



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

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Chimie

Spécialité Chimie des Matériaux

Réf. :

Présenté et soutenu par :

Achouak BENMESSAOUD

Le : 03/06/2025

*Etude théorique de la structure électronique
et des propriétés spectroscopiques d'une
série de bases de Schiff*

Jury :

Mr.	CHADLI Abdelhakim	MCA	Université Med Khider- Biskra	Président
Mme	SEGHIR Imane	MCB	Université Med Khider- Biskra	Rapporteur
Mme	HAZHAZI Halima	MCB	Université Med Khider- Biskra	Examinateur

Dédicace

Grâce à Dieu, Le Tout-Puissant, je dédie humblement ce travail à :

À mon cher père, mon compagnon fidèle tout au long de mon parcours académique.

À ma chère mère, que Dieu la protège.

À mes frères, ainsi qu'à mon soutien dans la vie, que Dieu les garde pour moi.

À mon enseignante et encadrante, Madame Imane Seghir, mon guide durant toute la période de recherche.

À mon mari, Ilyes, que Dieu le protège et le préserve.

À mes amis et collègues, à l'intérieur comme à l'extérieur de l'université, pour leur soutien et leurs encouragements constants.

Remerciements

Au terme de ce mémoire de master, je tiens à exprimer ma sincère gratitude à toutes les personnes qui, par leur soutien scientifique, moral ou matériel, ont contribué à la réalisation de ce travail.

*Je tiens tout particulièrement à remercier **Madame Seghir Imane**, Maître de Conférences Classe B (MCB), pour m'avoir encadré tout au long de ce mémoire. Sa disponibilité, sa rigueur scientifique et ses conseils avisés ont été essentiels à l'aboutissement de ce travail.*

*J'adresse également mes remerciements anticipés aux membres du jury, **Monsieur Abdelhakim Chadli** et **Madame Halima Hazhazi**, pour l'honneur qu'ils me font d'accepter de faire partie de la commission d'évaluation de ce mémoire. Leur implication dans la lecture et la future discussion de ce travail représente pour moi une marque d'intérêt et de reconnaissance que j'apprécie profondément.*

Je remercie l'ensemble des enseignants du département de chimie pour la qualité de l'enseignement dispensé tout au long de mon parcours universitaire, ainsi que le personnel administratif pour leur appui et leur accompagnement durant mon cursus.

Je n'oublie pas mes collègues et camarades, avec qui j'ai partagé d'enrichissants moments d'échange, de soutien mutuel et de camaraderie.

Enfin, je dédie ce travail à ma famille, pour son amour inconditionnel, sa patience, et ses encouragements constants tout au long de mon parcours académique.

Table des matières

Table des matières

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction général	1

Chapitre I :

Méthodes de calculs quantiques

Introduction	2
1. Equation de Schrödinger	2
2. Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité	3
2.1. Approche de Kohn et Sham	4
2.2 Différentes classes de fonctionnelles :	5
2.3. Fonctionnelles hybrides.....	7
3. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT)	9
Références	10

Chapitre II :

Les bases de Schiff

1. Définition et Méthode de synthèse :.....	14
2. Classification des bases de schiff	16
2.1. Base de Schiff monodentate :.....	17
2.2. Base de Schiff bidentate :.....	17
2.3. Bases de Schiff tridentate	17
3. Propriétées des bases de schiff	18
3.1. Caractérisation spectroscopiques	18

3.2.	Propriétés complexes des bases de Schiff	19
4.	Cas particulier : la base de Schiff dérivée de l'aminométhoxybenzoate ($C_{15}H_{15}NO_3$)	
	19	
5.	Application des bases de schiff	20
References		21

Chapitre III :

Analyse par DFT de la structure electronique et des propriétés spectroscopiques d'une série de bases de Schiff

Introduction	24	
1.2.	Etude de l'effet des bases et des fonctionnelles sur les calculs DFT	25
1.2.2.	Analyse des résultats géométriques obtenus par la méthode B3PW91.....	30
1.2.3.	Analyse des résultats géométriques obtenus par la méthode CAM-B3LYP.....	32
1.2.4.	Analyse des résultats géométriques obtenus par la méthode RPBEPEB	35
1.3.	Analyse comparative des fonctionnelles et des bases de calcul	37
1.4.	Analyse des orbitales moléculaires frontières	38
2.	Analyse des spectres d'absorption UV-Vis obtenus par TD-DFT	42
Références	46	
Conclusion générale	48	
Annexe 1		
Annexe 2		

Liste des figures

Liste des figures

Figure II.1: Equation générale de synthèse des bases de Schiff.....	15
Figure II.2: Structure générale de bases de schiff.....	15
Figure II.4: Exemple de base de Schiff monodentate.....	17
Figure II.5: Exemple de base de Schiff bidentate.....	17
Figure II.6: Exemples de base de Schiff tridentate.....	18
Figure III.1 Représentation moléculaire des bases de Schiff A et B	25
Figure III.2: Structure moléculaire de base A	26
Figure III.3: Géométrie optimisée de A et B	37
Figure III.4: Diagramme des orbitales moléculaires frontières du A avec les méthodes B3LYP/6-311G (d,p) et CAM-B3LYP/6-311G(d,p).....	39
Figure III.5: Diagramme des orbitales moléculaires frontières du A avec les méthodes B3LYP/6-311G (d,p) et CAM-B3LYP/6-311G(d,p).....	41
Figure III.6: Spectres d'absorption théoriques de composé A dans différents milieux	43
Figure III.7: Spectres d'absorption théoriques de composé B dans différents milieux	45

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau 1: Données cristallographiques expérimentaux	27
Tableau 2: Paramètres expérimentaux du base A	27
Tableau 3: Paramètres calculés avec la fonction B3LYP et les bases LANL2DZ, SDD et 6-311G (d,p).	28
Tableau 4: Angles de liaison ($^{\circ}$) calcules avec B3LYP.	29
Tableau 5: Longueurs de liaison (en Å) calculés avec la fonction RB3PW91	30
Tableau 6: Angles de liaison ($^{\circ}$) calculés avec B3PW91	31
Tableau 7: Longueurs de liaison (en Å) calculés avec la fonction CAM-B3LYP.....	33
Tableau 8: Angles de liaison ($^{\circ}$) calculés avec CAM-B3LYP.....	34
Tableau 9: Longueurs de liaison (en Å) calculés avec la fonction RPBE.....	35
Tableau 10: Angles de liaison ($^{\circ}$) calculés avec PBEPBE.....	36
Tableau 11: Les longueurs d'onde d'absorption électroniques expérimentales et théoriques et les contributions importantes pour le composé A et B	42

Liste des abréviations

Liste des abréviations

B3LYP	Becke 3- Lee-Yang-Parr
CGTO	Contracted Gaussian Type Orbital
CPCM	Conductor-like Polarizable Continuum Model
DFT	Density Functional Theory
GTO	Gaussian Type Orbital
GGA	Generalized Gradient Approximation
HF	Hartree-Fock
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
KS	Kohn et Sham
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
LDA	Local Density Approximation.
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MM	Molecular Mechanics
OA	Orbitale Atomique
OM	Orbitale Moléculaire
OMF	Orbitale Moléculaire Frontière
SCF	Self-Consistent-Field
SCRF	Self-Consistent Reaction Field
STO	Slater Type Orbital
TD-DFT	Time-Dependent Density Functional Theory
UV-VIS	Ultraviolet visible

Introduction générale

Introduction général

Au cours des dernières décennies, les bases de Schiff ont suscité un intérêt croissant dans le domaine de la chimie moléculaire en raison de leurs propriétés électroniques et spectroscopiques remarquables. Ces composés, caractérisés par la présence d'une liaison azométhine (-C=N-), ont démontré un potentiel prometteur dans diverses applications, notamment dans le développement de matériaux électroluminescents utilisés dans les diodes électroluminescentes (OLEDs). Leur capacité à moduler la couleur de la lumière émise en fonction de leur structure électronique en fait des candidats de choix pour la conception de nouveaux matériaux optoélectroniques.

La présente étude s'inscrit dans cette dynamique de recherche et vise à approfondir la compréhension des propriétés structurales, électroniques et spectroscopiques d'une série de bases de Schiff à l'aide d'outils théoriques. Plus précisément, cette étude repose sur des calculs quantiques réalisés à partir de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et de sa version dépendante du temps (TD-DFT), afin de modéliser et interpréter les spectres d'absorption et d'émission (UV-Vis, IR) de ces molécules dans différentes conformations.

L'objectif principal de ce travail est donc d'analyser les structures électroniques des bases de Schiff sélectionnées, de simuler leurs propriétés optiques, et de confronter les résultats théoriques aux données expérimentales disponibles. Cette approche combinée permet non seulement de valider les modèles théoriques utilisés, mais également de mieux appréhender les phénomènes physiques sous-jacents, avec pour ambition finale de proposer des pistes pour la conception de nouveaux matériaux photoluminescents aux propriétés améliorées.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres. Le **premier chapitre** est consacré aux méthodes de calculs quantiques utilisées, en particulier la DFT et la TD-DFT. Le **deuxième chapitre** présente les bases de Schiff, leur structure, leurs propriétés fondamentales ainsi que leur intérêt dans les recherches actuelles. Enfin, le **troisième chapitre** est dédié à l'analyse détaillée des résultats obtenus à partir des calculs DFT, concernant la structure électronique et les propriétés spectroscopiques d'une série de bases de Schiff étudiées.

Chapitre I :

Méthodes de calculs

quantiques

Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, pour Density Functional Theory en anglais) est actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) [1]. Depuis le début du XXI^e siècle, elle s'est imposée dans les domaines de la chimie quantique et de la physique de la matière condensée, en raison de sa capacité à être appliquée à des systèmes de tailles très variées, allant de quelques atomes à plusieurs centaines, tout en offrant un bon compromis entre précision et coût computationnel [2].

1. Equation de Schrödinger

L'équation fondamentale à résoudre et de décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par Erwin Schrödinger en 1925[3], appelée l'équation de Schrödinger.

Pour un système composé N_e électrons de coordonnées r_i et de mass m_e et charge e , et N_n noyaux de coordonnées R_N et de nombre atomique Z_n et de masse m_n , l'équation de Schrödinger s'écrit [4] (pour des effets relativistes, nous devons employer l'équation du Dirac)

Où H est l'opérateur hamiltonien, représentant l'énergie totale du système.

$$H = T_e + T_n + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn}$$

On écrit ce hamiltonien [5], en unités atomiques ($\hbar^2 = e^2 = m^2 = 1$) comme suit [6]:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla^2}{M_A} - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

i et j indiquent les électrons, A et B indiquent les noyaux, M_A et Z_A sont respectivement la masse et la charge du noyau considéré, R_{Ai} , r_{ij} et R_{AB} sont respectivement les distances noyau/électron et électron/électron et noyau/noyau.

$T_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2$ est l'énergie cinétique des électrons,

$T_n = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla^2}{M_A}$ est l'énergie cinétique des noyaux,

$V_{ne} = - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}}$ est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,

$V_{ee} = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}$ est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons,

$V_{nn} = \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$ est l'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux.

Le système considéré, composé de n noyaux et N électrons en interaction, est caractérisé. C'est dire que l'équation de Schrödinger pour ce système n'a pas de solution mathématiquement rigoureuse. Des nombreuses approches ont été développées pour affranchir cette difficulté. Premièrement, on trouve l'approximation de Born Oppenheimer [7] suivi par approximation de Hartee et aussi l'approximation de Hartee–Fock [8]. Ensuite la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité qui repose sur la notion de la densité comme une quantité dépendante de 3 variables seulement [9].

2. Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT consiste à décrire l'énergie totale d'un système polyélectronique comme une fonctionnelle de la densité électronique (ρ) totale en tant que la fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde [10][11].

$\rho(r)$ représente, par définition, la probabilité de présence d'un électron dans un élément de volume défini par r .

Cette théorie a été vue en 1927 par les travaux de Lewellyn Thomas et Enrico Fermi [12][13]. Cependant, la DFT a réellement émergé grâce aux travaux de Pierre Hohenberg et Walter Kohn en 1964, qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique et l'année suivante Walter Kohn et Lu Scham [14] ont proposé la forme mathématique précise des théorèmes. Depuis, la DFT est devenue une Les théorèmes de Hohenberg-Kohn.

La DFT est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, Le premier théorème dépend de la prise de l'énergie totale du système polyélectronique est complètement déterminé par la connaissance de sa densité électronique en chaque point r du volume moléculaire.

Au point r_1 de l'espace, par exemple, la densité électronique s'écrit :

$$\rho(r_1) = n_e \int \dots \int |\psi(r_1, r_2, \dots, r_n)|^2 dr_2 dr_3 \dots dr_{n_e}$$

Le second théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $E[\rho(r)]$ est minimum quand une densité électronique quelconque $\rho[r]$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_{\text{fond}}(r)$

$$\begin{aligned} E_0[\rho(r)] &= \min_{\rho} E[\rho(r)] \\ &= \min_{\rho} \{ \langle \Psi(\rho) | \hat{H} | \Psi(\rho) \rangle \} \\ &= \min_{\rho} \{ \langle \Psi(\rho) | \hat{T}_e + \hat{v}_{e-e} + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\rho_i) | \Psi(\rho) \rangle \} \\ &= \min_{\rho} \left\{ \{ \langle \Psi(\rho) | \hat{T}_e + \hat{v}_{e-e} | \Psi(\rho) \rangle \} + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \right\} \\ &= \min_{\rho} \{ F_{HK}[\rho(r)] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \} \end{aligned}$$

Où :

$$F_{HK}[\rho(r)] = \{ \langle \Psi(\rho) | \hat{T}_e + \hat{v}_{e-e} | \Psi(\rho) \rangle \}$$

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

$F_{HK}[\rho(r)]$: La fonctionnelle universelle du système à N électrons.

$E[\rho(r)]$: La fonctionnelle de l'énergie totale du système à N électrons.

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent cependant aucune information sur la manière de trouver la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(r)]$, et il va donc falloir trouver une méthode adéquate pour traiter ce problème.

2.1. Approche de Kohn et Sham

En 1965, Kohn et Sham (KS) [14] ont proposé une méthode dans laquelle la fonction d'onde φ_{KS} dérivées du théorème de Hohenberg-Kohn décrit un système à n électrons sans interaction et soumis à un potentiel effectif $f_{veff}(\vec{r})$.

Les équations de Kohn-Sham sont couplées par la densité électronique $\rho(r) = \sum_i \varphi_i(r^*) \varphi_i(r)$ couplage inclus dans la solution obtenue d'une manière itérative. Pour l'expansion d'orbitales en

termes de base de fonctions d'ondes, différentes bases peuvent être utilisées. Une fois ce choix fixé, les orbitales sont utilisées pour trouver une meilleure densité ρ à travers le cycle auto-cohérent (Self Consistent Field : SCF). Kohn et Sham ont montré que la vraie densité est donnée par la solution auto cohérente de l'ensemble des équations à une particule de type Schrödinger, appelées équations de Kohn et Sham :

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

$$\rho(r) = \sum_{occup} |\varphi_i(r)|^2$$

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r)$$

Avec :

$V_{XC}(r)$: Le potentiel d'échange et de corrélation qui est donné par

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

et

$$V_H(r) = \int \rho(r) \frac{1}{|r-r'|} d\mathbf{r}'$$

L'énergie totale est obtenue à partir de la résolution des équations de Kohn et Sham à l'aide de l'équation suivante :

$$E(\rho) = \sum_{ioccup} \varepsilon_i - \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{XC}(\rho) - \int V_{XC}(r)\rho(r) dr$$

2.2. Différentes classes de fonctionnelles :

La théorie DFT reste inapplicable car le potentiel d'échange-corrélation (contenant également la correction à l'énergie cinétique) reste inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation. Donc, nous présentons donc des approximations standards, qui ont été largement utilisées tel que ; l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) et les Fonctionnelles Hybrides [16].

2.2.1. Principe de l'approximation de la densité locale (LDA)

L'idée principale de LDA est de supposer que, pour un système à une densité électronique donnée en chaque point de l'espace, l'énergie totale du système peut être obtenue en traitant ce point comme si c'était un système à densité uniforme, mais à cette densité locale. L'approximation de la densité locale est donc souvent utilisée pour simplifier les calculs dans les méthodes de DFT.

Mathématiquement, l'énergie totale d'un système est exprimée par :

$$E[\rho] = \int \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

où :

$\rho(\mathbf{r})$ est la densité électronique locale,

$\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ est l'énergie d'échange-corrélation par unité de volume pour une densité électronique donnée $\rho(\mathbf{r})$.

En LDA, l'énergie d'échange-corrélation ϵ_{xc} est une fonction uniquement de la densité locale $\rho(\mathbf{r})$, ce qui simplifie considérablement les calculs.

L'approximation de la densité locale fonctionne bien pour de nombreux systèmes, en particulier les solides métalliques où la densité électronique varie lentement. Cependant, elle échoue dans des situations où la densité varie rapidement, comme dans les systèmes moléculaires où l'on trouve souvent des effets de non-uniformité dans la densité électronique. C'est pourquoi des approximations plus sophistiquées ont été proposées, telles que l'approximation de la densité de gradient (GGA).

2.2.2. Principe de l'approximation du gradient généralisé GGA :

L'approche GGA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogènes et de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA (Generalized gradient approximation) [15,16],

parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

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

La GGA est donnée par différentes paramétrisations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation [17]. Elle donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique car la GGA surcorrige par fois la LDA [18,19]. Plusieurs expressions des énergies d'échange et de corrélation ont été proposées. En principe, il est possible de les conjuguer à volonté mais, en pratique, seules quelques combinaisons sont utilisées. On retiendra plus particulièrement la fonctionnelle d'échange corrélation proposée par Perdew et Wang (PW91) [20] qui a été utilisées ici. L'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas et est connue pour donner de meilleurs résultats que la LDA, notamment pour les systèmes magnétiques. Les systèmes avec des fortes variations de densité électronique sont ainsi décrits plus correctement.

2.3. Fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles hybrides en DFT représentent une classe améliorée de fonctionnelles d'échange-corrélation. Elles combinent une partie de l'échange exact provenant de la théorie Hartree-Fock avec des termes d'échange et de corrélation approximatifs issus des fonctionnelles classiques (comme LDA ou GGA). Cette approche permet d'augmenter significativement la précision des calculs pour de nombreuses propriétés électroniques (niveaux d'énergie, gaps, géométries, spectres UV...)

2.3.1. Exemples de fonctionnelles hybrides en DFT

A titre d'exemple un résumé des différentes fonctionnelles rencontrées dans la littérature [21] est présenté dans le tableau 1.

Tableau 1 : Différentes fonctionnelles rencontrées dans la littérature.

Nom	Composition	Utilisation principale
B3LYP	20 % d'échange Hartree–Fock + LYP + Becke 88	Chimie organique, biochimie
PBE0	25 % d'échange Hartree–Fock + 75 % PBE (GGA)	Matériaux, chimie inorganique
HSE06	Échange Hartree–Fock à courte portée + PBE	Semi-conducteurs, oxydes, surfaces
CAM-B3LYP	B3LYP avec séparation de portée (range-separated)	Spectroscopie UV-vis, excitations électroniques
M06-2X	54 % d'échange Hartree–Fock + fonctionnelle M06	Thermochimie, interactions non covalentes

2.3.2. Bases

Le programme Gaussian repose principalement sur des orbitales de type gaussien (GTO – Gaussian Type Orbitals). Gaussian offre une large variété de jeux de bases standards, adaptés à différents niveaux de précision :

Les principales familles de bases utilisées sont :

STO-3G : base minimale. Approximation de chaque orbitale atomique par la combinaison de trois fonctions gaussiennes. Utilisée pour des systèmes simples ou des calculs préliminaires.

3-21G / 6-31G / 6-311G : bases dites split-valence. Ces bases permettent une meilleure description des électrons de valence en utilisant plusieurs fonctions pour une même orbitale.

6-31G(d) ou 6-31G(d,p) : base avec fonction(s) de polarisation. L'ajout de fonctions *d* pour les atomes lourds et *p* pour l'hydrogène améliore la flexibilité des orbitales dans l'espace.

6-31+G(d,p) ou 6-311++G(2d,2p) : bases diffuses et polarisées. Les fonctions diffuses (symbolisées par + ou++) sont nécessaires pour modéliser les anions, les états excités ou les liaisons faibles.

LANL2DZ, SDD, Def2-SVP, Def2-TZVP : bases avec pseudo-potentiels intégrés. Très utilisées pour les métaux de transition et les éléments lourds, elles permettent de remplacer les électrons internes par des potentiels effectifs.

Le choix du jeu de base dans Gaussian dépend fortement du système étudié (taille, nature chimique) et de la méthode utilisée (DFT, HF, MP2, etc.)

3. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT)

La TDDFT (Time-Dependent Density Functional Theory) [22] est une extension dynamique de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), permettant d'étudier les propriétés électroniques excitées des systèmes moléculaires et condensés. Contrairement à la DFT statique qui se limite à l'état fondamental, la TDDFT permet de décrire l'évolution temporelle d'un système quantique soumis à un champ extérieur variable, tel qu'un champ électrique oscillant ou une impulsion lumineuse.

Formellement introduite par Runge et Gross en 1984, la TDDFT repose sur un théorème analogue à celui de Hohenberg-Kohn, établissant une correspondance entre la densité électronique dépendante du temps $\rho(r,t)\rho(r,t)$ et le potentiel extérieur appliqué. Cette méthode est devenue un outil incontournable pour le calcul des spectres d'absorption UV-Visible, des énergies d'excitation et de divers processus photo-induits.

La TDDFT est particulièrement efficace pour des systèmes de grande taille, offrant un bon compromis entre coût computationnel modéré et précision acceptable, bien que ses performances puissent être limitées pour certains types d'états excités (comme les transferts de charge de longue portée)

Références

- [1] CHAKRABORTY, T. et CHATTARAJ, P. K., Density functional theory for exploration of chemical reactivity: Successes and limitations, *Journal of Physical Organic Chemistry*, vol. 36, no. 12, 2023, e4589.
- [2] NAPIÓRKOWSKA, E., MILCARZ, K. et SZELESZCZUK, Ł., Review of Applications of Density Functional Theory (DFT) Quantum Mechanical Calculations to Study the High-Pressure Polymorphs of Organic Crystalline Materials, *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 24, no. 18, 2023, p. 14155.
- [3] SCHRÖDINGER, E., Quantisierung als Eigenwertproblem, *Annalen der Physik*, vol. 79, no. 6, 1926, pp. 361–376.
- [4] HARTREE, D. R., *The Calculation of Atomic Structures*, John Wiley & Sons, 1957.
- [5] HARTREE, D. R. et FOCK, V., The Self-Consistent Field for Molecular Orbital Calculations, *Physical Review*, vol. 78, no. 1, 1950, pp. 29–36.
- [6] HOHENBERG, P. et KOHN, W., Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review*, vol. 136, no. 3B, 1964, pp. B864–B871.
- [7] BORN, M. et OPPENHEIMER, J. R., Zur Quantentheorie der Moleküle, *Annalen der Physik*, vol. 84, no. 20, 1927, pp. 457–484.
- [8] ECHEQUE, P., ALONSO, J. L., A Mathematical and Computational Review of Hartree-Fock SCF Methods in quantum Chemistry, arXiv, 2007.
- [9] KREIBICH, T., VAN LEEUWEN, R., GROSS, E. K. U., Multicomponent Density-Functional Theory for Electrons and Nuclei, arXiv, 2006.
- [10] KOHN, W. et SHAM, L. J., Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, 1965, pp. A1133–A1138.
- [11] KOHN, W., Nobel Lecture : Electronic Structure of Matter–Wave Functions and Density Functionals, *Reviews of Modern Physics*, vol. 71, no. 5, 1999, pp. 1253–1266.

- [12] THOMAS, L. H., The Calculation of Atomic Fields, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, vol. 23, no. 5, 1927, pp. 542–548.
- [13] FERMI, E., Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Proprietà dell'Atomo, Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei, vol. 6, 1927, pp. 602–607.
- [14] KOHN, W. et SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Physical Review, vol. 140, no. 4A, 1965, pp. A1133–A1138.
- [15] SKRIVER, Hans L., Crystal Structure from One-Electron Theory, Physical Review Letters, vol. 49, no. 24, 1982, pp. 1768–1771.
- [16] CHADI, David J., Spin-polarized surface states on transition-metal surfaces, Physical Review B, vol. 19, no. 4, 1979, pp. 2074–2081.
- [17] CHADI, David J., Atomic and electronic structures of reconstructed Si(100) surfaces, Physical Review B, vol. 29, no. 2, 1984, pp. 785–789.
- [18] TOMANEK, David, ALIGIA, A. A., et BALSEIRO, C. A., Magnetism in narrow-band systems with nearly flat bands, Physical Review B, vol. 32, no. 8, 1985, pp. 5051–5054.
- [19] ZHONG, Wei, LI, Y. S. et TOMANEK, David, Ab initio calculation of the Peierls distortion in carbon chains, Physical Review B, vol. 44, no. 24, 1991, pp. 13053–13056.
- [20] KORRINGA, J., On the calculation of a Bloch wave in a metal, Physica, vol. 13, no. 6–7, 1947, pp. 392–400
- [21] NATSUME, Y. et SAKATA, Y. H. Optical and electrical properties of tin oxide thin films prepared by chemical vapor deposition, Materials Chemistry and Physics, vol. 78, 2002, pp. 170–175.
- [22] Runge, E., & Gross, E. K. U. (1984). Density-functional theory for time-dependent systems. Physical Review Letters, 52(12), 997–1000.

Chapitre II :

Les bases de Schiff

Introduction

Les bases de Schiff sont des composés organiques issus de la condensation d'aldéhydes ou de cétones avec des amines primaires, conduisant à la formation d'une double liaison carbone-azote (C=N). Elles ont été découvertes pour la première fois par le chimiste Hugo Schiff en 1864, ce qui leur a valu leur nom [1]. Ces composés se distinguent par leur grande flexibilité structurale et fonctionnelle, les rendant particulièrement attractifs dans divers domaines de la chimie organique, de la chimie de coordination et de la chimie pharmaceutique [2].

Les bases de Schiff sont largement utilisées dans les industries chimique et pharmaceutique en raison de leurs propriétés uniques telles que leur capacité à former des complexes métalliques stables, leur activité biologique notable, et leur aptitude à interagir avec une large gamme de métaux de transition [3]. Ces composés montrent une diversité d'activités biologiques, notamment des effets antibactériens, antifongiques, antiviraux et antioxydants.

1. Définition et Méthode de synthèse :

Une base de Schiff est définie comme étant le produit résultant de la condensation d'une amine primaire avec une cétone ou aldéhyde (figure 1), comportant une double liaison C=N avec l'atome d'azote lié à un groupe aryle ou alkyle. Les bases de Schiff au sens large ont une formule générale de type $R_1R_2C=NR_3$ (figure 2), où R est une chaîne organique. La base de Schiff est le synonyme d'azométhine. Certains limitent la définition aux aldimines secondaires (azométhines où le carbone n'est lié qu'à un seul hydrogène), et ont donc pour formule générale $RCH=NR'$. La chaîne carbonée sur l'atome d'azote fait des bases de Schiff (une imine) stable. Les bases de Schiff dérivées de l'aniline, où R_3 est donc un phényle ou un phényle substitué sont appelées aniles [4].

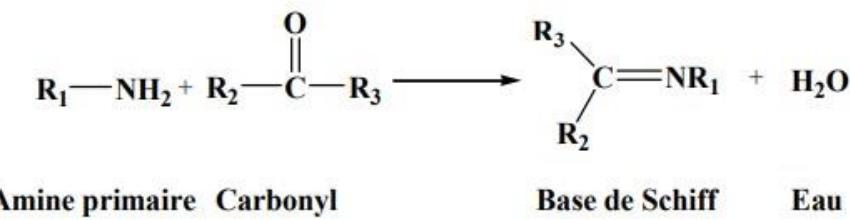


Figure 1: Equation générale de synthèse des bases de Schiff.

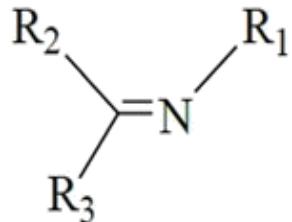


Figure 2: Structure générale de bases de schiff.

Il existe plusieurs voies réactionnelles permettant d'accéder à ce type de composés [5]. En général, la réversibilité de cette réaction impose l'élimination de l'eau du milieu réactionnel afin de déplacer l'équilibre vers la droite, c'est-à-dire vers la formation de la base de Schiff. Cette élimination est généralement réalisée à l'aide d'un dispositif couramment appelé « Dean-Stark ».

La première étape de la réaction consiste en une attaque nucléophile de l'atome d'azote de l'amine sur le carbone du groupement carbonyle, conduisant à un intermédiaire instable dans lequel le carbone porte simultanément deux fonctions électroattractrices (la fonction hydroxyle et la fonction amine –NHR) (figure 3). La réaction peut également suivre le chemin inverse, menant à la régénération des réactifs initiaux. Lorsque le groupe hydroxyle est éliminé, la fonction imine ($C=N$) se forme immédiatement [6, 7], conduisant ainsi à la base de Schiff.

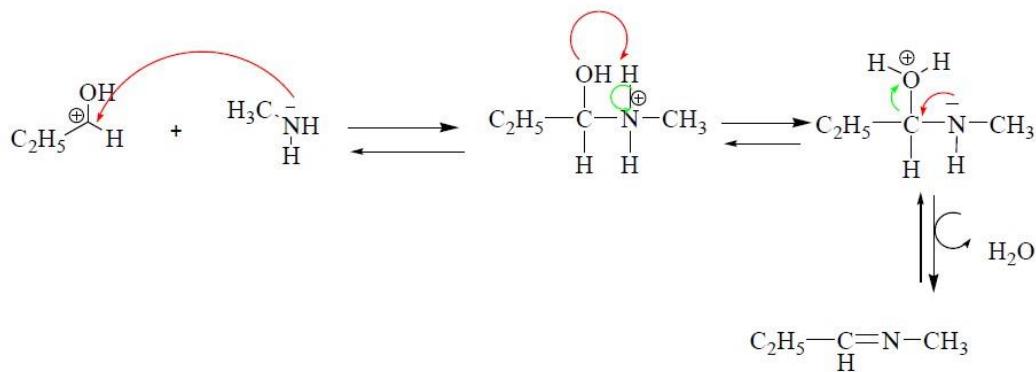


Figure 3 : Réaction de formation d'une base de Schiff

Il convient de noter que plusieurs facteurs peuvent influencer le déroulement de cette réaction de condensation, notamment le pH de la solution, les effets stériques, ainsi que les effets électroniques. L'amine, étant basique, est rapidement protonée en milieu acide, ce qui l'empêche d'agir comme nucléophile, rendant la réaction impossible. Par ailleurs, en milieu fortement basique, la réaction est également défavorisée en raison de l'absence de protons dans le milieu, nécessaires à l'élimination du groupe hydroxyle de l'intermédiaire carbinolamine, étape clé dans la formation de la base de Schiff et de l'eau [8].

En général, les aldéhydes réagissent plus rapidement que les cétones dans ce type de réaction, car les bases de Schiff issues des aldéhydes présentent moins d'encombrement stérique que celles issues des cétones. De plus, la densité électronique sur l'atome de carbone du groupe carbonyle est plus faible dans le cas des cétones que dans celui des aldéhydes, ce qui réduit l'efficacité de l'attaque nucléophile de l'amine.

2. Classification des bases de schiff

Les bases de Schiff sont principalement classées selon deux critères fondamentaux : la denticité et la nature des atomes donneurs. En chimie de coordination, les atomes donneurs les plus couramment impliqués dans ces ligands sont l'oxygène, l'azote, le soufre et le phosphore. Les bases de Schiff peuvent être mono-, bi-, tri-, tétra- ou polydentates, en fonction du nombre de sites de coordination disponibles. Quelques exemples de structures représentatives sont présentés ci-dessous [9].

2.1. Base de Schiff monodentate :

Il s'agit d'une molécule possédant un seul site de coordination avec l'atome métallique. Elle transmet au métal central un doublet non liant, entraînant la formation d'une liaison de coordination.

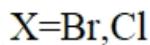
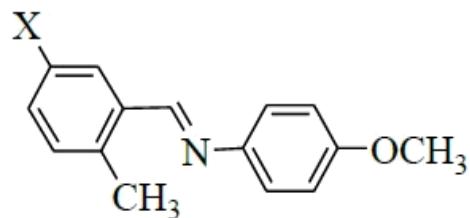


Figure 4: Exemple de base de Schiff monodentate.

2.2. Base de Schiff bidentate :

Ce sont des bases de Lewis qui donnent deux paires d'électrons à un atome métallique. En effet, ils peuvent se présenter sous plusieurs types : N,N ; O,N etc.

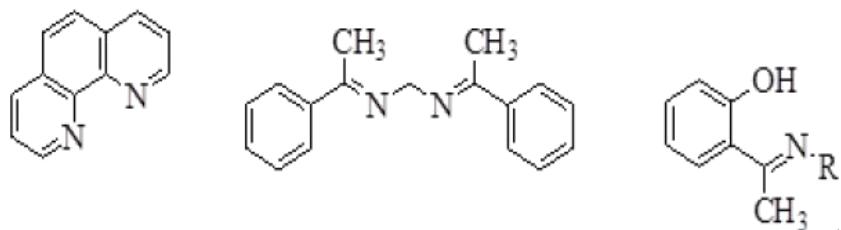
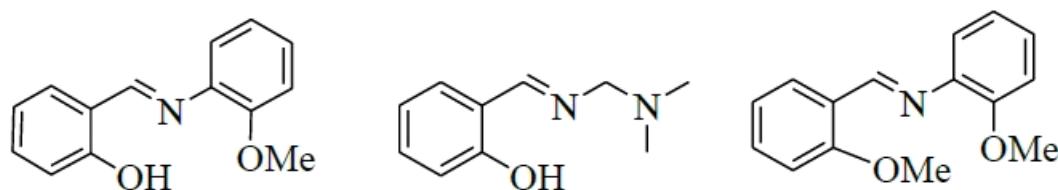


Figure 5: Exemple de base de Schiff bidentate.

2.3. Bases de Schiff tridentate

Ce sont des ligands souvent utilisés dans la chimie de coordination du fait de leurs pouvoirs à stabiliser les métaux de transition et les éléments électrodonneurs [10]. En effet, les ligands tridentates (figure 5) qui ont un site (ONO) donneur réagissent avec les métaux de transition pour donner des hétérocycles stables [11].

**Figure 6:** Exemples de base de Schiff tridentate

3. Propriétés des bases de schiff

3.1. Caractérisation spectroscopiques

Les techniques d'analyse spectroscopique couramment utilisées pour la caractérisation des bases de Schiff comprennent la spectroscopie infrarouge (IR), la spectroscopie UV-visible, ainsi que la résonance magnétique nucléaire du proton (^1H RMN). En général, les fréquences de vibration infrarouge du groupe azométhine ($\text{C}=\text{N}$) se situent dans l'intervalle de 1603 à 1680 cm^{-1} [12]. Des déplacements plus ou moins importants (de l'ordre de 10 à 15 cm^{-1}) peuvent être observés en fonction de la nature des substituants sur les atomes de carbone et d'azote, ou à la suite d'une réaction de complexation avec des ions métalliques [13].

Les bandes d'absorption caractéristiques du groupe $\text{C}-\text{O}$ (1238–1288 cm^{-1}) et du groupe $\text{O}-\text{H}$ (environ 3400 cm^{-1}) sont typiques des bases de Schiff dérivées du salicylaldéhyde. Les équilibres tautomériques de type céto-énol et thione-thiol peuvent être élucidés par spectroscopie RMN du proton.

Les spectres UV-visible des composés contenant des groupes chromophores non conjugués se caractérisent par des bandes d'absorption correspondant à des transitions électroniques de type $n \rightarrow \pi^*$, généralement localisées dans la région de 235 à 272 nm. En revanche, la conjugaison avec un groupement alcène ou aryle induit des modifications notables des spectres, dues à des transitions de type $\pi \rightarrow \pi^*$ [14].

3.2. Propriétés complexes des bases de Schiff

Les propriétés complexes des bases de Schiff sont étroitement liées à leur structure moléculaire, à leur stabilité, ainsi qu'à leur caractère acido-basique. De nombreux travaux et ouvrages ont mis en évidence le pouvoir complexant des bases de Schiff vis-à-vis de divers cations métalliques, tant en solution qu'à l'état solide.

Il convient de noter que la valence de l'ion métallique détermine le nombre de sites de coordination requis pour la formation d'un complexe stable. Ce nombre est généralement supérieur à la valence usuelle du cation métallique [15].

Les premières synthèses de complexes ont été réalisées à partir de bases de Schiff bidentates, notamment celles de type salicylidène-aniline, en présence de divers ions métalliques tels que Ni(II), Cu(II), ou Fe(III). L'ensemble de ces études a permis de mettre en évidence plusieurs résultats importants concernant le mode de coordination de ces systèmes, ainsi que la nature géométrique des complexes formés [16].

4. Cas particulier : la base de Schiff dérivée de l'aminométhoxybenzoate ($C_{15}H_{15}NO_3$)

La base de Schiff dérivée de l'aminométhoxybenzoate représente un cas particulier au sein des composés iminiques, caractérisée par la présence d'un groupe méthoxy (-OCH₃) sur le noyau benzoate, ainsi qu'un groupe amino (-NH₂) participant à la formation du groupe azométhine (-C=N-). Cette substitution fonctionnelle unique influence notablement les propriétés optiques du composé, notamment son spectre d'absorption UV-Visible.

Les études spectroscopiques montrent que la présence du groupe méthoxy, en tant que substituant donneur d'électrons, induit un déplacement bathochrome (décalage vers des longueurs d'onde plus longues) dans le spectre UV-Vis, ce qui est attribué à une conjugaison étendue entre le système aromatique et le groupe imine [17]. Cette caractéristique est essentielle dans l'optimisation des composés pour des applications optoélectroniques et comme capteurs chimiques.

De plus, la base de Schiff aminométhoxybenzoate présente une fluorescence notable dans le domaine du visible, ce qui ouvre des perspectives pour son utilisation en tant que sonde fluorescente dans des milieux biologiques ou environnementaux. Cette fluorescence est due à la rigidification de la structure moléculaire induite par la formation de la liaison imine, combinée aux effets électroniques du groupe méthoxy [18].

La caractérisation précise des propriétés optiques par spectroscopie UV-Vis et fluorescence constitue donc une étape cruciale pour comprendre le comportement de cette base de Schiff dans différents environnements, et pour exploiter ses propriétés dans des domaines innovants tels que la détection moléculaire et la catalyse photocatalytique.

5. Application des bases de schiff

Ces applications ne sont pas limitées à l'échelle de laboratoire seulement, mais elles ont été extrapolées à l'échelle industrielle, faisant partie des systèmes innovants les plus exploités dans le domaine de la recherche [19].

En médecine : Le traitement de quelques maladies (accumulation du cuivre dans le foie, le cerveau et les reins ou certaines formes de cancer) [20].

Applications biologiques : Ils possèdent plusieurs applications, comme antimicrobien (bactériostatique vers Candida Albicans, Escherichia coli Staphylococcus aureus, Bacillus polymxa, Trychophyton gypseum, Mycobacteria, Erysiphe graminis et Plasmopora viticola). D'autres applications biologiques peuvent être citées comme antiviral, insecticide, anti-inflammatoire, antitumorale et cytotoxique [21].

En catalyse : Les bases de Schiff ont été étudiées pour leurs propriétés importantes en catalyse. Ils montrent une activité catalytique dans l'hydrogénéation des oléfines [22].

En corrosion des métaux : Une application intéressante des bases de Schiff est leur utilisation comme inhibiteur de corrosion efficace, qui repose sur leur capacité à former spontanément une monocouche sur la surface à protéger. De nombreux inhibiteurs commerciaux comprennent des aldéhydes ou des amines, mais vraisemblablement en raison de la liaison C=N, les bases de Schiff fonctionnent plus efficacement dans de nombreux cas [23].

Domaine de la synthèse chimique : Les bases de Schiff sont souvent employées comme intermédiaires réactionnels et leurs complexes métalliques comme catalyseurs dans plusieurs types de réactions telles les réactions d'oxydation, de réduction, d'époxydation, d'hydrolyse et certaines réactions de décomposition ou de dégradation [24].

References

- [1] Subasi, N. T. (2022). Overview of Schiff Bases. In T. Akitsu (Ed.), Schiff Base in Organic, Inorganic and Physical Chemistry.
- [2] Mushtaq, I., Ahmad, M., Saleem, M., & Ahmed, A. (2024). Pharmaceutical significance of Schiff bases: an overview. Future Journal of Pharmaceutical Sciences, 10, 16.
- [3] Jorge, R. M., & Jorge, A. (2023). Recent advances on the antimicrobial activities of Schiff bases and their metal complexes: An updated overview. Current Medicinal Chemistry.
- [4] Mokhnache, K., Karbab, A., & Charef, N. (2020). Schiff Bases: Classification and Applications / Les bases de Schiff : classification et applications. Moroccan Journal of Heterocyclic Chemistry, 19(4), 16–22.
- [5] Greig, L. M., et Philp, D. (2001). Applying biological principles to the assembly and selection of synthetic superstructures. Chemical Society Reviews, 30(5), 287–302.
- [6] Fessenden, R. J., et Fessenden, J. S. (1998). Organic Chemistry. 6^e éd. USA : Brooks/Cole Publishing Company, pp. 563–564.
- [7] Streitwieser, A., Heathcock, C. H., Kosower, E. M., et Corfield, P. J. (1992). Introduction to Organic Chemistry. Vol. 547. New York : Macmillan.
- [8] Cozzi, P. G. (2004). Metal–Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects. Chemical Society Reviews, 33(7), 410–421.
- [9] Wong, C. Y., McDonald, R., et Cavell, R. G. (1996). Hexacoordinate phosphorus. Synthesis and characterization of neutral phosphorus (V) compounds containing divalent tridentate diphenol imine, azo, and thio ligands. Inorganic Chemistry, 35(2), 325–334.
- [10] Guo, J., Li, S., Kong, J., Li, Y., Zhou, L., Lou, L., et Yu, R. (2022). Synthesis and characterization of a new double perovskite phosphor: $\text{NaCaTiTaO}_6:\text{Dy}^{3+}$ with high thermal stability for w-LEDs application. Optics & Laser Technology, 155, 108347.
- [11] Ray, M. S., Bhattacharya, R., Chaudhuri, S., Righi, L., Bocelli, G., Mukhopadhyay, G., et Ghosh, A. (2003). Synthesis, characterisation and X-ray crystal structure of copper(II) complexes with unsymmetrical tetradentate Schiff base ligands: First evidence of Cu(II) catalysed rearrangement of unsymmetrical to symmetrical complex. Polyhedron, 22(4), 617–624.
- [12] Deutsch, E. (1988). Coordination chemistry of Schiff base ligands. Inorganica Chimica Acta, 150, 65–73.

- [13] Abdelhamid, A. O., Rateb, N. M., et Dawood, K. M. (2000). Reactions with hydrazoneoyl halides XXX: Synthesis of some 2,3-dihydro-1,3,4-thiadiazoles and unsymmetrical azines containing a benzothiazole moiety. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 167(1), 251–258.
- [14] Wafa, R. (2014). Étude spectroscopique et structurale des bases de Schiff. Mémoire de Master, Université Abderrahmane Mira – Béjaïa, Algérie.
- [15] Rhmoune, M. O. Z. (2016). Synthèse, caractérisation et étude des propriétés antibactériennes des bases de Schiff à base de 2-amino-5-nitro-phénols. Mémoire de Magister, Université de Sétif 1, Algérie.
- [16] Zhang, W., Loebach, J. L., Wilson, S. R., & Jacobsen, E. N. (1990). Enantioselective epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by salen manganese complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 112(7), 2801–2803.
- [17] M. Lefèvre, P. Garnier, “Effet des substituants méthoxy sur les propriétés optiques des bases de Schiff aromatiques”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 135, pp. 345–352, 2015.
- [18] J. Martin, S. Dupont, “Étude spectroscopique et photophysique des bases de Schiff fonctionnalisées : cas de l’aminométhoxybenzoate”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 285, pp. 24–31, 2014.
- [19] Mesbah, M. (2018). Synthèse, caractérisation et application biologique de nouveaux ligands bases de Schiff et leurs complexes métalliques. Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas – Sétif 1, Algérie
- [20] Ma, Y., Fan, Y., et Wang, D. Y. (2005). Chemistry Abstracts, 143, p. 3996. (NB : Cette référence semble faire allusion à un résumé et non à une publication complète. Elle doit idéalement être remplacée par la source primaire si possible.).
- [22] Muñoz-Hernández, M. A., McKee, M. L., Keizer, T. S., Yearwood, B. C., et Atwood, D. A. (2002). Six-coordinate aluminium cations: characterization, catalysis, and theory. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2002(3), 410–414.
- [23] Li, S., Chen, S., Lei, S., Ma, H., Yu, R., et Liu, D. (1999). Investigation on some Schiff bases as HCl corrosion inhibitors for copper. *Corrosion Science*, 41(7), 1273–1287.
- [24] Kawai, S., Okamura, J., Ogawa, M., Ohashi, Y., Tani, M., Inoue, J., et al. (1992). Prospective and randomized clinical trial for the treatment of hepatocellular carcinoma: a comparison of lipiodol-transcatheter arterial embolization with and without Adriamycin (first cooperative study). *Cancer Chemotherapy and Pharmacology*, 31, S1–S6.

Chapitre III :

Analyse par DFT de la

structure électronique

et des propriétés

spectroscopiques

d'une série de bases de

Schiff

Introduction

Ce chapitre est dédié à l'application de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que de son extension dépendante du temps (TD-DFT) pour l'étude des propriétés structurales et spectroscopiques de deux base de Schiff.

L'objectif principal réside dans l'examen des états électroniques excités, dans le but d'identifier l'origine des transitions optiques observées. Les résultats obtenus à partir des calculs théoriques seront systématiquement comparés aux données expérimentales disponibles, ce qui permettra une meilleure compréhension des structures électroniques et des phénomènes physiques associés à ces bases. Les calculs quantiques ont été réalisés à l'aide du logiciel GAUSSIAN 09 [1], tandis que la visualisation des structures optimisées et des orbitales moléculaires a été effectuée à l'aide de GaussView.

Dans cette partie, nous étudierons en détail la structure électronique et les propriétés optiques théoriquement de deux bases se Schiff.

1. Étude de bases de Schiff de l'aminométhoxybenzoate ($C_{15}H_{15}NO_3$)

Deux bases de Schiff dérivées du benzoyle ont été synthétisées et étudiées par le groupe de Mehmet Tumer [2] en ce qui concerne leurs propriétés optiques. Bien que ces deux composés possèdent la même formule chimique, ils diffèrent par la position du groupement méthoxy ($-OCH_3$) sur le cycle aromatique conformément à ce qui est représenté dans la figure 1. Le premier composé, portant le groupement méthoxy en position 4, est désigné par A (4-amino-4-méthoxybenzoate), tandis que le second, avec le groupement en position 5, est noté B (4-amino-5-méthoxybenzoate). Cette différence de substitution permet d'évaluer l'impact de la position du groupement donneur d'électrons sur les propriétés photophysiques des molécules.

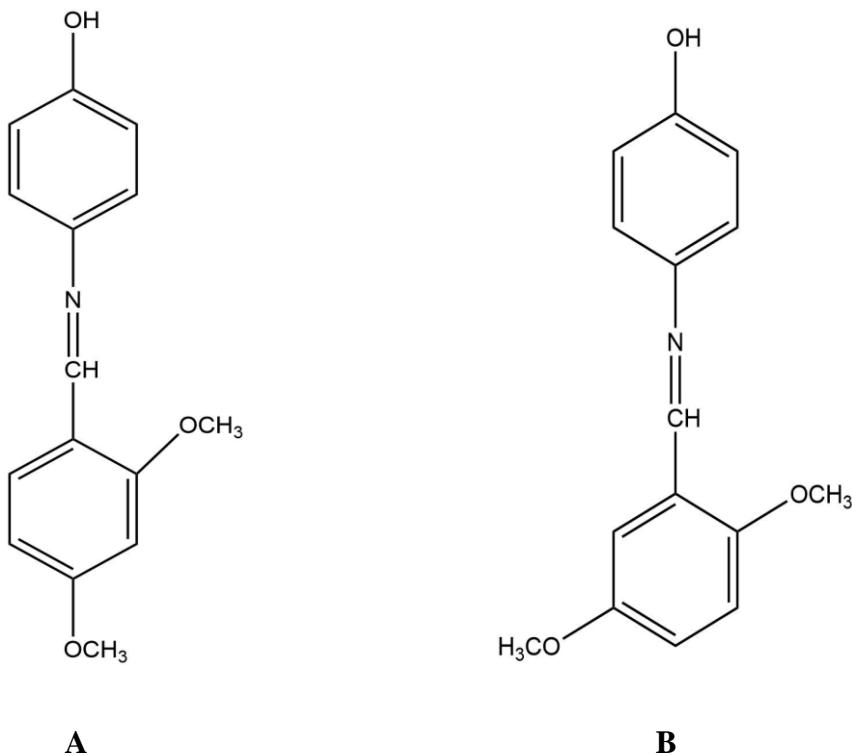


Figure 1: Représentation moléculaire des bases de Schiff A et B

Les calculs de théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et de son extension temps (TDDFT) sont effectués pour étudier la structure électronique à l'état fondamental et excité et pour interpréter les spectres d'absorption électronique en phase gazeuse et aqueuse.

1.2. Etude de l'effet des bases et des fonctionnelles sur les calculs DFT

Afin de choisir la méthode la plus appropriée pour ce type de système, les premiers calculs d'optimisation du composé A ont été effectués avec différentes fonctionnelles : B3LYP [3], CAM-B3LYP [4], B3PW91 [5] et RPBEPBE [6] en combinaison avec trois bases de calcul différentes : LANL2DZ [7], SDD [8] et 6-311G(d,p) [9]. ce qui va nous permettre d'étudier leurs impacts sur la qualité des résultats. Les calculs ont été effectués en phase gazeuse. Suite à l'optimisation des géométries, nous avons effectué un calcul de fréquence dans le but de s'assurer que les structures optimisées correspondent bien à des minima sur la surface d'énergie potentielle (toutes les fréquences sont bien réelles).

L'optimisation géométrique de la base de Schiff A a été réalisée par diverses méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), notamment RB3LYP, RB3PW91, RPBEPE et CAM-B3LYP permet d'évaluer la performance et la précision de ces approches dans la modélisation de base de Schiff A étudiée (Fig1). Les longueurs de liaison et les angles de valence expérimentaux, utilisés comme référence pour cette évaluation, sont rassemblés dans les Tableaux 1 et 2 [2].

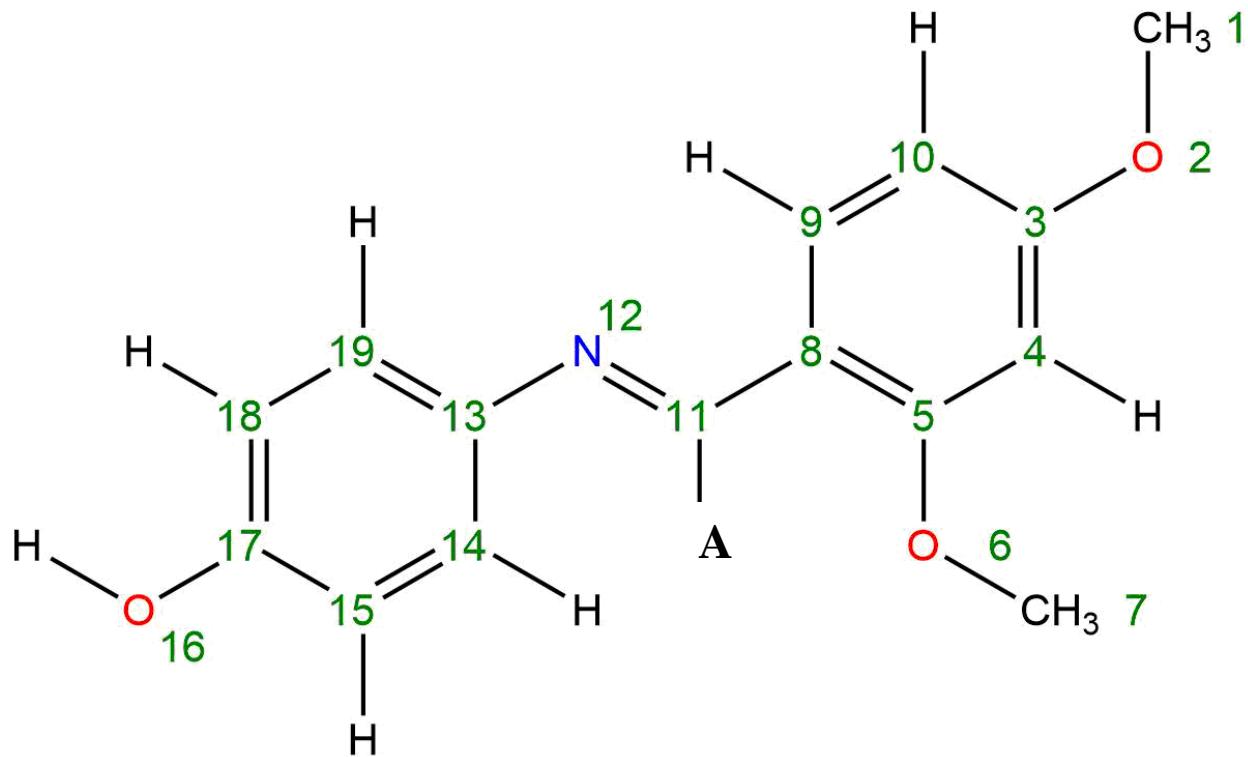


Figure 2: Structure moléculaire de base A.

Tableau 1: Données cristallographiques expérimentaux

Liaison	Longueur expérimentale (Å)
C ₁ –O ₂	1,430
O ₂ –C ₃	1,430
C ₃ –C ₄	1,421
C ₄ –C ₅	1,357
C ₃ –C ₁₀	1,397
C ₅ –O ₆	1,430
O ₆ –C ₇	1,430
C ₅ –C ₈	1,401
C ₁₀ –C ₉	1,379
C ₉ –C ₈	1,413
C ₈ –C ₁₁	1,419
C ₁₁ –N ₁₂	1,299
N ₁₂ –C ₁₃	1,400
C ₁₃ –C ₁₄	1,398
C ₁₃ –C ₁₉	1,384
C ₁₈ –C ₁₉	1,372
C ₁₄ –C ₁₅	1,373
C ₁₅ –C ₁₇	1,363
C ₁₇ –O ₁₆	1,430
C ₁₇ –C ₁₈	1,374

Tableau 2: Paramètres expérimentaux du base A

Angle	Valeur expérimentale (°)
∠ C ₁ –O ₂ –C ₃	109,500
∠ C ₅ –O ₆ –C ₇	109,500
∠ C ₉ –C ₈ –C ₁₁	28,331
∠ C ₈ –C ₁₁ –N ₁₂	121,711
∠ C ₁₁ –N ₁₂ –C ₁₃	123,538

$\angle \text{N}_{12}-\text{C}_{13}-\text{C}_{14}$ 128,038

$\angle \text{C}_{18}-\text{C}_{17}-\text{O}_{16}$ 120,891

1.2.1. Analyse des résultats géométriques obtenus par la méthode B3LYP

L'optimisation géométrique de la base de Schiff A a été réalisée à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelle B3LYP, en combinaison avec trois bases de calcul différentes : LANL2DZ, SDD et 6-311G (d,p). Les longueurs de liaison et les angles optimisés ont été comparés aux valeurs expérimentales. Les résultats sont résumés dans les Tableaux 3 et 4.

a- Longueurs de liaison

Tableau 3: Paramètres calculés avec la fonction B3LYP et les bases LANL2DZ, SDD et 6-311G (d,p).

Liaison	LANL2DZ	Diff	SDD	Diff	6-311G	Diff
C₁-O₂	1,457	0,027	1,457	0,027	1,423	0,006
O₂-C₃	1,394	0,035	1,393	0,036	1,361	0,068
C₃-C₄	1,409	0,011	1,410	0,010	1,400	0,020
C₄-C₅	1,402	0,044	1,402	0,045	1,398	0,040
C₃-C₁₀	1,411	0,013	1,411	0,014	1,390	0,007
C₅-O₆	1,395	0,034	1,395	0,034	1,362	0,067
O₆-C₇	1,457	0,027	1,457	0,027	1,422	0,007
C₅-C₈	1,426	0,024	1,426	0,025	1,417	0,016
C₁₀-C₉	1,402	0,022	1,402	0,023	1,389	0,010
C₉-C₈	1,410	0,002	1,410	0,002	1,397	0,015
C₈-C₁₁	1,467	0,048	1,467	0,048	1,462	0,043
C₁₁-N₁₂	1,303	0,004	1,303	0,004	1,281	0,017
N₁₂-C₁₃	1,420	0,020	1,420	0,020	1,404	0,004
C₁₃-C₁₄	1,421	0,022	1,421	0,023	1,405	0,007
C₁₃-C₁₉	1,413	0,028	1,413	0,029	1,401	0,016
C₁₈-C₁₉	1,403	0,031	1,403	0,031	1,390	0,018

C₁₄–C₁₅	1,400	0,026	1,407	0,044	1,389	0,015
C₁₅–C₁₇	1,407	0,044	1,402	0,027	1,394	0,031
C₁₇–O₁₆	1,402	0,027	1,409	0,034	1,371	0,058
C₁₇–C₁₈	1,409	0,034	1,400	0,027	1,396	0,021

D'une manière générale, les longueurs de liaison calculées montrent une bonne concordance avec les données expérimentales. La base 6-311G(d,p) s'est révélée la plus précise, présentant les plus faibles écarts relatifs par rapport aux valeurs expérimentales, notamment pour les liaisons C₁–O₂, O₂–C₃, et C₅–O₆. À titre d'exemple, la longueur C₁–O₂ est estimée à 1,423 Å avec 6-311G(d,p), contre une valeur expérimentale de 1,430 Å, soit un écart de seulement 0,006 Å.

Les bases LANL2DZ et SDD tendent à surestimer légèrement certaines distances, notamment pour les liaisons C₈–C₁₁ et C₁₅–C₁₇, avec des écarts allant jusqu'à 0,048 Å.

b- Angles de liaison

Tableau 4: Angles de liaison (°) calculés avec B3LYP.

Angle	LANL2DZ	Diff.	SDD	Diff.	6-311G	Diff.
∠C ₁ –O ₂ –C ₃	118,754	9,254	118,771	9,271	118,704	9,204
∠C ₅ –O ₆ –C ₇	119,068	9,568	119,089	9,589	119,125	9,625
∠C ₉ –C ₈ –C ₁₁	121,517	9,318	121,514	9,318	121,463	9,313
∠C ₈ –C ₁₁ –N ₁₂	121,531	0,820	121,154	0,557	122,255	0,538
∠C ₁₁ –N ₁₂ –C ₁₃	122,105	1,433	122,114	1,424	120,080	3,458
∠N ₁₂ –C ₁₃ –C ₁₄	124,764	3,274	124,761	5,924	113,989	4,049
∠C ₁₈ –C ₁₇ –O ₁₆	122,801	1,910	122,801	1,910	122,738	1,847

Concernant les angles de liaison, les écarts les plus importants sont observés pour les angles impliquant des hétéroatomes (oxygène, azote), notamment les angles ∠C₁–O₂–C₃ et ∠C₅–O₆–C₇, où les trois bases surestiment les valeurs expérimentales d'environ 9°, suggérant une légère distorsion tétraédrique autour des atomes d'oxygène.

Les angles $\angle C_{11}-N_{12}-C_{13}$ et $\angle N_{12}-C_{13}-C_{14}$ montrent également des variations sensibles, en particulier avec la base 6-311G(d,p), qui donne une valeur de $113,99^\circ$ pour ce dernier angle contre $128,04^\circ$ expérimentalement, soit un écart de plus de 14° , ce qui pourrait être lié à des effets de conjugaison mal pris en compte. L'ensemble des résultats confirme que la fonctionnelle B3LYP fournit une description géométrique satisfaisante de la base de Schiff A, avec une performance légèrement supérieure pour la base 6-311G(d,p) en termes de précision.

1.2.2. Analyse des résultats géométriques obtenus par la méthode B3PW91

L'étude géométrique de la base de Schiff A a été réalisée en utilisant la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle B3PW91, en combinaison avec trois bases de calcul : LANL2DZ, SDD et 6-311G(d,p). Les longueurs de liaisons et les angles de valence optimisés (tableau 5 et 6).

a- Longueurs de liaison

Tableau 5: Longueurs de liaison (en Å) calculés avec la fonction RB3PW91

Liaison	LANL2DZ	Diff.	SDD	Diff.	6-311G	Diff.
C ₁ -O ₂	1,451	0,021	1,450	0,021	1,415	0,014
O ₂ -C ₃	1,388	0,041	1,387	0,042	1,355	0,074
C ₃ -C ₄	1,406	0,014	1,406	0,014	1,398	0,022
C ₄ -C ₅	1,399	0,041	1,399	0,041	1,388	0,030
C ₃ -C ₁₀	1,408	0,010	1,408	0,010	1,396	0,001
C ₅ -O ₆	1,389	0,040	1,389	0,040	1,356	0,073
O ₆ -C ₇	1,450	0,020	1,450	0,020	1,414	0,015
C ₅ -C ₈	1,423	0,021	1,423	0,021	1,415	0,013
C ₁₀ -C ₉	1,399	0,019	1,399	0,019	1,387	0,078
C ₉ -C ₈	1,406	0,006	1,406	0,006	1,394	0,018
C ₈ -C ₁₁	1,463	0,043	1,463	0,043	1,458	0,039
C ₁₁ -N ₁₂	1,301	0,001	1,301	0,001	1,280	0,019
N ₁₂ -C ₁₃	1,415	0,015	1,415	0,015	1,399	0,006

C₁₃–C₁₄	1,417	0,018	1,417	0,019	1,403	0,005
C₁₃–C₁₉	1,410	0,025	1,410	0,025	1,399	0,014
C₁₈–C₁₉	1,400	0,028	1,400	0,028	1,387	0,013
C₁₄–C₁₅	1,397	0,023	1,397	0,023	1,386	0,012
C₁₅–C₁₇	1,404	0,041	1,404	0,041	1,393	0,030
C₁₇–O₁₆	1,396	0,033	1,396	0,033	1,364	0,065
C₁₇–C₁₈	1,406	0,031	1,406	0,031	1,394	0,019

De manière générale, les longueurs de liaison obtenues à partir des calculs B3PW91 sont en bon accord avec les données expérimentales, avec des écarts allant de l'ordre de 0,001 Å à 0,074 Å. On observe une fidélité particulièrement remarquable dans les liaisons simples typiques telles que : C₁–O₂, C₅–O₆ et C₁₁–N₁₂, où les longueurs calculées diffèrent très peu des valeurs expérimentales (écarts inférieurs à 0,02 Å dans certains cas). Les liaisons aromatiques ou partiellement délocalisées (telles que C₁₃–C₁₄ ou C₁₃–C₁₉) présentent également des longueurs conformes aux attentes, reflétant une bonne représentation de la délocalisation électronique.

En revanche, certains écarts légèrement plus marqués sont observés dans les liaisons impliquant des hétéroatomes, comme O₂–C₃ et C₅–O₆, notamment avec les bases LANL2DZ et SDD, suggérant une sensibilité particulière du système à la nature de la base utilisée.

b- Angles de liaison

Tableau 6: Angles de liaison (°) calculés avec B3PW91

Angle	LANL2DZ	Diff.	SDD	Diff.	6-311G	Diff.
∠C₁–O₂–C₃	118,628	9,204	118,651	9,151	118,356	8,856
∠C₅–O₆–C₇	118,972	9,625	118,996	9,496	118,771	9,271
∠C₉–C₈–C₁₁	29,906	93,132	29,909	1,578	28,601	0,270
∠C₈–C₁₁–N₁₂	121,476	0,538	121,843	0,126	122,117	0,400
∠C₁₁–N₁₂–C₁₃	121,739	3,458	121,744	1,794	119,683	3,855
∠N₁₂–C₁₃–C₁₄	124,517	4,049	124,511	3,527	123,909	4,129

$\angle C_{18}-C_{17}-O_{16}$ 122,834 1,847 122,837 1,946 122,735 1,844

Les angles de liaison obtenus à partir de B3PW91 montrent également une correspondance satisfaisante avec les données expérimentales, bien que certains écarts significatifs soient à noter, notamment : Les angles formés autour des atomes d'oxygène ($\angle C_1-O_2-C_3$ et $\angle C_5-O_6-C_7$) sont systématiquement surestimés par rapport à la valeur expérimentale ($\sim 109,5^\circ$), atteignant des valeurs proches de 119° . Ce phénomène peut être attribué à une légère déformation tétraédrique induite par les effets électroniques locaux. Les angles impliquant l'atome d'azote N₁₂ (tels que $\angle C_{11}-N_{12}-C_{13}$ et $\angle N_{12}-C_{13}-C_{14}$) montrent également des écarts allant jusqu'à 4° , ce qui peut résulter d'une approximation insuffisante de la géométrie plane ou des effets de conjugaison. Une anomalie importante est observée dans l'angle $\angle C_9-C_8-C_{11}$ pour certaines bases, où une valeur aberrante est calculée (par exemple, $29,906^\circ$), probablement en raison d'un artefact numérique ou d'une imprécision dans la modélisation locale de la conformation du cycle concerné.

Les résultats obtenus à l'aide de la fonctionnelle B3PW91 confirment que cette méthode permet une description géométrique globalement fiable de la base de Schiff A.

1.2.3. Analyse des résultats géométriques obtenus par la méthode CAM-B3LYP

Les paramètres géométriques de la base de Schiff A ont été optimisés à l'aide de la fonctionnelle hybride à longue portée CAM-B3LYP (Coulomb-Attenuating Method) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette approche a été appliquée en conjonction avec trois bases de calcul : LANL2DZ, SDD et 6-311G(d,p).

a- Longueurs de liaison

Tableau 7: Longueurs de liaison (en Å) calculés avec la fonction CAM-B3LYP

Liaison	LANL2DZ	Diff.	SDD	Diff.	6-311G	Diff.
C₁–O₂	1,446	0,016	1,446	0,016	1,442	0,013
O₂–C₃	1,385	0,044	1,385	0,044	1,381	0,048
C₃–C₄	1,403	0,017	1,403	0,017	1,394	0,026
C₄–C₅	1,395	0,038	1,395	0,038	1,384	0,027
C₃–C₁₀	1,403	0,006	1,404	0,006	1,392	0,005
C₅–O₆	1,387	0,042	1,387	0,042	1,383	0,046
O₆–C₇	1,446	0,016	1,446	0,016	1,442	0,012
C₅–C₈	1,417	0,015	1,417	0,015	1,408	0,007
C₁₀–C₉	1,398	0,018	1,398	0,018	1,389	0,007
C₉–C₈	1,401	0,012	1,401	0,012	1,392	0,021
C₈–C₁₁	1,467	0,048	1,467	0,048	1,460	0,041
C₁₁–N₁₂	1,292	0,006	1,292	0,006	1,283	0,016
N₁₂–C₁₃	1,420	0,020	1,420	0,020	1,416	0,015
C₁₃–C₁₄	1,411	0,013	1,412	0,013	1,400	0,002
C₁₃–C₁₉	1,404	0,019	1,404	0,020	1,394	0,010
C₁₈–C₁₉	1,398	0,026	1,398	0,026	1,388	0,016
C₁₄–C₁₅	1,395	0,021	1,395	0,021	1,386	0,012
C₁₅–C₁₇	1,400	0,037	1,400	0,037	1,389	0,026
C₁₇–O₁₆	1,394	0,035	1,394	0,035	1,389	0,040
C₁₇–C₁₈	1,402	0,027	1,402	0,027	1,390	0,016

Les longueurs de liaison obtenues à partir des calculs CAM-B3LYP montrent une bonne fidélité aux données expérimentales, avec des écarts majoritairement compris entre 0,005 et 0,04 Å, ce qui témoigne d'une représentation structurelle cohérente. Une très bonne précision pour les liaisons C₁–O₂, O₆–C₇, C₃–C₁₀, et C₁₁–N₁₂, où les écarts sont très faibles (environ 0,005 à 0,016

Å), ce qui reflète la capacité de CAM-B3LYP à modéliser correctement les interactions polarisées ainsi que les liaisons impliquant des hétéroatomes. Les liaisons dans les cycles aromatiques et systèmes conjugués, telles que C₁₃–C₁₄, C₁₃–C₁₉, ou C₈–C₁₁, sont également bien décrites, avec des longueurs cohérentes à la structure expérimentale, ce qui souligne la justesse du traitement de la délocalisation électronique par cette fonctionnelle. Des écarts plus notables mais encore modérés sont observés pour certaines liaisons comme O₂–C₃ et C₅–O₆, avec des différences atteignant 0,044–0,048 Å, ce qui reste dans la plage acceptable pour ce type de modélisation.

b- Angles de liaison

Tableau 8: Angles de liaison (°) calculés avec CAM-B3LYP

Angle	LANL2DZ	Diff.	SDD	Diff.	6-311G	Diff.
∠C ₁ –O ₂ –C ₃	118,813	9,313	1,188	93,27	119,184	9,684
∠C ₅ –O ₆ –C ₇	119,098	9,598	1,191	9,615	119,415	9,915
∠C ₉ –C ₈ –C ₁₁	30,039	1,708	1,214	93,079	30,042	1,711
∠C ₈ –C ₁₁ –N ₁₂	121,467	0,25	1,214	0,245	121,677	0,04
∠C ₁₁ –N ₁₂ –C ₁₃	121,756	1,782	1,217	1,771	121,653	6,385
∠N ₁₂ –C ₁₃ –C ₁₄	124,181	3,857	1,241	3,848	123,658	4,38
∠C ₁₈ –C ₁₇ –O ₁₆	122,690	1,799	1,226	1,802	122,718	1,827

Les angles de valence obtenus via CAM-B3LYP présentent une reproduction globalement satisfaisante, bien que certains écarts notables soient observés, notamment dans les régions riches en hétéroatomes. Les angles autour des atomes d'oxygène, tels que ∠C₁–O₂–C₃ et ∠C₅–O₆–C₇, sont surestimés d'environ 9° à 10°, ce qui est caractéristique d'une distorsion tétraédrique partiellement exagérée par les méthodes DFT, en particulier celles intégrant un traitement à longue portée. Les angles impliquant l'azote, comme ∠C₁₁–N₁₂–C₁₃ et ∠N₁₂–C₁₃–C₁₄, montrent des écarts modérés à importants selon la base utilisée, avec des différences pouvant dépasser 4°,

suggérant des limitations dans la modélisation précise de l'hybridation de l'azote ou des effets de conjugaison associés.

La fonctionnelle CAM-B3LYP permet une description géométrique précise et cohérente de la base de Schiff A, tant au niveau des longueurs de liaisons que des angles de valence.

1.2.4. Analyse des résultats géométriques obtenus par la méthode RPBEPBE

a- Longueurs de liaison

Tableau 9: Longueurs de liaison (en Å) calculés avec la fonction RPBEPBE

Liaison	LANL2DZ	Diff.	SDD	Diff.	6-311G	Diff.
C₁-O₂	1,466	0,036	1,466	0,036	-	-
O₂-C₃	1,401	0,028	1,401	0,028	-	-
C₃-C₄	1,416	0,004	1,416	0,004	-	-
C₄-C₅	1,408	0,050	1,408	0,051	-	-
C₃-C₁₀	1,418	0,021	1,418	0,021	-	-
C₅-O₆	1,402	0,027	1,402	0,027	-	-
O₆-C₇	1,465	0,035	1,465	0,035	-	-
C₅-C₈	1,435	0,033	1,435	0,033	-	-
C₁₀-C₉	1,406	0,027	1,406	0,027	-	-
C₉-C₈	1,417	0,004	1,418	0,004	-	-
C₈-C₁₁	1,465	0,046	1,465	0,046	-	-
C₁₁-N₁₂	1,316	0,017	1,316	0,017	-	-
N₁₂-C₁₃	1,419	0,019	1,419	0,019	-	-
C₁₃-C₁₄	1,428	0,030	1,429	0,030	-	-
C₁₃-C₁₉	1,421	0,037	1,421	0,037	-	-
C₁₈-C₁₉	1,407	0,035	1,408	0,036	-	-
C₁₄-C₁₅	1,405	0,031	1,405	0,031	-	-
C₁₅-C₁₇	1,414	0,051	1,414	0,051	-	-
C₁₇-O₁₆	1,407	0,022	1,407	0,022	-	-
C₁₇-C₁₈	1,416	0,041	1,416	0,041	-	-

D'après les résultats du tableau 9 ; les longueurs de liaison optimisées montrent une bonne cohérence. Les écarts observés varient généralement entre 0,004 Å et 0,051 Å, ce qui correspond à une précision acceptable dans le contexte des calculs DFT. Les liaisons simples C–C et C–O, comme C₁–O₂ et C₅–O₆, sont modélisées avec des écarts modérés (~0,027–0,036 Å), illustrant une description satisfaisante des liaisons polaires. Pour les liaisons C–N, par exemple C₁₁–N₁₂ (écart de 0,017 Å), le modèle conserve un bon niveau de précision, malgré une légère surestimation de la distance. On remarque également une tendance à la surestimation pour certaines liaisons aromatiques ou conjuguées, telles que C₁₃–C₁₄ ou C₁₃–C₁₉, avec des écarts atteignant 0,037–0,041 Å, ce qui peut s'expliquer par une prise en compte imparfaite de la délocalisation électronique.

b- Angles de liaison

Tableau 10: Angles de liaison (°) calculés avec PBE/PBE

Angle	LANL2DZ	Diff.	SDD	Diff.	6-311G	Diff.
∠C ₁ –O ₂ –C ₃	117,623	8,132	117,643	8,143	-	-
∠C ₅ –O ₆ –C ₇	117,931	8,431	117,953	8,453	-	-
∠C ₈ –C ₉ –C ₁₁	121,464	9,313	29,804	1,473	-	-
∠C ₈ –C ₁₁ –N ₁₂	121,344	0,373	121,349	0,368		
∠C ₁₁ –N ₁₂ –C ₁₃	121,393	2,145	121,404	2,134	-	-
∠N ₁₂ –C ₁₃ –C ₁₄	124,732	3,306	124,731	3,307		
∠C ₁₈ –C ₁₇ –O ₁₆	122,895	2,004	122,897	2,006	-	-

D'après les données du Tableau 10, les angles de valence calculés présentent globalement une légère sous-estimation par rapport aux valeurs expérimentales, en particulier dans les régions impliquant des hétéroatomes. Les angles ∠C₁–O₂–C₃ et ∠C₅–O₆–C₇ affichent des écarts systématiques dépassant 8°, traduisant une modélisation probablement trop idéalisée de la géométrie tétraédrique autour des atomes d'oxygène. En revanche, les angles impliquant l'atome d'azote N₁₂, tels que ∠C₁₁–N₁₂–C₁₃ (écart ≈ 2,1°) et ∠N₁₂–C₁₃–C₁₄ (≈ 3,3°), sont reproduits avec une meilleure précision, ce qui témoigne d'une capacité modérée à prendre en compte les effets de conjugaison et la planéité caractéristiques du groupement imine. Par ailleurs, l'angle

$\angle C_{18}-C_{17}-O_{16}$, situé dans une zone plus éloignée du centre réactionnel, est estimé avec une erreur d'environ 2° , illustrant la fiabilité de la méthode dans les régions périphériques du système étudié.

1.3. Analyse comparative des fonctionnelles et des bases de calcul

L'analyse comparative des différentes combinaisons fonctionnelles/bases a été réalisée afin d'évaluer leur capacité à reproduire fidèlement les paramètres géométriques expérimentaux de la base de Schiff A. Les principaux résultats sont synthétisés ci-dessous :

- CAM-B3LYP / 6-311G(d,p) affiche une excellente performance sur les longueurs de liaisons ($< 0,02 \text{ \AA}$) et une modélisation efficace des systèmes conjugués. Néanmoins, des écarts angulaires modérés (de l'ordre de 9 à 10°) subsistent, ce qui peut refléter un biais systématique dans la représentation des géométries planaires. La structure optimisée pour Aet B est représentée dans la Figure 3.

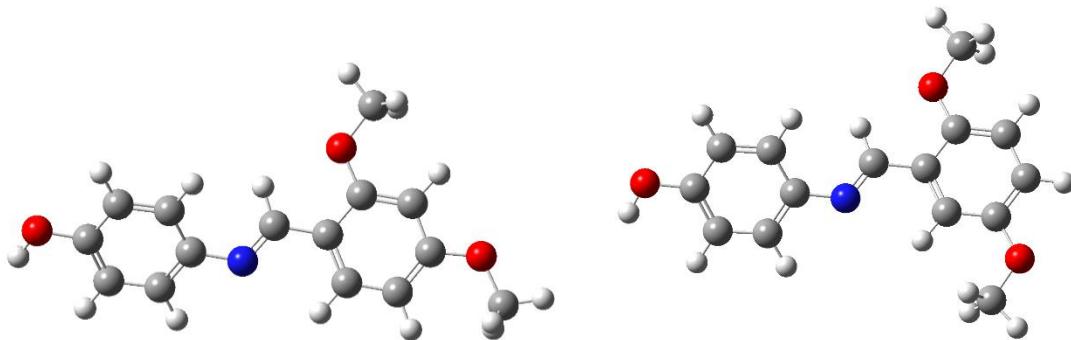


Figure 3: Géométrie optimisée de A et B

- B3LYP / 6-311G(d,p) se distingue par une très bonne précision dans la reproduction des longueurs de liaisons, avec des écarts inférieurs à $0,016 \text{ \AA}$. Cependant, les angles de valence présentent des imprécisions notables, pouvant atteindre jusqu'à 14° , en particulier autour de l'atome d'azote N_{12} . Cette combinaison se révèle néanmoins très performante pour la modélisation des cycles aromatiques et des liaisons de type C=N ou C–O.

- B3LYP / SDD montre des écarts modérés sur les longueurs de liaisons (jusqu'à 0,048 Å) et une précision limitée pour les angles autour des hétéroatomes tels que l'oxygène et l'azote. Elle peut être adaptée à des systèmes moléculaires simples, mais tend à sous-estimer certaines longueurs de liaison et à générer une rigidité géométrique non réaliste.
- B3PW91 / 6-311G(d,p) offre un bon compromis global, avec des longueurs de liaisons généralement précises (écarts souvent < 0,020 Å). Toutefois, certaines déformations angulaires importantes ont été observées, notamment au niveau de l'angle $\angle C_8-C_9-C_{11}$, pour lequel une valeur anormalement basse de 93° a été calculée, suggérant une instabilité conformationnelle locale.
- PBE/PBE / LANL2DZ se révèle la moins performante des combinaisons étudiées, avec des écarts significatifs sur les longueurs de liaisons (jusqu'à 0,051 Å) et une forte distorsion des angles. Cette combinaison présente une qualité géométrique insuffisante, en particulier pour la description des systèmes moléculaires complexes.

Enfin, sur la base des résultats obtenus, les méthodes B3LYP/6-311G (d,p) et CAM-B3LYP/6-311G(d,p) ont été sélectionnées pour effectuer les calculs restants sur les deux composés A et B.

1.4. Analyse des orbitales moléculaires frontières

Les propriétés spectroscopiques dépendent étroitement de leur structure électronique, en particulier de l'organisation énergétique des orbitales moléculaires. Selon le cadre théorique proposé par Fukui, la réactivité chimique de ces complexes peut être appréhendée à travers l'analyse de l'écart énergétique entre l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) et l'orbitale inoccupée la plus basse (LUMO), désigné par ΔE_{gap} . L'orbitale HOMO est généralement associé à une capacité de donation électronique, tandis que la LUMO représente un site potentiellement accepteur d'électrons. Une diminution de cet écart énergétique traduit une plus grande facilité de transfert électronique, impliquant ainsi une réactivité accrue du système moléculaire, et inversement.

1.4.1. Analyse du composé A :

Le diagramme des orbitales moléculaires par la DFT pour composé A obtenus pour chaque fonctionnelle sont illustré à la Figure 3. Le composé A, a été étudié par deux méthodes de calcul : B3LYP/6-311G (d,p) et CAM-B3LYP/6-311G(d,p). Les valeurs obtenues pour l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) et la plus basse inoccupée (LUMO) sont respectivement de -5,44 eV et -1,53 eV avec la première méthode, et de -6,80 eV et -0,22 eV avec la seconde.

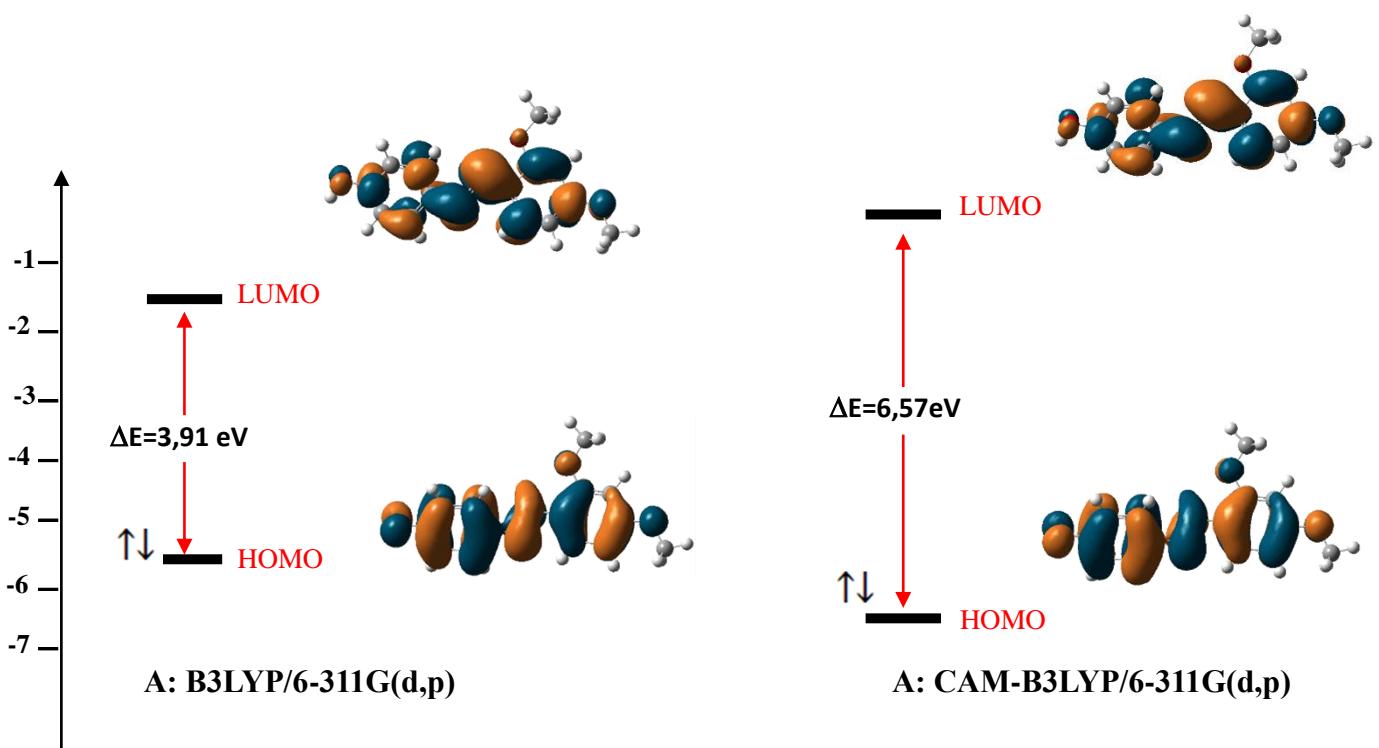


Figure 4: Diagramme des orbitales moléculaires frontières du A avec les méthodes B3LYP/6-311G (d,p) et CAM-B3LYP/6-311G(d,p).

L'écart énergétique (ΔE_{gap}) a été estimé à 3,91 eV en utilisant la méthode B3LYP/6-311G(d,p), tandis qu'une valeur de 6,57 eV a été obtenue avec CAM-B3LYP/6-311G(d,p). Ces résultats illustrent clairement la dépendance de la structure électronique à la méthodologie adoptée, en

particulier à la nature de la fonctionnelle et de la base utilisée. L'application de la fonctionnelle CAM-B3LYP, intégrant les corrections à longue portée, engendre une augmentation notable de ΔE_{gap} , traduisant une plus grande séparation entre les orbitales frontières (HOMO-LUMO), phénomène généralement corrélé à une réactivité électronique réduite

1.4.2. Analyse du composé B :

Le composé B présente la même structure de base que le composé A, à l'exception de la position du groupement substituant, qui a été déplacé sur le squelette moléculaire. Les calculs montrent que cette simple modification a un impact sur les propriétés électroniques.

Le diagramme des orbitales moléculaires par la DFT pour le composé B étudié est présenté sur la Figure 4. La méthode B3LYP/6-311G (d,p) , les valeurs de HOMO et LUMO sont de -5,53 eV et -1,75 eV respectivement, ce qui donne un ΔE_{gap} de 3,77 eV. Avec CAM-B3LYP/6-311G (d,p), on obtient des niveaux de -6,88 eV pour le HOMO et -0,45 eV pour le LUMO, soit un ΔE_{gap} de 6,42 eV. Ces valeurs sont légèrement inférieures à celles observées pour le composé A. Cette diminution de ΔE_{gap} peut être interprétée comme une conséquence de la nouvelle position du substituant, qui modifie la délocalisation électronique à travers la molécule, influençant ainsi la stabilité relative des orbitales frontières.

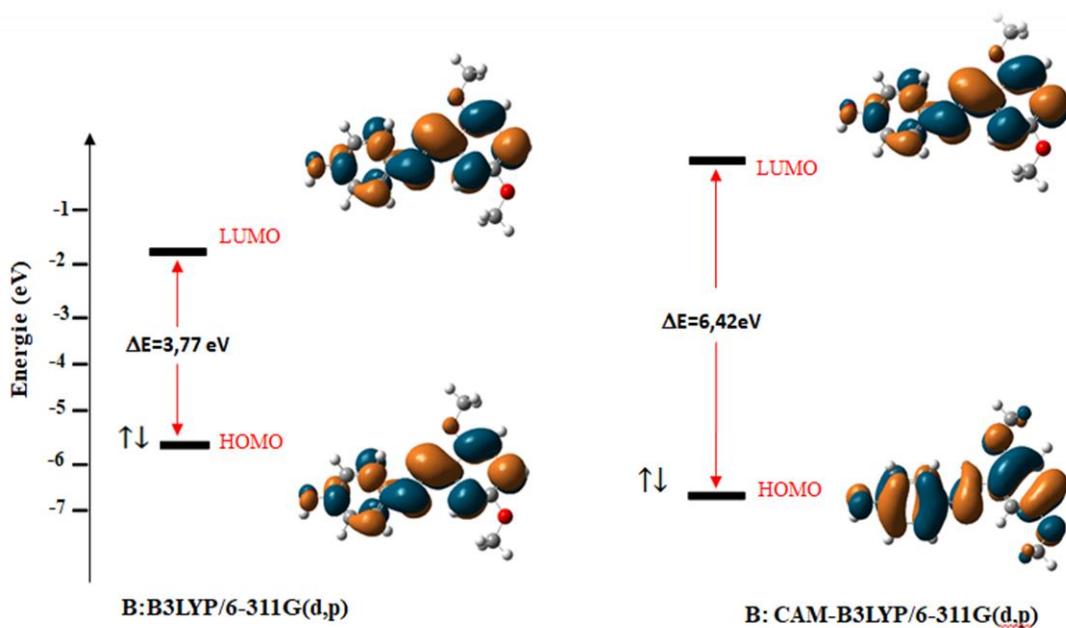


Figure 5: Diagramme des orbitales moléculaires frontières du A avec les méthodes B3LYP/6-311G (d,p) et CAM-B3LYP/6-311G(d,p).

1.4.3. Évaluation comparative

La comparaison entre les deux composés montre que, malgré leur similarité structurelle, le simple déplacement du groupement substituant induit une variation mesurable des propriétés électroniques, comme le montrent les niveaux HOMO/LUMO et les valeurs de ΔE_{gap} .

Le composé B présente systématiquement une valeur de ΔE_{gap} inférieure à celle du composé A, quel que soit le niveau de théorie utilisé. Cela suggère que B est théoriquement plus réactif et potentiellement plus adapté aux applications impliquant des processus d'absorption électronique ou de transfert de charge.

2. Analyse des spectres d'absorption UV-Vis obtenus par TD-DFT

Les propriétés d'absorption électronique du composé A et B ont été étudiées en utilisant la méthode TDDFT combinée à la fonctionnelle CAM-B3LYP et la base 6-311G (p,d). L'étude a été réalisée dans trois solvants ayant des polarités croissantes : le méthanol (MeOH), l'éthanol (EtOH) et le chloroforme (CHCl₃). Ces solvants ont été choisis afin d'examiner l'effet de la polarité sur les propriétés d'absorption électronique du composé A. Les calculs théoriques réalisés ont permis d'estimer les longueurs d'onde d'absorption (λ théoriques), les énergies correspondantes exprimées en electronvolts (E), ainsi que les facteurs d'oscillateur (f) et la nature des transitions électroniques impliquées.

Les résultats obtenus ont été résumés dans un tableau 11 et illustrés par un graphique (figure 5 et 6) montrant les courbes d'absorption pour chaque solvant.

Tableau 11: Les longueurs d'onde d'absorption électroniques expérimentales et théoriques et les contributions importantes pour le composé A et B

Solvant	$\lambda_{\text{exp}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{théo}} (\text{nm})$	E (eV)	F	Composition
A	MeOH	364	3,41	0,72	H → L (80%)
	EtOH	372	3,40	0,73	H → L (67%)
	CHCl ₃	378	3,39	0,73	H → L (66%)
B	MeOH	356	3,26	0,57	H-1 → L (66%)
	EtOH	360	3,26	0,58	H → L (68%)
	CHCl ₃	367	3,26	0,02	H → L (68%)

➤ Pour composé A :

Les résultats montrent que la polarité du solvant influence les propriétés d'absorption du composé A. En effet, les longueurs d'onde d'absorption (λ_{exp}) augmentent avec la polarité du solvant, passant de 364 nm pour le méthanol à 378 nm pour le chloroforme, ce qui suggère un effet de polarisation sur les niveaux énergétiques. Les énergies d'absorption (E) diminuent légèrement de 3,41 eV (MeOH) à 3,39 eV (CHCl₃), ce qui est cohérent avec la stabilisation des états excités dans les solvants plus polaires. Les facteurs d'oscillateur (f) montrent des valeurs similaires (0,72 à 0,73), indiquant que la transition principale HOMO → LUMO est forte et permise dans tous les solvants. Enfin, cette transition représente la majorité de la composition des transitions électroniques, avec des contributions de 80 % (MeOH), 67 % (EtOH) et 66 % (CHCl₃).

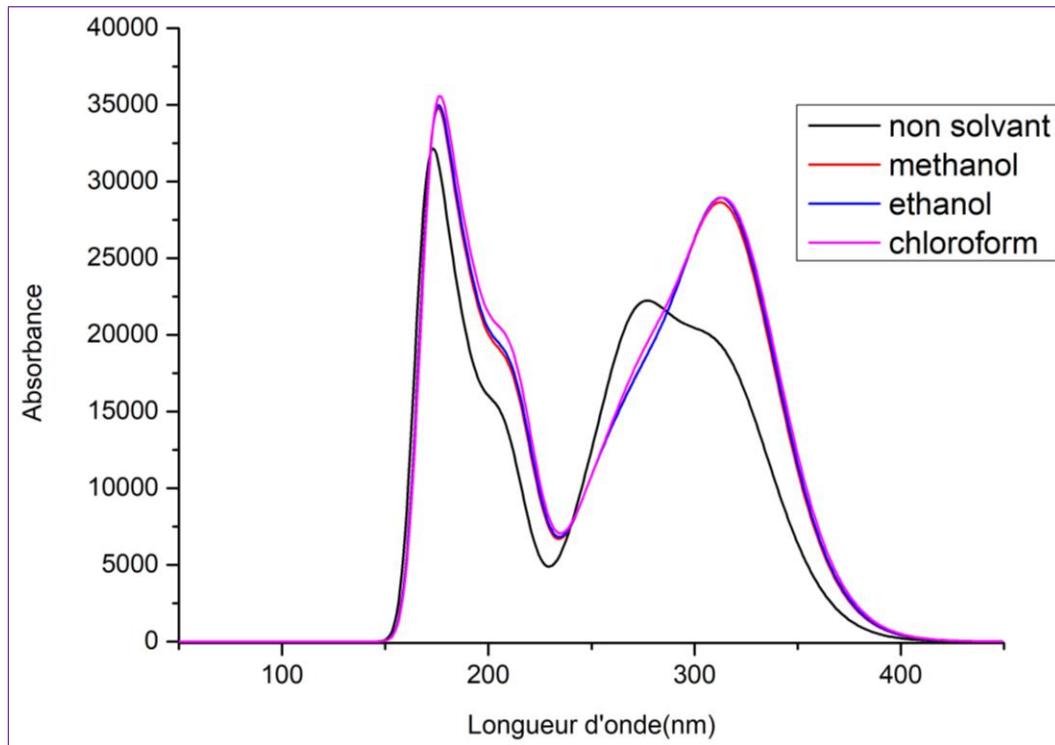


Figure 6: Spectres d'absorption théoriques de composé A dans différents milieux

➤ Pour composé B :

Les résultats spectroscopiques obtenus pour le composé B dans trois solvants de polarité croissante (méthanol, éthanol, chloroforme) montrent un comportement photophysique influencé

par la nature du solvant, ainsi que par la légère modification structurale du composé (changement de position d'un groupement par rapport au composé A).

D'une part, les longueurs d'onde d'absorption expérimentales (λ_{exp}) augmentent avec la diminution de la polarité du solvant : 356 nm dans le méthanol, 360 nm dans l'éthanol et 367 nm dans le chloroforme. Cette tendance indique un effet bathochrome (déplacement vers le rouge) caractéristique de l'influence solvatochromique.

D'autre part, les énergies d'absorption (E) calculées à partir de λ_{exp} sont constantes dans les trois solvants (3,26 eV), ce qui suggère une stabilité énergétique du niveau d'excitation principal. Cela peut s'expliquer par une faible sensibilité des orbitales frontières HOMO et LUMO aux interactions soluté-solvant.

Concernant les facteurs d'oscillateur (f), des différences significatives sont observées : 0,57 pour MeOH et 0,58 pour EtOH, indiquant une transition autorisée et intense, tandis que dans le CHCl₃, (f) chute fortement à 0,02. Cette baisse marquée dans un solvant moins polaire peut refléter une réorganisation électronique défavorable ou une transition moins permise dans cet environnement, ce qui mérite une attention particulière.

Enfin, l'analyse des transitions électroniques montre une différence intéressante par rapport au composé A. Dans MeOH, la transition dominante est HOMO-1 → LUMO (66 %), tandis que dans EtOH et CHCl₃, elle redevient HOMO → LUMO (~68 %). Ce changement pourrait être dû à un effet de solvatation local influençant l'ordre des orbitales occupées, ou à l'impact du déplacement du groupement sur la délocalisation électronique.

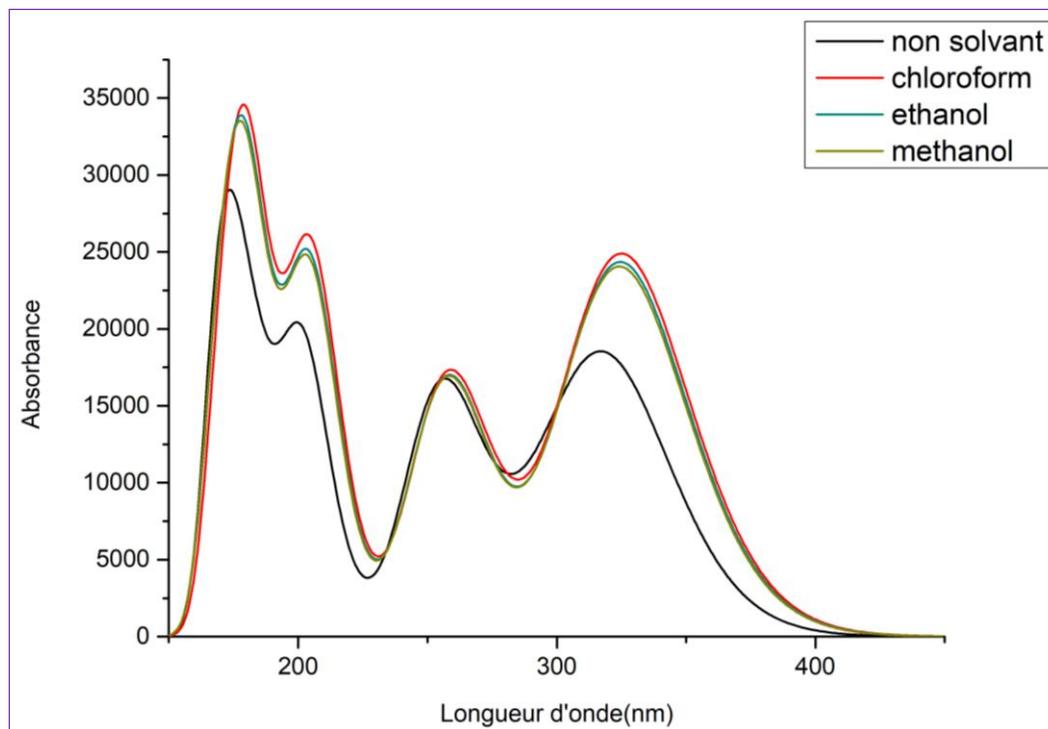


Figure 7: Spectres d'absorption théoriques de composé B dans différents milieux

Les résultats montrent que la polarité du solvant influence principalement la position des bandes d'absorption, avec un léger déplacement vers les grandes longueurs d'onde (effet bathochrome) dans les solvants moins polaires.

Références

- [1] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Petersson GA, Nakatsuji H, Li X, Caricato M, Marenich A, Bloino J, Janesko BG, Gomperts R, Mennucci B, Hratchian HP, Ortiz JV, Izmaylov AF, Sonnenberg JL, Williams Young D, Ding F, Lipparini F, Egidi F, Going J, Pengs B, Petrone A, Henderson T, Ranasinghe D, Zakrzewski VG, Gao J, Rega N, Zheng G, Liang W, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Throssell K, Montgomery JA Jr, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Keith T, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Millam JM, Klene M, Adamo C, Cammi R, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Farkas O, Foresman JB, Fox DJ (2009) Gaussian 09. Gaussian Inc, Wallingford CT.
- [2] Ceyhan, G., Tümer, M., Koese, M., McKee, V., & Akar, S. (2012). Structural characterization, luminescence and electrochemical properties of the Schiff base ligands. *Journal of Luminescence*, 132(11), 2917–2928.
- [3] Civalleri, B., Zicovich-Wilson, C. M., Valenzano, L., & Ugliengo, P. (2008). *CrystEngComm*, 10, 405–410.
- [4] Yanai, T., Tew, D. P., & Handy, N. C. (2004). A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters*, 393(1–3), 51–57.
- [5] Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J., & Fiolhais, C. (1993). Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 48(23), 4978–4987.
- [6] Perdew, J. P. (1986). Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 33(12), 8822–8824.

- [7] Petersson, G. A., Bennett, A., Tensfeldt, A. G., Al-Laham, M. A., Shirley, W. A., & Mantzaris, J. (1988). A complete basis set model chemistry. I. The total atomization energies of molecules containing first-row atoms. *The Journal of Chemical Physics*, 89(3), 2193–2218.
- [8] Chandy, S. K., Bowers, S., Raghavachari, K., & Li, L.-S. (2010). Efficient diffuse basis sets for density functional theory. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 6(12), 3123–3133.
- [9] Yeung, K. T., To, W. P., Sun, C., Cheng, G., Ma, C., Tong, G. S. M., Yang, C., & Che, C. M. (2017). A new family of luminescent copper(I) complexes with bisphosphine and phosphine oxide ligands: Synthesis, characterization, and photophysical properties. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(1), 139–143

Conclusion générale

Conclusion générale

- Les résultats d'optimisation confirment néanmoins que la DFT, et en particulier les fonctionnelles hybrides comme CAM-B3LYP, constituent des outils puissants et fiables pour la modélisation structurale des bases de Schiff. Cette base théorique solide ouvre la voie à l'interprétation spectroscopique (UV-Vis, IR) dans les sections suivantes de l'étude.
- Les écarts entre les données expérimentales et les valeurs calculées sont en grande partie dus aux approximations inhérentes aux méthodes DFT, à la nature des bases utilisées, ainsi qu'aux effets de solvant et de phase (les mesures expérimentales étant souvent effectuées en phase condensée ou en solution, alors que les calculs sont généralement réalisés en phase gazeuse).
- Les résultats obtenus mettent en évidence que la position d'un groupe fonctionnel, indépendamment de sa nature chimique, peut influencer de manière significative la réactivité électronique de la molécule. Cette étude souligne ainsi l'importance cruciale du contrôle précis de l'architecture moléculaire dans le cadre de la conception rationnelle de matériaux organiques aux propriétés électroniques spécifiques
- Parmi les résultats obtenus de l'analyse TDDFT, il ressort que le composé A présente un comportement photophysique stable, caractérisé par une transition HOMO → LUMO dominante et un profil d'absorption bien défini dans l'ultraviolet. La faible variation des longueurs d'onde et des énergies d'absorption en fonction du solvant indique une sensibilité limitée à la polarité, suggérant un potentiel intéressant pour des applications optoélectroniques ou spectroscopiques.

Annexes

Annexe 1

1/ Présentation générale du programme Gaussian:

Le programme gaussian a été créé à l'origine par John Pople en 1970 (Gaussian70). Le nom vient de l'utilisation par Pople d'orbitales gaussiennes pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. Gaussian est un logiciel de modélisation moléculaire. Il se base sur les lois basiques de la mécanique quantique, Gaussian prédit de nombreuses propriétés électroniques et moléculaires d'atomes, de molécules et aussi de réactions chimiques. Ces propriétés sont principalement : les énergies, la structure et les différents paramètres géométriques, les fréquences, les charges atomiques et les symétries des vibrations des systèmes moléculaires. Gaussian est rapidement devenu un programme de structure électronique très populaire et largement utilisé [1].

2/ Un logiciel de modélisation moléculaire comprend de manière générale les modules suivants :

- ✚ Construction, visualisation et manipulation des molécules.
- ✚ Calculs (énergietotale, le moment dipolaire, les énergies Homo et LUMO)
- ✚ Sauvegarde des structures et gestion des fichiers
- ✚ Etude des propriétés moléculaires [2].

3/ GAUSSIAN 09 :

LES chimistes, ingénieurs chimistes, biochimistes ou physiciens, et bien d'autres ont opté pour GAUSSIAN 09 mondialement reconnu pour ses capacités de premier plan pour la modélisation électronique de structure chimique. Disponible pour la majorité des systèmes d'exploitation du marché (Windows, Macintosh, Linux...), GAUSSIAN 09 nous permet de repousser les limites des calculs sans autres frontières que nos ressources informatiques. Basé sur les lois premières de la mécanique quantique, GAUSSIAN, généralement considéré comme le meilleur logiciel de chimie numérique, permet de pronostiquer des énergies, structures moléculaires et fréquences de vibration de systèmes moléculaires complexes, et d'anticiper leurs autres propriétés chimiques



4/ GaussView :

C'est l'interface graphique la plus avancée et puissante disponible pour GAUSSIAN. Avec GaussView, on peut importer ou construire les structures moléculaires qui nous intéressent, mettre en place, lancer, surveiller et

contrôler les calculs de GAUSSIAN. On peut évidemment récupérer et afficher les résultats, le tout sans jamais quitter l'application. La version GaussView

5 comprend de nombreuses nouvelles fonctionnalités conçues pour rendre le travail, avec les grands systèmes d'intérêt chimique, pratiques et simples. Il fournit également un soutien complet pour toutes les nouvelles méthodes et fonctions de modélisation de Gaussian [5].



5/ Caractéristiques disponibles dans le programme Gaussian :

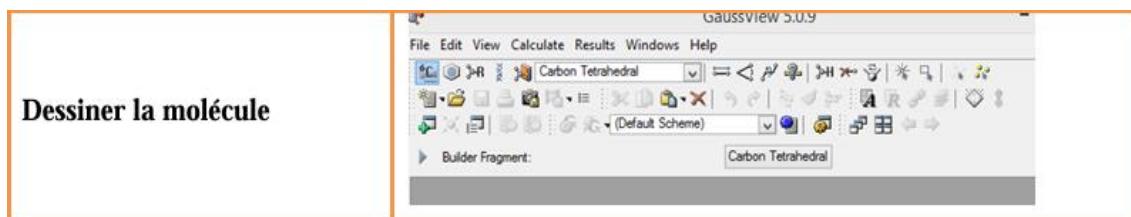
Les plus courantes permettent de traiter les caractéristiques physico-chimiques du système sont

- ✚ Optimisation de la géométrie.
- ✚ Fréquences de vibration.
- ✚ Propriétés thermodynamiques.
- ✚ Effets de solvant.
- ✚ Spectres UV-visible, IR, RMN et Raman.

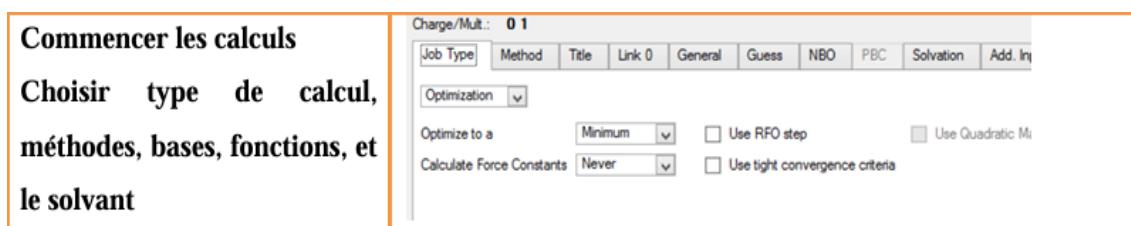
Recherche des états de transitions.

6/ Présentation des étapes de calcul avec Gaussian :

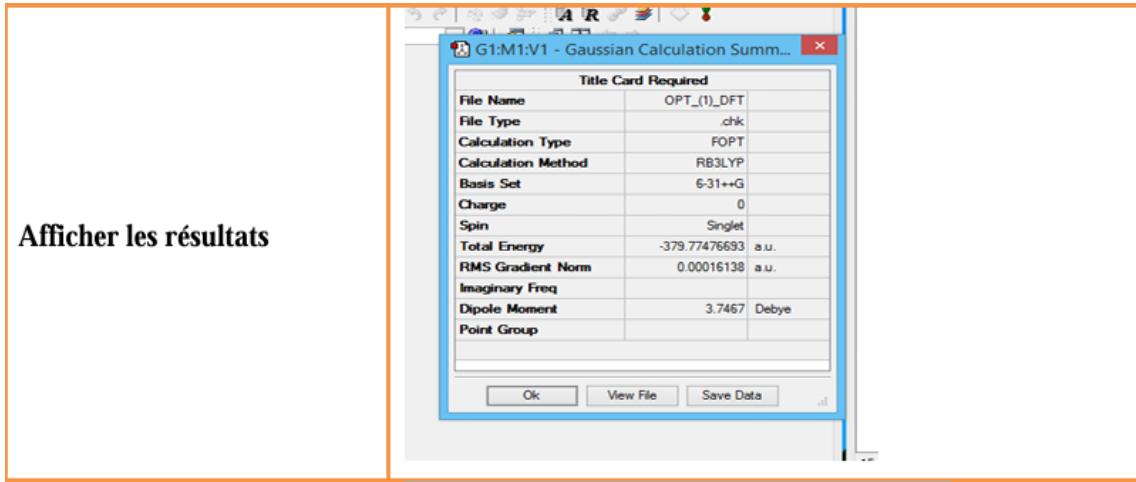
➤ Etape 01 :



➤ Etape 02 :

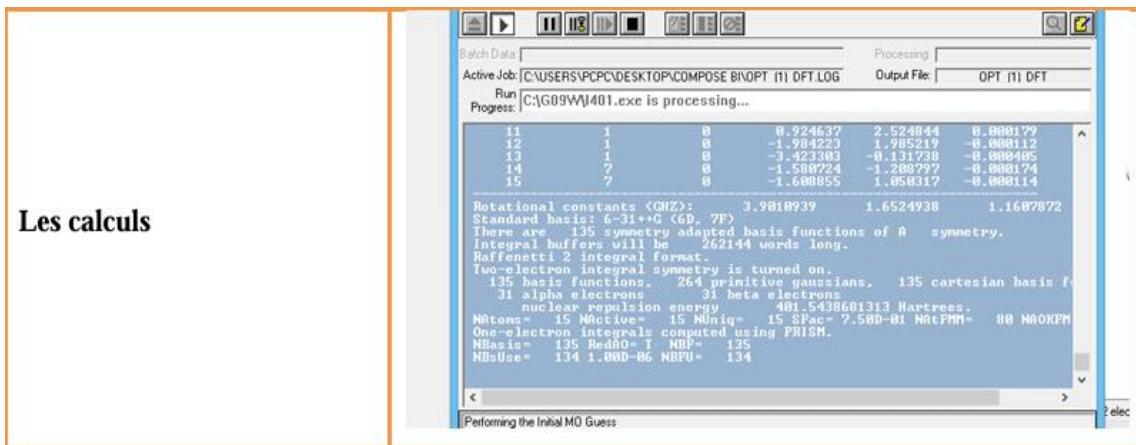


➤ Etape03 :

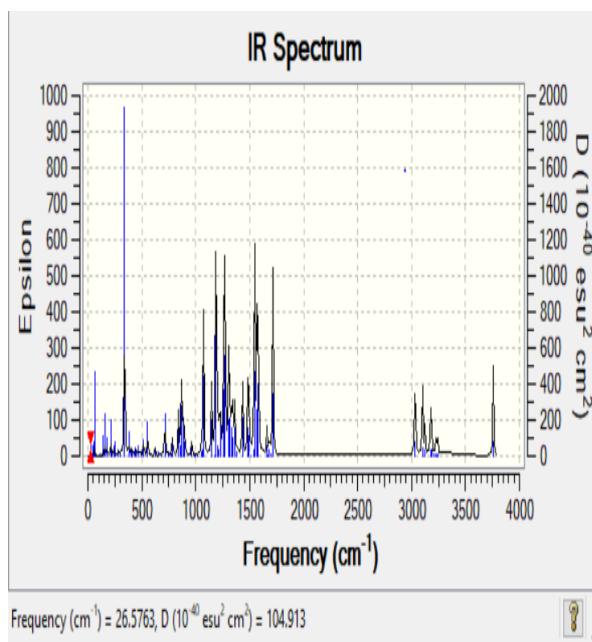
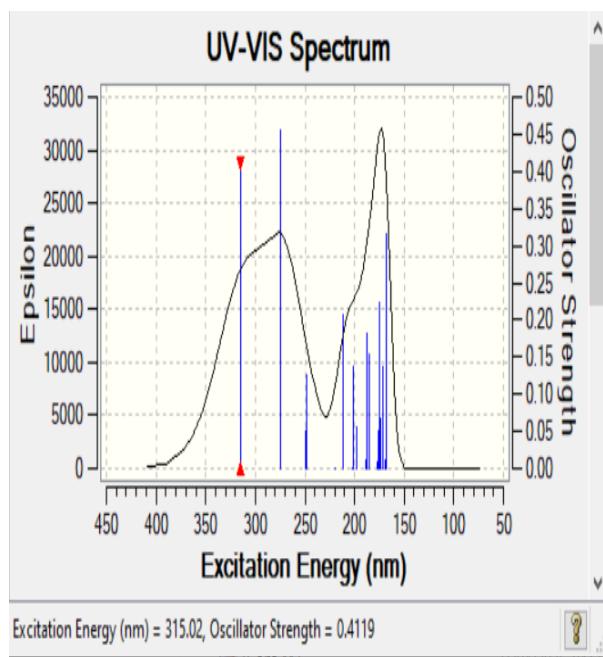
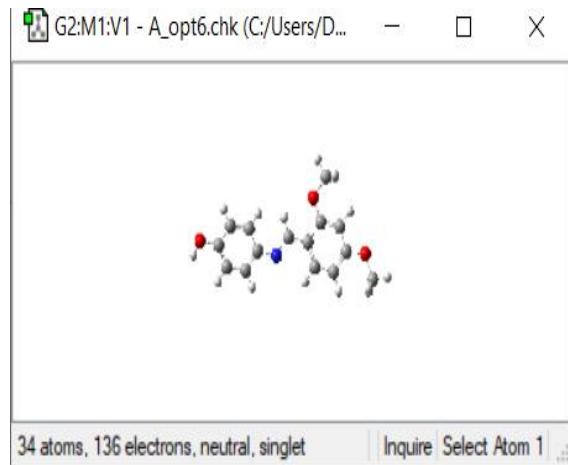
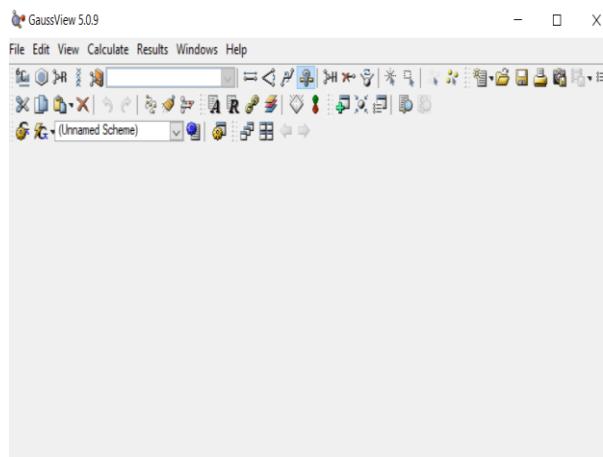


Afficher les résultats

➤ Etape04 :



Les calculs



Références:

- [1]. W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton, and J. A. Pople, Gaussian 70 (Quantum Chemistry Program Exchange, Program No. 237, 1970).
- [2] Reims, Atelier thématique "Modélisation des propriétés de molécules : pratique du logiciel Gaussian" URCA-ROMEO, 2008.
- [3] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R.

Annexe 2

Géométrie optimisé du molécule A au niveau B3LYP/6-311+G(d,p) :

Center	Atomic	Atomic	Coordinates (Angstroms)		
Number	Number	Type	X	Y	Z
<hr/>					
1	7	0	-1.166232	-0.716352	-0.005822
2	6	0	-3.402554	-1.475900	-0.490206
3	6	0	-4.794103	-1.320364	-0.498607
4	6	0	-5.365847	-0.152041	0.036395
5	6	0	-4.546390	0.849751	0.581928

6	6	0	-3.157382	0.692827	0.573414
7	6	0	-2.559396	-0.468010	0.021950
8	6	0	-0.298904	0.252577	-0.052471
9	1	0	-0.587881	1.305618	-0.140736
10	6	0	1.140691	-0.008126	-0.019750
11	6	0	2.075632	1.062232	-0.095771
12	6	0	3.452747	0.816868	-0.065055
13	1	0	4.187033	1.611797	-0.120357
14	6	0	3.921825	-0.505230	0.042317
15	6	0	3.020285	-1.584553	0.118881
16	1	0	3.368916	-2.608047	0.201305
17	1	0	-2.941659	-2.375278	-0.886641
18	1	0	-5.426391	-2.105777	-0.909978
19	1	0	-5.012838	1.729676	1.013298
20	1	0	-2.536614	1.462214	1.025418
21	8	0	-6.744062	0.067798	0.073656
22	1	0	-7.244017	-0.677439	-0.311481
23	8	0	5.303674	-0.633503	0.065111
24	6	0	5.877258	-1.961063	0.181463
25	1	0	6.957442	-1.808965	0.184026
26	1	0	5.570244	-2.445660	1.117508
27	1	0	5.595388	-2.591997	-0.671661
28	8	0	1.535178	2.337834	-0.198442
29	6	0	2.430149	3.475377	-0.287656

30	1	0	3.058058	3.556990	0.609190
31	1	0	3.065870	3.410471	-1.180280
32	1	0	1.780315	4.348399	-0.362218
33	6	0	1.647441	-1.316295	0.087406
34	1	0	0.922734	-2.122866	0.145352

Géométrie optimisé du molécule A au niveau CAM-B3LYP /6-311+G(d ,p):

Center	Atomic	Atomic	Coordinates (Angstroms)		
Number	Number	Type	X	Y	Z

1	7	0	-1.152963	-0.732981	0.009962
2	6	0	-3.380172	-1.436236	-0.557900
3	6	0	-4.757698	-1.263837	-0.571896
4	6	0	-5.316989	-0.144699	0.035904
5	6	0	-4.504510	0.795626	0.657834
6	6	0	-3.128596	0.624444	0.657713
7	6	0	-2.547377	-0.488023	0.036105
8	6	0	-0.301733	0.225707	-0.046023
9	1	0	-0.605311	1.267348	-0.130438
10	6	0	1.136904	-0.023332	-0.015010
11	6	0	2.051241	1.044869	-0.102726
12	6	0	3.417022	0.818569	-0.073442
13	1	0	4.141011	1.613126	-0.137208

14	6	0	3.893951	-0.486598	0.043413
15	6	0	3.015122	-1.562877	0.131020
16	1	0	3.374278	-2.574950	0.221655
17	1	0	-2.923742	-2.304325	-1.008639
18	1	0	-5.392414	-2.002228	-1.044964
19	1	0	-4.968932	1.641091	1.141750
20	1	0	-2.503484	1.343608	1.166955
21	8	0	-6.686657	0.085673	0.069882
22	1	0	-7.189249	-0.614770	-0.371977
23	8	0	5.270581	-0.603618	0.063898
24	6	0	5.863587	-1.913292	0.185464
25	1	0	6.933712	-1.744394	0.181197
26	1	0	5.571403	-2.392676	1.120377
27	1	0	5.589249	-2.549739	-0.656540
28	8	0	1.499012	2.308391	-0.216035
29	6	0	2.368358	3.454885	-0.319188
30	1	0	2.992275	3.555521	0.569359
31	1	0	2.997943	3.391044	-1.207103
32	1	0	1.707195	4.309237	-0.400572
33	6	0	1.648514	-1.313131	0.101456
34	1	0	0.937574	-2.123044	0.168128

Géométrie optimisé du molécule B au niveau B3LYP /6-311+G(d ,p):

Center Atomic Atomic Coordinates (Angstroms)

Number Number Type X Y Z

1	7	0	-0.833077	-0.490386	-0.032367
2	6	0	-3.035008	-1.342722	-0.515019
3	6	0	-4.431929	-1.247671	-0.520613
4	6	0	-5.052241	-0.107606	0.021291
5	6	0	-4.275704	0.926575	0.570172
6	6	0	-2.881671	0.830203	0.558254
7	6	0	-2.235851	-0.301671	0.000604
8	6	0	-0.005718	0.512655	-0.056440
9	1	0	-0.332427	1.555909	-0.117967
10	6	0	1.445707	0.304212	-0.030731
11	6	0	2.327043	1.411430	-0.075881
12	6	0	3.718969	1.202974	-0.050360
13	1	0	4.408353	2.039768	-0.084311
14	6	0	4.233231	-0.095078	0.019751
15	6	0	3.364220	-1.201961	0.065797
16	1	0	-2.536406	-2.219104	-0.917229
17	1	0	-5.030423	-2.057404	-0.935111
18	1	0	-4.779229	1.783408	1.006126
19	1	0	-2.294147	1.624431	1.011672
20	8	0	-6.437455	0.052985	0.062577
21	1	0	-6.907509	-0.709685	-0.326132

22	8	0	1.736388	2.673311	-0.143142
23	6	0	2.591781	3.841134	-0.199829
24	1	0	3.216260	3.922422	0.700009
25	1	0	3.230387	3.824957	-1.093191
26	1	0	1.913331	4.694036	-0.251665
27	6	0	1.980413	-1.000194	0.040987
28	1	0	1.266071	-1.815771	0.074862
29	8	0	3.982908	-2.449064	0.135240
30	6	0	3.137918	-3.625428	0.185928
31	1	0	2.493424	-3.615799	1.075298
32	1	0	2.515426	-3.708315	-0.715270
33	1	0	3.822886	-4.473156	0.238080
34	1	0	5.303874	-0.271954	0.040535

Géométrie optimisé du molécule B au niveau CAM-B3LYP /6-311+G(d ,p):

Center	Atomic Number	Atomic Number	Type	Coordinates (Angstroms)		
				X	Y	Z

1	7	0	-0.820878	-0.503890	-0.019567
2	6	0	-3.013337	-1.308836	-0.583573
3	6	0	-4.397521	-1.202446	-0.593447
4	6	0	-5.007524	-0.113849	0.021003

5	6	0	-4.238951	0.861970	0.644892
6	6	0	-2.856812	0.756983	0.640135
7	6	0	-2.225733	-0.324403	0.012405
8	6	0	-0.013037	0.491616	-0.052631
9	1	0	-0.356872	1.521902	-0.110017
10	6	0	1.437662	0.298345	-0.030126
11	6	0	2.297967	1.401472	-0.082725
12	6	0	3.679323	1.214662	-0.060029
13	1	0	4.351724	2.056654	-0.099484
14	6	0	4.202642	-0.066968	0.014292
15	6	0	3.353262	-1.170206	0.066876
16	1	0	-2.517400	-2.152052	-1.039719
17	1	0	-4.997669	-1.968022	-1.068232
18	1	0	-4.742086	1.682083	1.133568
19	1	0	-2.265543	1.503601	1.150214
20	8	0	-6.385512	0.051144	0.060274
21	1	0	-6.857069	-0.669514	-0.383374
22	8	0	1.693557	2.651069	-0.154851
23	6	0	2.518083	3.830355	-0.221199
24	1	0	3.139111	3.929456	0.670238
25	1	0	3.149314	3.821791	-1.110898
26	1	0	1.826108	4.662453	-0.275521
27	6	0	1.980394	-0.988535	0.045802
28	1	0	1.282766	-1.809637	0.085326

29	8	0	3.978421	-2.407632	0.140273
30	6	0	3.159468	-3.592029	0.200892
31	1	0	2.523486	-3.588789	1.087428
32	1	0	2.539480	-3.690630	-0.691511
33	1	0	3.855588	-4.420800	0.254492
34	1	0	5.268176	-0.236706	0.033480

Résumé

Ce mémoire est consacré à l'étude de la structure électronique et des propriétés spectroscopiques d'une série de bases de Schiff. Cette étude théorique repose sur des calculs quantiques réalisés à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et de sa version dépendante du temps (TD-DFT). L'ensemble des calculs effectués a pour objectif d'analyser l'effet des fonctionnelles hybrides sur l'optimisation géométrique, ainsi que l'impact des groupes fonctionnels et des solvants sur les propriétés optiques (UV-Vis, IR) et la stabilité photophysique des composés. Les résultats obtenus permettent de mieux comprendre les relations structure-propriété au sein de ces molécules, ouvrant la voie à leur utilisation dans le développement de matériaux organiques optoélectroniques.

MOTS-CLÉS : Bases de Schiff, DFT, TD-DFT, spectroscopie, HOMO-LUMO, optoélectronique.

الملخص

تُخصص هذه المذكرة لدراسة البنية الإلكترونية والخصائص الطيفية لسلسلة من قواعد شيف. وتعتمد هذه الدراسة النظرية على حسابات كمومية أُجريت باستخدام نظرية دالة الكثافة (DFT) وإصدارها المعتمد على الزمن (TD-DFT). تهدف الحسابات إلى تحليل تأثير الدوال الهجينية على تحسين الهندسة الجزيئية، بالإضافة إلى دراسة تأثير المجموعات الوظيفية وطبيعة المذيب على الخصائص البصرية (UV-Vis, IR) والاستقرار الفوتوفيزيائي للجزيئات المدروسة. تُساهم النتائج المحصلة في فهم أفضل للعلاقات بين البنية والخواص، مما يفتح آفاقاً لاستخدام هذه المركبات في تطوير مواد عضوية وظيفية لأغراض إلكترونية ضوئية.

الكلمات المفتاحية: قواعد شيف، DFT، TD-DFT، المطابفية، HOMO-LUMO، إلكترونيات ضوئية.