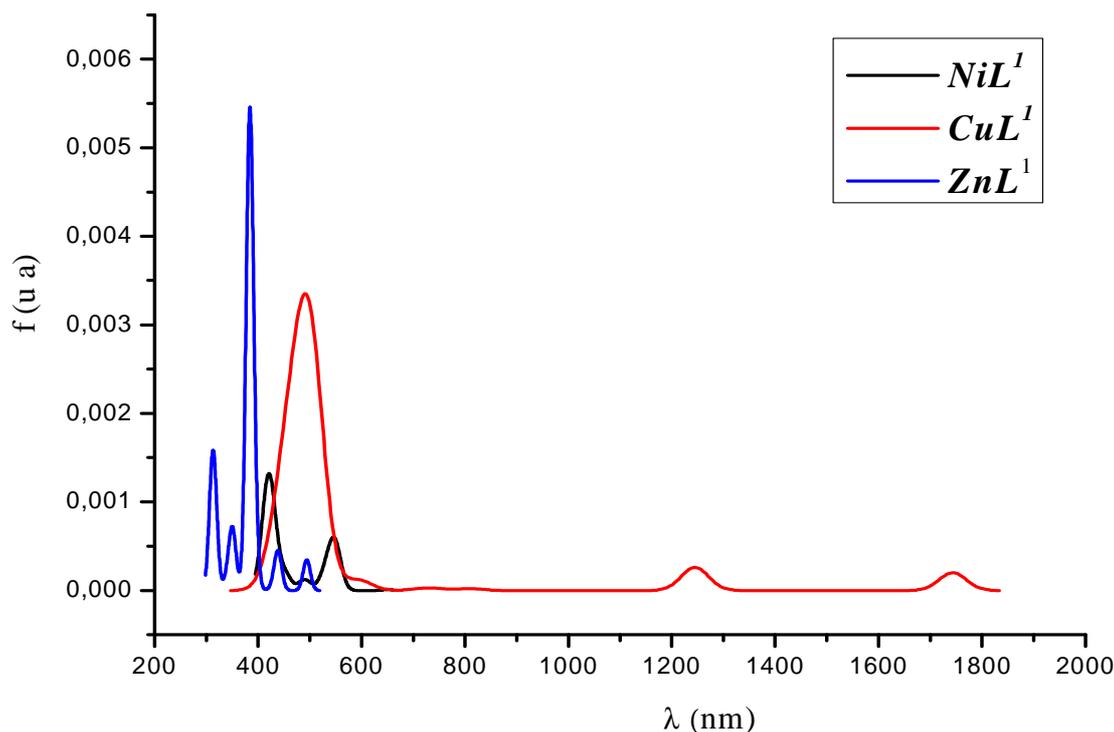


Figure 12: Spectres d'absorptions UV -Visible des complexes ML^I .

Les diagrammes énergétiques des transitions électroniques calculées des modèles sont présentés sur les Figures 13(a, b, c). Ces trois complexes n'absorbent pas dans le même domaine de longueurs d'onde. Afin de comprendre ce phénomène, nous avons essayé d'analyser l'allure des spectres en fonction de la structure des composés correspondants. Le composé ZnL^I , absorbe intensivement dans l'ultra-violet, alors que les bandes d'absorptions du complexe CuL^I se situent à des énergies inférieures, et le complexe NiL^I absorbe dans le Visible.

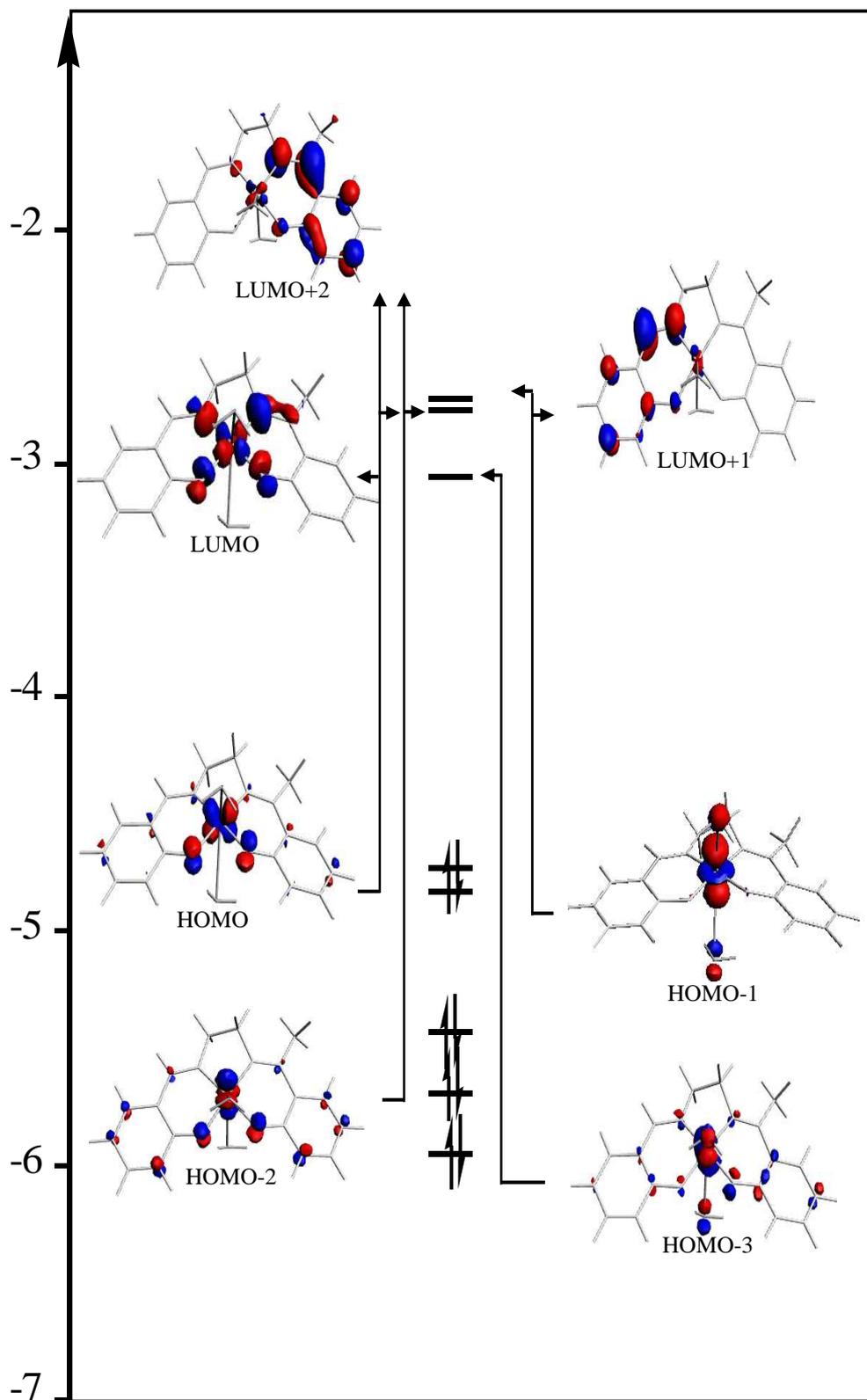


Figure 13(a): Diagrammes des transitions électroniques du complexe NiL^1 .

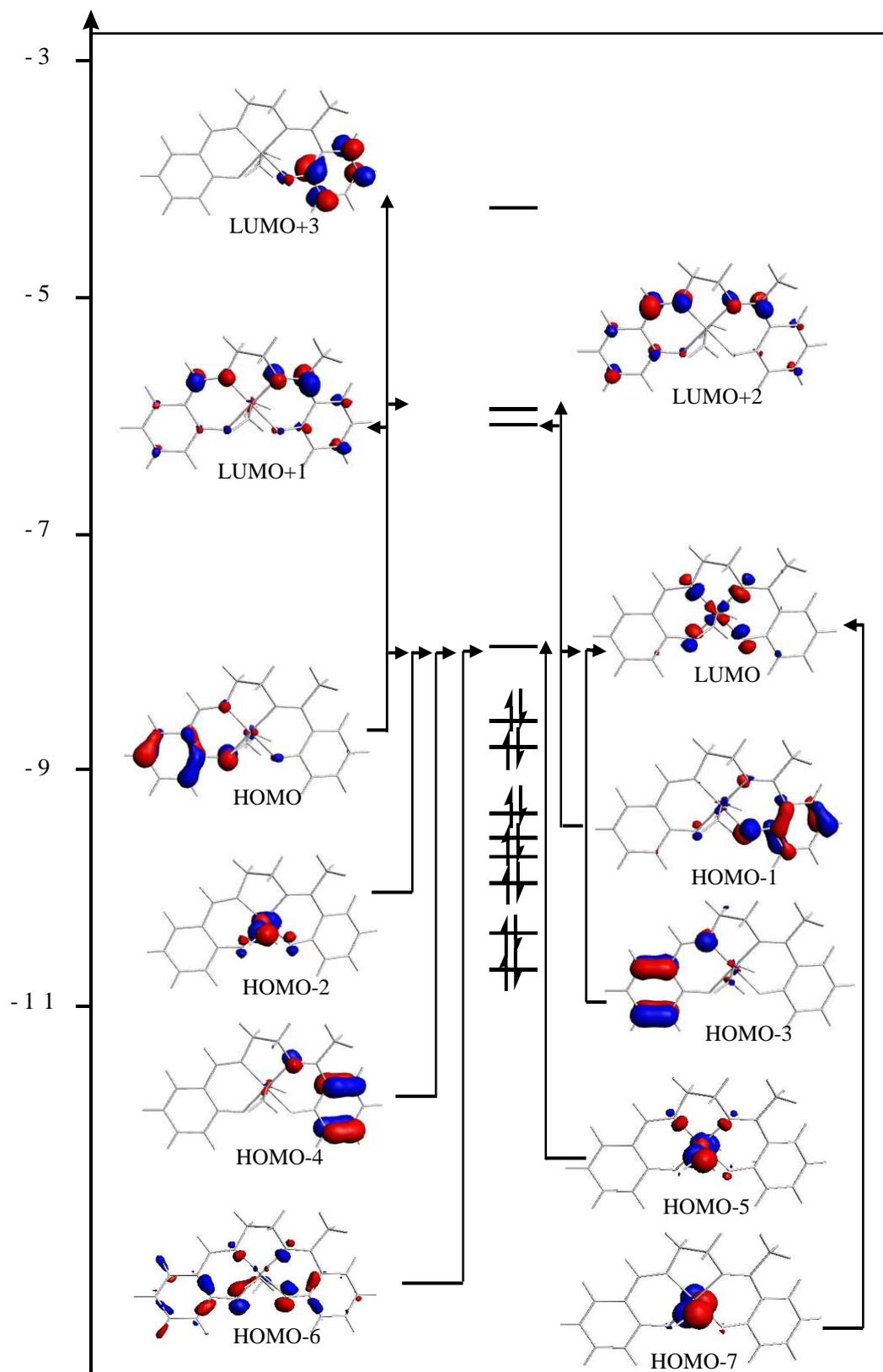


Figure 13(b): Diagrammes des transitions électroniques du complexe CuL^{1+} .

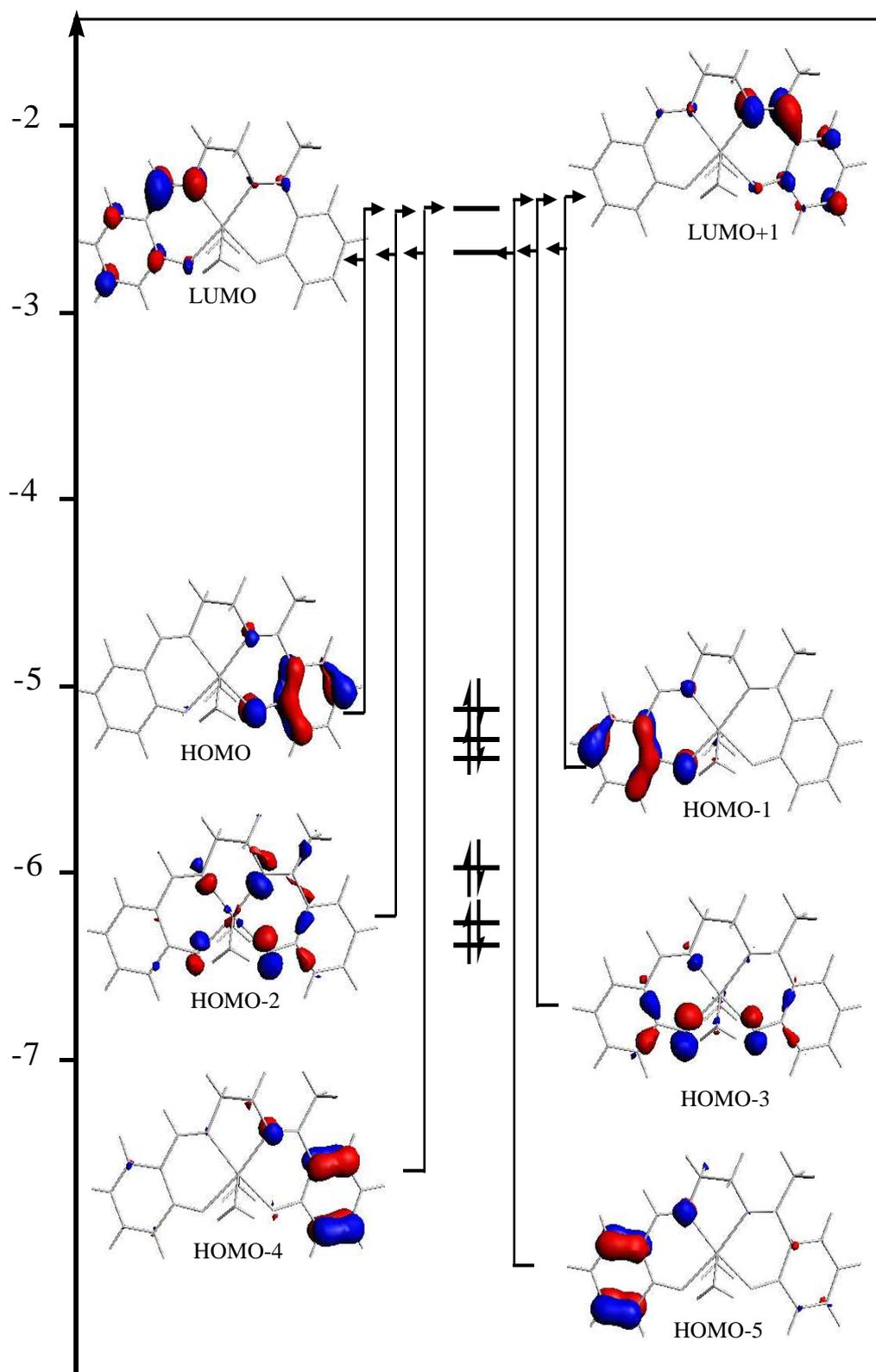


Figure 13(c): Diagramme des transitions électroniques du complexe ZnL^1 .

Les premiers bandes d'absorption pour tous les complexes correspondent aux transitions HOMO \rightarrow LUMO, avec des intensités très faibles, ils se situent à des énergies inférieures, vers les 650 nm, 1745 nm, 495 nm, et à force de l'oscillateur ($f = 0.23 \times 10^{-3}$, 13.1×10^{-3} , 6×10^{-3}) pour les complexes NiL^I , CuL^I , ZnL^I , respectivement les transitions qui les constituent correspondent à des transferts de charge, pour le complexe NiL^I d'une orbitale localisée sur le centre métallique (48.23%) avec une localisation presque la même sur la base de Schiff (46.12%), vers une orbitale localisée sur le métal (49.91%) et sur la base de Schiff (49.16%), on a donc transfert centré sur le métal (MC) entre les orbitales T_{2g} ($d_{xz} \rightarrow d_{xy}$). Alors que pour CuL^I , et ZnL^I les transitions qui les constituent correspondent à des transferts de charge entre des orbitales localisées sur la base de Schiff, on a donc transfert de charge intraligand (IL).

Plusieurs excitations dans la région (1800-300) nm peuvent être attribuées à différentes transitions autres que HOMO \rightarrow LUMO (voir le Tableau 2). Pour le NiL^I La bande la plus intense renferme plusieurs transitions électronique, la plus important est située à 424 nm, et à force de l'oscillateur ($f= 22 \times 10^{-3}$) et correspond au plusieurs transitions la plus importante correspond à des transitions centrés sur le métal (MC) ($T_{2g} \rightarrow T_{2g}$). On a aussi des transferts de charge intraligand (IL) et des transferts des OMs de la base de Schiff vers le métal (LMCT). Pour CuL^I la transition la plus intense est situé à 501 nm, et à force de l'oscillateur ($f= 0.175$) correspond au transition intraligand, et des transitions du ligand de base de Schiff vers le métal (LMCT). Pour le complexe ZnL^I la bande qui renferme la transition la plus intense à 384 nm, et à force de l'oscillateur ($f= 92.5 \times 10^{-3}$), correspond à des transition intraligand (IL). On remarque que pour les complexes CuL^I , et ZnL^I la majorité des orbitales de départ et d'arriver des transitions électroniques sont localisées sur la base de Schiff, donc les transfères de charge sont intraligand (IL).

Tableau 2: Contributions et caractères des transitions électroniques lors de l'excitation des Composés de type ML^1 .

complexes	λ (nm)	f (ua)	Etat de spin	Transition électronique	Caractère
$[NiL^1(H_2O)_2]$	651	0.23×10^{-3}	1A_1	96.3% HOMO \rightarrow LUMO	MC
	549	15.6×10^{-3}	1A_2	83.0% HOMO \rightarrow LUMO 11.2% HOMO-1 \rightarrow LUMO	MC MC
	532	5×10^{-3}	1A_3	73.9% HOMO \rightarrow LUMO+2 13.7% HOMO-2 \rightarrow LUMO	MLCT LMCT
	428	10^{-3}	1A_4	78.6% HOMO-2 \rightarrow LUMO 13.1% HOMO \rightarrow LUMO+2	LMCT MLCT
	493	5.2×10^{-4}	1A_5	79.5% HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 17.7% HOMO-1 \rightarrow LUMO+2	MLCT MLCT
	490	3.1×10^{-3}	1A_6	55.3% HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 18.1% HOMO \rightarrow LUMO+1 17.3% HOMO-1 \rightarrow LUMO	MLCT MLCT MC
	452	5.7×10^{-3}	1A_7	55.4% HOMO-1 \rightarrow LUMO 23.6% HOMO-1 \rightarrow LUMO+2	MC MLCT
	424	22×10^{-3}	1A_8	34.1% HOMO-3 \rightarrow LUMO 32.3% HOMO-2 \rightarrow LUMO+2 15.9% HOMO-2 \rightarrow LUMO+1	MC IL L MCT
	423	8.75×10^{-3}	1A_9	60.9% HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 21.1% HOMO-3 \rightarrow LUMO	IL MC
	413	11×10^{-3}	$^1A_{10}$	46.5% HOMO-2 \rightarrow LUMO+2 31.4% HOMO-3 \rightarrow LUMO	IL MC
$[CuL^1(H_2O)_2]^+$	1745	13.1×10^{-3}	1A_1	97.9% HOMO \rightarrow LUMO	IL
	1246	17.6×10^{-3}	1A_2	96.6% HOMO-1 \rightarrow LUMO	IL
	810	1.19×10^{-3}	1A_3	98.3% HOMO-2 \rightarrow LUMO	LLCT
	730	1.82×10^{-3}	1A_4	89.9% HOMO-3 \rightarrow LUMO 9.2% HOMO-4 \rightarrow LUMO	IL IL
	593	7.79×10^{-3}	1A_5	50.4% HOMO-5 \rightarrow LUMO 41.1% HOMO-4 \rightarrow LUMO	IL IL
	501	0.175	1A_6	37.8% HOMO-5 \rightarrow LUMO 27.5% HOMO-4 \rightarrow LUMO 18.5% HOMO \rightarrow LUMO+1	IL IL IL
	470	70.8×10^{-3}	1A_7	39.3% HOMO \rightarrow LUMO+1 35.6% HOMO \rightarrow LUMO+2 9.9% HOMO-1 \rightarrow LUMO+1	IL IL IL
	456	9×10^{-3}	1A_8	82.2% HOMO-7 \rightarrow LUMO+1 13.8% HOMO-6 \rightarrow LUMO	LLCT IL
	447	22.6×10^{-3}	1A_9	27.2% HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 19.3% HOMO \rightarrow LUMO+2 17.9% HOMO-6 \rightarrow LUMO 12.8% HOMO \rightarrow LUMO+1	IL IL LLCT IL
	444	20×10^{-3}	$^1A_{10}$	43.6% HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 33.5% HOMO-6 \rightarrow LUMO 9.9% HOMO-1 \rightarrow LUMO+2	IL LLCT IL

$[ZnL^1(H_2O)_2]$	495	6.1×10^{-3}	1A_1	91.8% HOMO \rightarrow LUMO	IL
	439	7.4×10^{-3}	1A_2	60.1% HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 31.4% HOMO-1 \rightarrow LUMO	IL IL
	431	1.1×10^{-3}	1A_3	97.6% HOMO-2 \rightarrow LUMO	IL
	394	6.55×10^{-3}	1A_4	64.2% HOMO-2 \rightarrow LUMO +1 18.1% HOMO \rightarrow LUMO +1	IL IL
	390	1.73×10^{-3}	1A_5	29.4% HOMO-2 \rightarrow LUMO +1 24.3% HOMO-1 \rightarrow LUMO +1 23.1% HOMO-1 \rightarrow LUMO	IL IL IL
	384	92.5×10^{-3}	1A_6	47% HOMO \rightarrow LUMO +1 33.9% HOMO-1 \rightarrow LUMO	IL IL
	360	2.7×10^{-4}	1A_7	97.8% HOMO-3 \rightarrow LUMO	IL
	351	12.2×10^{-3}	1A_8	81.2% HOMO-4 \rightarrow LUMO 9.5% HOMO-5 \rightarrow LUMO	IL IL
	339	1.7×10^{-3}	1A_9	95.4% HOMO-3 \rightarrow LUMO+1	MLCT
	312	28×10^{-3}	$^1A_{10}$	54.5% HOMO-5 \rightarrow LUMO+1 18.5% HOMO-4 \rightarrow LUMO+1	IL IL

III.4. Etude des entité $[ML^2X(H_2O)_2]^q$:

Les complexes à base de Schiff HL^2 (benzaldehyde)(2-hydroxyacetophénone)éthylène diamine, sont préparées en mixant une solution méthanolique de la base de Schiff HL^2 , avec une quantité d'un des sels métallique de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$; $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$; $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$; $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ [4]. La structure générale des complexes à base de Schiff L^2 est donnée sur le Schéma 3.

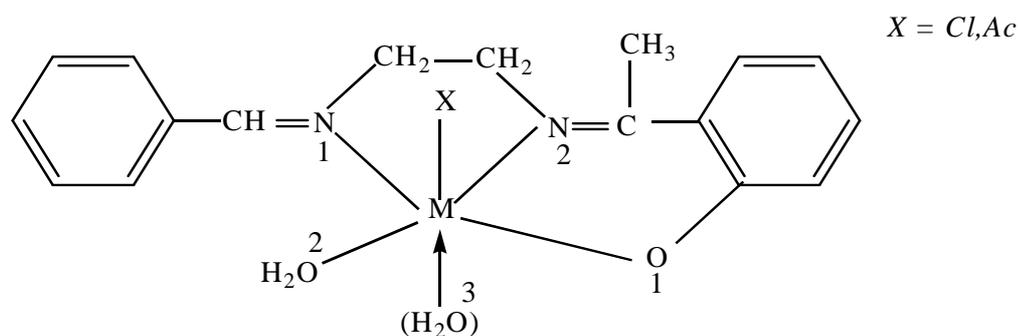


Schéma 3: Structure générale des complexes à base de Schiff L^2 .

Nous nous sommes donc intéresser d'optimiser quelques structures de composés réels de formule générale $[ML^2X(H_2O)_2]^q$ (X est un ligand de Chlore (Cl) ou Acetyl (Ac)). Les structures moléculaires des modèles optimisées $[ML^2X(H_2O)_2]^q$ sont données par la Figure 14. Ils sont tous de symétrie C_1 . Les principales données structurales et électroniques calculées sont reportées dans le Tableau 3 et leurs diagrammes d'OM sont donnés sur la Figure 20.

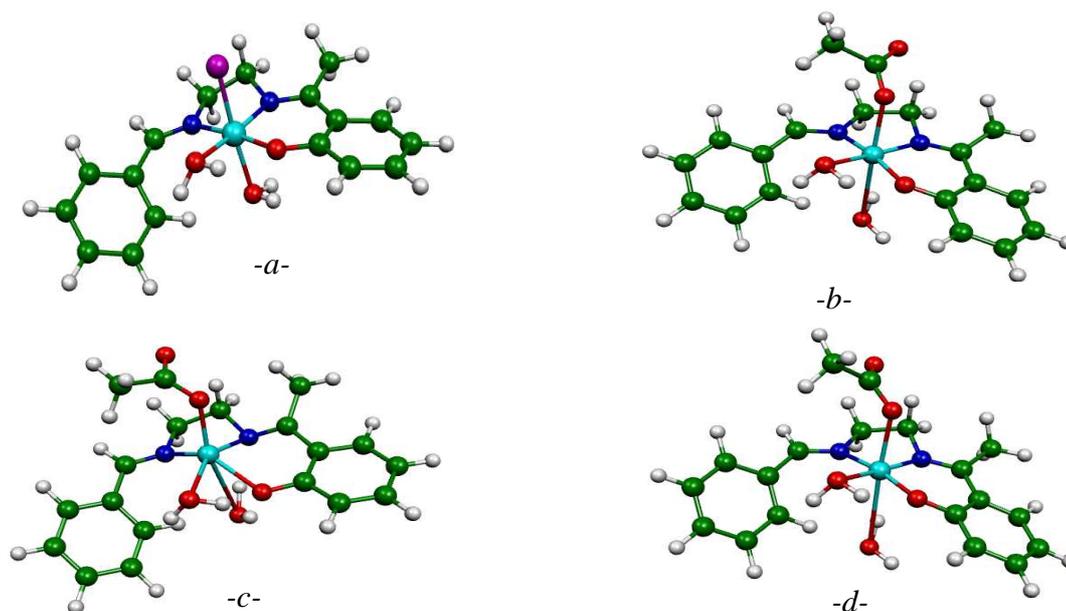


Figure 14: Géométrie optimisée des complexes: (a) $[CoL^2Cl(H_2O)_2]^+$, (b) $[NiL^2Ac(H_2O)_2]$, (c) $[CuL^2Ac(H_2O)_2]^-$, (d) $[ZnL^2Ac(H_2O)_2]$

$[CoL^2Cl(H_2O)_2]^q: (q = +1; 0; -1)$

Nous commençons notre étude par l'analyse de $[CoL^2Cl(H_2O)_2]$ synthétisé et structurellement caractérisé ^[4]. Le complexe à l'état neutre est paramagnétique, comme on peut le voir sur le diagramme d'OMs de $[CoL^2Cl(H_2O)_2]$ représenté sur la Figure 15, la HOMO est occupée par un seul électron, et l'écart HOMO-LUMO qui égale à 0.829 eV, est important, ceci suggère que cette architecture moléculaire pourrait être plus stable en supprimant un électron par l'oxydation du complexe $[CoL^2Cl(H_2O)_2]$, ou en ajoutant un électron dans la HOMO par la réduction du complexe neutre. La distance entre le métal et le ligand d'eau (O_3) est 3.076 \AA , signifie qu'il n'est y a pas de liaison entre le métal et O_3 dans le complexe $[CoL^2Cl(H_2O)_2]$, il est donc un complexe à 17 électrons de type ML_5 ($Co(II) = d^7$), sachant que la base de Schiff est donneuse de 6 électrons, et le ligand Cl donneur de 2 électrons, et la molécule d'eau en position équatoriale donneur de 2 électrons.

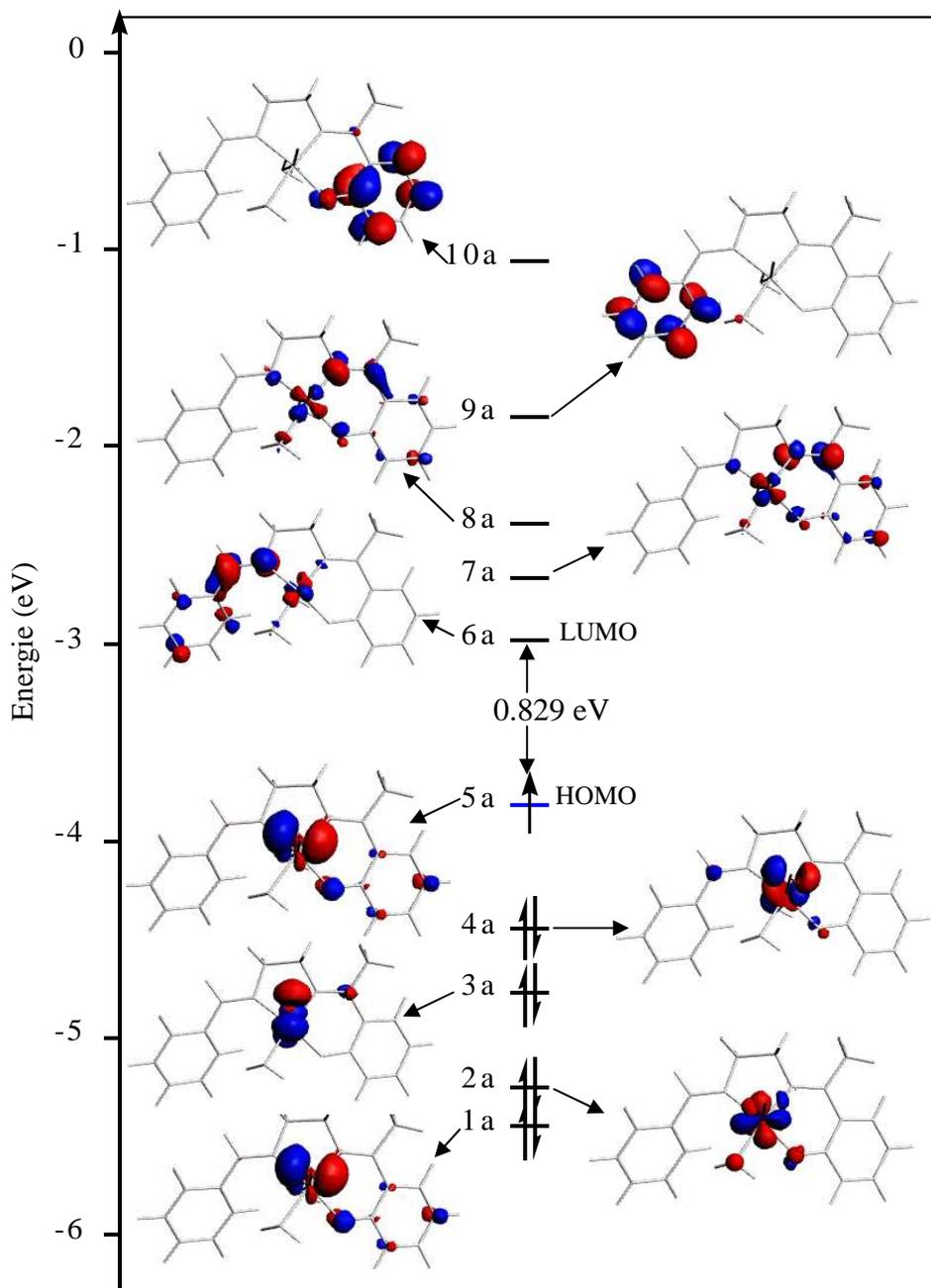


Figure 15 : Diagramme d'OMs de $[CoL^2Cl(H_2O)_2]$.

L'oxydation du complexe $[CoL^2Cl(H_2O)_2]$ conduit à un complexe stable où l'écart HOMO-LUMO est important (1.318 eV), voir le diagramme énergétique sur la Figure 20. La HOMO du complexe neutre devient LUMO dans le complexe cationique. L'oxydation du complexe neutre provoque raccourcissement de distance M-O₃, et M-X, c'est à dire la coordination de la molécule d'eau en position axiale avec le métal. Les distances et les angles de valences dans le Tableau 3 indiquent la non symétrie du complexe $[CoL^2Cl(H_2O)_2]^+$, il est donc un complexe à 18 électrons *pseudo octaédrique* où la base de Schiff occupe trois positions équatoriales, elle est donc *tridentate N, N, O*, et le métal (Co(III)=d⁶)

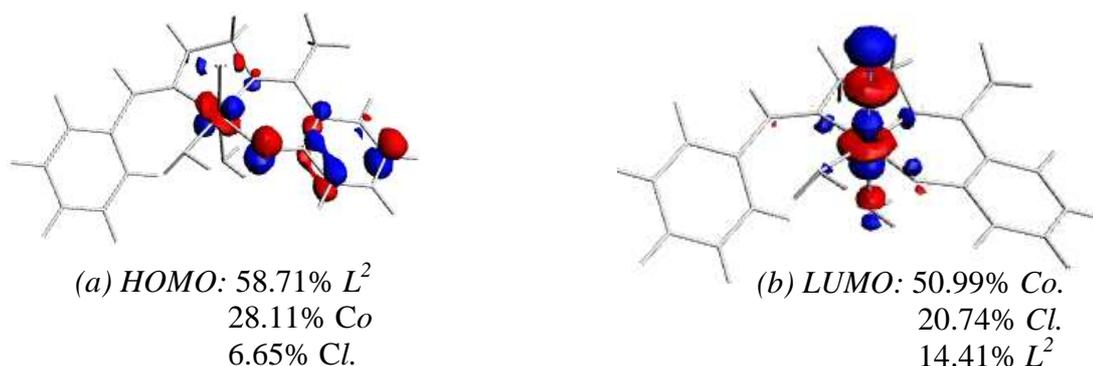


Figure 16: Dessin de (a) HOMO, (b) LUMO du complexe $[CoL^2Cl(H_2O)_2]^+$.

La HOMO du complexe $[CoL^2Cl(H_2O)_2]^+$ est donnée par la Figure 16(a), est une combinaison antiliante entre la base de Schiff (85.71%) et les deux orbitales métallique (dxz , dx^2+y^2) (28.11%) et l'OA (P_x) du Chlore (6.65%) , donc cette orbitale est majoritairement localisée sur la base de Schiff. Alors que la LUMO est localisée surtout sur le métal (dz^2 , dyz) (50.99%), avec une contribution de l'OA (P_z) du Chlore (20.74%), et de la base de Schiff L^2 (14.41%).

La réduction du complexe neutre par un électron conduit à un complexe anionique qui n'est pas stable à l'état singulet vu son faible écart énergétique (0.497 eV), même à l'état triplet qui est moins stable que l'état singulet de (0.0044 eV)

$[NiL^2Ac(H_2O)_2]$:

La structure moléculaire du modèle optimisé $[NiL^2Ac(H_2O)_2]$ est représenté sur la Figure 14(b). Les principales données structurales et électronique calculée sont reportées dans le Tableau 3, les distances entre le métal et les atomes de la base de Schiff d'une part et les autre ligand d'autre part indique la décoordination d'un ligand d'eau en position axial (O_3), et la non symétrie du complexe.

La base de Schiff est donneuse de 6 électrons (deux électrons des deux atomes d'azote du groupe *azométhine*, et deux électrons de d'oxygène *phénolique*), deux électrons de la molécule *d'eau* en position équatoriale, et deux électrons du ligand *Ac*, le métal (Ni(II)= d^8); le complexe donc est un ML_5 , *pyramide à base carré (PBC)* à 18 électrons ou la base de Schiff est un ligand *tridentate N, N, O*.

La HOMO est doublement occupée, elle peut être décrite en première approximation comme une combinaison antiliante entre un mélange d'OA métallique (dyz et dz^2) et une OM issue d'un mélange entre les OM du ligand *Ac* comme le montre la Figure 17(a). Alors que la LUMO présente un caractère métallique important (43.67%) et une localisation presque égale sur la base de Schiff(42.09%) comme le montre la Figure 17(b).

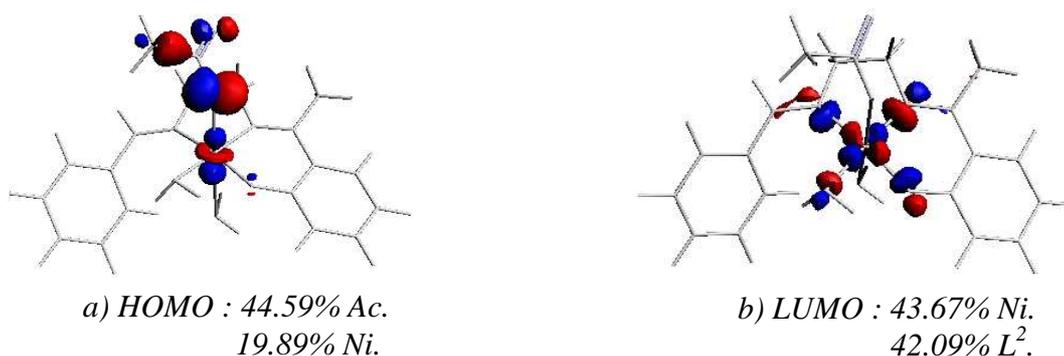


Figure 17: Dessin de: (a) HOMO, (b) LUMO du complexe $[NiL^2Ac(H_2O)_2]$.

$[CuL^2Ac(H_2O)_2]^q (q = +1; 0; -1)$:

Le complexe de cuivre à l'état neutre est paramagnétique avec un écart HOMO-LUMO de 2.002 eV (voir Tableau 3), passant au monoanion on ajoute un électron supplémentaire dans l'OM (5a). L'optimisation de géométrie du modèle $[CuL^2Ac(H_2O)_2]^-$, conduit à un complexe de symétrie C_1 , présentant un même mode de coordination que le complexe neutre. Le diagramme énergétique du complexe anionique est donné sur la Figure 20, on remarque que l'écart HOMO-LUMO est important (1.032 eV) ce qui accorde une bonne stabilité au complexe $[CuL^2Ac(H_2O)_2]^-$, qui peu être décrit comme un ML_5 pyramide à base carré à 20 électrons, où la base de Schiff est donneuse comme dans les premiers complexes de 6 électrons et occupe trois positions de la base du pyramide et la quatrième position est occupée par le ligand d'eau qui donne 2 électrons, et le sommet du pyramide est occupé par l'oxygène du ligand Ac qui participe par 2 électron, le métal est (Cu(I)= d^{10}).

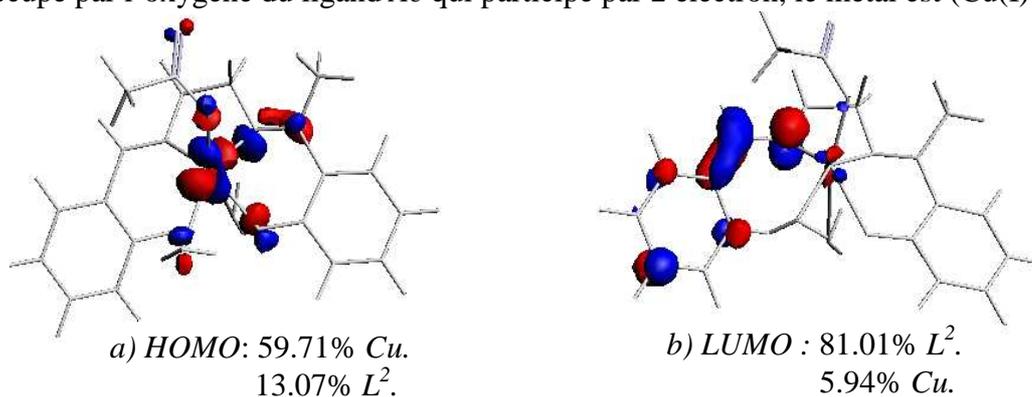


Figure 18: Dessin de (a) HOMO, (b) LUMO du complexe $[CuL^2Ac(H_2O)_2]^-$.

La HOMO est localisée essentiellement sur le métal, elle est une combinaison antiliante entre les OA (d_{yz} et d_{xy}) du métal (59.71%) et les OMs de la base de Schiff L^2 (13.05%) comme le montre la Figure 18(a). alors que la LUMO a un caractère majoritaire sur

la base de Schiff L^2 (81.01%) et un faible caractère métallique (5.94%), le dessin est donné par la Figure 18(b).

$[ZnL^2Ac(H_2O)_2]$:

La structure moléculaire du modèle optimisé $[ZnL^2Ac(H_2O)_2]$ est représenté sur la Figure 17(d), l'écart HOMO-LUMO indiqué sur le diagramme énergétique Figure 20 est très important (2.035 eV), ce qui accorde une bonne stabilité au complexe. Des données indiquées dans le Tableau 3 la distance M-O₃ (3.107Å) indique la décoordination du ligand d'eau en position axial, le complexe donc est *pyramide à base carré* (PBC) de type ML_5 , où la base de Schiff occupe trois positions de la base du pyramide (donneur de 6 électrons), elle est donc *tridentate N, N, O*, une molécule d'eau en position équatoriale (donneur de 2 électrons), le ligand *Ac* occupe le sommet du pyramide (donneur de 2 électrons), le métal (Zn(II)= d^{10}).

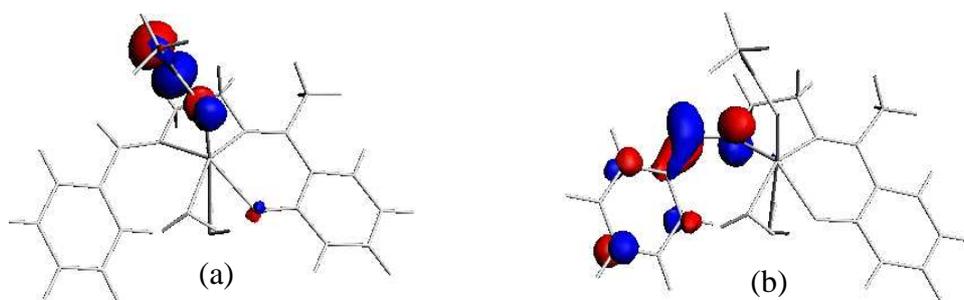


Figure 19: Dessin de (a) HOMO, (b) LUMO du complexe $[ZnL^2Ac(H_2O)_2]$.

On remarque que la HOMO et la LUMO sont localisés sur les ligands *Ac* et L^2 respectivement comme le montre la Figure 19. Les orbitales du métal participe à des OMs très basse en énergie.

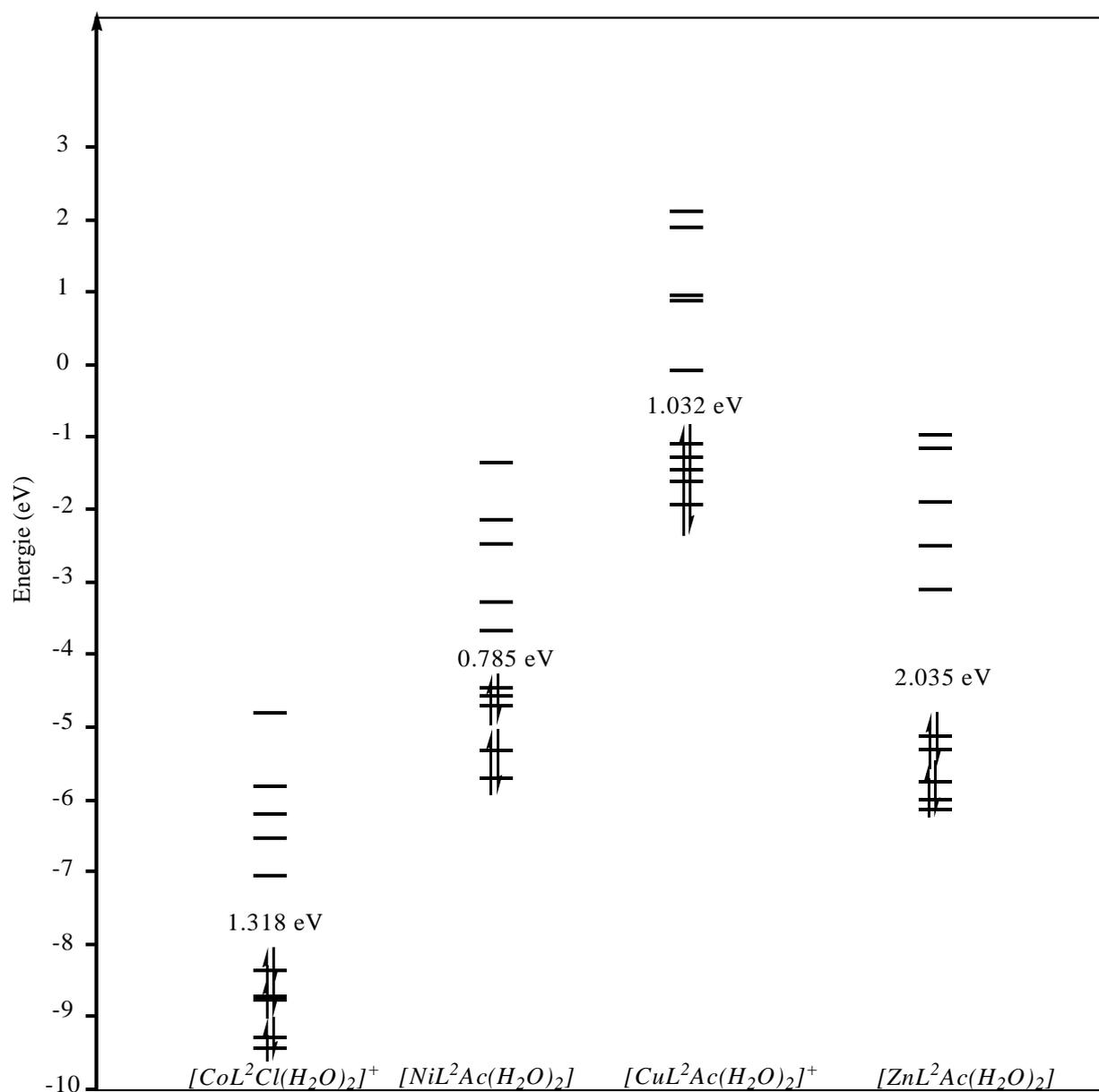


Figure 20: Diagrammes énergétiques des complexes à base de Schiff L^2 .

Tableau 3: Principales données calculées pour $[ML^2X(H_2O)_2]^q$ après l'optimisation en symétrie C_1 .

	$[CoL^2Cl(H_2O)_2]^q$			$[NiL^2Ac(H_2O)_2]$	$[CuL^2Ac(H_2O)_2]^q$			$[ZnL^2Ac(H_2O)_2]$
	$q=+1$	$q=0$	$q=-1$		$q=+1$	$q=0$	$q=-1$	
Ecart HOMO-LUMO (eV)	1.318	0.829	0.497	0.785	/	1.405	1.032	2.035
Distances (Å°)								
M-N1	1.902	1.872	1.829	1.863	2.001	2.002	1.976	2.115
M-N2	1.853	1.823	1.801	1.822	1.971	1.933	2.144	2.079
M-O1	1.858	1.844	1.903	1.836	1.902	1.928	2.088	2.053
M-O2	1.97	1.974	1.977	1.948	2.035	2.077	2.395	2.155
M-O3	2.028	3.076	3.131	3.038	2.794	3.024	3.113	3.107
M-X	2.179	2.312	2.410	2.272	2.262	2.12	1.993	1.94
Angles de valences (°)								
O1MN2	96.6	95.6	95.6	96.1	93.3	94.5	83.6	84.4
N2MN1	87	87.7	88.4	88	84.4	84.7	80.8	79.7
N1MO2	97.3	98.9	99.1	98.2	104.8	104.12	114.12	111.5
O3MN1	94.4	77.9	79.5	83.6	76.5	76.9	75.1	73.3
O3MN2	92.4	85.2	84.1	86.9	77.1	77.25	62.1	76
O3MO1	81.4	84	80.7	88.8	89.0	84	58.3	57.8
O3MX	174.9	168.4	170	169	166.5	163.2	157.9	175.1
Charges atomiques nettes de Mulliken								
Métal	0.4119	0.4192	0.4269	0.4725	/	0.4463	0.3508	0.6603
La base de Schiff L^2	0.3403	-0.3142	-0.9658	-0.0053	/	-0.0762	-0.6928	-0.3689
(H ₂ O) [O2]	0.1886	0.1265	0.0814	0.1206	/	0.1097	0.0074	0.3378
(H ₂ O) [O3]	0.1996	0.0228	-0.0201	0.0145	/	0.0532	-0.0271	0.0037
X (Ac ou Cl)	-0.1405	-0.3523	-0.5225	-0.6028	/	-0.5333	-0.6383	0.5328

III .5. Propriétés optiques des complexes $[ML^2X(H_2O)_2]^+$:

Les diagrammes des transitions électroniques calculées des modelés sont présentés sur les Figures 22(a; b; c; d). Ces complexes n'absorbent pas dans le même domaine de longueurs d'onde. Afin de comprendre ce phénomène, nous avons essayé d'analyser l'allure des spectres en fonction de la structure des composés correspondants. Les composés ZnL^2 , CuL^2 absorbe intensivement dans le visible et l'infrarouge, alors que les bandes d'absorptions des complexes NiL^2 et CoL^2 se situent à des énergies inférieures.

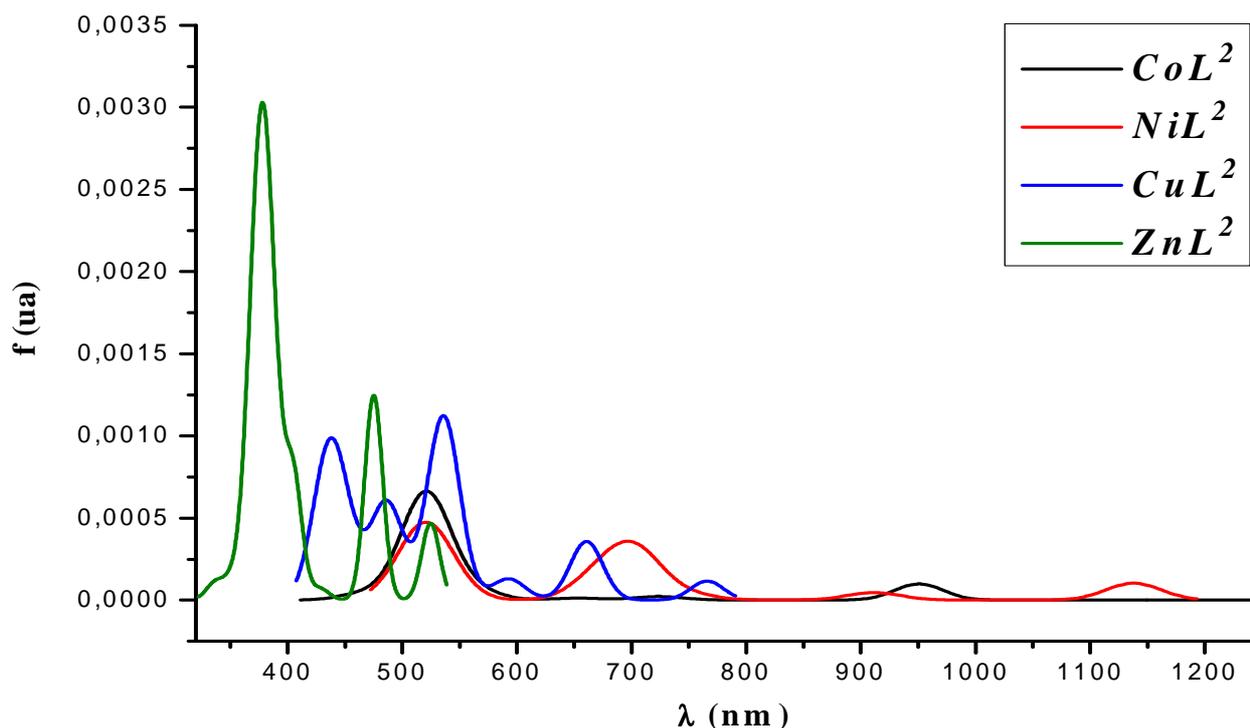


Figure 21: Spectres d'absorptions UV-Visible des complexes ML^2 .

Les premières bandes d'absorption dans les spectres donnés par la Figure 21 des complexes ML^2 se situent à de faibles longueurs d'onde (954 nm, 1137 nm, 767 nm, 525 nm), avec une faible force de l'oscillateur ($f = 4,97 \times 10^{-3}$, $4,67 \times 10^{-3}$, $4,16 \times 10^{-3}$, $9,21 \times 10^{-3}$) due aux transitions HOMO \rightarrow LUMO, pour les complexes de Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) respectivement comme indiqué sur le Tableau 4. Pour le complexe de Co la transition HOMO \rightarrow LUMO correspond à un transfert électronique d'une orbitale localisée sur la partie de la base de Schiff L^2 vers une orbitale à contribution majoritaire sur le métal, indiquant un transfert de charge LMCT ; même transfert de charge pour le composé de nickel sauf que la transition se fait du ligand Ac vers le métal ; pour le complexe de cuivre la transition HOMO \rightarrow LUMO correspond à un transfert électronique d'une orbitale localisée sur le métal vers une orbitale à contribution majoritaire sur la partie de la base de Schiff L^2 , on a donc un transfert de charge MLCT ; enfin pour le

complexe de zinc le transfert électronique se fait entre les orbitales de la base de Schiff L^2 (IL).

Plusieurs excitations peuvent être attribuées à différentes transitions autres que HOMO→LUMO (voir le Tableau 4), les plus intenses correspondent soit à des transitions du métal vers la base de Schiff (MLCT) comme dans le cas des complexes CoL^2 et NiL^2 , soit (LLCT) comme pour CuL^2 où la transition électronique se fait d'un orbitale localisée sur le ligand Ac vers un orbitale localisée sur la base de Schiff L^2 , soit des transferts de charge (IL) entre les orbitales localisées principalement sur la base de Schiff comme dans le complexe ZnL^2 .

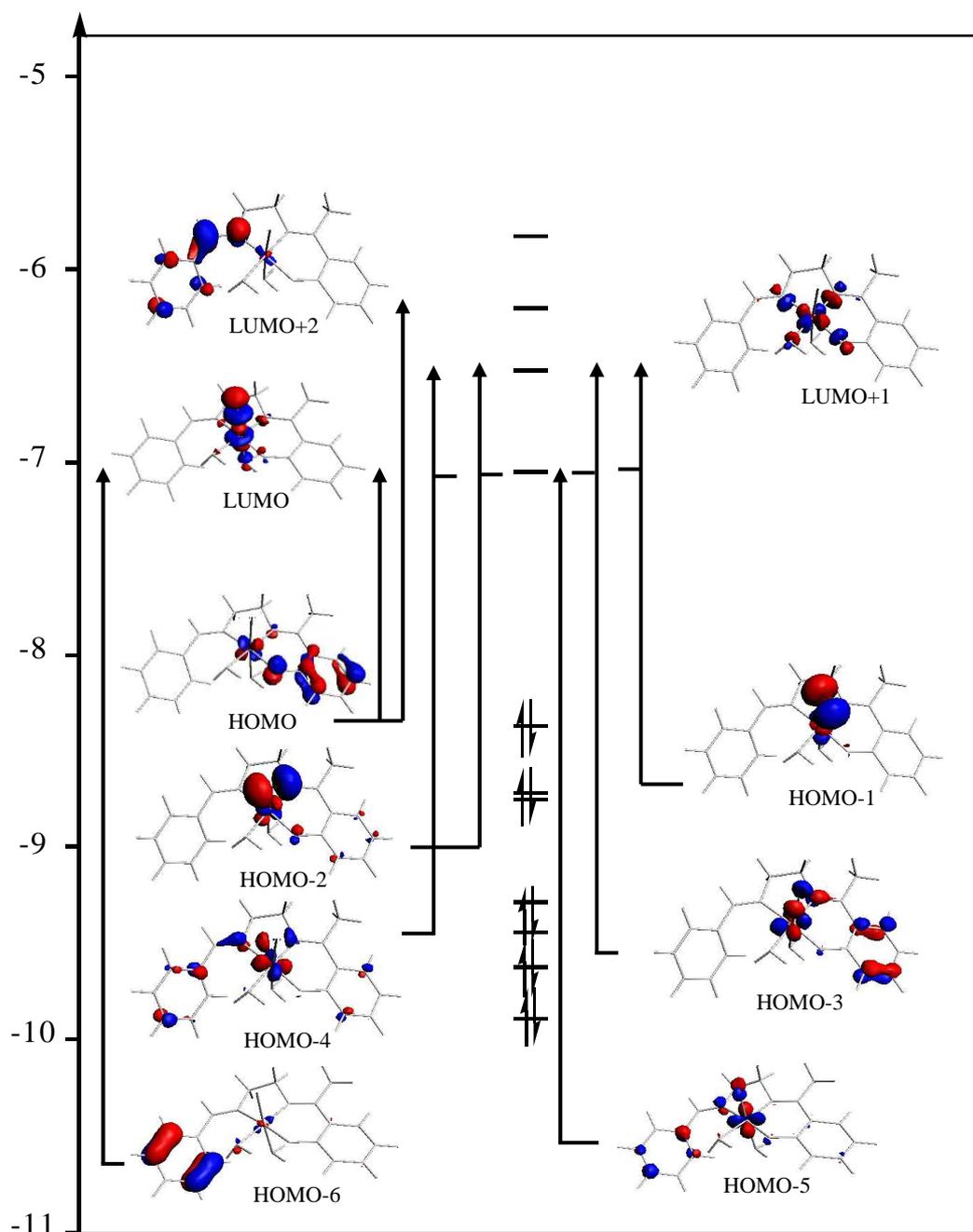


Figure 22(a): les principales transitions électroniques du composé $[CoL^2Cl(H_2O)_2]^+$.

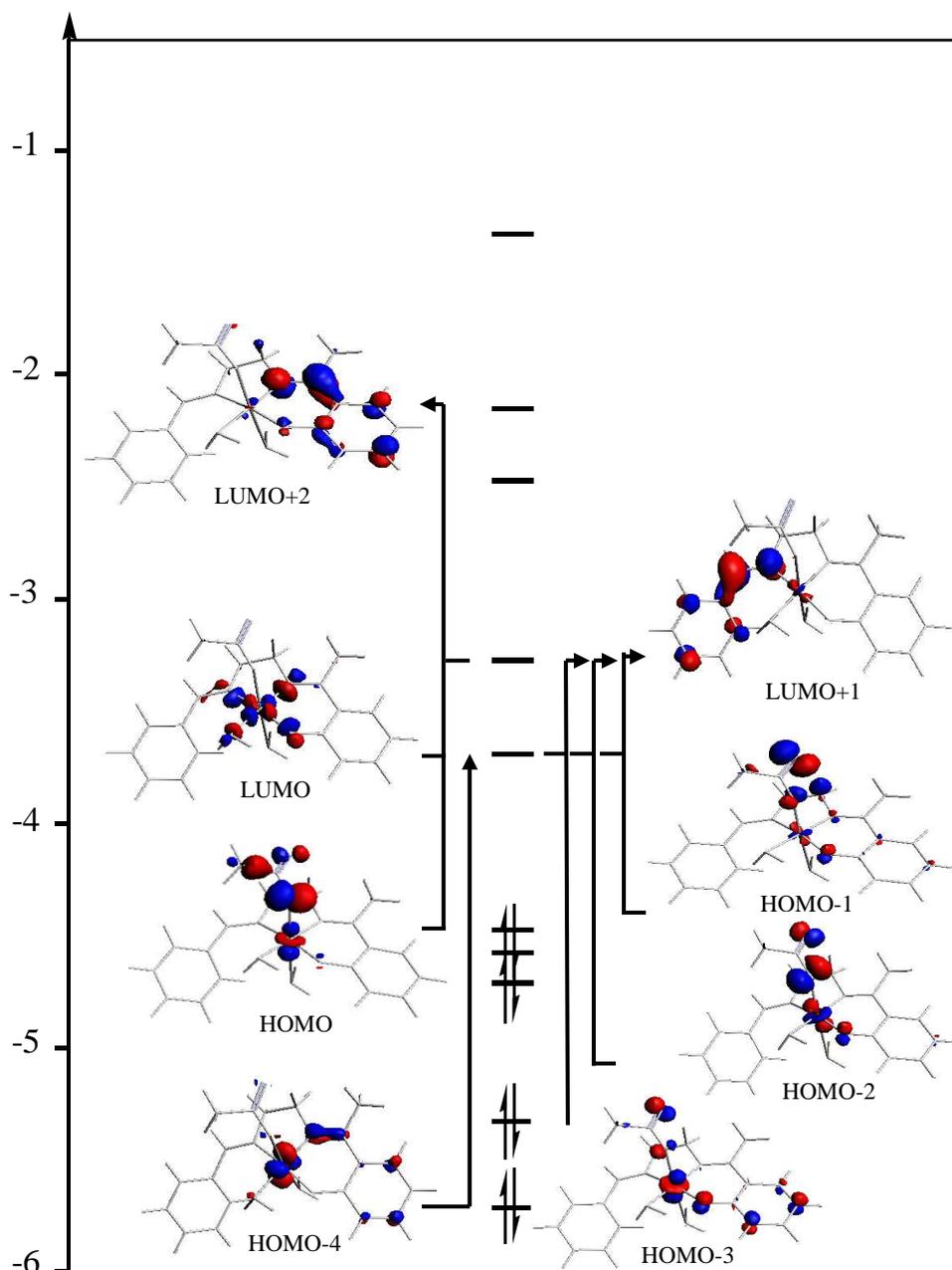


Figure 22(b): les principales transitions électroniques du composé $[\text{NiL}^2\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_2]$.

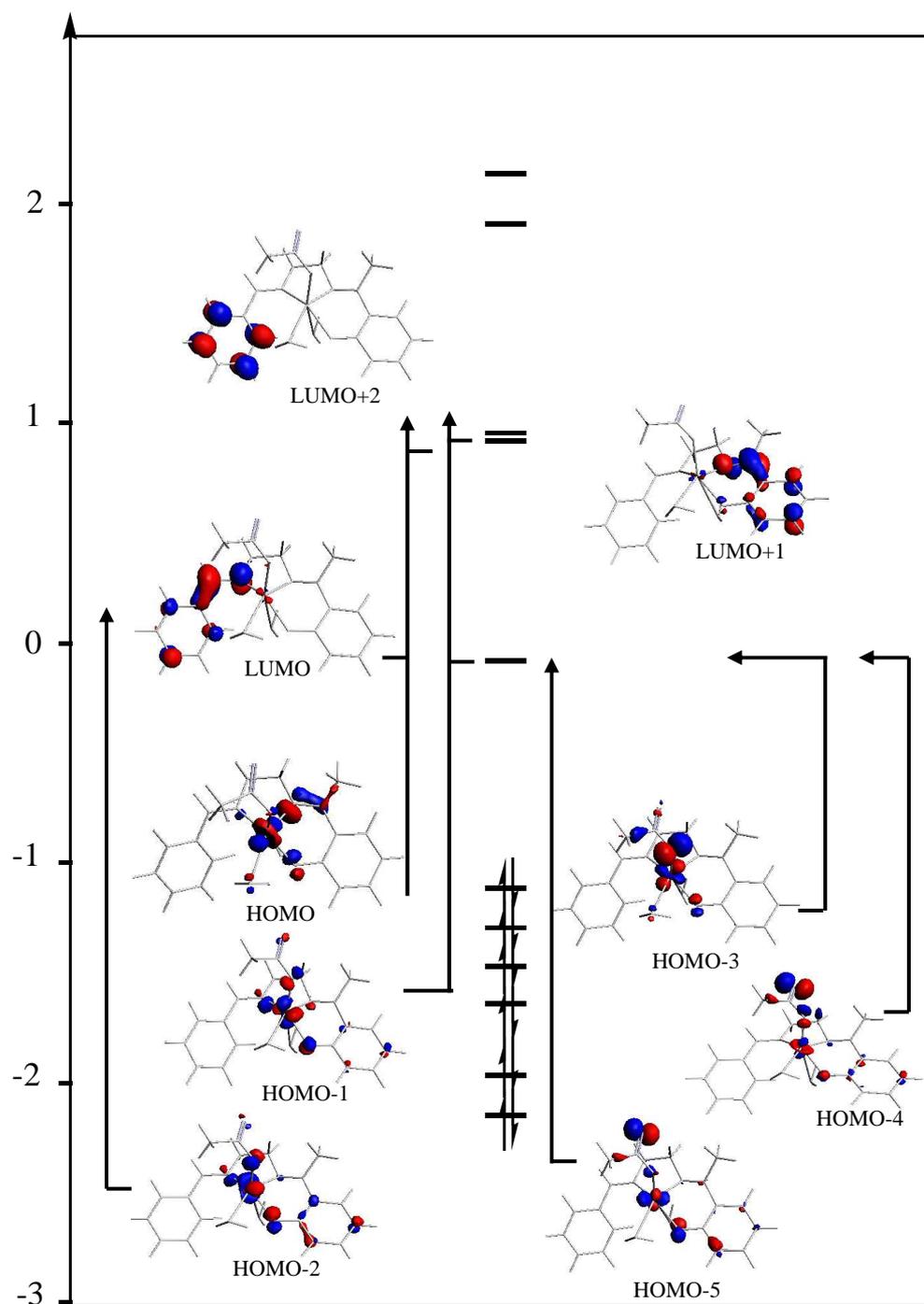


Figure22(c): les principales transitions électroniques du composé $[CuL^2Ac(H_2O)_2]^+$.

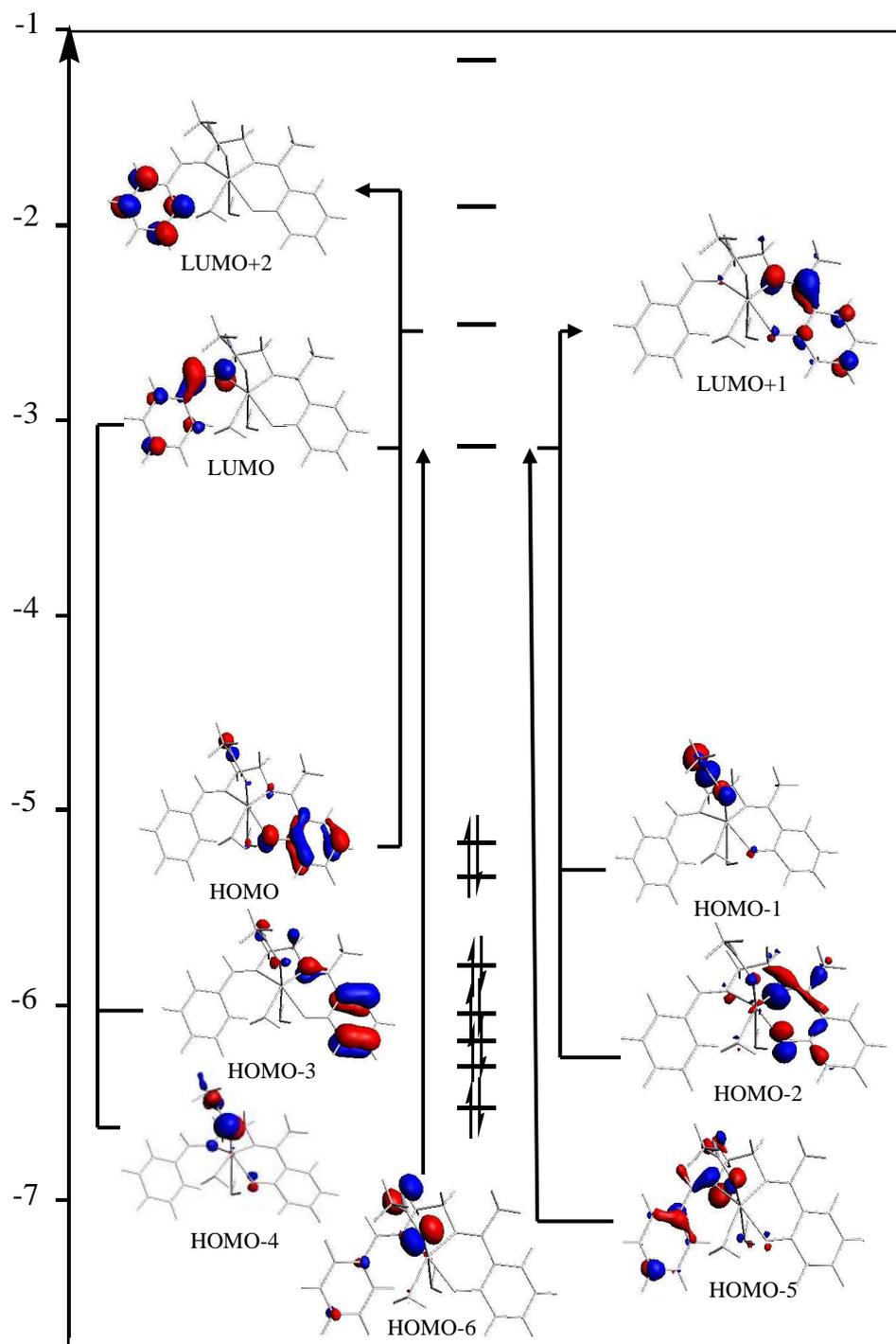


Figure 22(d): les principales transitions électroniques du composé $[ZnL^2Ac(H_2O)_2]$.

Tableau 4: Contributions et caractères des transitions électroniques lors de l'excitation des Composés de type ML^2

Complexes	λ (nm)	f (ua)	Etat de spin	Transition électronique	Caractère
$[CoL^2Cl(H_2O)_2]^+$	954	4.97×10^{-3}	1A_1	97.2% HOMO \rightarrow LUMO	MC
	727	0.8×10^{-3}	1A_2	88.4% HOMO-1 \rightarrow LUMO	LMCT
	716	0.42×10^{-3}	1A_3	88.9% HOMO-2 \rightarrow LUMO	LMCT
	659	0.65×10^{-3}	1A_4	86.5% HOMO \rightarrow LUMO+1	MC
	571	0.33×10^{-3}	1A_5	65.2% HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 12.2% HOMO-4 \rightarrow LUMO 7.01% HOMO-2 \rightarrow LUMO	LMCT MC LMCT
	567	1.24×10^{-3}	1A_6	45.2% HOMO-3 \rightarrow LUMO 20.2% HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 20.1% HOMO-4 \rightarrow LUMO+1	MC LMCT MC
	558	1.22×10^{-3}	1A_7	59.6% HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 20.7% HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 7.15% HOMO-4 \rightarrow LUMO	LMCT LMCT MC
	539	1.34×10^{-3}	1A_8	40.1% HOMO-5 \rightarrow LUMO 28.2% HOMO-4 \rightarrow LUMO 15.2% HOMO-3 \rightarrow LUMO 11.3% HOMO \rightarrow LUMO+2	MC MC MC MLCT
	522	27×10^{-3}	1A_9	83.4% HOMO \rightarrow LUMO+2	MLCT
	491	4×10^{-4}	$^1A_{10}$	87.8% HOMO-6 \rightarrow LUMO	LMCT
$[NiL^2Ac(H_2O)_2]$	1147	1.6×10^{-3}	1A_1	90.5% HOMO-1 \rightarrow LUMO	LMCT
	1137	4.67×10^{-3}	1A_2	81.0% HOMO \rightarrow LUMO 17.2% HOMO-2 \rightarrow LUMO	LMCT LMCT
	912	2.77×10^{-3}	1A_3	72.1% HOMO-2 \rightarrow LUMO 13.2% HOMO \rightarrow LUMO 8.40% HOMO-1 \rightarrow LUMO	LMCT LMCT LMCT
	751	1.88×10^{-3}	1A_4	93.9% HOMO \rightarrow LUMO+1	LLCT
	704	17.2×10^{-3}	1A_5	89.3% HOMO-1 \rightarrow LUMO+1	IL
	678	1.08×10^{-3}	1A_6	73.6% HOMO-3 \rightarrow LUMO 14.8% HOMO-2 \rightarrow LUMO+1	MC LLCT
	672	7.15×10^{-3}	1A_7	78.8% HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 12.3% HOMO-3 \rightarrow LUMO	LLCT MC
	537	7.44×10^{-4}	1A_8	63.7% HOMO-4 \rightarrow LUMO 22.8% HOMO \rightarrow LUMO+2	MC LLCT
	531	2.76×10^{-3}	1A_9	73.2% HOMO \rightarrow LUMO+2 15.1% HOMO-4 \rightarrow LUMO	LLCT MC
	520	25.3×10^{-3}	$^1A_{10}$	80.0% HOMO-3 \rightarrow LUMO+1	MLCT
$[CuL^2Ac(H_2O)_2]$	767	4.16×10^{-3}	1A_1	95.7% HOMO \rightarrow LUMO	MLCT
	661	12.8×10^{-3}	1A_2	85.3% HOMO-1 \rightarrow LUMO	MLCT
	602	0.33×10^{-3}	1A_3	97.8% HOMO-2 \rightarrow LUMO	MLCT
	593	4.37×10^{-3}	1A_4	88.8% HOMO-3 \rightarrow LUMO 9.14% HOMO-4 \rightarrow LUMO	MLCT LLCT
	536	40.1×10^{-3}	1A_5	74.7% HOMO-4 \rightarrow LUMO 11.6% HOMO-5 \rightarrow LUMO	LLCT LLCT
	487	21.1×10^{-3}	1A_6	83.4% HOMO-5 \rightarrow LUMO 6.18% HOMO-4 \rightarrow LUMO	LLCT LLCT
	460	1.67×10^{-3}	1A_7	97.2% HOMO \rightarrow LUMO+2	MLCT

	450	5.73×10^{-3}	1A_8	75.7% HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 15.0% HOMO \rightarrow LUMO+1	MLCT MLCT
	437	28.2×10^{-3}	1A_9	46.4% HOMO \rightarrow LUMO+1 26.4% HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 10.7% HOMO-1 \rightarrow LUMO+1	MLCT MLCT MLCT
	433	2.6×10^{-3}	$^1A_{10}$	71.8% HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 11.6% HOMO \rightarrow LUMO+1	MLCT MLCT
$[ZnL^2Ac(H_2O)_2]$	525	9.21×10^{-3}	1A_1	97.6% HOMO \rightarrow LUMO	IL
	476	24.5×10^{-3}	1A_2	97.1% HOMO-1 \rightarrow LUMO	LLCT
	429	1.36×10^{-3}	1A_3	98.4% HOMO-2 \rightarrow LUMO	IL
	405	15.3×10^{-3}	1A_4	81.8% HOMO-1 \rightarrow LUMO + 1 12.3% HOMO \rightarrow LUMO + 1	LLCT IL
	387	20.2×10^{-3}	1A_5	94.0% HOMO-3 \rightarrow LUMO	IL
	378	38.8×10^{-3}	1A_6	74.4% HOMO \rightarrow LUMO + 1 12.2% HOMO-1 \rightarrow LUMO+1	IL LLCT
	369	20.3×10^{-3}	1A_7	94.9% HOMO-4 \rightarrow LUMO	LLCT
	353	2.53×10^{-3}	1A_8	93.4% HOMO-2 \rightarrow LUMO+1	IL
	343	0.07×10^{-3}	1A_9	99.9% HOMO \rightarrow LUMO+2	IL
	337	2.02×10^{-3}	$^1A_{10}$	66.8% HOMO-6 \rightarrow LUMO 29.1% HOMO-5 \rightarrow LUMO	LLCT IL

III.6. Etude des entités $[ML^3X(H_2O)_2]^q$:

La description orbitale des modèles $[ML^3X(H_2O)_2]^q$ effectuée par la méthode DFT est très similaire à celle obtenue pour les différents complexes ML^1 et ML^2 . Les diagrammes d'orbitales moléculaires des $[ML^3X(H_2O)_2]^q$ ont ensuite été analysés. Ils sont schématisés sur Schéma 4.

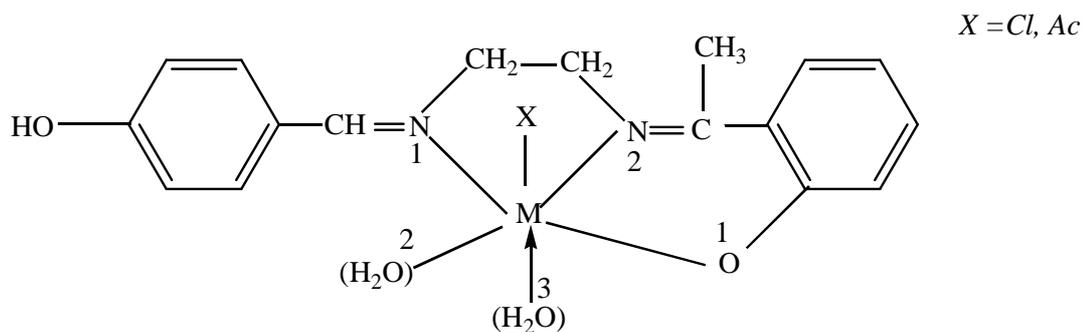


Schéma 4: La structure des complexes $[ML^3X(H_2O)_2]^q$.

$[CoL^3Cl(H_2O)_2]^q$: ($q = +1; 0; -1$)

Les principales distances optimisées sont données dans le Tableau 5. Les structures moléculaires des modèles optimisées CoL^3 sont données par la Figure 23. Dans un tel mode de coordination, la base de Schiff L^3 est un ligand tridentate N, N, O .

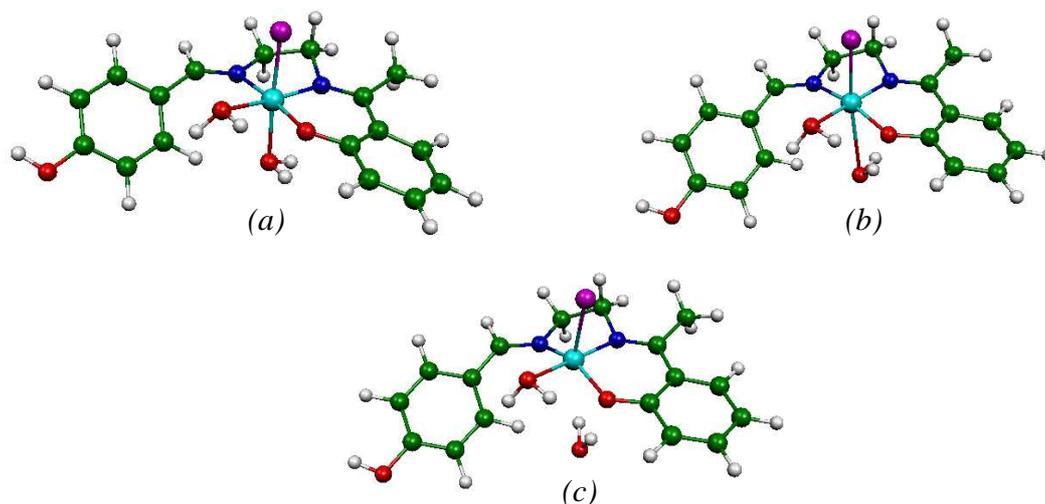


Figure 23: Géométries optimisées des complexes: (a) $[CoL^3Cl(H_2O)_2]^+$, (b) $[CoL^3Cl(H_2O)_2]$, (c) $[CoL^3Cl(H_2O)_2]^-$.

Le complexe CoL^3 à l'état neutre est paramagnétique, comme on peut le voir sur le diagramme énergétique de $[CoL^3Cl(H_2O)_2]^q$ représenté sur la Figure 24, la HOMO est occupée par un seul électron, avec un écart HOMO-LUMO (0.661 eV) assez faible, donc le complexe est instable. Les valeurs des distances et les angles de valence dans le Tableau 5 indiquent la non symétrie du complexe, qui est donc un *octaèdre distordu ML_6* à 19 électrons.

L'oxydation du composé par un électron conduit à un complexe cationique stable à l'état singulet où la HOMO est doublement occupée, et l'écart HOMO-LUMO important (1.33 eV). La HOMO du complexe neutre est déstabilisée en supprimant l'électron, pour devenir LUMO dans le complexe cationique (voir la Figure 25), et la HOMO-1 du complexe neutre devienne HOMO dans le complexe cationique. Les valeurs des distances et les angles de valence dans le Tableau 5 indiquent que le complexe $[CoL^3Cl(H_2O)_2]^+$ doit être décrit comme un complexe à 18 électrons *pseudo octaédrique*, où la base de Schiff occupe trois positions équatoriales, elle est donc *tridentate N, N, O⁻*; un ligand d'eau occupe la quatrième position équatoriale; et les positions axiales sont occupées par un ligand d'eau et un ligand de chlore.

Alors que la réduction du complexe neutre conduit à un complexe anionique moins stable dû au faible écart HOMO-LUMO (0.595 eV) à l'état singulet. L'ajout d'un électron dans la HOMO du complexe neutre provoque l'allongement de distance entre le métal et la molécule d'eau en position axiale (3.065 Å) de tel sorte que le ligand est décoordonné, le complexe est donc un *pyramide à base carré (PBC) ML_5* à 18 électrons.

Remarque: Le complexe anionique à l'état triplet est moins stable qu'à l'état singulet.

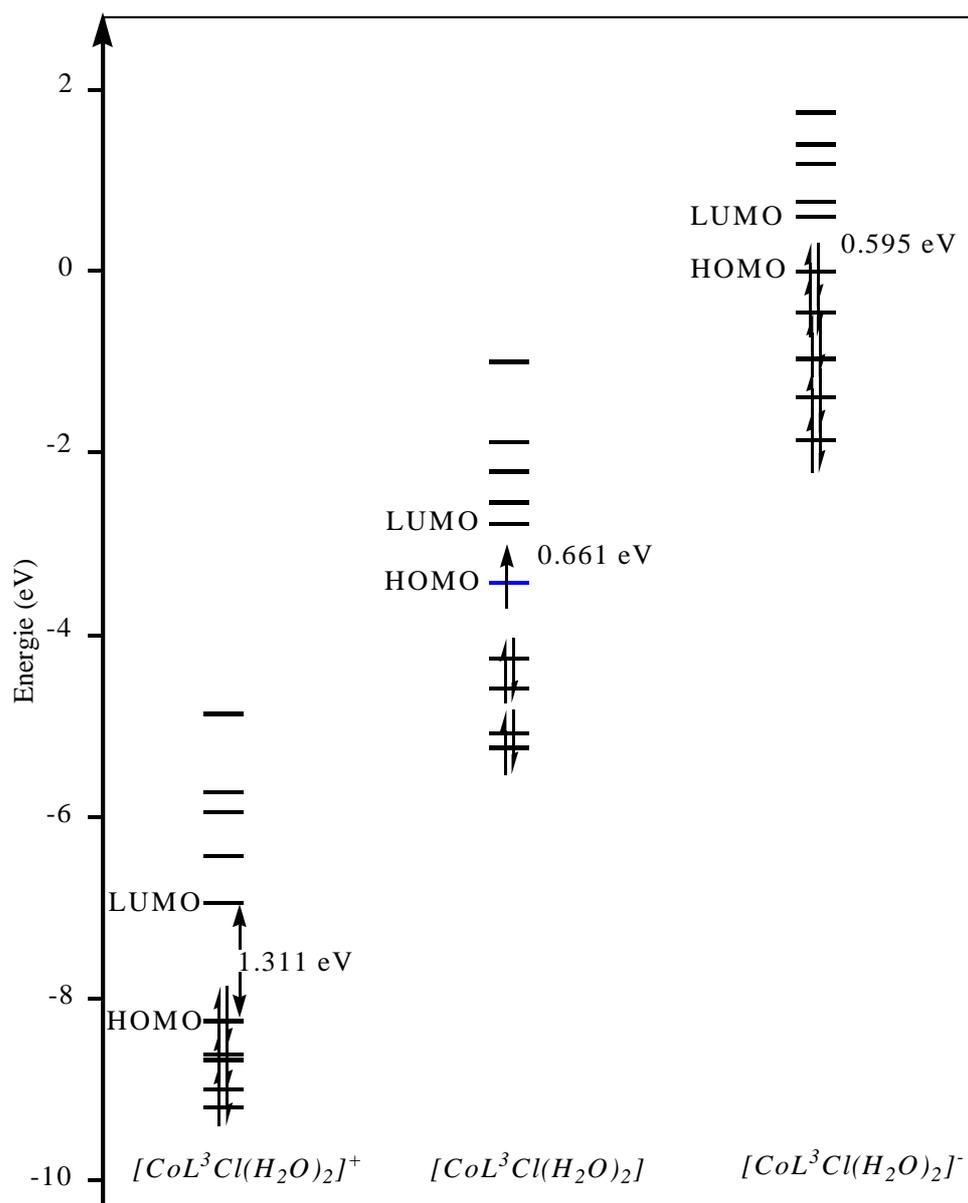


Figure 24: Diagrammes énergétique de $[\text{CoL}^3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2]^q$ ($q = +1, 0, -1$).

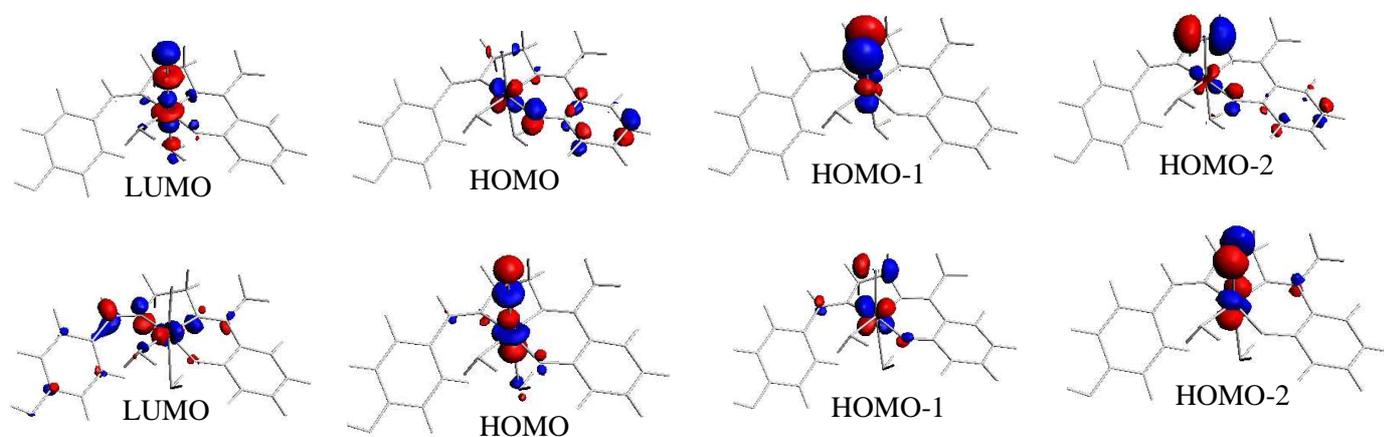


Figure 25: Dessins des OMs: (en bas) du $[\text{CoL}^3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2]$, (en haut) du $[\text{CoL}^3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$.

Tableau 5: Principales données calculées pour $[ML^3X(H_2O)_2]^q$ après l'optimisation en symétrie C_1 .

	$[CoL^3Cl(H_2O)_2]^q$			$[NiL^3Ac(H_2O)_2]$	$[CuL^3Ac(H_2O)_2]^q$			$[ZnL^3Ac(H_2O)_2]$
	q= +1	q= 0	q= -1		q= +1	q= 0	q= -1	
Ecart HOMO-LUMO (eV)	1.311	0.661	0.595	0.792	0.354	1.831	0.964	2.112
Distances (Å°)								
M-N1	1.903	1.864	1.828	1.868	2.352	2.447	2.209	2.108
M-N2	1.852	1.828	1.797	1.820	1.916	1.939	1.974	2.119
M-O1	1.859	1.879	1.934	1.834	1.872	1.944	2.356	2.031
M-O2	1.971	1.982	1.972	1.949	1.972	2.081	2.258	2.168
M-O3	2.027	2.674	3.065	3.036	3.54	3.419	3.408	3.103
M-X	2.179	2.326	2.386	2.276	1.875	1.919	1.965	1.947
Angles de valences (°)								
O1MN2	96.6	95.6	96.1	96	89.7	89.8	78.3	83.9
N2MN1	86.8	87.9	88.9	87.9	79.9	75.8	79.2	78.4
N1MO2	97.5	99	97.9	98.2	102.4	103.3	111.6	110.8
O3MN1	94.5	96.7	94.5	84.2	51.5	53.1	54.5	69.3
O3MN2	92.3	92.9	97.5	86.5	84.8	78.1	74.9	65.1
O3MO1	81.7	71.4	61.8	89	50.9	54.2	50.5	64.8
O3MX	175.1	170.7	154.8	170	146.6	151.2	154.9	173.1
Charges atomiques nettes de Mulliken								
Métal	0.4114	0.5036	0.4734	0.4691	0.6810	0.5816	0.3699	0.6581
La base de Schiff L^3	0.3446	-0.3074	-1.0037	0.0213	0.4639	-0.1695	-0.6888	-0.2153
(H ₂ O) [O2]	0.1891	0.1342	0.0947	0.1234	0.1735	0.1174	0.0147	0.0668
(H ₂ O) [O3]	0.1995	0.039	-0.0488	0.0156	0.0122	-0.006	-0.0435	0.0259
X (Ac ou Cl)	-0.1445	-0.3696	-0.5155	-0.6095	-0.3307	-0.526	-0.6523	-0.5351

$NiL^3Ac(H_2O)_2$:

La structure moléculaire du modèle optimisé $[NiL^3Ac(H_2O)_2]$ est représenté sur la Figure 26. Les principales données structurales et électroniques calculée sont reportées dans le Tableau 5, et le diagramme d'OMs est représenté sur la Figure 27.

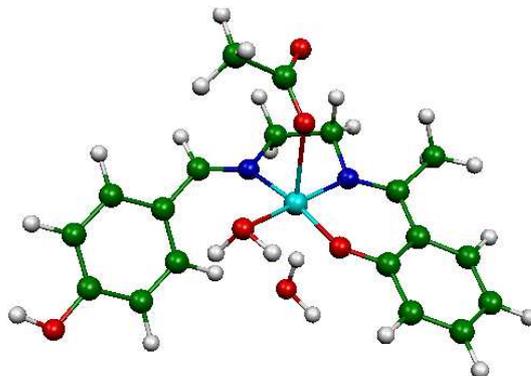


Figure 26: Géométrie optimisée du complexe $[NiL^3Ac(H_2O)_2]$.

La distance entre le métal et l'atome d'oxygène de la molécule d'eau en position axiale est 3.036 \AA , ce qui indique la décoordination de ce ligand. Ce complexe est stable à l'état singulet avec un écart énergétique HOMO-LUMO (0.792 eV) important. Les distances entre le métal et les atomes N des groupes *azométhine* et l'O *phénolique* de la base de Schiff d'une part, et les deux autres ligands *Ac*, et *H₂O* d'autre part, sont différents ; et les angles de valences diffèrent de 90° ce qui indique l'absence de symétrie dans ce complexe, il est donc un *pyramide à base carré* (PBC) ML_5 à 18 électrons. Dans un tel mode de coordination, la base de Schiff L^3 est un ligand *tridentate N, N, O* occupe trois positions de la base du pyramide, la quatrième position est occupé par un ligand d'eau et la position axial est occupée par le ligand *Ac*.

La HOMO du complexe $[NiL^3Ac(H_2O)_2]$ est localisée essentiellement sur l'atome d'oxygène du ligand *Ac* ($22.17\% P_y, 19.20\% P_z, 10.77\% P_x$), avec une localisation faible sur le métal ($8.49\% d_{yz}, 1.80\% d_{x^2+y^2}$). Alors que la LUMO est une combinaison antiliante entre les orbitales du métal ($35.45\% d_{xy}, 7.37\% d_{xz}, 2.57\%$), et les OMs de la base de Schiff (38.36%) (Voir la Figure 27).

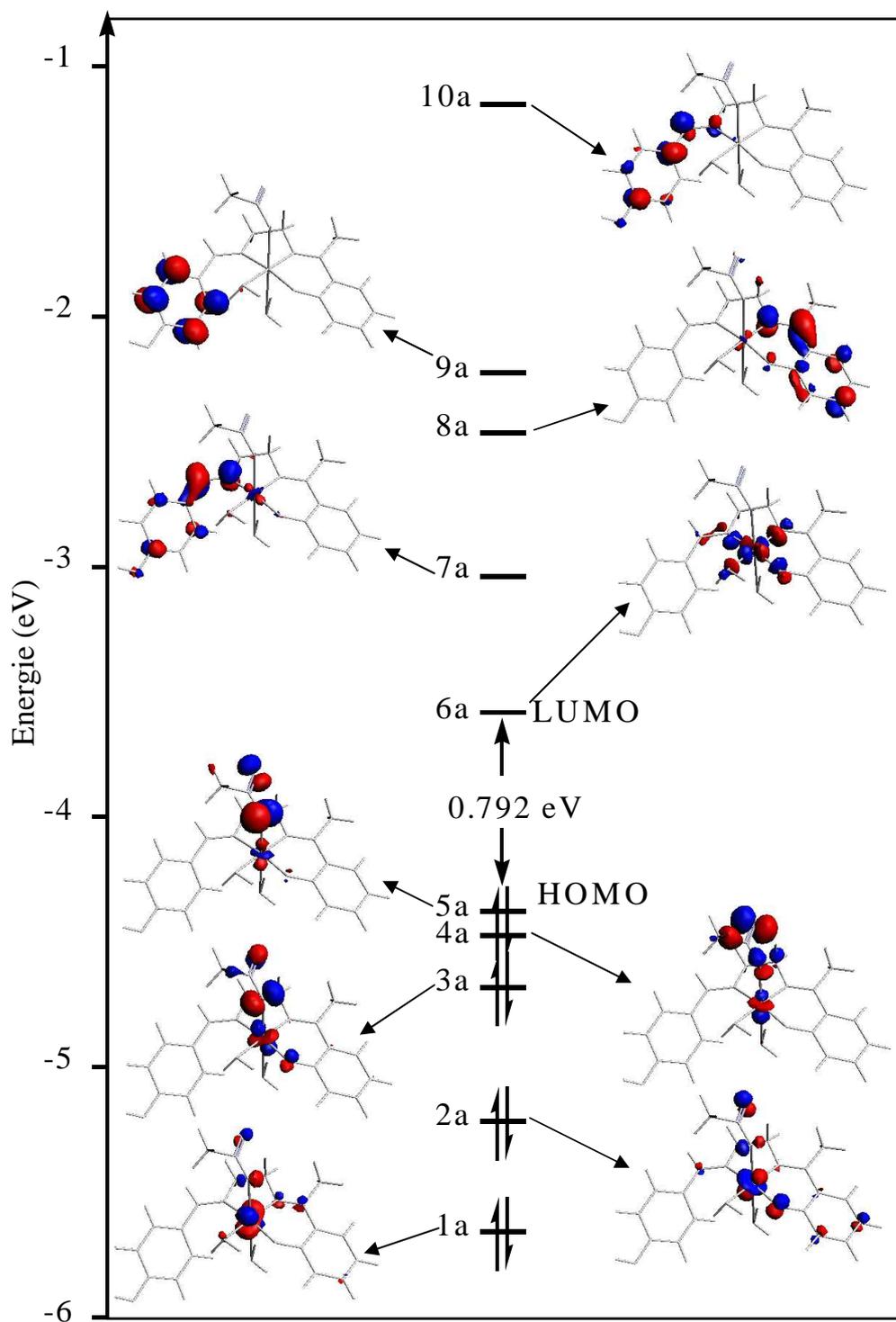


Figure 27: Diagramme d'OMs du complexe $[NiL^3Ac(H_2O)_2]$.

$[CuL^3Ac(H_2O)_2]^q$: ($q = -1$ à $+1$)

Les structures moléculaires du modèle optimisé $[CuL^3Ac(H_2O)_2]^q$ sont représentées sur la Figure 28. Les principales données structurales et électroniques calculées pour les complexes $[CuL^3Ac(H_2O)_2]^q$ ($q = -1$ à $+1$) sont indiquées dans le Tableau 5 et leurs diagrammes énergétique sont représentés par la Figure 29.

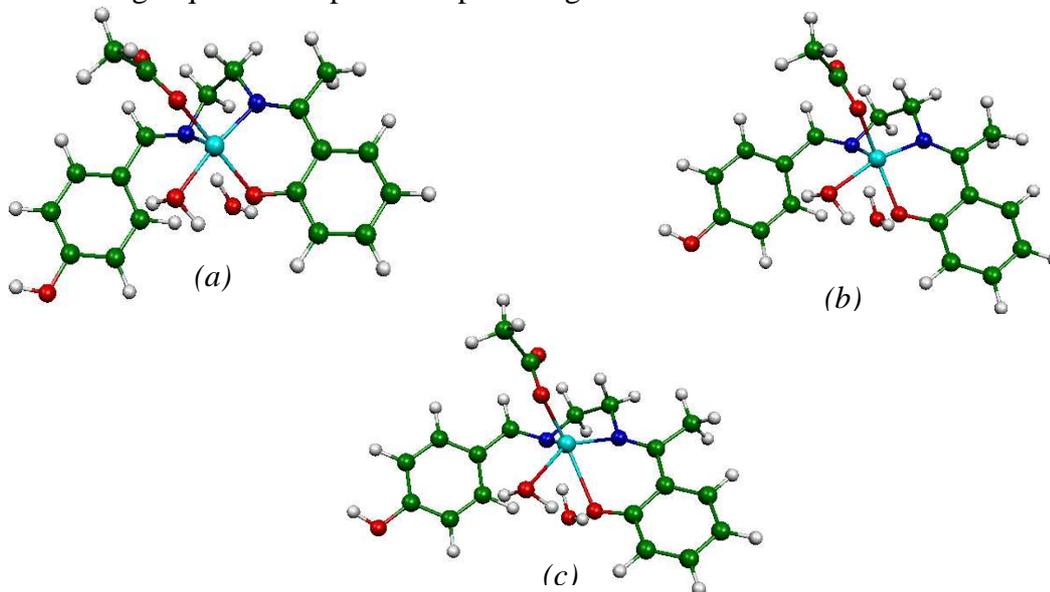


Figure 28: Géométries optimisées des complexes: (a) $[CuL^3Ac(H_2O)_2]^+$, (b) $[CuL^3Ac(H_2O)_2]$, (c) $[CuL^3Ac(H_2O)_2]^-$

Le complexe $[CuL^3Ac(H_2O)_2]$ est paramagnétique, avec un écart HOMO-LUMO (1.831 eV) comme le montre le diagramme énergétique sur la Figure 29. La distance entre le métal et le ligand d'eau en position axiale est 3.419 \AA , signifiant la décoordination de ce ligand, le complexe est donc un ML^5 pyramide à base carré (PBC) à 19 électrons.

L'oxydation du complexe par un électron, conduit à un complexe cationique $[CuL^3Ac(H_2O)_2]^+$ dont l'écart HOMO-LUMO est 0.354 eV, il est donc instable à l'état singulet, même à l'état triplet qui est moins stable que l'état singulet de 0.266 eV. Ce complexe est isoélectronique et isostructurale à $[NiL^3Ac(H_2O)_2]$, et présente les mêmes caractéristiques structurales.

Alors que la réduction du complexe neutre par un électron conduit à un complexe anionique présentant le même mode de coordination que le complexe neutre, et un écart HOMO-LUMO (0.964 eV), ce qui accorde une stabilité au complexe $[CuL^3Ac(H_2O)_2]$, qui peut être décrit comme un ML_5 pyramide à base carré à 20 électrons, où la base du pyramide est occupée par la base de Schiff qui occupe trois positions, et un ligand d'eau, et le sommet du pyramide est occupé par l'oxygène du ligand Ac.

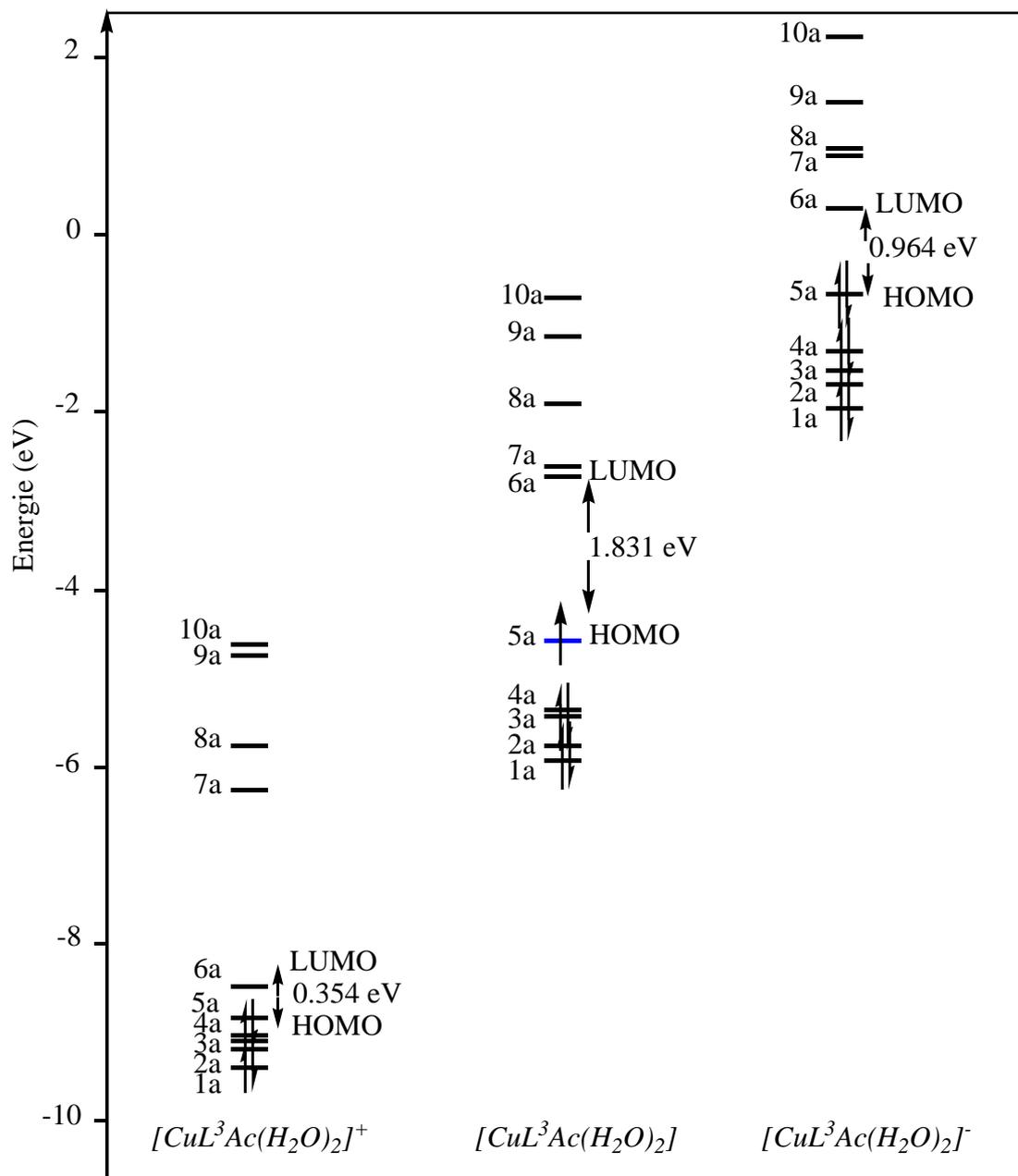


Figure 29: Diagrammes énergétique de $[CuL^3Ac(H_2O)_2]^q$ ($q = +1, 0, -1$).

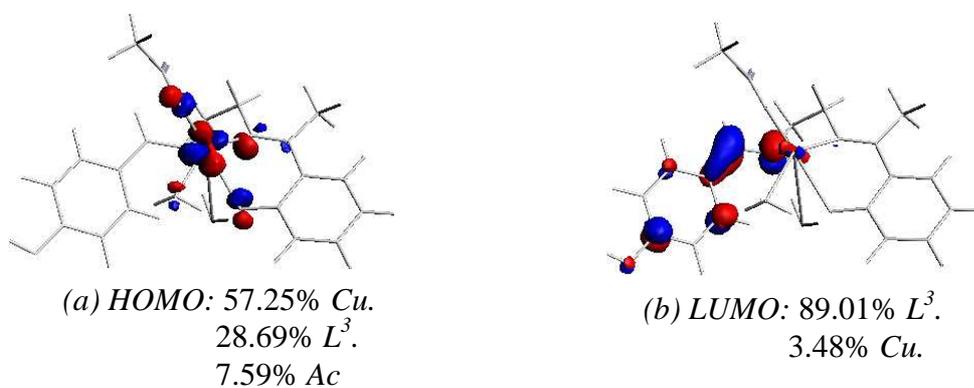


Figure 30: Dessin de (a) HOMO, (b) LUMO du complexe $[CuL^3Ac(H_2O)_2]^-$.

La HOMO du complexe $[CuL^3Ac(H_2O)_2]^-$ est localisée sur le métal (29.15% d_{yz} , 18.46% d_{xy} , 9.64% d_{z^2}), et (28.69%) sur la base de Schiff L^3 , avec (7.59%) sur Ac comme le montre la Figure 30(a). Alors que la LUMO est localisée essentiellement sur la base de Schiff L^3 (81.09%), avec une très faible localisation sur le métal (3.48% d_{xz}) comme est montré sur la Figure 30(b).

$[ZnL^3Ac(H_2O)_2]$:

La structure moléculaire du modèle optimisé $[ZnL^3Ac(H_2O)_2]$ est représenté sur la Figure 31. Les principales données structurales et électroniques calculée sont reportées dans le Tableau 5, et le diagramme d'OMs est représenté sur la Figure 32.

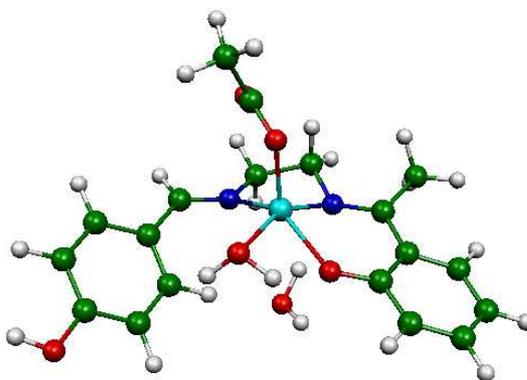


Figure 31: Géométrie optimisée du complexe $[ZnL^3Ac(H_2O)_2]$.

L'écart HOMO-LUMO indiqué sur le diagramme énergétique Figure 32 est très important (2.112 eV), ce qui accorde une bonne stabilité au complexe. Les valeurs des angles de valences et les distances entre le métal et les ligands au voisinage données dans le Tableau 5 indique la non symétrie du complexe, et la décoordination du ligand d'eau en position axiale (3.103 \AA°); cela veut dire que le complexe est un *pyramide à base carré (PBC)* de type ML_5 à 20 électrons où la base de Schiff occupe trois positions de la base de la pyramide, un ligand d'eau occupe la quatrième position de la base du pyramide, et le ligand Ac occupe le sommet du pyramide; dans un tel mode de coordination la base de Schiff est *tridentate N, N, O*.

On remarque que les orbitales moléculaires sur le diagramme énergétique sont localisées soit sur la base de Schiff L^3 soit sur le ligand Ac , alors que les OMs métallique sont très basse en énergie.

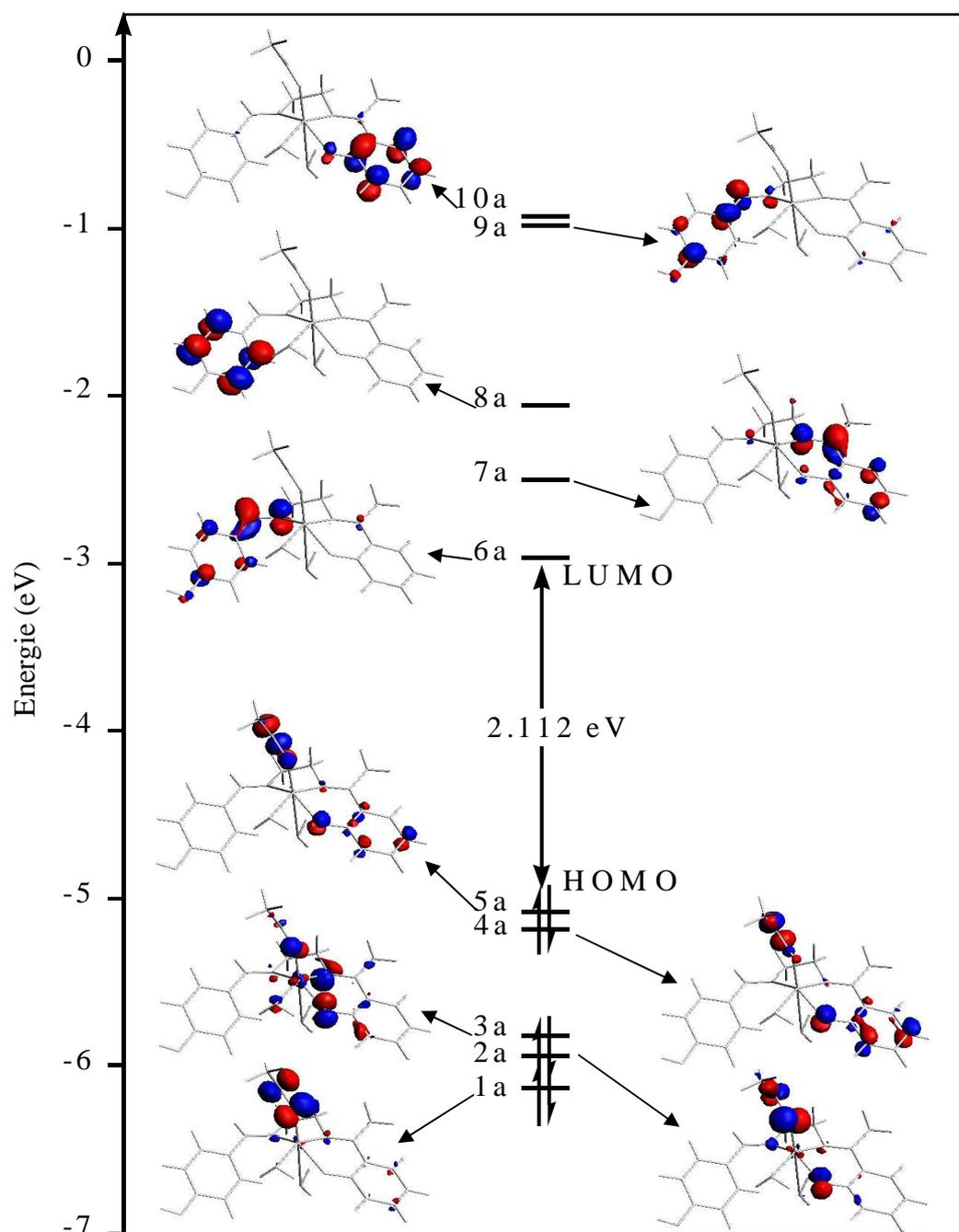


Figure 32: Diagramme d'OMs du complexe $[ZnL^3Ac(H_2O)_2]$.

III.7. Propriétés optiques des complexes $[ML^3X(H_2O)_2]^q$:

Les spectres UV-visible des composés $[ML^3X(H_2O)_2]^q$ ont été enregistrés dans le solvant CH_2Cl_2 . Leur comparaison présente un déplacement bathochrome lorsqu'on passe du métal Zn à Ni. Des études spectroscopiques ont été effectuées sur ces modèles. Les spectres d'absorption électronique des complexes sont donnés par la Figure 33, et les diagrammes énergétiques des transitions électroniques calculées des modèles sont présentés sur les Figures 34(a; b; c; d). Les composés ZnL^3 , CuL^3 absorbent intensivement dans le visible et l'infrarouge, alors que les bandes d'absorption des complexes NiL^3 et CoL^3 se situent à des énergies inférieures.

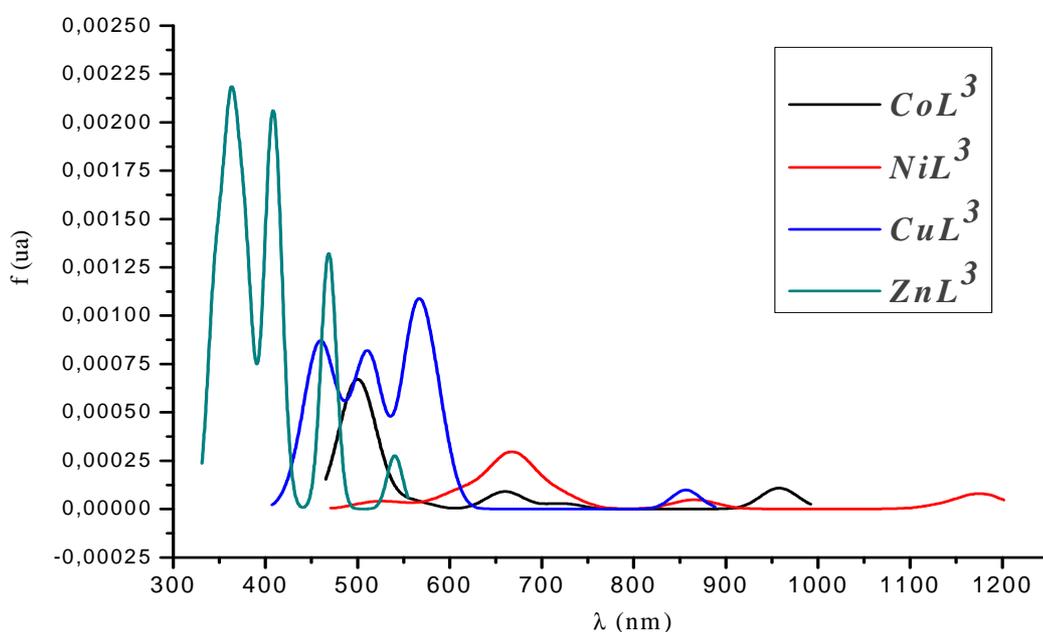


Figure 33: Spectres d'absorption UV-Visible des complexes ML^3 .

Les premières bandes d'absorption dans les spectres donnés par la Figure 33 des complexes ML^3 se situent à de faibles longueurs d'onde (959nm, 1178nm, 857nm, 541nm), avec une faible force de l'oscillateur ($f = 5,49 \times 10^{-3}$, $4,7 \times 10^{-3}$, $3,9 \times 10^{-3}$, $5,74 \times 10^{-3}$) due aux transitions HOMO \rightarrow LUMO, pour les complexes de $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$ respectivement comme indiqué sur le Tableau 6. Pour le complexe de Co la transition HOMO \rightarrow LUMO correspond à un transfert de charge centré sur le métal (MC) ($T_{eg} \rightarrow E_g$), et pour le complexe de Ni nous avons un transfert de charge du ligand Ac vers le métal (LMCT), alors que pour le complexe de Cu le transfert de charge est du métal vers la base de Schiff, enfin pour le complexe de Zn nous avons un transfert de charge intraligand (IL) entre les orbitales de la base de Schiff.

Plusieurs excitations peuvent être attribuées à différentes transitions autres que HOMO → LUMO (voir le Tableau 6), les plus intenses correspondent soit à des transitions (MLCT) comme dans le cas du complexe de *Co*, où la transition est du métal vers le ligand du chlore, soit entre les ligands (LLCT) comme on le trouve dans le complexe de *Ni* et *Zn*, où la transition est du ligand *Ac* vers la base de Schiff, soit des transferts de charge (IL) entre les orbitales localisées principalement sur la base de Schiff comme dans le complexe de *Cu*.

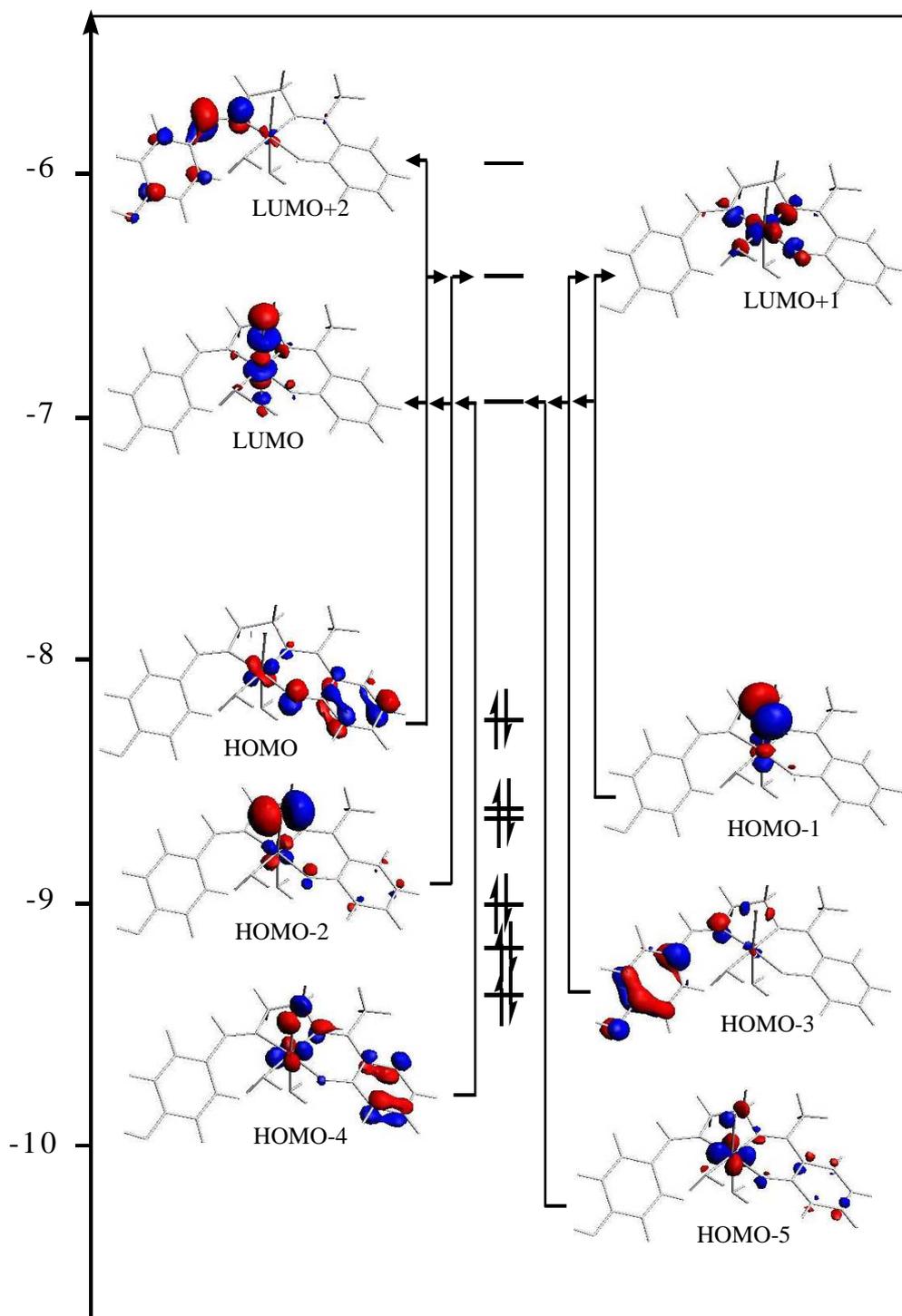


Figure 34(a): les principales transitions électroniques du composé $[CoL^3Cl(H_2O)_2]^+$.

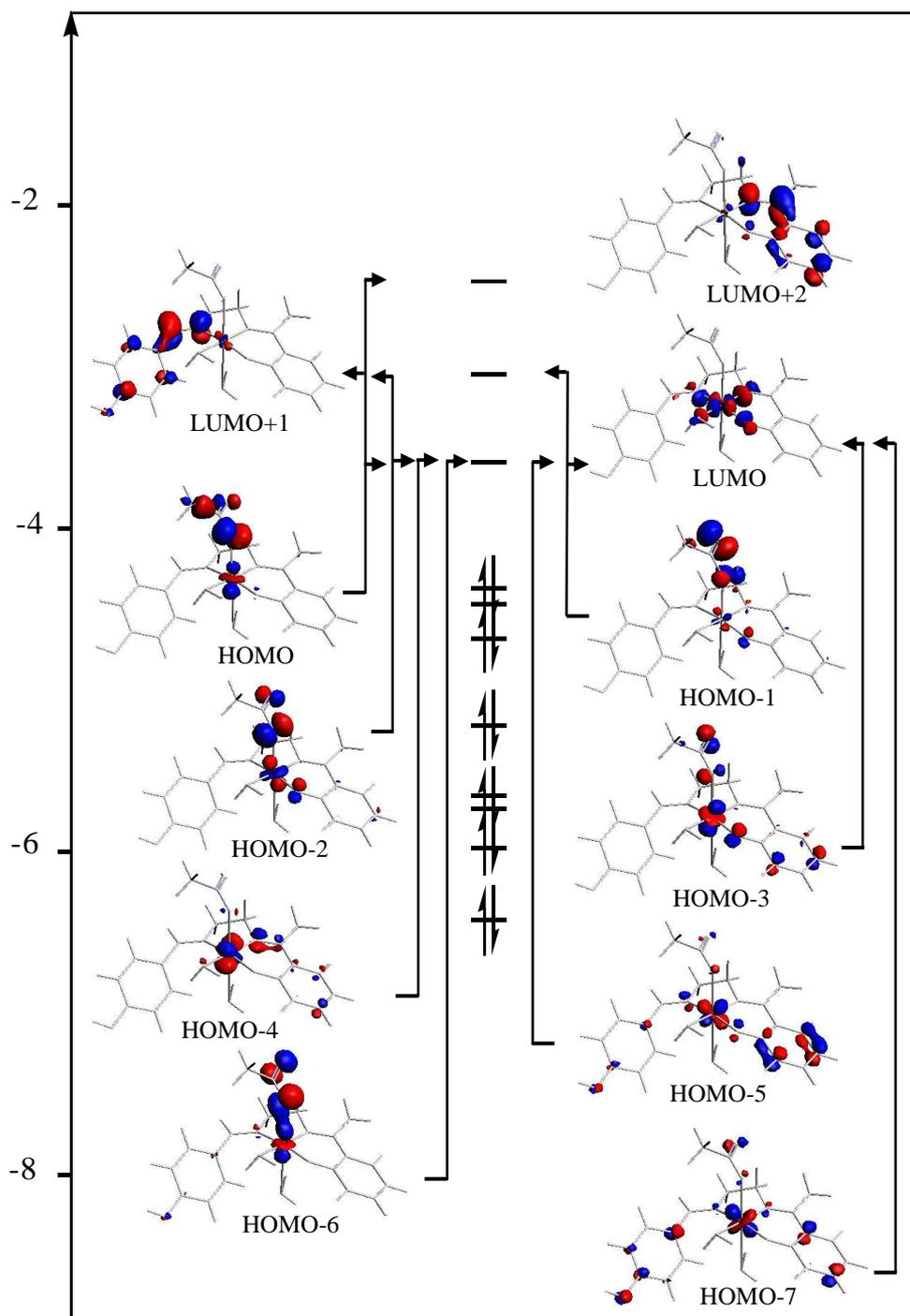


Figure 34(b): les principales transitions électroniques du composé $[\text{NiL}^3\text{Ac}(\text{H}_2\text{O})_2]$.

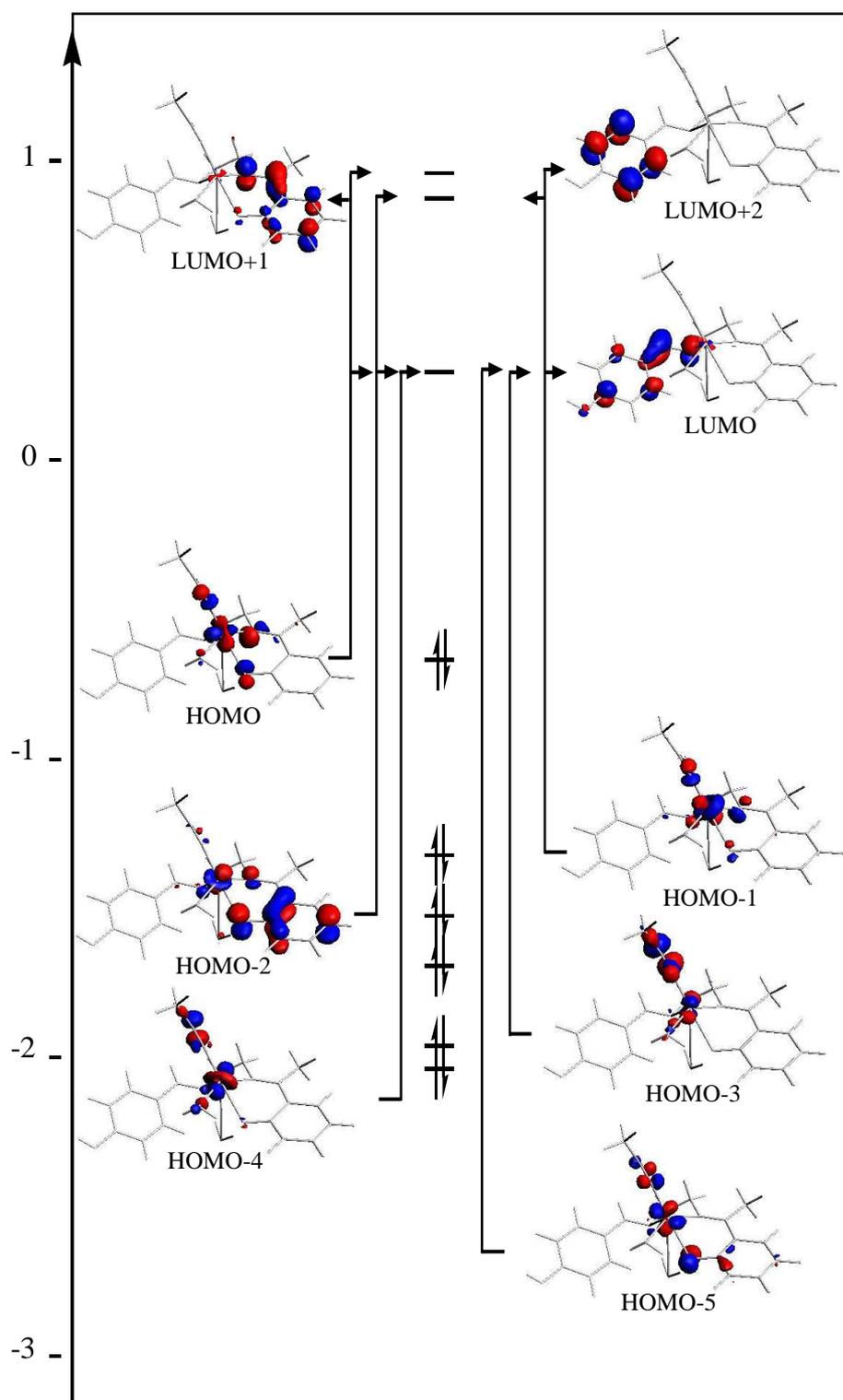


Figure 34(c): les principales transitions électroniques du composé $[\text{CuL}^3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2]^-$.

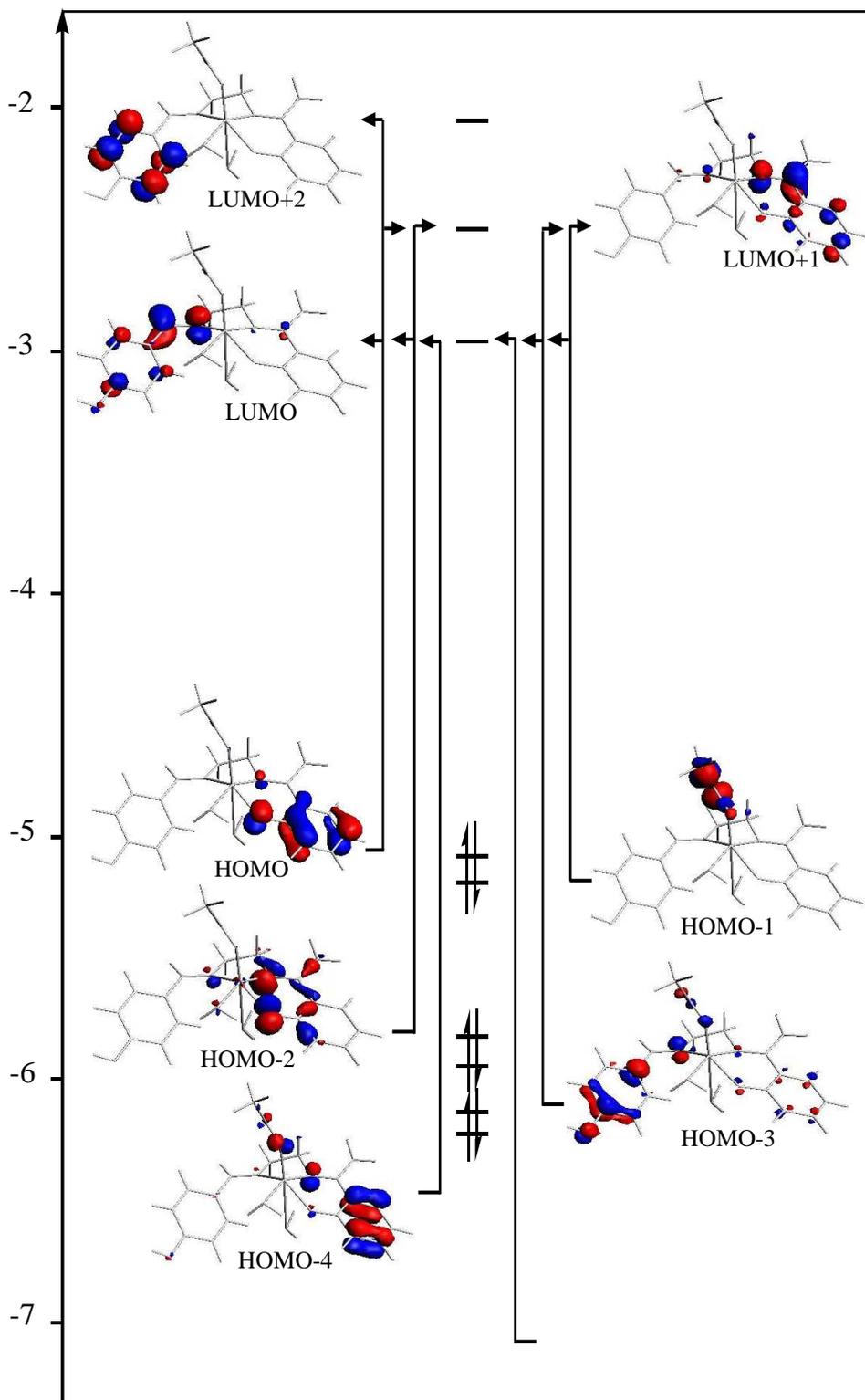


Figure 34(d): les principales transitions électroniques du composé $[ZnL^3Ac(H_2O)_2]$.

Tableau 6: Contributions et caractères des transitions électroniques lors de l'excitation des Composés de type ML^3 .

complexes	λ (nm)	f (ua)	Etat de spin	Transition électronique	Caractère
$[CoL^3Cl(H_2O)_2]^+$	959	5.49×10^{-3}	1A_1	97.1% HOMO \rightarrow LUMO	MC
	725	1.13×10^{-3}	1A_2	89.3% HOMO-1 \rightarrow LUMO 6.00% HOMO-2 \rightarrow LUMO	LMCT LMCT
	715	0.33×10^{-3}	1A_3	88.9% HOMO-2 \rightarrow LUMO 5.70% HOMO-1 \rightarrow LUMO	LMCT LMCT
	662	2.28×10^{-3}	1A_4	72.4% HOMO-3 \rightarrow LUMO 20.8% HOMO \rightarrow LUMO+1	LMCT MC
	659	2.31×10^{-3}	1A_5	65.1% HOMO \rightarrow LUMO+1 23.6% HOMO-3 \rightarrow LUMO	MC LMCT
	569	0.33×10^{-3}	1A_6	74.6% HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 12.7% HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 5.30% HOMO \rightarrow LUMO+1	LMCT LMCT MC
	561	0.89×10^{-3}	1A_7	39.9% HOMO-4 \rightarrow LUMO 33.9% HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 15.5% HOMO-5 \rightarrow LUMO	MC LMCT MC
	554	0.96×10^{-3}	1A_8	43.4% HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 30.9% HOMO-4 \rightarrow LUMO 9.50% HOMO-5 \rightarrow LUMO	LMCT MC MC
	516	0.82×10^{-3}	1A_9	91.7% HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 3.90% HOMO \rightarrow LUMO+2	LMCT MLCT
	500	33.2×10^{-3}	$^1A_{10}$	87.7% HOMO \rightarrow LUMO+2	MLCT
$[NiL^3Ac(H_2O)_2]$	1178	4.7×10^{-3}	1A_1	66.0% HOMO \rightarrow LUMO 30.4% HOMO-1 \rightarrow LUMO	LMCT LMCT
	1134	1.01×10^{-3}	1A_2	63.6% HOMO-1 \rightarrow LUMO 23.9% HOMO \rightarrow LUMO 12.1% HOMO-2 \rightarrow LUMO	LMCT LMCT LMCT
	866	3×10^{-3}	1A_3	81.9% HOMO-2 \rightarrow LUMO 6.80% HOMO \rightarrow LUMO	LMCT LMCT
	719	4.4×10^{-3}	1A_4	96.2% HOMO \rightarrow LUMO+1	LLCT
	685	1.2×10^{-3}	1A_5	86.8% HOMO-3 \rightarrow LUMO 5.60% HOMO-6 \rightarrow LUMO	LMCT LMCT
	667	16.3×10^{-3}	1A_6	94.7% HOMO-1 \rightarrow LUMO+1	LLCT
	613	5.4×10^{-3}	1A_7	96.2% HOMO-2 \rightarrow LUMO+1	LLCT
	561	0.96×10^{-3}	1A_8	97.5% HOMO \rightarrow LUMO+2	LLCT
	522	1.1×10^{-3}	1A_9	49.6% HOMO-5 \rightarrow LUMO 34.0% HOMO-4 \rightarrow LUMO 6.20% HOMO-7 \rightarrow LUMO	MLCT MLCT MLCT
	520	1.2×10^{-3}	$^1A_{10}$	52.8% HOMO-4 \rightarrow LUMO 32.1% HOMO-5 \rightarrow LUMO	MLCT MLCT
$[CuL^3Ac(H_2O)_2]$	857	3.9×10^{-3}	1A_1	99.5% HOMO \rightarrow LUMO	MLCT
	586	15.6×10^{-3}	1A_2	50.3% HOMO-1 \rightarrow LUMO 32.5% HOMO \rightarrow LUMO+1 14.7% HOMO-2 \rightarrow LUMO	MLCT MLCT IL
	569	12×10^{-3}	1A_3	51.2% HOMO \rightarrow LUMO+2 23.4% HOMO \rightarrow LUMO+1 17.6% HOMO-2 \rightarrow LUMO	MLCT MLCT IL

	561	25.4×10^{-3}	1A_4	47.4% HOMO \rightarrow LUMO +2 30.9% HOMO \rightarrow LUMO +1 19.1% HOMO-2 \rightarrow LUMO	MLCT MLCT IL	
	513	29.3×10^{-3}	1A_5	36.9% HOMO-2 \rightarrow LUMO 27.8% HOMO-1 \rightarrow LUMO 17.1% HOMO-3 \rightarrow LUMO 8.40% HOMO \rightarrow LUMO+1	IL MLCT LLCT MLCT	
	490	6.69×10^{-3}	1A_6	77.1% HOMO-3 \rightarrow LUMO 10.5% HOMO-4 \rightarrow LUMO	LLCT MLCT	
	468	1.34×10^{-4}	1A_7	66.7% HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 22.1% HOMO-4 \rightarrow LUMO 8.20% HOMO-2 \rightarrow LUMO+1	MLCT MLCT IL	
	462	27.2×10^{-3}	1A_8	57.1% HOMO-4 \rightarrow LUMO 24.6% HOMO-1 \rightarrow LUMO+1	MLCT MLCT	
	447	4.33×10^{-3}	1A_9	93.3% HOMO-5 \rightarrow LUMO	MLCT	
	439	4.36×10^{-3}	$^1A_{10}$	95.8% HOMO-1 \rightarrow LUMO+2	MLCT	
	$[ZnL^3Ac(H_2O)_2]$	541	5.74×10^{-3}	1A_1	96.9% HOMO \rightarrow LUMO	IL
		469	27.5×10^{-3}	1A_2	97.1% HOMO-1 \rightarrow LUMO	LLCT
		417	4.10×10^{-3}	1A_3	89.2% HOMO-2 \rightarrow LUMO 6.00% HOMO \rightarrow LUMO+1	IL IL
411		26×10^{-3}	1A_4	69.1% HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 23.4% HOMO \rightarrow LUMO+1	LLCT IL	
404		18.7×10^{-3}	1A_5	59.0% HOMO \rightarrow LUMO+1 27.4% HOMO-1 \rightarrow LUMO+1	IL LLCT	
379		25.2×10^{-3}	1A_6	71.8% HOMO-4 \rightarrow LUMO 21.6% HOMO-3 \rightarrow LUMO	IL IL	
375		0.28×10^{-3}	1A_7	99.8% HOMO \rightarrow LUMO+2	IL	
363		37.9×10^{-3}	1A_8	56.4% HOMO-5 \rightarrow LUMO 24.8% HOMO-3 \rightarrow LUMO 11.0% HOMO-4 \rightarrow LUMO	LLCT IL IL	
357		0.14×10^{-3}	1A_9	75.4% HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 11.4% HOMO-5 \rightarrow LUMO 7.20% HOMO-3 \rightarrow LUMO+1	IL LLCT IL	
346		23.2×10^{-3}	$^1A_{10}$	49.3% HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 17.5% HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 13.5% HOMO-5 \rightarrow LUMO 8.80% HOMO-3 \rightarrow LUMO	IL IL LLCT IL	

Conclusion:

Les résultats présentés dans ce chapitre ont permis d'éclairer la structure électronique de divers complexes organométalliques de type ML^n . A l'aide des calculs DFT, nos résultats indiquent que les ligands de base de Schiff sont tétradentate (L^1), ou tridentate (L^2 , L^3), et occupent toujours les positions équatoriales soit dans les complexes *pseudos octaédriques* ou *pyramide à base carrée*.

Les complexes ZnL^n sont les plus stables, ou l'écart HOMO-LUMO est très important (2.442 eV pour ZnL^1 , 2.112 eV pour ZnL^3 , 2.035 eV pour ZnL^2). Les complexes de nickel sont

aussi stable ($NiL^1 > NiL^3 > NiL^2$). Les complexes de cobalt (Co) et de cuivre (Cu) sont paramagnétiques à l'état neutre, ceci suggère que leurs architectures moléculaires pourraient être plus stable soit par l'oxydation ou la réduction des complexes neutres.

En trouve que la stabilité des complexes métalliques avec les différents ligands utilisés diminue des complexes ML^1 à ML^3 enfin ML^2 .

Les spectres d'absorptions électroniques de Co et Ni avec les différentes bases de Schiff sont caractérisés par des bandes larges et de faible intensité dans la région des faibles énergies et renferment plusieurs transition électroniques intraligand (IL) entre les OMs des base de Schiff ; ou centré sur le métal (MC). Alors que les spectres d'absorptions électroniques de Cu et Zn s'étendent de la région UV vers la région IR, pour les complexes de Zn il est difficile de détecter aucune transitions entre les orbitales du métal car les OMs frontières de ces complexes sont localisées sur la base de Schiff, c'est pourquoi la majorité des transitions sont (IL) entre les orbitales de la base de Schiff.

Références:

- [1] M.K.Taylor, J.Regliniski, D.Wallace, Polyhedron 23 (2004) 3201.
- [2] S.Yamada, Coordin.Chem.Rev. 192 (1999) 537.
- [3] U. M. Rabie, A. S. A. Assran, M. H. M. Abou-El-Wafa, J. Moléculaire Structure. 872 (2008) 113-122.
- [4] U.M. Rabie et al. I. Journal of Molecular Structure 872 (2008) 113-122
- [5] (a) T. Ziegler, A. Rauk. Theor.Chim.Acta 46 (1977) 1-10.
(b) T. Ziegler."Qualitative Results and Qualitative Analysis by the Hartree-Fock-Slater Transition State Method" in Quantum Chemistry: The Challenge of Transition Metals and Coordination Chemistry, NATO-ASI, A. Veillard Ed. (1986).

Conclusion générale

Conclusion générale:

Une majorité des composés « réels » dont nous avons étudié la structure électronique respecte les règles de stabilité que nous avons rappelées dans le premier chapitre.

Ainsi notre étude des complexes à base de Schiff montre que changer le nombre d'électrons du complexe ne conduit pas à un changement du degré d'oxydation du métal, mais que la réorganisation électronique peut être affecter plus particulièrement le ligand de base de Schiff qui peu être *bidentate* ; *tridentate*, *tetradentate* .

D'autre part, si la règle de stabilité fondamentale dite « principe de la couche fermée » est souvent satisfaite, la règle des 18 électrons qui en est un cas particulier peut être violée, c'est le cas par exemple du complexe $[CoL^1(H_2O)_2]^+$ et $[NiL^1(H_2O)_2]^+$ $[CuL^2Ac(H_2O)_2]^+$. Dont le premier a centre à 16 électrons, et le deuxième et le troisième ont 20 électrons. La chimie structurales de ces complexes est très riche, avec un mode de coordination *bidentate* ; *tridentate* ; et *tetradentate*.

Il peut arriver que des systèmes à couche ouverte existent, donc ne respecte pas le principe de la couche fermé, soient stable, c'est le cas des complexes stable à l'état triplet.

Les résultats concernant le mode de coordination de la base de Schiff dépend de la position des oxygènes *phénolique* par rapport aux atomes d'azotes du groupe *azométhine* de la base de Schiff. La base de Schiff est *tetradentate* dans les complexes à base de Schiff L^1 où les deux oxygènes de la base sont en position *Ortho*, alors que L^2 et L^3 sont *tridentates* où un des oxygènes phénolique en position *méta* qui est remplacé par un atome d'hydrogène pour L^2 et en position *para* pour L^3 . Les diagrammes orbitales obtenus au moyen de calcul DFT montré que l'écart énergétique HOMO-LUMO est important pour la majorité les complexes. Les fréquences de vibration sont toutes réelles pour tous les composés ce qui implique qu'ils sont présentent des états stationnaires.

Annexe

Détails des calculs :

Les calculs en méthodes de la fonctionnelle de la densité (DFT, de l'anglais « Density Functional Theory ») ^[1] ont été réalisés avec le programme ADF (Amsterdam Density Functional ^[2]) sous les versions 2006 la fonctionnelle locale d'échange et de corrélation (LDA, de l'anglais Local Density Approximation) utilisée est celle proposée par Vosko, Wilk et Nusair ^[3]. Les corrections non locales pour l'échange et la corrélation ont été effectuées en utilisant respectivement les fonctionnelles Becke88 ^[4] et Perdew86 ^[5] (BP).

La procédure d'optimisation de géométrie utilisée est celle développée par T. Ziegler ^[6]. La quasi-totalité des complexes à base de Schiff ont été caractérisés comme des minimums sur l'hypersurface d'énergie potentielle à l'aide de calculs de fréquences des modes normaux de vibration.

Toutes les orbitales atomiques sont représentées par une ou plusieurs fonctions de Slater aux quelles peuvent s'ajouter une ou deux orbitales de polarisation. L'approximation des « coeurs gelés » (les orbitales de coeurs ne sont pas optimisées au cours de calcul SCF) a été appliquée pour tous les atomes ^[7]. Différentes bases standard sont proposées dans le logiciel ADF, dans le cas présent, toutes les bases utilisées sont de type Slater triple-zeta pour les orbitales de valence plus une fonction de polarisation (TZP).

Les structures moléculaires et les orbitales ont été représentées en utilisant MOLEKEL4.1 ^[8]

Des spectres d'absorption électroniques ont été prédits à l'aide de calculs de transitions en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT), méthode introduite dans le programme ADF qui utilise la fonctionnelle LB94 ^[38] ^[9]

Le programme ADF permet d'introduire des corrections relativistes par la méthode quasi-relativiste basée sur l'hamiltonien de Pauli ^[10] ou par une méthode plus récemment développée dite ZORA (Zeroth Order Regular Approximation). ^[11] L'approche ZORA donne généralement de meilleurs résultats.

Références

- [1] (a) E. J. Baerends, D. E. Ellis P. Ros, *Chem. Phys.* **1973**, 2, 41.
(b) E. J. Baerends, P. Ros, *Int. J. Quantum Chem.* **1978**, S12, 169.
(c) P. M. Boerrigter, G. Te Velde, E. J. Baerends, *Int. J. Quantum Chem.* **1988**, 33, 87.
(d) G. Te Velde, E. J. Baerends, *J. Comput. Phys.* **1992**, 99, 84.
- [2] E. J. Baerends *et al.* Amsterdam Density Functional (ADF) program, version 2.3, Vrije Universiteit, Amsterdam, Pays Bas, **1997**.
- [3] S. D. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Chem.* **1990**, 58, 1200.
- [4] (a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 4524;
(b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- [5] (a) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822;
(b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 34, 7406.
- [6] L. Verluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 322.
- [7] M. Casida, *Recent Advances in Density Functional Methods*; D. P. Chong, Eds, World Scientific: Singapour, 1995; Vol.1; p155.
- [8] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, MOLEKEL4.1, Swiss Center for Scientific Computing (CSCS), Switzerland, **2000-2001**.
- [9] R. van Leeuwen, E.J. Baerends, *Phys. Rev A*, **1994**. 49. 2421.
- [10] E. U. K. Gross, J. F. Dobson, M. Petersilka, *Density Functional Theory*; R. F., Nalewajski, Eds; Springer Series Topics in Current Chemistry; Springer: Heidelberg, **1996**.
- [11] S. J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders, E. Baerends, *J. Comput. Phys.* **1999**, 118, 119.

RÉSUMÉ

Les calculs quantiques principalement basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) se sont montrés être des outils incontournables dans la compréhension des arrangements structuraux et dans l'interprétation des propriétés physico-chimiques d'édifices organométalliques. Dans ce cadre, les travaux effectués lors de cette thèse portent sur l'étude théorique des interactions et la complexation des métaux de transition avec les bases de Schiff qui a un intérêt particulier en raison de leurs modes de coordination. L'occupation des OM nous renseigne sur le sens des transferts électroniques.

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres. Le premier est une introduction aux méthodes de calculs de chimie quantique utilisées dans notre travail, ainsi qu'une rappelle des règles de stabilité des métaux de transition (règle des 18 électrons). Le deuxième chapitre décrit la structure électronique des composés organométalliques de type $[RuX_2(EH_3)_2(DHA-R)]$ ($X=Cl$ ou Br ; $E=P$ ou As ; $R=-CH_3$, $-C_6H_{11}$, C_4H_4N). Enfin le dernier chapitre aborde l'étude des complexes de formule générale $[ML^n(H_2O)]^q$. Les principaux résultats théoriques obtenus sont présentés dans ce mémoire. Les complexes montrent des transitions MLCT, IL, et LMCT dans le domaine UV visible. L'idée centrale est de comprendre à l'aide des calculs effectués sur ces composés à l'aide de la méthode DFT et la méthode TD-DFT, la nature de la liaison chimique entre la base de Schiff et le centre métallique. Des calculs de DFT dépendante du temps indiquent que les excitations électroniques observées expérimentalement pour ces complexes ne sont pas dues une transition HOMO vers LUMO, mais à plusieurs excitations entre des orbitales occupées de plus basse énergie et des orbitales vacantes plus hautes en énergie.

Mots clés: DFT, TD-DFT; base de Schiff; structure électronique; absorption; HOMO-LUMO

Abstract:

The quantum calculations mainly based on the theory of density functional (DFT) were shown to be essential tools in understanding of structural arrangements and the interpretation of the physico-chemical properties of organometallic buildings. Within this framework, the work carried out at the time of this thesis concerns the theoretical study of the interactions and the complexation of metals of transition with the bases of Schiff which have a particular interest because of their mode of coordination. The occupation of the OM informs us about the direction of the electronic transfers.

This manuscript is divided into three chapters. The first is an introduction to the methods of calculation of quantum chemistry used into our work, as one points out rules of stability of

metals of transition (rule of the 18 electrons). The second chapter describes the electronic structure of the organometallic compounds of type $[RuX_2(EH_3)_2(DHA-R)]$ ($X=Cl$ ou Br ; $E=P$ ou As ; $R=-CH_3, -C_6H_{11}, C_4H_4N$). Finally the final chapter approaches the study of the complexes of general formula $[ML^n(H_2O)]^q$. The principal theoretical results obtained are presented in this memory. The complexes show transitions MLCT, IL, and LMCT in the UV-visible field. The central idea is to include and understand using the calculations carried out on these compounds using the method DFT and method TD-DFT, the nature of the chemical bond between the base of Schiff and the metal center. Calculations of DFT dependent on time indicate that the electronic excitations observed in experiments for these complexes are not due a transition HOMO towards LUMO, but with several excitations between the orbital occupied ones of lower energy and orbital vacant the highest in energy.

Keywords: DFT, TD-DFT; Schiff basis; Electronic structure; absorption; HOMO-LUMO.

المخلص:

تعتمد الحسابات الكمية في المقام الأول على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) وقد تبين أنها وسيلة لا غنى عنها لفهم التنظيم البنوي و تفسير و تحليل الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمركبات العضومعدنية. وفي هذا السياق ، فإن العمل الذي أنجز خلال هذا البحث ركز على الدراسة النظرية للتفاعل والتحول التعقدي للمعادن الانتقالية مع قواعد شيف لما لها من طريقة الارتباط. امتلاء المدارات الجزيئية يحدد اتجاه الانتقالات الالكترونية.

هذا البحث ينقسم إلى ثلاثة فصول. الأول هو مقدمة عن الكيمياء النظرية، و الحسابات المستعملة، وتذكير بقواعد الاستقرار للمعادن الانتقالية (قاعدة 18 الكترون). ويصف الفصل الثاني البنية الالكترونية للمركبات العضوية ذات الصيغة العامة $[RuX_2(EH_3)_2(DHA-R)]$. ويناقش الفصل الأخير من الدراسة المركبات ذات الصيغة العامة $[ML^n(H_2O)]^q$.

تظهر المركبات الانتقالات MLCT و IL و LMCT في الطيف المرئي و فوق البنفسجي. والفكرة المركزية هي أن نفهم عن طريق الحسابات المطبقة على هذه المركبات باستخدام نظرية DFT وطريقة TD - DFT، طبيعة الرابطة الكيميائية بين قاعدة شيف و المعادن الانتقالية. الحسابات المعتمدة على نظرية TD-DFT تشير إلى أن الانتقالات الالكترونية الملاحظة تجريبيا لهذه المركبات ليست راجعة فقط الى الانتقال من المدار الممتلئ الأعلى إلى الفارغ الأدنى، لكن الانتقالات تتم من العديد من المدارات الممتلئة إلى العديد من المدارات الفارغة.

الكلمات الرئيسية: قاعدة شيف، البنية الالكترونية، الامتصاص.