



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Science Exactes et de des Sciences de la
nature et la vie
Département des Sciences de la matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la vie
Filière de chimie
Spécialité : Chimie des matériaux

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
Ghiaba Kalthoum

Le : mardi 11 juin 2024

Etude structurale et électronique des spectres UV-Vis des complexes organométalliques à base de chalcones : Etude DFT et TDDFT

Jury :

Dr.	DJAIL Kamel	MCB	Université Med Khider de Biskra	Président
Dr.	DJOUAMA Hanane	MCA	Université Med KhiderdeBiskra	Rapporteur
Dr.	AGGOUN Siham	MAA	Université Med Khider de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2023/2024

Remerciement

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

*Je tiens, tout d'abord, à exprimer mes remerciements à Mme **Hannane Djouama**, pour m'avoir proposé ce sujet, et pour avoir dirigé cette mémoire. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour m'avoir initié et accompagné tout au long de mon travail de recherche et pour la confiance qu'il m'a accordée durant cette période de mémoire passées sous sa responsabilité.*

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

إهداء



سنين الجهد وان طالت ستطوى.....
الحمد لله على البلاغ ثم الحمد لله على إتمام ما كنت لأفعل لولا
أن الله مكنني الحمد لله عند البدء وحين الختام ثم بحمده
وفضله

أهدى هذا العمل المتواضع الى عائلتي وخاصة الوالدين العزيزين الشكر
الجزيل للأستاذة حنان جوامع على مساندتها لي ، الشكر الجزيل لإخوتي
عبد القادر ونور الدين اللذان لم يبخلا عليا طول مسيرة دراستي
الجامعية الشكر الأول والأخير " لأبي " الغالي الذي كان اكبر سند لي .
أختي حياة توأم مسيرتي الشكر لها ولزوجها مسعود على دعمهم
وأخواتي رقية وسعاد

أتوجه بكل عبارات الحب والتقدير لصديقاتي،
حكيمه، سندس، خديجة، إيناس، فريال ، سلسبيل ، فطيمة، سماح، شمس
، رفيده.

أمي الحمد لله بفضل دعواتك أنا الآن أحقق اكبر حلم .
وما يسعنا إلا أن نقول و ما توفيقني إلا بمشيئة الله.

Table des matières

Introduction générale	3
Références bibliographiques	5

Chapitre I : Etude Bibliographique

I. Introduction	7
II. Généralités	7
II.1. Les composés organiques	7
II.2. Isomérisation	7
II.2.1. Les isomères géométriques E et Z	7
III. Les complexes organométalliques	8
III.1. Les ligands	8
V. Chalcone	9
V.1. stéréoisomères (Z et E)	9
V.2. Les complexes organométalliques à base de Chalcones	10
III.3.1-L'écart énergétique	10
VI. Spectroscopie de photoluminescence	11
VI.1. Absorption d'un photon-spectroscopie UV-Visible	12
Références bibliographiques	14

Chapitre II : Méthodologie

I. Introduction	15
II. La théorie de la fonctionnelle de la densité	15
II.1. Principes de la théorie de la fonctionnelle densité	16
III. Fonctionnelles	16
III.1. Les fonctionnelles locales (LDA)	16
III.3. Fonctionnelle hybride	16
I.-La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT)	17
V. Logiciel utilisé	18
Références bibliographiques	20

Chapitre III : Résultats et Discussions

I. Introduction	22
------------------------	----

II. Étude par DFT des isomères $C_6H_5C(O)CH=CHC_6H_5$	22
II.1. Méthodes de calculs	23
II.2. Etude structurale	23
II.3. Etude orbitale	24
III. Etude quantitative de complexe $[(\eta^5-C_5H_4C(O)CH=CH-Ph)Re(CO)_3]$	26
III.1. Méthodes de calculs	26
III.2. Etude structurale	27
III.3. Etude orbitale	28
IV. Propriétés spectroscopiques - Spectroscopie UV-Visible	30
IV.1 Étude spectroscopique du composé $(Ph C(O)CH=CH-Ph)$	30
IV.2. Étude spectroscopique de complexe $[(\eta^5-C_5H_4C(O)CH=CH-Ph)Re(CO)_3]$	32
Références bibliographiques	35
Conclusion générale	37

Liste des abréviations

CPCM	Conductor-like Polarizable Continuum Model
DFT	Density Functional Theory
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IR	Infrared
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MO	Molecular Orbital
Rx	Rayons x
TD-DFT	Time-Dependent Density Functional Theory
Uv-vis	UltraViolet-Visible

Introduction générale

Introduction générale

La chimie des complexes organométalliques contenant ligands liés par un chalcone, suscite un vif intérêt depuis quelques années du fait de leurs propriétés électroniques intéressantes. En particulier, ces systèmes qui peuvent se lier au travers d'interactions σ et/ou π aux groupements métalliques, revêtent un grand intérêt.[1- 5]

Les chalcones sont une catégorie principale des produit naturels avec une large distribution dans les fruits, légumes, épices, thé, elles ont été récemment d'un grand intérêt pour leurs activités pharmacologiques intéressantes. [6- 9]

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressés à une série de complexes à base de chalcones, dans le but de comprendre les variations spectroscopiques dans ces complexes et de comparer leurs propriétés optiques aux structures.

Pour notre part, nous nous sommes intéressés à une deux isomères de composés de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}\text{-Ph})\text{Re}(\text{CO})_3]$, (Schéma1) [10] en nous focalisant sur l'influence d'isomérisation sur les propriétés spectroscopiques et structurales.

Afin de rationaliser la structure électronique de ce type de complexes et de comprendre la relation entre structure et propriétés spectroscopiques, nous avons entrepris des calculs de structures électroniques à l'aide de la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) sur ces complexes.

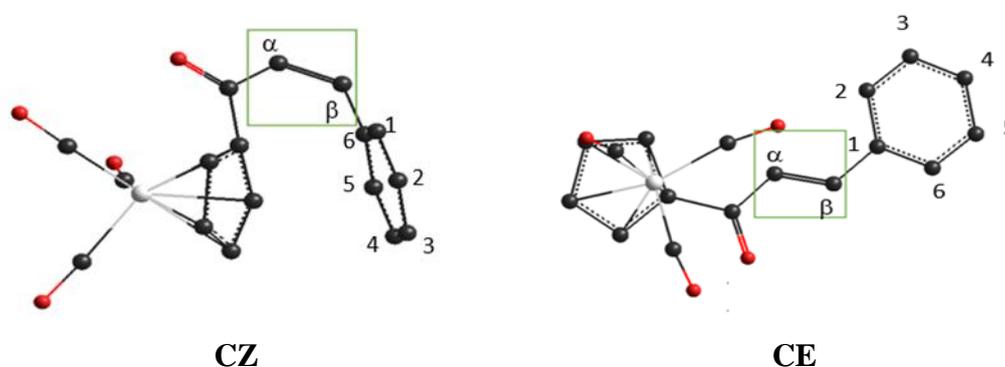


Schéma 1 : Structures schématiques des complexes CE et CZ étudiés.[10]

Dans un premier temps, une introduction bibliographique présente les principales propriétés qui caractérisent les complexes de chalcones.

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

Dans le dernier chapitre nous avons entrepris une étude des propriétés structurales et spectroscopiques de ces complexes en utilisant la DFT et TD-DFT, dans le but de comprendre ces propriétés, Une conclusion générale est présentée à la fin.

Références bibliographiques

1. Agurto, N. Maldonado, T. Godoy, F., Gómez, A., Silva, C.P. Pavez, J. Ferraudi, G. Oliver, A. Lappin, A.G. *J. Organomet. Chem.* **2017**, 827, 32–40.
2. Velmurugan, K. Suresh, S. Santhoshkuma, S. Saranya, M. Nandhakumar, R. A. *Luminescence.* **2016**, 31, 722–727
3. . Fu, Y. Liu, D. Zeng, H. Ren, X. Song, B. Hu, D. Gan, X. *RSC Adv.* **2020**, 10, 24483–24490.
4. Liu, H. Guo, C. Guo, S. Fan, J. Wang, L. Shi, D. *Talanta* **2019**, 201, 301–308.
5. Srivastava, Y.K. *Ecofriendly J. Chem.* **2008**, 1, 884–886.
6. Smit, F. J. Bezuidenhout, J. J. Bezuidenhout, C. C. N'Da, D. D. *Med. Chem. Res.* **2016**, 25, 568–584.
7. Gimeno, M. C. Goitia, H. Laguna, A. Luque, M. E. Villacampa, M. D. Sepúlveda, C. Meireles, M. J. *Inorg. Biochem.* **2011**, 105, 1373–1382.
8. Caboni, P. Aissani, N. Demurtas, M. Ntalli, N. Onnis, V. *Pest. Manag. Sci.* **2016**, 72, 125–130.
9. Osipova, V.P. Polovinkina, M.A. Telekova, L.R. Velikorodov, A.V.; Stepkina, N.N. Berberova, N.T. *Russ. Chem. Bull.* **2020**, 69, 504–509.
10. Maldonado, T. Godoy, F. Ferraudi, G. Graham, Lappin, A. *Inorg. Chim. Acta* **2018**, 469, 239–244

Chapitre I
Etude Bibliographique

I. Introduction

Les composés comportant des chalcones sont depuis de nombreuses années utilisés comme ligands en chimie de coordination étant donné leur propriété à stabiliser différents métaux de transition. [1-5] Dans ce chapitre, nous allons voir quelles sont les principales propriétés structurales et spectroscopiques des complexes des chalcones. Tout d'abord, des informations générales sur ces complexes sont rappelées. Les ligands à base de chalcone et leurs complexes métalliques jouent un rôle de premier plan dans la chimie de coordination moderne. Ces composés possédant de nouvelles caractéristiques de structure, des propriétés spectrales et magnétiques intéressantes, ont fait l'objet d'intenses.[6]

II. Généralités

II.1. Les composés organiques:

Les composés organiques sont les composés dont un des éléments chimiques constitutifs est le carbone, à quelques exceptions près. Ces composés peuvent être d'origine naturelle ou produits par synthèse.

II.2. Isomérisation :

Une même formule brute donne différentes formules développées (ou semi-développées) peuvent être décrites. [7]

II.2.1. Les isomères géométriques E et Z :

Dans le cas particulier où chaque carbone de la double liaison éthylénique porte des substituants identiques comme ci-dessus, il est facile de distinguer les deux isomères, mais dans le cas contraire, c'est impossible. C'est pourquoi il a été proposé de ranger les isomères plans géométriques dans deux séries, l'une **E**, et l'autre, **Z**. [8]

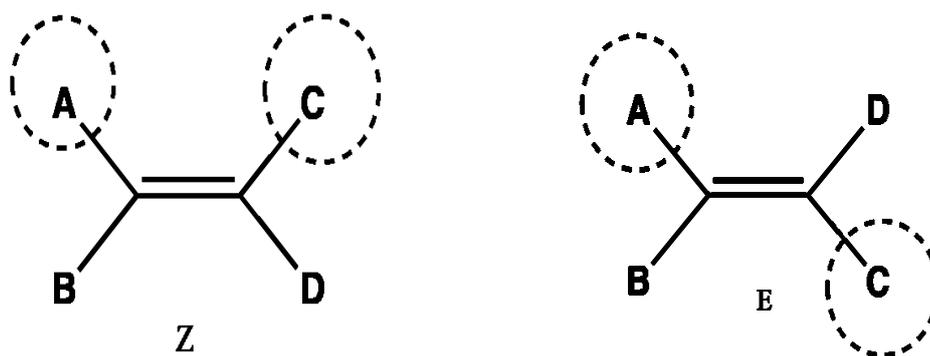


Figure 1: Isomère E et Z

-L'isomère géométrique « *E* » de l'allemand « *entgegen* » (signifie opposé) = de part et d'autre de la double liaison.

-L'isomère géométrique « *Z* » de l'allemand « *Zusammen* » (signifie ensemble) = du même côté de la double.

III. Les complexes organométalliques

Les complexes organométalliques ont une structure formée par l'association d'un cation métallique central avec des molécules ou des ions qui l'entourent et qui sont susceptibles de fournir un doublet électronique au cation, ces donneurs sont appelés ligands qui peuvent être un ion monoatomique (F^- , O^{2-}), Une molécule diatomique (CO , CN^-) ou polyatomique (C_6H_6 , H_2O) [9].

L'ensemble des complexes ont une formule générale comme suit : $[M_mL_lX_x]_z$

[M]: atome central (métal).

[L]: ligands pairs (apporte une ou plusieurs paires d'électrons au métal).

[X]: ligands radicalaires (apporte une ou un nombre impair d'électrons au métal).

[Z]: charge du complexe (si elle n'est pas nulle).

[L]: nombre de ligands de type L coordonnés.

[X]: nombre de ligands de type X.

III.1. Les ligands :

Il existe essentiellement deux types de ligands. Ceux qui apportent une ou plusieurs paires d'électrons au métal appelés : les ligands paire notés L ou L_n (n étant le nombre de pair d'électrons donner au métal) et ceux apportant un électron ou un nombre impaire

d'électrons de métal c.a. d les ligands radicalaires notés X un seul électrons ou X_n (n le nombre impaire des électrons) [9].

Le nombre des électrons habituellement données par les ligands les plus courants

V. Chalcones

Le mot « chalcone » est dérivé du mot grec « chalcone », signifiant « bronze », [10] qui résulte des couleurs de la plupart des chalcones naturelles. Les composés de chalcone ont un échafaudage chimique commun de 1,3-diaryl-2-propène-1-one, également connu sous le nom de chalconoïde. La chalcone (figure 1) est une énone aromatique qui représente l'ossature d'une classe de composés chimiques au rôle important en biologie. Elle est constituée d'une molécule de prop-2-ène ou acroléine liée à chaque extrémité à un groupe phényle. [11]

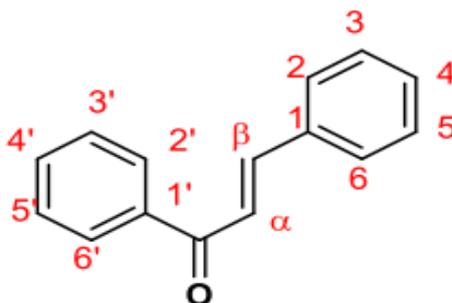


Figure 2 .: Structure générale des chalcones.

V.1. stéréoisomères (Z et E) :

La chalcone existe donc sous la forme de deux stéréoisomères (Z et E) en fonction de la disposition des substituants autour de la double liaison centrale. Il est naturellement synthétisé par un grand nombre de plantes suivant la voie métabolique des phénylpropanoïdes. Ils sont également des intermédiaires dans la biosynthèse des flavonoïdes, et sont des composants chimiques de nombreuses plantes médicinales traditionnelles. [12] (Figure2).

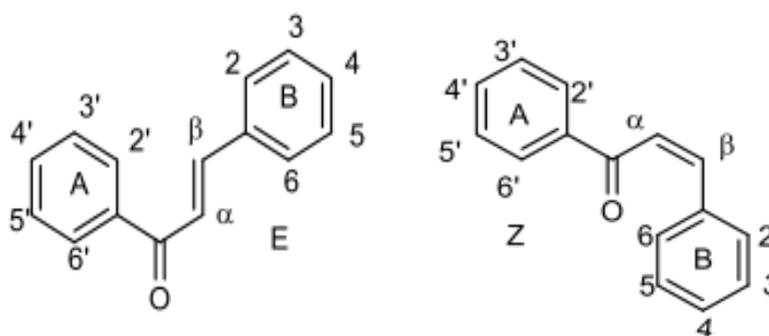


Figure 3: Structure de deux stéréoisomères (Z et E) d'une chalcone.

V.2. Les complexes organométalliques à base de Chalcones :

Les complexes de métaux de transition jouent un rôle primordial dû à leur luminescence à l'état solide à température ambiante, à leur émission dans le visible, et à une grande sensibilité aux multiples excitations. Cette nouvelle classe de luminophores a suscité notre attention du point de vue des variations spectroscopiques.

Au cours de ce manuscrit, nous nous concentrerons sur les complexes de Chalcones ; nous nous sommes particulièrement intéressés aux composés ayant des fragments métalliques à bases de rhénium.

III.3.1. L'écart énergétique

L'intervalle d'énergie entre les deux les niveaux HOMO et LUMO est appelé gap. Plus l'énergie E gap d'une molécule est plus faible plus la conductivité est importante, elle est calculée par la formule suivante :

$$E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$$

-**E_{HOMO}**: est l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée, se réfère à l'aptitude électro-donneur de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est élevée, plus la molécule cédera facilement des électrons.

-**E_{LUMO}**: est l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse occupée, se réfère à l'aptitude électro-accepteur de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est faible, plus la molécule acceptera facilement des électrons

VI. Spectroscopie de photoluminescence

La spectroscopie est l'étude du rayonnement électromagnétique émis, absorbé ou diffusé par les atomes ou les molécules. Elle fournit des informations sur l'identité, la structure et les niveaux énergétiques des atomes et des molécules grâce à l'analyse et l'interprétation de l'interaction des rayonnements électromagnétiques avec la matière. La spectroscopie couvre plusieurs domaines et se divise en plusieurs champs et types différents. La luminescence se produit lorsqu'une certaine forme d'énergie excite des solides et l'énergie est libérée sous la forme de photons. Lorsque le solide est excité par une lumière à courte longueur d'onde (habituellement Rayonnement UV), le phénomène est connu sous le nom de photoluminescence.

La luminescence est un phénomène correspondant à l'évacuation d'une énergie excédentaire sous forme d'un photon lumineux par un système (atome ou molécule) après avoir été excité. L'état où l'énergie est minimale est appelé « état fondamental », C'est l'état le plus stable et l'atome ou la molécule fait en sorte de toujours y revenir. Dans cet état, les électrons d'un atome forment des nuages électroniques les plus proches possible du noyau, Les états dans lesquels le système a une énergie supérieure à celle de son état Fondamental sont appelés « États excités ». Lors d'une excitation, l'atome n'absorbera que certaines fréquences ν du rayon incident correspondant aux transitions possibles de l'atome aux niveaux d'énergie d'un de ses états excités. Dans cet état excité, l'un des électrons de l'atome forme un nuage électronique qui se retrouve plus éloigné, alors qu'il y a de l'espace disponible pour en former un plus près du noyau. Pour passer à un état excité inférieur ou revenir à son état fondamental, le système doit évacuer l'excédent d'énergie et il existe différentes manières pour un atome excité de retourner à son état Fondamental. On distingue généralement parmi les différents modes de luminescence deux voies d'émissions prépondérantes : la fluorescence et la phosphorescence que l'on peut expliquer à partir du diagramme de Jablonski (**Figure 5**) qui illustre ce phénomène. [13]

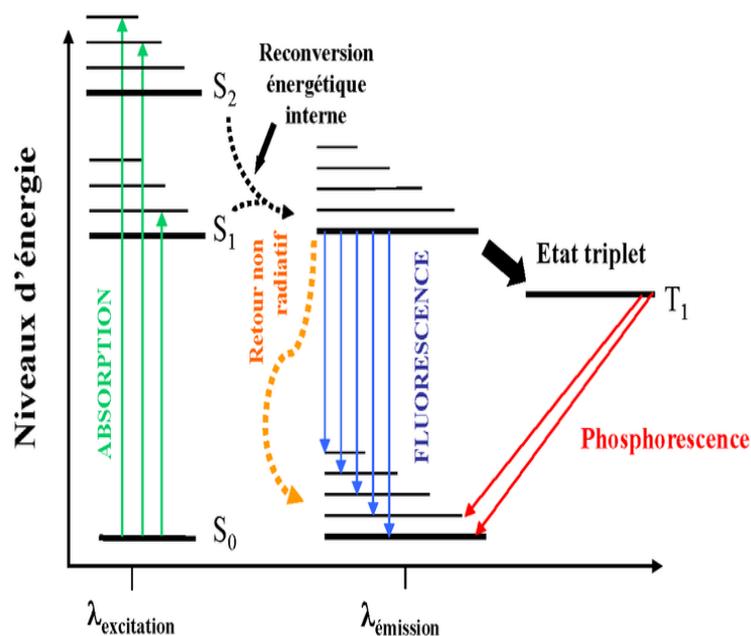


Figure 4 : Diagramme de Jablonski : émission de fluorescence

VI.1. Absorption d'un photon-spectroscopie UV-Visible

La spectrométrie moléculaire d'absorption dans les domaines ultraviolet et visible consiste une technique de choix pour l'analyse qualitative et surtout quantitative d'un grand nombre d'espaces inorganique et organique. Les méthodes basées sur l'absorption moléculaire dans ultraviolet et le visible figurent en effet parmi les techniques d'analyse quantitative les plus communes dans les laboratoires chimiques et cliniques du monde entier. [14] Les domaines de longueurs d'ondes considérés ici sont, pour la radiation ultraviolette (UV), compris entre 190 et 400 nm pour les spectrométries utilisée dans l'air et entre 400 et 800 nm pour la radiation du domaine visible (VIS). La radiation UV et VIS est celle impliquée dans l'étude des phénomènes d'excitation électronique [15].

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

Unoccupied Molecular Orbital).[16] Lorsqu'elle a lieu, la matière absorbe un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre le terme fondamental et un terme excité. Mais toutes les transitions énergétiquement possibles ne sont pas permises.

Les transitions permises sont celles qui provoquent une variation du moment dipolaire électrique. De plus, une transition permise a lieu si les orbitales impliquées au cours de ce processus sont telles que $\Delta l = \pm 1$ et $\Delta S = 0$. En d'autres termes, le photon fait changer la symétrie de l'orbitale occupée par l'électron avant et après la transition mais ne fait pas changer le spin de cet électron [17].

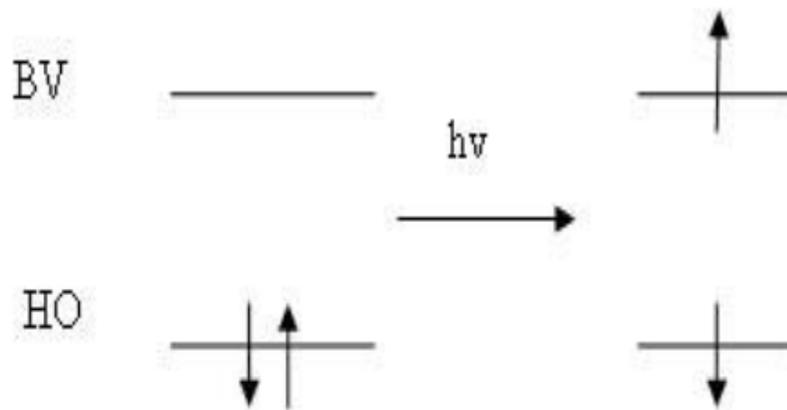


Figure 5: Les transitions énergétiques.

Références bibliographiques

1. Khalil, M.M.H. Ramadan, R.M. Salem, M.A.I. Marzouk, M.I. Moftah, M.S. Egypt J. Pure Appl. Sci. **2011**, 19,29.
2. Mahapatra, D.K. Bharti, S.K. Asati, V.A. Singh, S.K. Eur J of Medic Chem. **2019**, 174, 142-158.
3. Wei, Y. Qin, G. Wang, W. Bian, W. Shuang, S. Dong, C. J. Lumin. **2011**,131, 1672-1676.
4. Viswanathamurthi, P. Muthukumar, M. J. Chem. Sci. **2011**,123, 567-576.
5. Muthukumar, M. Viswanathamurthi, P. Natarajan, K. Spectrochim. Acta. **2008**, Part A 70,1222-1226
6. Agurto, N. Maldonado, T. Godoy, F. Gómez, A. Silva, C.P. Pavez, J.; Ferraudi, G. Oliver, A. Lappin, A.G. J. Organomet. Chem. **2017**,827, 32–40
7. Mokrini,.R. **2006**. Thèse de doctorat. Limoges.
8. Aksöz, B. E. Ertan, R. FABAD J Pharm Sci. **2011**,36, 223-242.
9. Khaled, A. **2022**. Thèse de doctorat. Univ. 8 Mai 1945. Guelma
10. Ninomiya, M. KM Natural products. **2013**, 1867–900.
11. Albuquerque, H. SC. Cavaleiroa, J. Silva A. Current Organic Chemistry.**2014**, 18.
12. Ban, KS. Lim, S. S. Jung, S. H. Lee, S Ji, Lee, J. H. S Y. S. Lee, Shin, K. Ohuchi, K. Biochem Pharmacol. **2004**, 67, 1549.
13. Vij, D.R. Plenum Press. New York. **1998**.
14. Clark, B.J. Frost, T. Instrumentation and Data Handling, Springer Science Business Media. **1993**.
15. Muneer, T. Solar Radiation and Daylight Models, Routledge. **2007**
16. Valeur, B. De Boeck Supérieur. **2004**.
17. Jean, Y. Editions Ecole Polytechnique. **2003**.

Chapitre II
Méthodologie

I. Introduction

La chimie assistée par ordinateur (Computational Chemistry : en anglais) est le domaine de la chimie qui fait intervenir l'ordinateur ; ses applications peuvent être de différentes natures, telles que l'élucidation et l'analyse de structures chimiques, le traitement d'informations chimiques ou encore la chimie théorique. Les domaines de la chimie théorique sont, de même, très nombreux : chimie quantique, mécanique moléculaire, dynamique moléculaire ou encore représentation moléculaire.

Les résultats décrits dans ce manuscrit ont principalement fait appel à la méthode quantique basée sur la fonctionnelle de la densité électronique, connue sous son acronyme anglais **DFT** (Density Functionnal Theory). Cette méthode offre, pour la plupart des complexes des métaux de transition. Cette partie vise à rappeler quelques notions fondamentales de chimie quantique. Bien que toutes nos études aient été effectuées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II. La théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) constitue au début du XXI^e siècle l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique.

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920 [1]. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 [2] et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables ; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème monocorps (ou, à la rigueur, bicorps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée essentielle de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme par exemple l'énergie.

II.1. Principes de la théorie de la fonctionnelle densité

Plutôt que de considérer la fonction d'onde, L. Thomas et E. Fermi [3, 4], en 1927, ont utilisé une observable physique.

En 1964, P. C. Hohenberg et W. Kohn ont proposé une formulation exacte de la théorie de la fonctionnelle de la densité sur la base de deux théorèmes :

- Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel extérieur, le potentiel $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité électronique de son état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

- Quel que soit $V_{\text{ext}}(\vec{r})$, il existe une fonctionnelle universelle $E[\rho(\vec{r})]$ exprimant l'énergie en fonction de $\rho(\vec{r})$. L'énergie de l'état fondamental du système est la valeur minimale de cette fonctionnelle, où la densité $\rho(\vec{r})$ qui lui est associée, correspond à la densité électronique exacte de l'état fondamental, notée $\rho_0(\vec{r})$. L'énergie de l'état fondamental d'un système de densité électronique $\rho_0(\vec{r})$ peut alors s'exprimer, de manière exacte, par des intégrations successives de l'équation de Schrödinger :

$$E[\rho_0(\vec{r})] = T[\rho_0(\vec{r})] + V_{ee}[\rho_0(\vec{r})] + \int \rho_0(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} = F[\rho_0(\vec{r})] + \int \rho_0(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1)$$

Où $F[\rho_0(\vec{r})]$ est la somme de l'énergie cinétique des électrons et de l'énergie d'interaction électrons-électrons. Ici, même si la relation exacte entre énergie, potentiel extérieur et densité électronique est connue, l'expression de ces fonctions ou fonctionnelles reste inconnue.

W. Kohn et L. J. Sham en 1965 [5] ont supposé que pour tout système de particules en interaction, il existe un système de particules indépendantes qui, soumis à un potentiel local V_{KS} (le potentiel Kohn-Sham), possède la même densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$. La fonction d'onde d'un tel système dont découle $\rho(\vec{r})$ est un déterminant de Slater d'orbitales fictives mono-électroniques $\phi_i(\vec{r})$, appelées orbitales Kohn-Sham. Les orbitales étant deux à deux orthonormales, la densité électronique peut s'écrire :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2$$

(2)

Dans l'équation (1), $F[\rho(\vec{r})]$ peut s'écrire :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[\rho(\vec{r})]$$

(3)

Où les deux premiers termes représentent respectivement l'énergie cinétique qu'auraient les électrons s'ils étaient indépendants et l'énergie d'interaction coulombienne de $\rho(\vec{r})$. Le dernier terme est appelé fonctionnelle d'échange et de corrélation qui représente l'écart énergétique entre un système d'électrons corrélés et un système où les électrons seraient indépendants.

III. Fonctionnelles

III.1. Les fonctionnelles locales (LDA) Ces fonctionnelles permettent de dériver des expressions approchées tirées de la théorie du gaz d'électrons de densité uniforme, dans le cas des systèmes réels où la densité n'est pas uniforme, cette approximation n'est que localement valable

III.2. Les fonctionnelles à correction du gradient (GGA) Ces fonctionnelles corrigent en partie le principal défaut de la LDA en introduisant un gradient de la densité électronique, traduisant ainsi des milieux non uniformes de densité électronique, Les fonctionnelles les plus employées sont : Becke88, PW91, P86 et LYP [6].

III.3. Fonctionnelle hybride

Les fonctionnelles hybrides combinent l'échange-corrélation des méthodes conventionnelles GGA avec un pourcentage d'échange exact Hartree-Fock. Il existe de nombreuses fonctionnelles de ce type (PBE, BLYP, BP, PW91, ...) plus ou moins bien adaptées selon les systèmes étudiés et qui sont paramétrées de manière empirique pour respecter certaines propriétés physiques et structurales, et les conditions aux limites du système.

IV. La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT)

La TDDFT [7] est essentiellement utilisée pour calculer l'énergie des transitions électroniques verticales à partir d'un état stationnaire de référence. Cette énergie peut être obtenue en étudiant la réponse linéaire de la structure électronique de ce dernier à une petite perturbation dépendante du temps $\delta v_{ext}(t)$ du champ extérieur $v_{ext}(t)$. L'approximation linéaire est pertinente dans le cas où la structure électronique des états excités change peu par rapport à celle l'état de référence. C'est le cas des états excités peuplés après l'absorption d'un photon et issus d'une transition électronique qui implique les électrons de valence de l'état de référence. En effet, l'essentiel de la structure électronique et plus particulièrement la structure électronique des électrons de cœur n'est quasiment pas modifiée au cours de telles transitions.

La structure électronique d'un état excité peut donc être considérée comme une structure légèrement perturbée par rapport à celle de l'état de référence. L'approximation linéaire présente le gros avantage que la seule connaissance de la structure électronique de l'état de référence est suffisante pour obtenir les énergies d'excitation verticales. Ceci permet d'exploiter le fait que la structure électronique de l'état fondamental peut être obtenue de manière très précise par un calcul DFT. Le formalisme qui permet d'obtenir les énergies d'excitation verticales est particulièrement complexe et ne sera pas présenté. L'expression générale de la fonction d'onde d'un état excité est donnée dans l'équation suivante :

$$|\Psi_{ex}\rangle = \sum_i \sum_a c_{ia} a_i^\dagger a_a |\Psi_0\rangle \quad (4)$$

Où a est l'opérateur création qui met un électron dans une orbitale virtuelle a , a^\dagger est l'opérateur annihilation qui enlève un électron d'une orbitale occupée i et c_{ia} est le coefficient de la configuration excitée correspondant à une promotion d'un électron d'une orbitale i vers une orbitale a .

V. Logiciel utilisé

-Gaussian

Gaussian est un programme utilisé par les chimistes, ingénieurs chimistes, biochimistes, physiciens et autres pour la recherche dans des domaines établis et émergents d'intérêt chimique.

A partir des lois fondamentales de la mécanique quantique, Gaussian prédit les énergies, structures moléculaires et les fréquences de vibration des systèmes moléculaires, ainsi que de nombreuses propriétés moléculaires et électroniques issus de ces types de calcul de base. Il peut être utilisé pour étudier les molécules et les réactions en vertu d'un large éventail de conditions, y compris des espèces stables et des composés qui sont difficiles ou impossibles à observer expérimentalement, comme de courte durée et des structures intermédiaires et de transition.

Notons que nous avons utilisé dans ce mémoire la version 2009 [8]. Notons que la dernière version utilisée actuellement par les laboratoires et les centres de recherche est celle de l'année 2016. Le code Gaussian est rapidement devenu un programme de structure électronique très populaire et largement utilisé.

Les autres programmes utilisés :

-**GaussView**: Visualisation (géométries, orbitales moléculaires).

-**Mercury** : Visualiser les fichiers cif

Références bibliographiques

1. Fermi, E. Rend. Accad. Naz. Lincei **1927**, 6, 602–607.
2. Thomas, L. H. Math. Proc. Cambridge. **1927**, 23, 542–548.
3. Kohn, W. L. J. Sham, J. Phys. Rev. **1965**, 140, A1133–A1138.
4. Dirac, P. A. M. Note on exchange phenomena in the Thomas atom, Math. Proc. Cambridge. **1930**, 26, 376–385.
5. Langreth, D. C. Mehl, M. J. Beyond, J. Phys. Rev. B. **1983**, 28, 1809–1834.
6. Hohenberg, P. KOHN, W. **1964**, 136, no 3B, p. B864.
7. Marques, M. A. L. Gross, E. K. U. Annu. Phys. Chem., Rev. **2004**, 55, 427–455.
8. Frisch, M. Schlegel, H. Scuseria. Robb, M. Cheeseman, J. Scalmani, G. Barone, V. Mennucci, B. Petersson, G. Nakatsuji, H. Caricato, M. Hratchian, H. Izmaylov, A. Bloino, J. Zheng, G. Sonnenberg, J. L. Hada, M. Ehara, M. Toyota, K. Fukuda, R. Hasegawa, J. Ishida, M. Nakajima, T. Honda, Y. Kitao, O. Nakai, H. Vreven, T. Montgomery, J. A. J. Peralta, J. E. Ogliaro, F. Bearpark, M. Heyd, J. J. Brothers, E. Kudin, K. N. Staroverov, V. N. Kobayashi, R. Normand, J. Raghavachari, K. Rendell, A. Burant, J. C. Iyengar, S. S. Tomasi, J. Cossi, M. Rega, N. Millam, J. M. Klene, M. Knox, J. E. Cross, J. B. Bakken, V. Adamo, C. Jaramillo, J. Gomperts, R. Stratmann, R. E. Yazyev, O. Austin, A. J. Cammi, R. Pomelli, C. Ochterski, J. W. Martin, R. L. Morokuma, K. Zakrzewski, V. G. Voth, G. A. Dannenberg, J. J. Dapprich, S. Daniels, A. D. Farkas, O. Foresman, J. B. Ortiz, J. V. Cioslowski, J. Fox, D. J. in GAUSSIAN 09, revision A. 02. Gaussian, Inc., Wallingford CT. **2009**.

Chapitre III
Résultats et Discussions

I. Introduction

Les composés organométalliques à base de chalcones présentent de nombreuses applications différentes domaines. Plusieurs études théoriques et expérimentales sur ces composés existent dans la littérature, généralement centrées sur les propriétés structurales et optiques [1-4]

C'est dans ce chapitre que nous nous sommes engagés sur une thématique dédiée à l'activation optique de complexes de métaux de transition en présence d'architectures moléculaires possédant une chalcones, nous nous sommes particulièrement intéressés aux composés ayant des fragments métalliques à bases de rhénium. On a axé notre travail sur l'étude des molécules $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C(O)CH=CH-Ph)Re(CO)}_3]$, CZ et CE (Schéma1) synthétisées par le groupe de Godoy [5]

On a étudié également les isomères **Z** et **E** des chalcones $\text{C}_6\text{H}_5\text{C(O)CH=CHC}_6\text{H}_5$; en nous focalisant sur l'influence de la géométrie sur les propriétés spectroscopiques et structurales. Le rôle important du solvant sera également étudié.

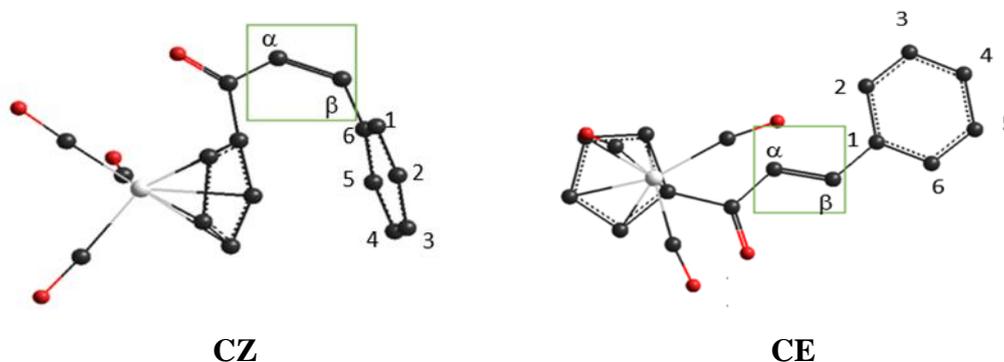


Schéma 1 : Structures schématiques des complexes étudiés; CE et CZ. [5]

II. Étude par DFT des isomères $\text{C}_6\text{H}_5\text{C(O)CH=CHC}_6\text{H}_5$

Les calculs théoriques ont été effectués principalement à l'aide de la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'objectif est de comprendre les structures électroniques de ces systèmes. Dans ce contexte, une attention particulière s'est portée sur les isomères de $\text{C}_6\text{H}_5\text{C(O)CH=CHC}_6\text{H}_5$, **Z** et **E**.

L'optimisation a été effectuée en considérant d'abord les molécules isolées, puis en solution (CH_2Cl_2).

II.1.Méthodes de calculs

Les calculs DFT de ce travail sont effectués au moyen du logiciel Gaussian09.[6] Les géométries des composés considérés sont optimisées sans contrainte de géométrie à l'état fondamental en utilisant la fonctionnelle B3LYP[7] et la base6-311g(d,p) augmentée de fonctions de polarisation sur tous les atomes à l'exception des hydrogènes.. Toute cette étude est effectuée en prenant en compte l'effet du solvant, CH₂Cl₂, au moyen du modèle CPCM.[8] Les géométries optimisées ont été caractérisées comme des minima de l'hypersurface d'énergie potentielle par un calcul de fréquences des modesnormaux de vibration. Afin de simuler les spectres d'absorption, la méthode TD-DFT [9] a été utilisée au même niveau de calcul théorique que lors des optimisations. En outre, nous avons utilisé le logiciel GausView [10] pour dessiner les orbitales moléculaires.

II.2 Etude structurale

La géométrie correspondante a toute été optimisée sans simplification, sans aucune contrainte de symétrie, sans et avec effet de solvant. Les principaux paramètres géométriques des composés sont rassemblés dans le Tableau 1et comparés aux données expérimentales disponibles. La numérotation des atomes est donnée sur Schéma 2.

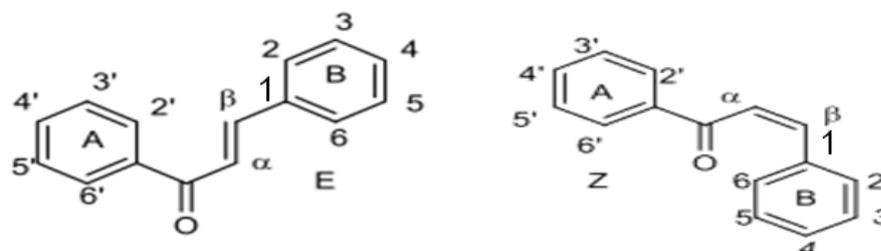


Schéma 2 : Numérotation des atomes du structure de deux stéréoisomères (Z et E)

Les distances et les angles, sont globalement en accord satisfaisant avec l'expérience. La distance C α -C β est bien reproduite. Une légère surestimation en moyenne de 0,01Å est calculée sur les liaisons C α -CO et C β -C1de la chaîne de carbone. (voir tableau.1).Les angles de liaison C α -c β -C1 et C β -C1-C2 sont très proches des valeurs expérimentales.

L'angle dièdre C α -c β -c1-c2, montre que ces parties de la molécule Z sont pratiquement augmenté.

Tableau 1 : Principales données structurales calculées (Vide, CH₂Cl₂), comparées aux valeurs expérimentales disponibles pour stéréo-isomères Z et E

	E-vide	E-CH ₂ Cl ₂	Z-vide	Z-CH ₂ Cl ₂	RX [5]
Distances(Å)					
Cα-Cβ	1.33	1.34	1.34	1.34	1.33
Cβ-C1	1.46	1.46	1.47	1.47	1.45
C1-C2	1.40	1.40	1.40	1.40	1.38
C2-C3	1.38	1.38	1.39	1.39	1.38
C3-C4	1.39	1.39	1.39	1.39	1.38
C4-C5	1.39	1.39	1.39	1.39	1.40
C5-C6	1.39	1.39	1.39	1.39	1.38
C6-C1	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40
Cα-CO	1.48	1.47	1.49	1.49	1.47
Angles (°)					
Cα-Cβ-C1	128.103	127.457	129.111	129.288	130.120
Cβ-C1-C2	123.382	123.174	122.776	122.900	117.510
Dièdre (°)					
Cα-Cβ-C1-C2	2.53	0.89	30.18	30.18	4.59
C3-C4-C5-C6	0.00	0.02	0.36	0.33	0.45

II.3. Etude orbitalaire

Nous nous intéressons à présent à la structure électronique des molécules **Z** et **E**. Le diagramme des orbitales moléculaires (OMs) frontières est représenté sur la figure 1 pour les stéréoisomères Z et E.

A première vue, on remarque l'écart énergétique élevé pour l'isomère E isolé. Comme montré sur les figures 1 et 2, les HOMO possèdent un important caractère sur (C α -C β -CO) et terminal phényle. Quant aux LUMO de ces isomères, elles sont quasi exclusivement localisées sur les phényl-(C α -C β -CO).

Nous pouvons remarquer l'augmentation de l'écart HOMO-LUMO en présence d'un solvant pour l'isomère Z. HOMO et LUMO étant les orbitales mises en jeu pour la transition de plus

grande longueur d'onde pour cet isomère, on s'attend à une diminution de cette longueur d'onde en présence d'un solvant. Les diagrammes d'orbitales moléculaires de E a ensuite été analysés. Dans les figures 1 et 2, nous pouvons remarquer la diminution de l'écart HOMO-LUMO en présence d'un solvant.

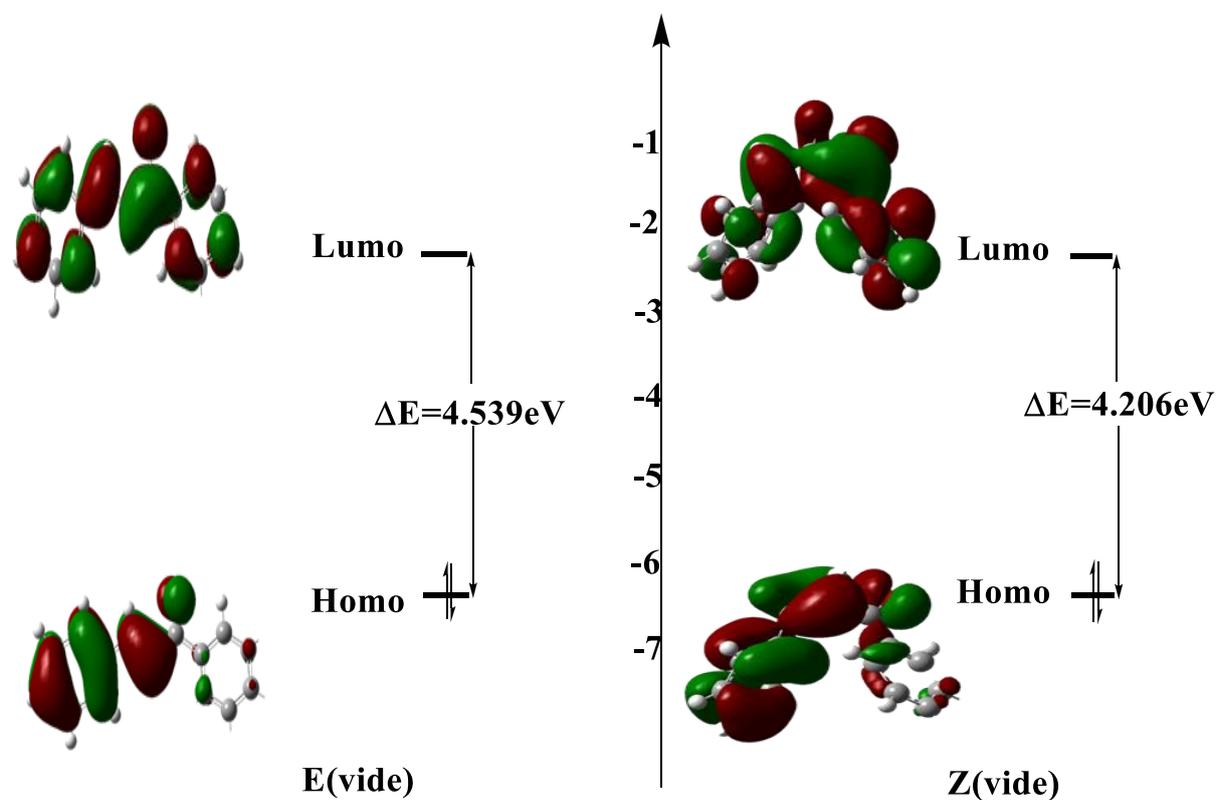


Figure 1 : Diagramme des orbitales frontières pour E et Z

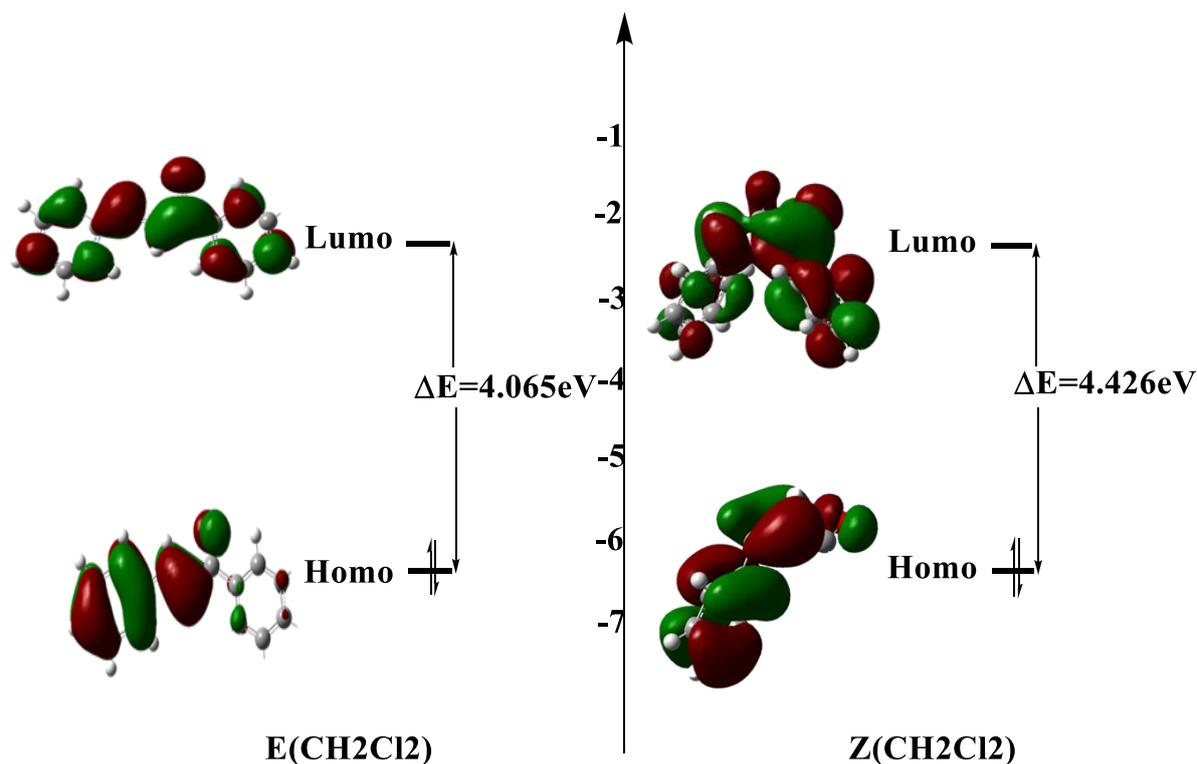


Figure 2 : Diagramme des orbitales frontières pour E et Z

III. Etude quantitative de complexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C(O)CH=CH-Ph)Re(CO)}_3]$

Des études sur les composés de type $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C(O)CH=CH-Ph)Re(CO)}_3]$ CZ et CE ont également été effectuées afin de d'analyser l'effet de stéréo-isomères sur les propriétés structurales, électroniques et optiques de ces systèmes.. Dans ce but, nous nous sommes intéressés à étudier les variations spectroscopiques dans deux types stéréo-isomères de ces complexes métalliques.

III.1. Méthodes de calculs

Les calculs DFT de ce travail sont effectués au moyen du logiciel Gaussian09.[6] Les géométries des composés considérés sont optimisées sans contrainte de géométrie à l'état fondamental en utilisant la fonctionnelle B3LYP[7] et la base LANL2DZ [11] augmentée de fonctions de polarisation sur tous les atomes à l'exception des hydrogènes.. Toute cette étude est effectuée en prenant en compte l'effet du solvant, CH_2Cl_2 , au moyen du modèle CPCM.[8] Les géométries optimisées ont été caractérisées comme des minima de l'hypersurface d'énergie potentielle par un calcul de fréquences des modes normaux de vibration. Afin de simuler les spectres d'absorption, la méthode TD-DFT[9] a été utilisée au même niveau de

calcul théorique que lors des optimisations. En outre, nous avons utilisé le logiciel GausView [10] pour dessiner les orbitales moléculaires.

III.2. Etude structurale

Les optimisations des géométries des différents complexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C(O)CH=CH-Ph)Re(CO)}_3]$, CZ, CE ont été effectuées en considérant d'abord les molécules isolées, puis en solution (CH_2Cl_2).

Dans le Tableau 2 nous avons rassemblé les distances internucléaires (Å) angles de liaisons et angles dièdres ($^\circ$) des molécules optimisées et du solvant utilisé.

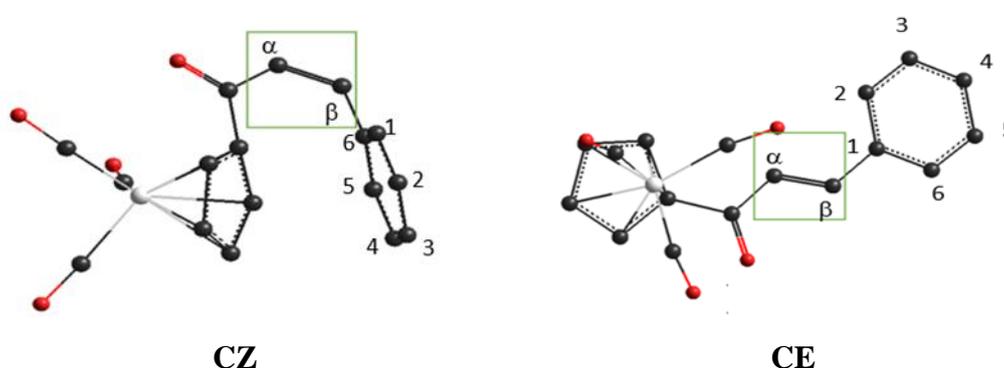


Schéma 3 : Complexes CZ-CE étudiés

Les distances calculées est, globalement, en accord avec les valeurs expérimentales. Les distances calculées pour les complexes CZ et CE reproduisent bien les distances expérimentales. $^\circ$. Les angles sont pratiquement les mêmes dans les différents isomères et sont très proches des valeurs expérimentales.

Les angles de dièdres pour ces isomères sont reportés dans le Tableau 2. Il est important de noter que les angles de dièdres calculés formé par les atomes C1-C β -CO-C α sont nul pour l'isomère CZ. Les autres angles sont pratiquement les mêmes et sont très proches des valeurs expérimentales.

Tableau 2 : Les principales distances calculées des complexes CZ et CE (Vide, CH_2Cl_2) comparées aux valeurs expérimentales disponibles

	CE-vide	CE- CH_2Cl_2	CZ-vide	CZ- CH_2Cl_2	RX(*)
<i>Distances(Å)</i>					
Cα-Cβ	1.36	1.36	1.37	1.34	1.33

Cβ-C1	1.46	1.46	1.46	1.47	1.45
C1-C2	1.41	1.41	1.42	1.40	1.38
C2-C3	1.40	1.40	1.40	1.39	1.38
C3-C4	1.40	1.40	1.40	1.39	1.38
C4-C5	1.41	1.41	1.40	1.39	1.40
C5-C6	1.40	1.40	1.40	1.39	1.38
C6-C1	1.42	1.42	1.42	1.40	1.40
Cα-CO	1.47	1.47	1.47	1.49	1.47
CO-Ccp	1.49	1.48	1.49	1.45	1.48
Cα-Ccp	2.54	2.53	2.53	1.40	2.54
Angles (°)					
Cα-CO-Ccp	118.36	117.96	117.00	116.84	118.80
CO-Cα-Cβ	120.67	121.48	131.89	132.23	117.90
Cα-Cβ-C1	127.72	126.97	136.16	136.40	130.12
Dièdre (°)					
Ccp-CO-Cα-Cβ	177.77	179.15	177.33	172.43	176.90
C1-Cβ-CO-Cα	179.50	179.96	0.37	1.28	179.75
Re-Ccp-CO-Cα	85.28	88.53	86.11	86.46	94.74

III.3. Etude orbitalaire

Les diagrammes d'orbitales moléculaires de complexes **CZ** et **CE** a ensuite été analysés. Dans les figures 3 et 4, nous pouvons remarquer la diminution de l'écart HOMO-LUMO en présence d'un solvant. Cela est principalement dû à la déstabilisation de l'orbitale vacante. HOMO et LUMO étant les orbitales mises en jeu pour la transition de plus grande longueur d'onde pour chacun des composés, on s'attend à une augmentation de cette longueur d'onde en présence d'un solvant. Comme montré sur ces figures les HOMO sont principalement localisées sur les atomes de **Re** et **C(O)CH=CH-Ph**. Quant aux LUMO de ce complexe dans vide et solvant, elle est localisée sur les ligands phényle et **C(O)CH=CH-**

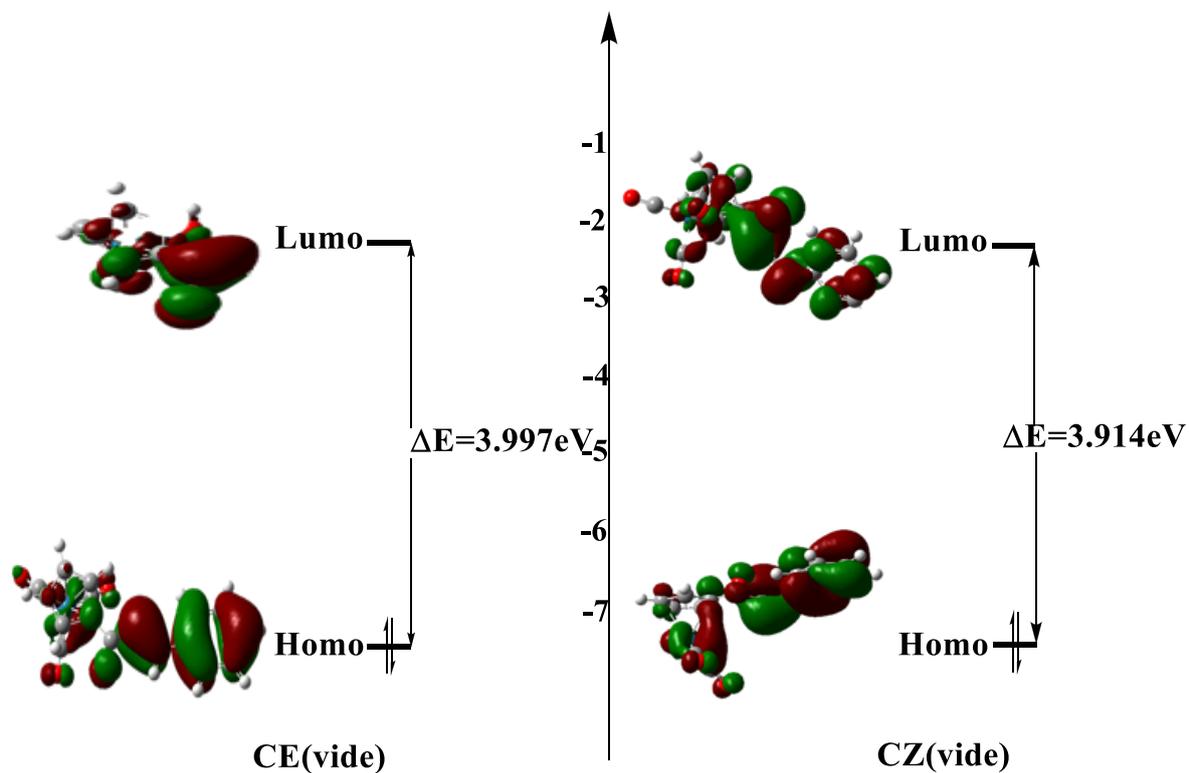


Figure 3 : Diagramme des orbitales frontières pour E et Z

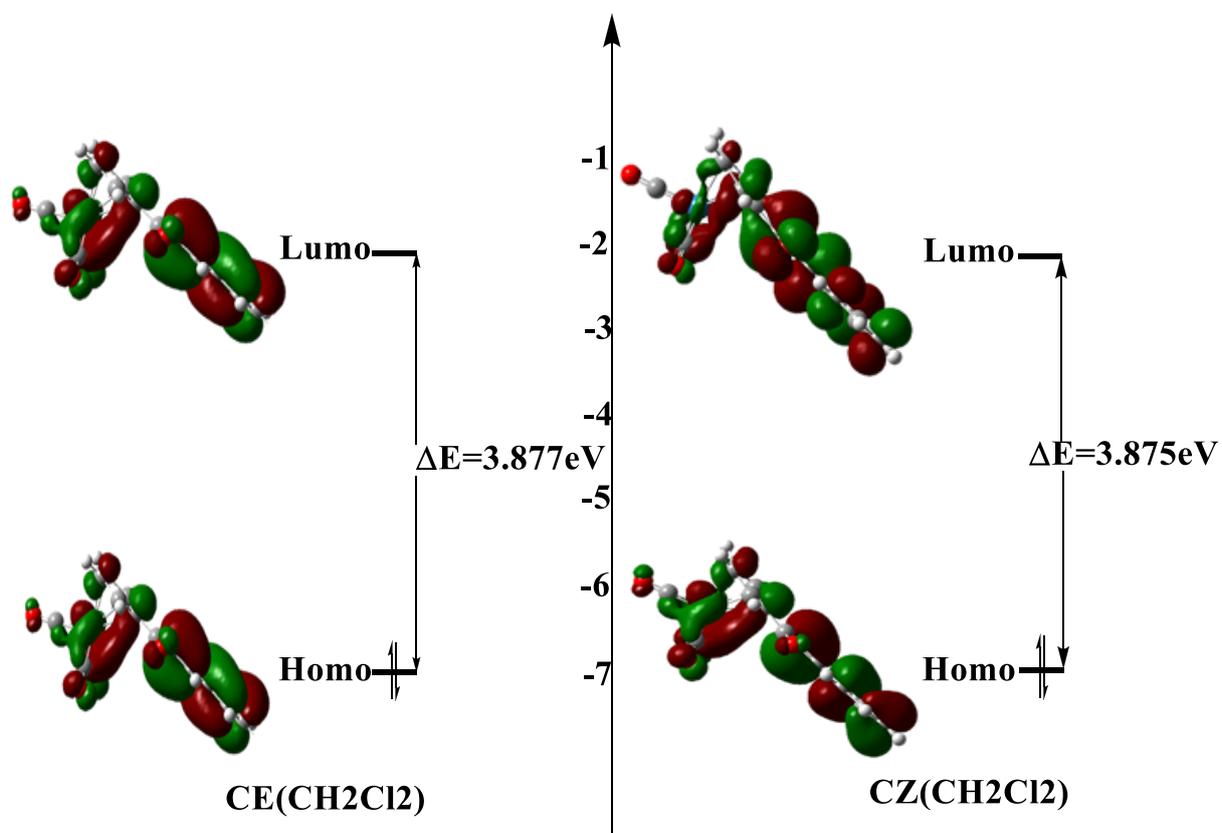


Figure 4 : Diagramme des orbitales frontières pour les complexes CZ-CE

IV. Propriétés spectroscopiques - Spectroscopie UV-Visible

IV.1 Étude spectroscopique du composé (Ph C(O)CH=CH-Ph)

La figure 5 représente les différents spectres d'absorption simulés pour les composés ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C(O)CH=CH-Ph}$), Z et E, les calculs TD-DFT sur ces composés dans leur géométrie optimisée, permettent l'indexation des bandes du spectre d'absorption. Ces derniers comportent deux bandes principales. Une première à environ 350 nm, une seconde plus intense à 200 nm.

Le spectre du complexe (E-vide) présente large bande plus intense centrée sur $\lambda_{\text{max}}=314.71$ nm (Tableau 1). De la même manière, le spectre d'absorption du composé (Z-vide) présente une bande large moins intense autour de $\lambda_{\text{max}}=352.74$ nm. Le spectre d'absorption du composé (E-CH₂Cl₂) présente une bande large moins intense autour de $\lambda_{\text{max}}=338.83$ nm. En effet, ces excitations font principalement appel à des transitions HOMO \rightarrow LUMO.

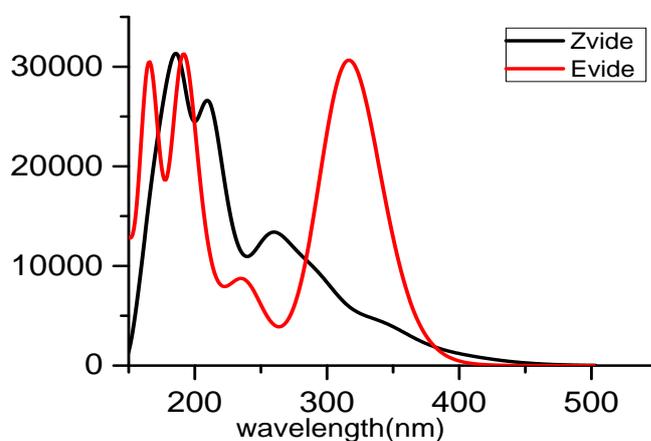
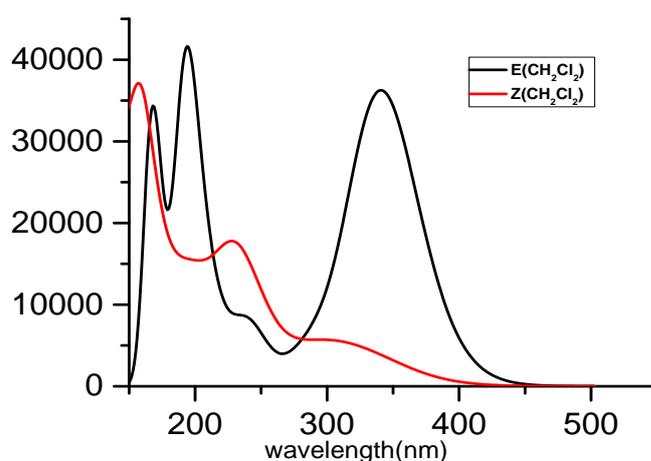


Figure 5. Spectres d'absorption électronique du composé E et Z

Tableau 3 :Premières énergies d'excitation verticales (λ , nm), forces d'oscillateur(f), compositions principales et nature des transitions électroniques calculés pour les isomères Z et E .

Modèle	E (eV)	λ (nm)	Force d'oscillateur f	Nature des excitations(poids)
E(vide)	3.9397 eV	314.71	0.7307	H-1 \rightarrow L (13.85%) H \rightarrow L (67.38%)
E(solvant)	3.6588 eV	338.83	0.8773	H \rightarrow L (69.42%)
Z(vide)	3.5149 eV	352.74	0.0212	H-4 \rightarrow L (27.77%) H \rightarrow L (52%) H-2 \rightarrow L+1 (10%)
Z(solvant)	3.5601 eV	348.26	0.0715	H-4 \rightarrow L (27.77%) H \rightarrow L (58%) H-2 \rightarrow L+1 (14.00%)

IV.2.Étude spectroscopique de complexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}\text{-Ph})\text{Re}(\text{CO})_3]$

Des calculs TD-DFT ont été effectués afin de déterminer les énergies d'excitation et les forces d'oscillateur associées des isomères étudiés, pour en déduire leurs spectres électroniques. Les Figure 6 et 7 représente les différents spectres d'absorption simulés pour les isomères CZ et CE. Les effets de solvant ont été pris en compte dans le cadre du modèle où le solvant est traité comme un continuum sous forme d'un potentiel électrique autour de la molécule, la molécule étant placée dans une cavité. Ces derniers comportent deux bandes principales. Les spectres d'absorption sont d'allure similaire avec un léger déplacement bathochrome entre le spectre d'absorption de vide et celui de solvant. Le spectre d'absorption du composé **CZ** CH_2Cl_2 présente une bande large plus intense autour de 370 nm. Ces excitations se comparent très bien aux bandes d'absorption de très faible énergie mesurées

expérimentalement autour de 306 nm. On note que les résultats beaucoup plus proches des résultats expérimentaux.

Dans le précédent, nous pouvons remarquer diminution de l'écart HOMO-LUMO en présence d'un solvant. Cela est principalement dû à la déstabilisation de l'orbitale vacante. HOMO et LUMO étant les orbitales mises en jeu pour la transition de plus grande longueur d'onde pour chacun des composés, on s'attend à une l'augmentation de cette longueur d'onde en présence d'un solvant(Voir Tableau 4).

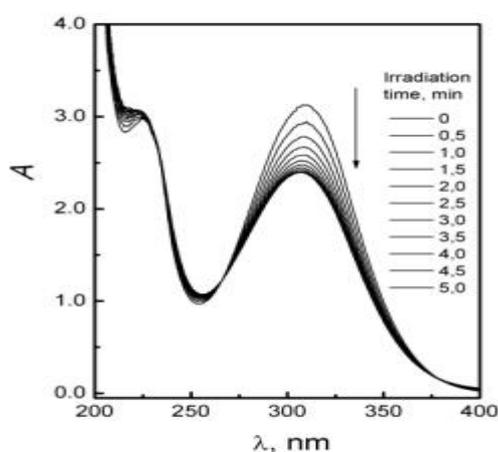


Schéma 4: spectres UV-Vis du composé CZ enregistrés expérimentalement dans une solution de CH₃CN

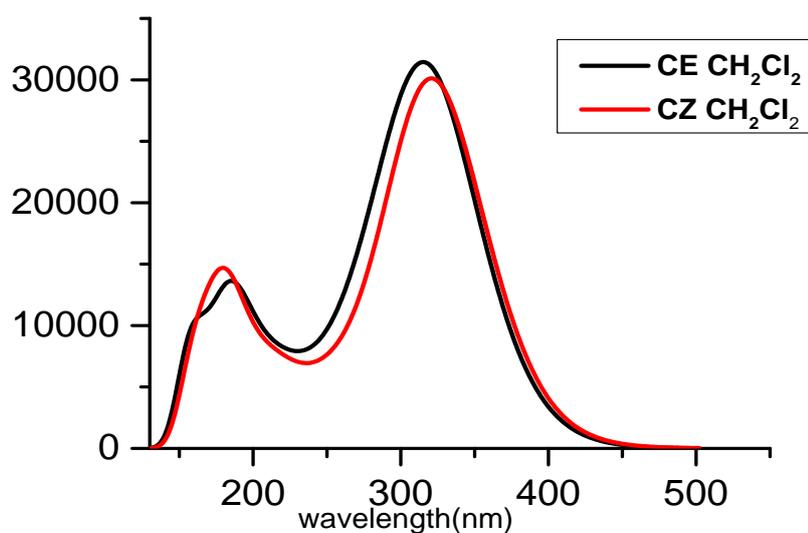


Figure 6. Spectres d'absorption électronique du composé CE et CZ-CH₂CL₂

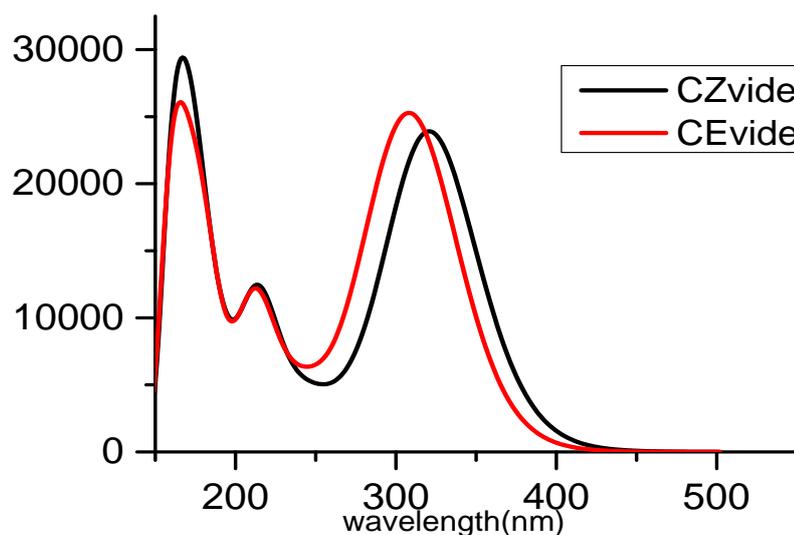


Figure 7. Spectres d'absorption électronique du composé CE et CZ-Vide

Tableau 4 :Premières énergies d'excitation verticales (λ , nm), forces d'oscillateur(f), compositions principales et nature des transitions électroniques calculés pour les isomères CZ et CE .

Modèle	E (eV)	λ (nm)	Force d'oscillateur f	Nature des excitations (poids)
CE(vide)	3.6294 eV	341.61	0.0017	H-2 \rightarrow L (67.73%)
CE(solvant)	3.3874 eV	366.01	0.4149	H-5 \rightarrow L (36.82%) H-3 \rightarrow L (30.08%) H \rightarrow L (49.90%)
CZ(vide)	5.0597 eV	345.42	0.0009	H-8 \rightarrow L (12.15%) H-7 \rightarrow L (13.74%) H-6 \rightarrow L (43.88%) H-2 \rightarrow L+5 (13.08%) H \rightarrow L+4 (10.42%)
CZ(solvant)	3.3492 eV	370.19	0.6249	H-5 \rightarrow L (16.71%) H-1 \rightarrow L (10.32%) H \rightarrow L (63.12%)

Références bibliographiques

1. Agurto, N. Maldonado, T. Godoy, F. Gómez, A. Silva, C.P. Pavez, J. Ferraudi, G. Oliver, A. Lappin, A.G. J. Organomet. Chem. **2017**,827, 32–40.
2. Djouama , H. Djouama, R. MacLeod-Carey, D. Nafti, N. Inorg. Chim. Acta **2024**,561, 121866
3. Patricia, M. Toro, Danilo, H. Jara, A. Klahn, H. Villaman, D. Fuentealba, M. Vega, Nancy Pizarro, A. Photochemistry and Photobiology **2021**,97,61-70
4. Maldonado, T. Ferraudi, G. Lappin, A. G. Godoy, F. J. Phys. Chem. A **2019**, 123, 43, 9274–9281
5. Maldonado, T., Godoy, F. Ferraudi, G.. Graham, Lappin. A. Inorg. Chim. Acta **2018**,469, 239–244
6. Frisch, M. Schlegel, H. Scuseria. Robb, M. Cheeseman, J. Scalmani, G. Barone, V. Mennucci, B. Petersson, G. Nakatsuji, H. Caricato, M.Hratchian, H. Izmaylov, A. Bloino, J. Zheng, G. Sonnenberg, J. L. Hada, M. Ehara, M. Toyota, K. Fukuda, R. Hasegawa, J. Ishida, M. Nakajima, T. Honda, Y. Kitao, O. Nakai, H. Vreven, T. Montgomery, J. A. J. Peralta, J. E. Ogliaro, F. Bearpark, M. Heyd, J. J. Brothers, E. Kudin, K. N. Staroverov, V. N. Kobayashi, R. Normand, J. Raghavachari, K. Rendell, A. Burant, J. C. Iyengar, S. S. Tomasi, J. Cossi, M. Rega, N. Millam, J. M. Klene, M. Knox, J. E. Cross, J. B. Bakken, V. Adamo, C. Jaramillo, J. Gomperts, R. Stratmann, R. E. Yazyev, O. Austin, A. J. Cammi, R. Pomelli, C. Ochterski, J. W. Martin, R. L. Morokuma, K. Zakrzewski, V. G. Voth, G. A. Dannenberg, J. J. Dapprich, S. Daniels, A. D. Farkas, O. Foresman, J. B. Ortiz, J. V. Cioslowski, J. Fox, D. J. in GAUSSIAN 09, revision A. 02.Gaussian, Inc., Wallingford CT. **2009**.
7. Perdew, J. P. Chevary, J. A. Vosko, S. H. Jackson, K. A. . Pederson, M. R. Singh, D. J. Fiolhais, C. Phys. Rev. B **1992**, 46, 6671
8. Tomasi, J. Mennucci, B. Cammi, R. Chem. Rev. **2005**, 105, 2999-3094
9. Burke. K. . Gross, E.K.U “A guided tour of time-dependent density functional theory”. dans “Density functionals: theory and applications”. lecture notes in physics. vol. 500. D.Jourdet Ed. Springer. **1998**.
10. Dennington, R Keith, T. Millam, J. Eppinnett, K.. Hovell, W. L .Gilliland, R GaussView, Version 5., Semichem, Inc.: Shawnee Mission, KS

Conclusion générale

Conclusion générale

Les travaux effectués dans le cadre de ce mémoire ont porté sur l'application des méthodes de la chimie quantique à l'étude de complexes inorganiques de métaux de transition (à base de rhénium). On s'est particulièrement intéressé à la structure géométrique, la structure électronique et aux propriétés de molécule synthétisée et caractérisée dans le groupe du Godoy.

Les résultats, montrent un bon accord entre les géométries expérimentales et la structure optimisée au moyen de la méthode DFT. Le bon accord entre les paramètres structuraux obtenus et pour le composé expérimentalement permet de valider les différents composés qui en découlent et pour lesquels aucune détermination expérimentale n'a pu être obtenue.

Les calculs en méthodes DFT et TD-DFT ont permis d'expliquer avec précision le changement de propriétés spectroscopiques pour nos complexes.

Dans un premier temps, j'ai abordé l'analyse et la rationalisation des propriétés physico-chimiques des isomères **Z** et **E** de chalcones $C_6H_5C(O)CH=CHC_6H_5$. Nos résultats démontrent que l'isomère **E** plus stable.

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

Résumé

Les calculs quantiques principalement basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) se sont montrés être des outils assurés dans la compréhension des arrangements structuraux et dans l'interprétation des propriétés spectroscopiques d'édifices organométalliques. Une étude théorique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été réalisée sur un ensemble de complexes de type $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH-Ph})\text{Re}(\text{CO})_3]$. Nous avons obtenu, globalement, un bon accord théorie-expérience

Mots clés: spectroscopie, TDDFT, DFT, structure électronique, Absorption

ABSTRACT

The quantum calculations mainly based on the theory of density functional (DFT) have been shown to be essential tools in understanding the structural arrangements and in the interpretation of spectroscopy properties of organometallic buildings. A theoretical study based on density functional theory (DFT) was performed on several series of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH-Ph})\text{Re}(\text{CO})_3]$ complexes. Calculated geometric parameters and spectroscopy properties of studied complexes are in good agreement with the available experimental values

Keywords: spectroscopy, TDDFT, DFT, electronic structure, .Absorption

ملخص

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

أجريت دراسة نظرية على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) على مجموعة من مجمعات الأثير التاج. جعلت الحسابات في طرق DFT و TDDFT من الممكن أن تشرح بدقة التغيير الضوئي لمجمعات $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH-Ph})\text{Re}(\text{CO})_3]$

هناك تقارب جيد بين النتائج الحسابية والتصنيعية

الكلمات المفتاحية: التحليل الطيفي ، DFT ، TDDFT ، هيكل الإلكترون ، امتصاص



تصريح شرفي

خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لإنجاز بحث

(ملحق القرار 1082 المؤرخ في 2021/12/27)

أنا الممضي أسفله،

السيد(ة): غديلة بنت كتوم

الصفة: طالب سنة ثانية ماستر كيمياء

الحامل(ة) لبطاقة التعريف الوطنية رقم: 2023.11.1.7.6 الصادرة بتاريخ: 2016.11.03

المسجل بكلية: العلوم الدقيقة و علوم الطبيعة و الحياة
والمكلف بإنجاز أعمال بحث: مذكرة ماستر في الكيمياء

عنوانها: Etude structurale et électronique des

des spectres UV-Vis des complexes organométalliques
a base de chalcones: Etude DFT et TDFT

أصرح بشرفي أنني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات المهنية والنزاهة الأكاديمية المطلوبة في إنجاز البحث المذكور أعلاه وفق ما ينص عليه القرار رقم 1082 المؤرخ في 2021/12/27 المحدد للقواعد المتعلقة بالوقاية من السرقة العلمية ومكافحتها.

التاريخ: 2021.11.05

إمضاء المعني بالأمر