

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم : الكيمياء الصناعية

Mémoire présentée en vue de l'obtention
du diplôme de Master en : Génie des Procédés
Option : Génie de l'environnement

Titre :

ETUDE THEORIQUE DE LA STABILITE DES LIGANDS DES BASES DE SCHIFF

Présentée par :
Gherbia said

Devant le jury composé de :

Président : Mr. Benakcha. R
Encadreur : Mm. S. Almi
Examineur : Mm. AGGOUN Siham

Promotion Juin 2015

Dédicaces

A la mémoire de ma très chère mère

A mon père

A mes sœurs et mes frères

A mes belles sœurs et mes beaux frères

A mon oncle

A mes amis et mes collègues

A tous ceux qui me sont chers

REMERCIEMENT

Je tiens à remercier DIEU le tout puissant pour toute la volonté et le courage qu'il je ouvre a offert pour réaliser ce travail.

Ce mémoire a été dirigé par Madame S. Almi enseignante à l'université de Biskra, je tiens à la remercier tout spécialement pour la confiance qu'elle m'a accordée en me proposant ce sujet de recherche. Je la remercie également pour ses précieux conseils en me dirigeant tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Je remercie chaleureusement Mr. R. Benakcha, enseignant à l'université de Biskra, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à Mm. AGGOUN. S Maître Assistant (B) à l'université de Biskra, pour avoir participé avec intérêt à mon jury de mémoire en qualité d'examineur.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur. Y. MOFTAH, pour m'avoir guidée durant mon travail avec une disponibilité permanente et m'avoir fait bénéficier de ses connaissances.

Un grand merci à mes professeurs et mes collègues de la spécialité chimie industrielle de Biskra, Promotion 2015.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements et l'expression de mon respect à mon collègue Ahmed et Farid et Allaoua et Kamal et Saad qui m'a donné un coup de main et m'a beaucoup aidé.

Enfin je veux dire merci à toute ma famille; surtout à mes parents, mes frères et mes sœurs. Pour leur soutien tout au long de ces années.

Soyez assuré de ma profonde gratitude.

Said gherbia

SOMMAIRE

RESUME

LISTE DE TABLEAUX

LISTE DE FIGURE

LISTE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE.I

GENERALTE SUR LES BASES DE SCHIFF

I.1. Bases de Schiff	3
I.1.1. Définition	3
I.2. Synthèse des bases de Schiff	4
I.3. Classification des bases de Schiff	5
I.3.1. Base de Schiff monodentate	5
I.3.2. Base de Schiff bidentate	6
I.3.3. Base de Schiff tridentate.....	7
I.3.4. Base de Schiff tétradentate	7
a) Type NNOO (N2O2) donneurs.....	7
b) Type NNNO (N3O) donneurs.....	8
I.3.5. Base de Schiff pentadentate.....	8
a) Type NNOOO donneurs (N2O3).....	8
b) Type NNNNOO donneurs N3O2	8
I.3.6. Base de Schiff hexadentate.....	8
I.3.7. Base de Schiff heptadentate (N4O3 donneurs).....	9
I.4. L'importance des bases de Schiff	9
I.4.1. comme nucléase artificielle	9
I.4.2. Comme catalyseur chimique	10

I.5. Complexes de cobalt	11
I.6. Complexes de Nickel	12
I.7. Complexes de cuivre	1

CHAPITRE.II

GENERALETE SUR L'ETUDE THEORIQUE

II.1. Introduction	17
II.1.1 Les méthodes de la chimie théorique	17
a) L'approximation de Born-Oppenheimer	17
II.1.2. Les méthodes quantiques	17
II.1.2.1. La méthode de Hückel.....	18
II.1.2.2. Les méthodes de champ auto-cohérent (Self Consistent Field,	18
➤ -Les méthodes ab initio.....	18
➤ Les méthodes semi-empiriques	18
➤ Les méthodes empiriques	18
II.2. La méthode Hartree-Fock	19
II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité	19
II.3.1. Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité	19
II.3.1.1. Théorie de Hohenberg et Kohn.....	20
II.3.1.2. Approche de Kohn et Sham	21
II.3.2. Principales fonctionnelles utilisées en DFT	23
II.3.2.1. Approximation de la densité locale	23
II.3.2.2. L'approximation du gradient généralisé	24
II.3.2.3. Les fonctionnels hybrides	25
II.3.3. Les succès et limites de la DFT	25
II.4. Spectre UV	26
II.5. Charges atomiques	26
II.6. Mécanique moléculaire	27

II.6.1. Introduction	27
II.6.2. Les énergies en mécanique moléculaire	27
II.6.3. Applications.....	28
II.6.3.1. Optimisation de géométrie	28
II.6.3.2. Influence du solvant.....	29
II.7. Dynamique moléculaire	29

CHAPITRE.III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Introduction	30
III.2. Traitement des molécules.....	31
III.3. Résultats et discussion	31
III.3.1. Choix de la méthode de calcul adaptée aux éléments lourds.....	31
III.3.2. Calcule de l'énergie de stabilité des ligands	31
III.3.3. Calcule la Distances des liaisons actives	34
III.3.4. Calcule de la charge Mulliken	36
III.3.5. Etude de l'effet de substituant	39
CONCLUSION GENERALE	41

BIBLIOGRAPHIES

RESUME

Au cours de ce mémoire, nous avons intéressés à l'étude de l'effet de substituant sur une molécule base de Schiff en utilisant les méthodes de la chimie quantique moderne.

Les travaux théoriques réalisés nous ont permis d'étudier en détail, sur la base de méthodes DFT et Hartree-Fock, les propriétés structurales, électroniques et spectroscopiques dans les ligands de base de schiff (*salicylidène ortho, méta et para toluidine (HSA CH₃), la salicylidène ortho, méta et para nitro-aniline (HSA-NO₂), la salicylidène ortho, méta et para chloro-aniline (HSA Cl)*). Nous avons montré à travers l'étude systématique sur ces ligands que la meilleure méthode d'optimisation de la géométrie d'une molécule imposée est la méthode DFT/B3LYP/6-311G(d) et surtout pour les composés organiques.

En se basant sur les résultats obtenus en calculant l'énergie de stabilité nous avons obtenu que l'ordre croissant soit comme suite :



En ce qui concerne la charge est comme suite :



En ce qui concerne la position des substituant, on a trouvé l'ordre croissant de la stabilité des composés suivant:



Mots-clés: Optimization, DFT, Hartree-Fock, B3LYP, Gaussian, salicylidène, salicylidène toluidine (HSA CH₃), la salicylidène nitro-aniline (HSA-NO₂), salicylidène chloro-aniline (HSA Cl))

LISTE DE TABLEAUX

Tableaux	TITRE DE TABLEAUX	N° page
1	Tableau 1: Energie de Stabilité ΔE_{stab} (total) (kcal/mol) de tous les systèmes étudiés par la méthode HF.	32
2	Tableau 2: Energie de Stabilité ΔE_{stab} (total) (kcal/mol) de tous les systèmes étudiés par la méthode DFT en utilisant la fonctionnelle B3LYP.	33
3	Tableau 3: Energie de Stabilité ΔE_{stab} (total) (kcal/mol) de tous les systèmes étudiés par la méthode DFT en utilisant la fonctionnelle PBEPBE.	33
4	Tableau 4: Energie de Stabilité ΔE_{stab} (total) (kcal/mol) de tous les systèmes étudiés par la méthode DFT en utilisant la fonctionnelle LSDA.	34
5	Tableau 5: Longueurs de liaisons actives (\AA) calculées par la fonctionnelle HF avec trois bases différentes.	35
6	Tableau 6: Longueurs de liaisons actives (\AA) calculées par la fonctionnelle DFT/B3LYP avec trois bases différentes.	35
7	Tableau 7: Longueurs de liaisons actives (\AA) calculées par la fonctionnelle DFT/PBEPBE avec trois bases différentes.	35
8	Tableau 8: Longueurs de liaisons actives (\AA) calculées par la fonctionnelle DFT/LSDA avec trois bases différentes.	36
9	Tableau 9: charge Mulliken calculées par la fonctionnelle HF avec trois bases différentes.	37
10	Tableau 10: charge Mulliken calculées par la fonctionnelle DFT (B3LYP, PBEPBE, LSDA) avec trois bases différentes.	38

LISTE DE FIGURE

Fig	Titre de Figure	N° .Page
1	Fig 1: Formation de bases de Schiff	3
2	Fig 2: La séquence réactionnelle pour la synthèse d'une base de Schiff.	4
3	Fig 3: Réaction de déshydratation d'une base de Schiff catalysé par un acide.	5
4	Fig 4: Exemple d'une base de Schiff monodentate.	5
5	Fig 5: Complexe de Pd à base de Schiff monodentate.	6
6	Fig 6 : Exemples de bases de Schiff bidentates [10].	6
7	Fig 7: Exemple de base Schiff bidentate NN donneurs (a, b: conformes).	6
8	Fig 8: Exemple de base de Schiff bidentate NO donneurs [11].	6
9	Fig 9: Base de Schiff trimdentate (ONO donneurs) [14].	7
10	Fig 10: Base de Schiff tridentate (NON donneurs) [15].	7
11	Fig11: Exemple d'une base de Schiff tétradentate (NNOO donneurs) [17].	7
12	Fig 12: Base de Schiff tétradentate (NNNO donneurs) [18].	8
13	Fig 13: Base de Schiff pentadentate (N₂O₃ donneurs) [19].	8
14	Fig 14: Base de Schiff pentadentate (N₃O₂ donneurs) [20].	8
15	Fig 15: Exemple d'une base de Schiff hexadentate [21,22].	8
16	Fig 16: Base de Schiff heptadentate (N₄O₃ donneurs) [23].	9
17	Fig 17: N,N'-bis(salicylidène) éthylènediamine.	9
18	Fig 18: 2,9-bis (2-hydroxyphényl)-1,10-phénanthroline.	10
19	Fig 19: Oxydation de (Co^{II}-(l^{tBu})), en présence d'acide acétique.	12
20	Fig 20:a) Spectre RPE en bande X en fonction de la température de [Ni^{II}-l^{tBu}],monooxydé à 0.5 mM dans CH₂Cl₂.Puissance	

	microonde:1 mW, amplitude de modulation: 0.63 mT. b) représentation des deux tautomères de valence en équilibre dans CH₂Cl₂.	13
21	Fig 21: Oxydation de [Ni^{II}(15)•]² et représentation des deux tautomères de valence en présence de pyridine.	14
22	Fig 22: Structure cristallographique par diffraction des rayons X de [Ni^{II}(1^tBu)•]⁺ et représentation schématique.	15
23	Fig 23: Représentation du complexe [Cu^{II}(18)] (à gauche) et de sa structure cristallographique par diffraction des rayons X (à droite).	16
24	Fig 24.Energies dans la molécule d'éthane.	28
25	fig.25.conformations de l'éthane.	28
26	Fig.26.Représentation des forces exercées.	29
27	Fig 27: les ligands de base de shiff (HSA, HSA CH₃, HSA NO₂, HSA Cl).	30
28	Fig28: les molécules optimisés des ligands de base de shiff (HSA, HSA CH₃, HSA NO₂, HSA Cl).	40

LISTE DES ABREVIATIONS

C : Carbone

H : Hydrogène

N: Azote

AND: l'acide dés oxyribonucleique

VIH: **Virus** del'immunodéficiene

ARN: Acide ribonucléque

OM-COLA: Approximation OM-CLOA

GGA: Generalized Gradient Approximation

LDA: Local Density Approximation

LSDA: Local Spin Density Approximation

HF: Hartree-Fock

DFT: Density Functional Theory

B3LYP: Becke 3-Parameter Lee-Yang-Parr

SCF: Self Consistent Field

LCAO: Linear Combination of Differential Overlapping

INTRODUCTION

GENERALE

La chimie des complexes a fait l'objet de plusieurs recherches. Parmi, celle concernant la complexation des ions métalliques par des molécules organiques, tel que les base de Schiff.

Les bases de Schiff portent réellement le nom de leur inventeur Hugo Schiff¹ (1834-1915) qui fut le premier chimiste à synthétiser ce type de composés. Depuis, nous devons faire remarquer que la synthèse de ces produits est toujours d'actualité particulièrement durant les deux dernières décennies. Ainsi, leurs complexes de métaux de transition continuent à attirer l'attention de nombreuses équipes de recherche dans le monde que ce soit les universitaires ou les industriels.

Ils peuvent avoir une vaste application dans le domaine du traitement des eaux à cause de leur grande capacité de complexation des métaux de transition notamment dans la récupération des métaux lourds dans les effluents nocifs industriels ou des éléments radioactifs dans les déchets nucléaires.

Les ligands bases de Schiff peuvent être classés selon leurs nombres de sites chélatants, c'est pourquoi ces ligands sont susceptibles de se présenter sous une variété de sites chélatants, communément appelés « dents » à savoir mono, bi, tri, tétra ou polydentés. Les tétradentates et hexasdentates sont les plus étudiés dans la littérature à cause de leur stabilité accrue, induite par la sphère chélatante qui encage parfaitement l'ion métallique.

Au cours de la dernière décennie, les techniques expérimentales et théoriques ont fortement évolué permettant la caractérisation et la compréhension à l'échelle atomique des processus physico chimiques intervenant aux interfaces (e.g.solide-gaz).

Parmi ces techniques les méthodes de calcul théorique.

Le programme GAUSSIAN est utilisé pour optimiser les géométries des molécules étudiées et pour calculer leurs fréquences. Ces calculs sont effectués avec les méthodes, HF et la DFT avec les fonctionnelles PBE, B3LYP ou B97-D.

Le présent manuscrit se présente sous forme de trois chapitres.

Le premier donne un aperçu bibliographique sur la synthèse des ligands bases de Schiff. Cette partie bibliographique est spécialement focalisée sur les exemples de ligands base de schiff,

Le deuxième chapitre est un aperçu complet sur les méthodes utilisées dans l'optimisation du ligand et les approximations de calcul d'énergie.

Dans le troisième chapitre sont présentés les résultats obtenus lors du calcul de l'énergie et l'optimisation de la géométrie des ligands bases de Schiff par la méthode HF et DFT.

Et enfin une conclusion générale clôture ce modeste travail.

CHAPITRE I

I.1. Bases de Schiff

Les ligands bases de Schiff et leurs complexes métalliques de transition représentent une classe importante de chélates dans la chimie de coordination. Ces composés ont toujours joué un rôle important dans différents domaines de la chimie. En effet, des efforts considérables ont été déployés pour développer les méthodes de synthèse de ces composés.

Cette catégorie de composés a été une sorte de modèles pour les ligands porphyrines et leurs complexes de métaux de transition qui ont suscité, pendant très longtemps une attention très particulière chez beaucoup de chercheurs en se basant sur leur importance dans le domaine biologique, médicinale, pharmaceutique, catalytique, magnétisme ainsi que dans le domaine industrie [1].

I.1.1. Définition

Une base de Schiff est définie comme tout produit comportant une fonction imine (C=N) dont l'un des constituants sur le carbone ou sur l'azote, est un groupement aromatique. Ce produit résulte de la réaction entre un azote nucléophile provenant d'une amine primaire et un composé carbonylé, suivie de l'élimination d'une molécule d'eau [2].

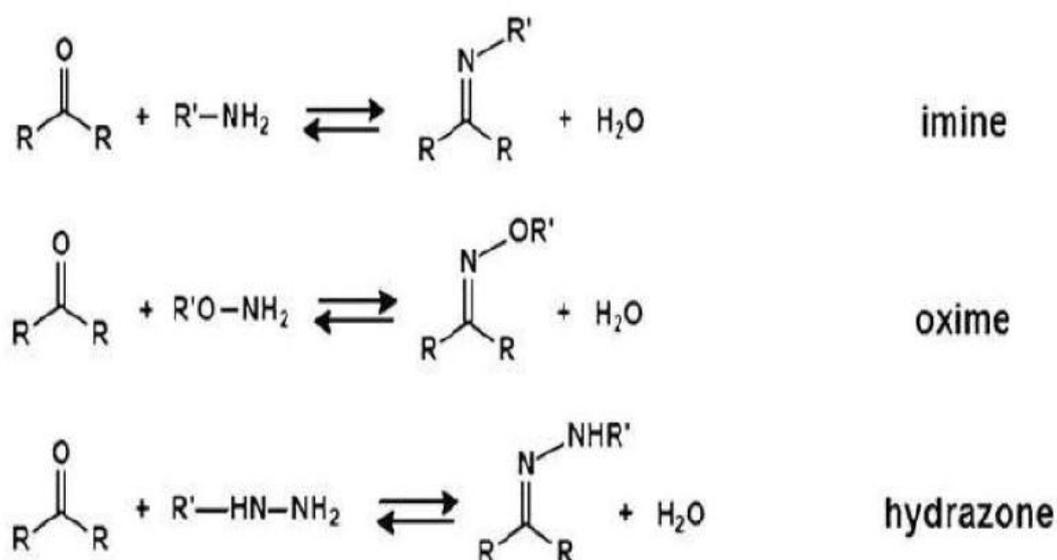


Fig 1: Formation de bases de Schiff.

I.2. Synthèse des bases de Schiff

La formation des bases de Schiff à partir d'un aldéhyde ou une cétone est une réaction.

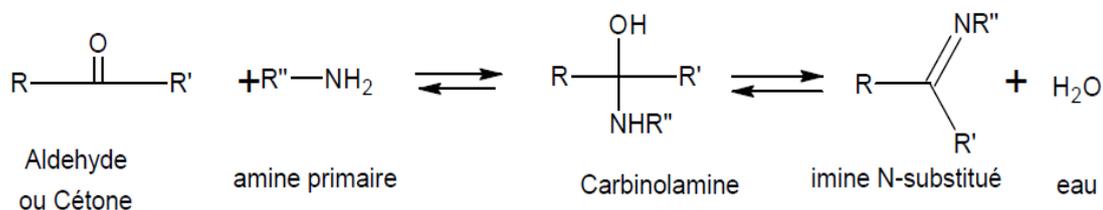


Fig 2: La séquence réactionnelle pour la synthèse d'une base de Schiff.

Ainsi, on peut noter plusieurs chemins réactionnels permettant d'accéder à ce type de composés [3]. En général, la réversibilité de cette réaction impose souvent l'élimination de l'eau du milieu réactionnel afin de déplacer l'équilibre vers la droite ou vers la formation de la base de Schiff. Ceci est réalisable par l'emploi d'un montage couramment appelé «Dean-stark». La première étape dans cette réaction c'est l'attaque de nucléophile de l'atome d'azote de l'amine sur le de carbonyle, qui conduit à un intermédiaire instable dont un atome de carbone est porteur de deux groupement électro-attracteur (la fonction hydroxyle et la fonction amine NHR). La réaction peut adopter le chemin inverse conduisant à la formation des produits de départ. Enfin, lorsque le groupe hydroxyle se trouve éliminé, la fonction imine C=N est aussitôt formée [4,5] et la base de Schiff est alors obtenue. Il est à noter que beaucoup de facteurs peuvent affecter le cours de cette réaction de condensation, par exemple le pH de solution, l'effet stérique ainsi que les effets électroniques. Comme l'amine est basique, elle est rapidement protonée dans le milieu acide faisant en sorte qu'elle ne peut plus fonctionner comme agent nucléophile et par conséquent la réaction ne peut pas avoir lieu. En outre, dans un milieu fortement basique, la réaction est empêchée à cause de l'absence des protons dans le milieu réactionnel qui provoquent l'attaque de l'hydroxyle du carbinoamine conduisant à la formation de la base de Schiff et l'eau [6].

Généralement les aldéhydes réagissent plus vite que les cétones dans ces réactions de condensation puisque la base de Schiff résultante de l'aldéhyde présente moins de gênes stériques que ceux d'une cétone. De plus, la densité électronique sur l'atome du carbone du groupe carbonyle est plus faible dans le cas de la cétone que dans le cas de l'aldéhyde

faisant en sorte que l'efficacité de l'attaque nucléophile de l'amine est régulée en tant que telle [5].

Les bases de Schiff sont généralement des solides qui précipitent au fur et à mesure de leur formation dans le milieu réactionnel facilitant ainsi leur éventuelle séparation qui peut être aisément réalisée par filtration.

Comme est de coutume dans les réactions catalytiques d'employer des quantités infimes de catalyseur, c'est effectivement le cas ici afin d'assurer l'attaque nucléophile de l'amine sinon la base de Schiff ne serait jamais formée [7].

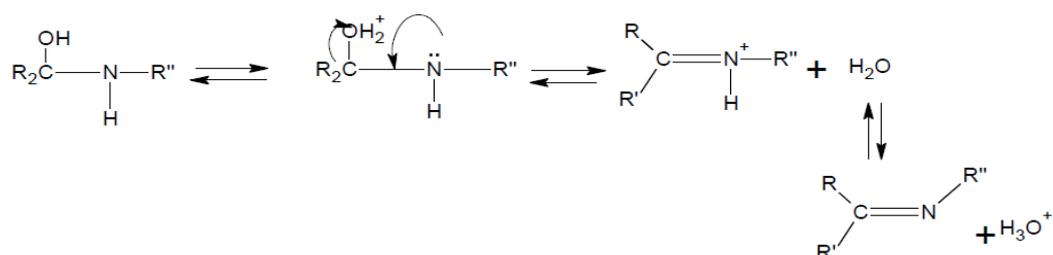


Fig 3: Réaction de déshydratation d'une base de Schiff catalysé par un acide.

La formation des bases de Schiff est alors séquencée par deux types de réactions, l'addition suivie par l'élimination.

I.3. Classification des bases de Schiff

A la base de nombreux sites de coordination, on peut classer les ligands, bases de Schiff, selon plusieurs structures: mono, bi, tri, tétra, penta, hexa et heptadentate comme suit:

I.3.1. Base de Schiff monodentate

C'est une molécule qui possède un seul site de fixation à l'atome métallique, elle cède au métal central un doublet non liant avec création d'une liaison.

Cette base est illustrée par l'exemple qui suit à savoir la réaction de la méthyl-amine avec le benzaldéhyde suivie par une déshydratation:

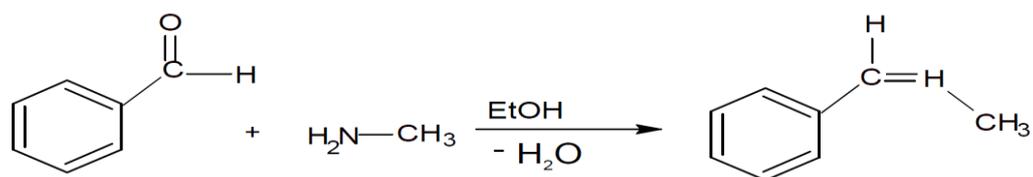


Fig 4: Exemple d'une base de Schiff monodentate.

Signalons toutefois que dans ce type de ligands, la présence d'un seul atome d'azote (N) comme donneur d'électron ne peut stabiliser le complexe [8], bien que Kuzmina et coll [9] aient pu former, avec les ligands illustrés en (Figure-5), un complexe de palladium stabilisé par l'interaction : Pd... .H.

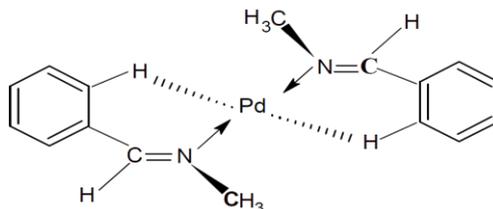


Fig 5: Complexe de Pd à base de Schiff monodentate.

I.3.2. Base de Schiff bidentate

Ce genre de base de Schiff peut exister sous forme de plusieurs types. Les bidentates peuvent être O,O ou bien N,N tels que les composés suivants:

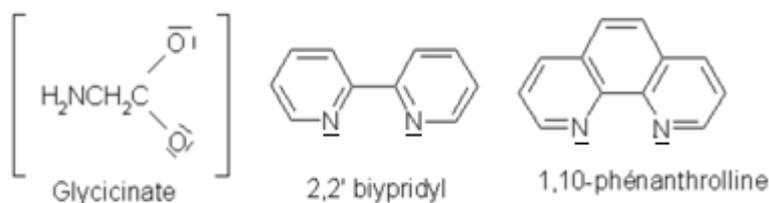


Fig 6 : Exemples de bases de Schiff bidentates [10].

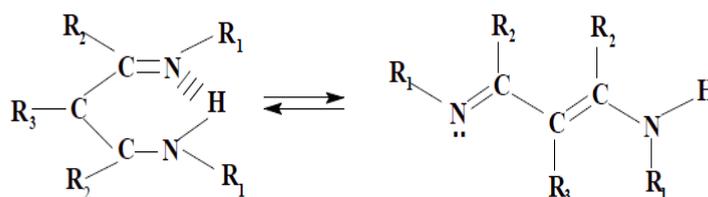


Fig 7: Exemple de base Schiff bidentate NN donneurs (a, b: conformes).

De plus, on peut trouver des ligands bases de Schiff contenant des sites N,O donneurs:

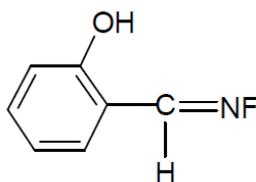


Fig 8: Exemple de base de Schiff bidentate NO donneurs [11].

I.3.3. Base de Schiff tridentate

L'utilisation des ligands tridentates dans la chimie de coordination fournit un moyen facile pour stabiliser les métaux de transition et les éléments donneurs qui profitent de l'effet chélate [12], i.e les ligands tridentates qui ont un site (ONO) donneur réagissent avec les métaux de transition pour donner des hétérocycles stables [13].

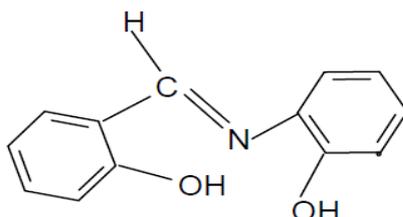


Fig 9: Base de Schiff tridentate (ONO donneurs) [14].

On peut trouver également une base de Schiff tridentate (NON) qui peut être présentée par la réaction du salicyaldéhyde avec le méthylène diamine.

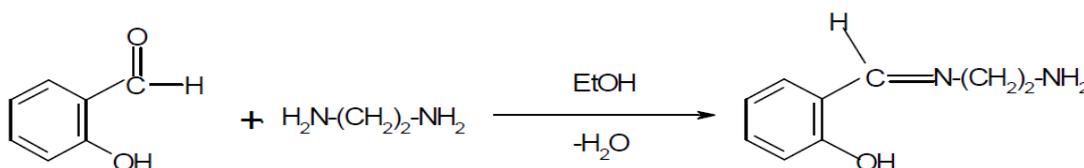


Fig 10: Base de Schiff tridentate (NON donneurs) [15].

I.3.4. Base de Schiff tétradentate

Les bases de Schiff tétradentates sont les plus étudiées en vue de l'obtention des complexes car elles présentent une grande habilité à coordiner les ions métalliques, et les complexes ainsi formés s'avèrent être stabilisé par leur structures relatives. Un grand nombre de ces bases de Schiff dérive de l'acétophénone, de salicyaldéhyde ou autres composés apparentés [16].

a) Type NNOO (N₂O₂) donneurs

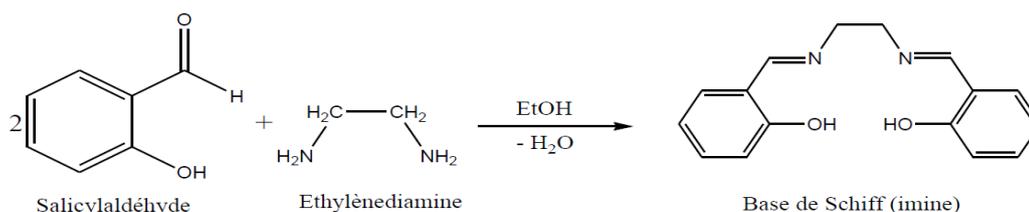


Fig11: Exemple d'une base de Schiff tétradentate (NNOO donneurs) [17].

b) Type NNNO (N_3O) donneurs

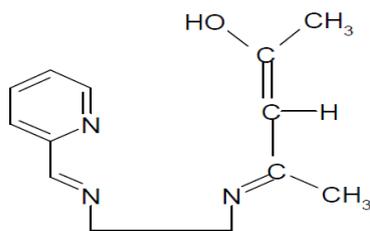


Fig 12: Base de Schiff tétradentate (NNNO donneurs) [18].

I.3.5. Base de Schiff pentadentate

a) Type NNOOO donneurs (N_2O_3)

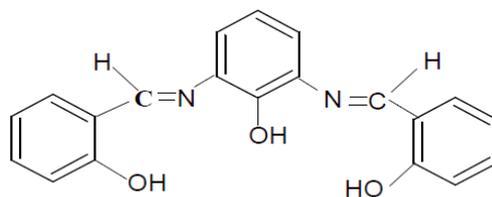


Fig 13: Base de Schiff pentadentate (N_2O_3 donneurs) [19].

b) Type NNNOO donneurs N_3O_2

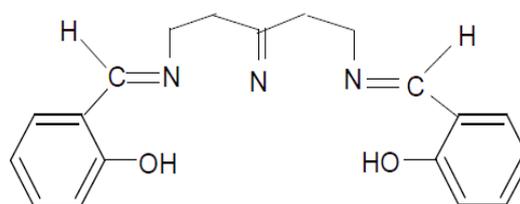


Fig 14: Base de Schiff pentadentate (N_3O_2 donneurs) [20].

I.3.6. Base de Schiff hexadentate

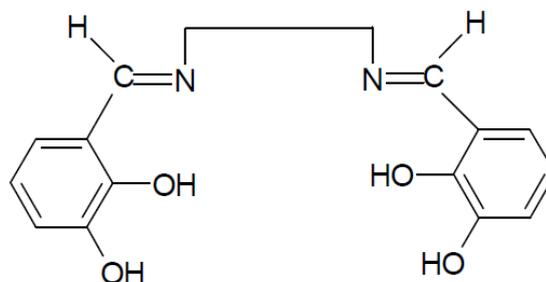


Fig 15: Exemple d'une base de Schiff hexadentate [21,22].

I.3.7. Base de Schiff heptadentate (N_4O_3 donneurs)

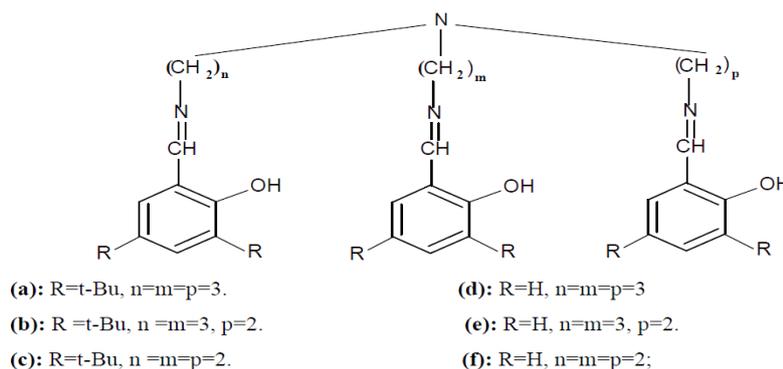


Fig 16: Base de Schiff heptadentate (N_4O_3 donneurs) [23].

I.4. L'importance des bases de Schiff

Les Bases de Schiff en métal de transition jouent un rôle essentiel spécialement dans la médecine, les systèmes biologiques et les industries. Le champ de la médecine a été témoin d'une augmentation du nombre de complexes avec la valeur thérapeutique, par exemple:

I.4.1. comme nucléase artificielle

Actuellement, il y a un intérêt considérable au développement des nucléases synthétiques. L'utilité de tels composés s'étend de leur emploi comme outils en biologie moléculaire du développement de nouveaux médicaments potentiels à visée anticancéreuse ou antivirale.

A titre d'exemple les dérivés du salène N, N'- bis (salicylidène) éthylènediamine (Figure- 17) complexés à différents métaux, constituent des nucléases artificielles.

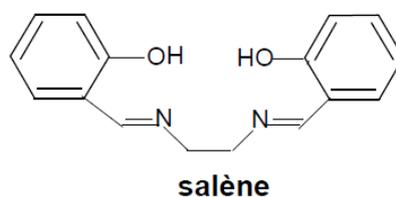


Fig 17: N,N'-bis(salicylidène) éthylènediamine.

Ces molécules sont connues pour être de bons chélateurs des métaux. La déprotonation des fonctions du ligand salénique fournit une double charge négative qui, avec des cations doublement chargés permet d'obtenir des complexes neutres. Des

aménagements fonctionnels peuvent être réalisés au niveau du noyau aromatique ce caractère visait conférer aux salènes une meilleure affinité pour les acides nucléiques.

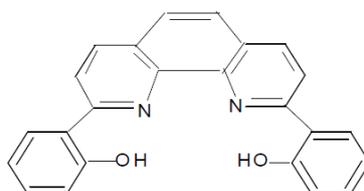
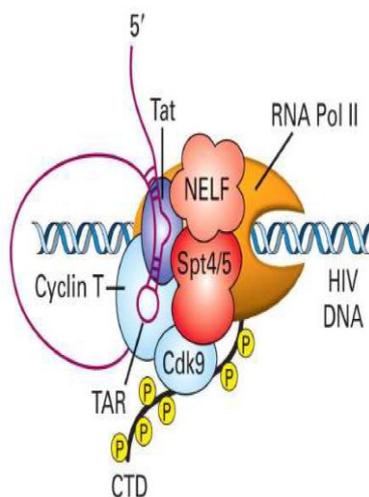


Fig 18: 2,9-bis (2-hydroxyphényl)-1,10-phénanthroline.

L'interaction de complexes avec l'ADN dépend du métal et la meilleure stabilisation est obtenue avec le complexe du métal de transition. Cette stratégie a pour but d'améliorer la reconnaissance de l'ADN et d'induire ainsi une meilleure coupure, ou bien une coupure très sélective.

Le mécanisme de transactivation de l'expression génétique du virus du sida de type 1 (VIH-1) nécessite l'interaction de la protéine Tat (riche en acide aminés basique) avec une région réponse d'un ARN appelé TAR. L'inhibition de l'interaction Tat-TAR constitue une nouvelle approche pour un thérapeutique anti-sida. Ce type des composés comportent une chaînes latérale basique ont donc été étudiés.



Complexe d'anti-terminaison constitué par la protéine Tat du VIH et de plusieurs protéines cellulaire élément TAR reconnu par Tat et cycline T [14].

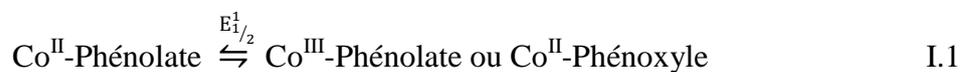
I.4.2. Comme catalyseur chimique

Les complexes base de Schiff de (vanadyle) sont surtout utilisés en chimie comme catalyseur dans la transformation de divers composés [24], et notamment :

- L'électro-réduction d'O₂ en H₂O [25,26].
- L'époxidation des oléfines [27].
- L'oxydation énantio-sélective de sulfure en sulfoxyde [28,29].
- L'addition asymétrique de cyanure de triméthylesilyle sur des aldéhydes [30].

I.5. Complexes de cobalt

L'ion cobalt est communément rencontré dans son état redox paramagnétique (+II) et diamagnétique (+III). En fonction de la géométrie (tétra ou hexa-coordonnée), l'un ou l'autre état redox peut être stabilisé. En principe, l'oxydation à un électron d'un complexe phénolate (Co^{II}-L) peut conduire soit à une oxydation centrée soit sur le ligand (Co^{II}-L[•]) soit sur le métal (Co^{III}-L) selon l'Équation I.1.



Équation I.1: Processus redox observés pour des complexes salen de cobalt.

Etonnamment, en dépit du fait que les complexes salen de cobalt aient largement été étudiés pour leurs propriétés catalytiques, peu de complexes salen radicalaires de cobalt ont été décrits [31,32]. Le complexe [(Co^{II}-(t^{Bu})], ainsi que plusieurs dérivés oxydés à un électron en présence de différents anions coordinants ont été décrits comme étant l'isomère de valence Co(III)-bis (phénolate), même si leur structure est très spéculative dans plusieurs cas (plan carré ou pyramide à base carré avec l'anion coordonné en axial). On notera également qu'en solvant fortement coordonnant (pyridine par exemple), des complexes octaédriques de Co(III) sont obtenus, et sont pour la plupart très bien caractérisés [33,34]. Concernant le complexe [(Co^{II}-(t^{Bu})], sa forme oxydée à deux électrons en présence d'acide acétique a été décrite comme une espèce de type [(Co^{III}-(t^{Bu})[•]·(OAc)₂] [32].

Celle-ci est caractérisée par un signal RPE à $g_{\text{moy}} = 2.001$ correspondant à un radical phénoxyde coordonné à un ion Co(III) d⁶ diamagnétique ($S = 1/2$), avec des couplages hyperfins dus à l'interaction du spin du radical avec le ²⁹Co ($I = 7/2$). Il a été proposé que cette espèce provienne de la réduction biélectronique de l'oxygène moléculaire par le complexe de cobalt en présence de HOAc (Figure 19):

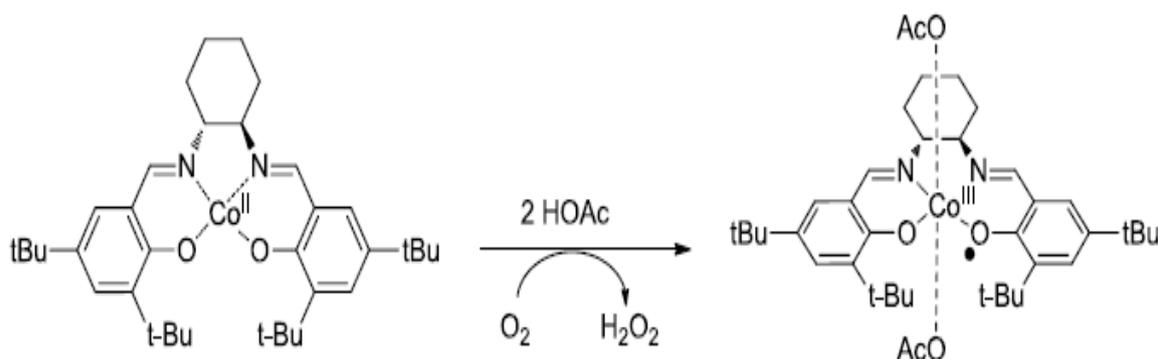


Fig 19: Oxydation de $(\text{Co}^{\text{II}}-(1^{\text{tBu}}))$, en présence d'acide acétique.

Des études récentes concernant la chimie oxydative de complexes cobalt-tétrahydrosalen ont établi que l'oxydation à un électron de l'entité cobalt(II)-phénolate était centrée sur le métal, conduisant au complexe cobalt (III)-phénolate [35]. Ainsi le complexe de cobalt synthétisé à partir du ligand H₂12 a été décrit comme une espèce de type $[(\text{Co}^{\text{III}}-(12\text{Cl})]$ qui peut être successivement oxydée en espèce mono puis diradicalaire (instable) $[(\text{Co}^{\text{II}}-(12)\cdot]^+$ et $[(\text{Co}^{\text{III}}-(12)\cdot\cdot^2]$. On notera enfin que l'oxydation des salen amidates de Co(II) conduit à des complexes de Co(III) [36], voir des complexes de Co(IV) [37]. Cette forte stabilisation des hauts degrés d'oxydation du métal semble résulter du fort caractère électrodonneur de l'espaceur amidate [36].

I.6. Complexes de Nickel

L'ion nickel est un métal redox actif qui peut exister aux degrés d'oxydation (+II) d^8 ou (+III) d^7 dans la gamme usuelle de potentiels. Dans le premier état d'oxydation le nickel peut être soit paramagnétique (octaédrique) ou diamagnétique (plan carré). Avant les années 2000, il était globalement admis que l'oxydation de complexes salen Ni(II) conduisait à des espèces salen-Ni(III) [38]. Dans certains cas, un signal radicalaire fortuit pouvait être détecté en RPE après oxydation monoélectronique des complexes de Ni^{II}. Il fut souvent attribué à une impureté paramagnétique résultant de la décomposition du complexe de Ni^{III} [39].

En 2003, *Shimazaki et al.* ont publié un article clé concernant le comportement en oxydation de complexes de Ni^{II}. salen plans carrés [40]. Ils ont montré que le complexe nickel(II)-phénolate $[\text{Ni}^{\text{II}}-(1^{\text{tBu}})]$, pouvait être oxydé en une espèce paramagnétique radical Ni^{II}-phénoxy ($S = 1/2$), et que le site d'oxydation pouvait être déplacé en fonction du solvant et/ou de la température (Figure 20). Des mesures de RPE ont révélé que dans le

DMF le processus d'oxydation est centré sur le métal, alors que dans le dichlorométhane un équilibre thermique existe entre les formes nickel(II)-radical et nickel(III)-phénolate. Par exemple, le spectre RPE enregistré dans le dichlorométhane à -40°C présente un signal isotrope à ≈ 2.04 , typique d'un radical, qui devient anisotrope en dessous du point de congélation du solvant avec $g_1 = 2.30$, $g_2 = 2.23$, $g_3 = 2.02$. Ce dernier signal fortement rhombique est typique de complexes nickel(III)-phénolate (Figure 20).

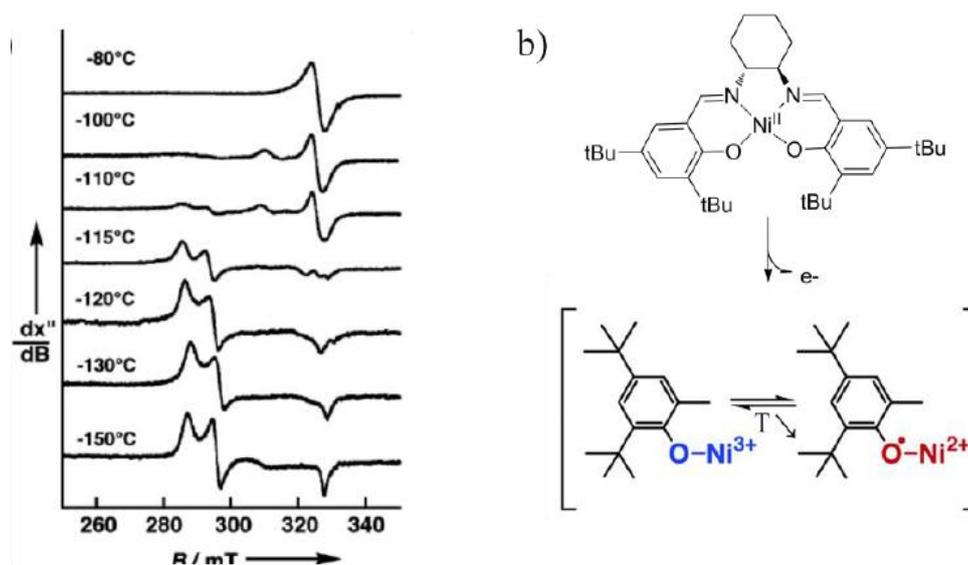


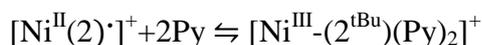
Fig 20: a) Spectre RPE en bande X en fonction de la température de $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{-tBu}]_1$, monoxydé à 0.5 mM dans CH_2Cl_2 . Puissance microonde: 1 mW, amplitude de modulation: 0.63 mT. b) représentation des deux tautomères de valence en équilibre dans CH_2Cl_2 .

Le processus centré sur le métal dans un solvant coordonnant (DMF) n'est pas surprenant: l'ion nickel(III) est connu pour adopter une géométrie octaédrique, les molécules de solvant peuvent donc facilement venir compléter la sphère de coordination autour du métal de quatre à six après l'oxydation.

En revanche, la « tautomérie de valence » observée dans le dichlorométhane est plus intéressante puisqu'elle implique une redistribution électronique induite par des changements de température, en dépit du fait que l'ion nickel(III) ne peut en principe pas être tétracoordonné. Les complexes monoxydés de triple-salen (où trois ligands tétradentates salen sont liés de manière covalente par une unité 1,3,5-trihydroxybenzene commune) présentent également un spectre RPE dépendant de la température [41]. Ainsi, le remplacement du dichlorométhane conventionnel (distillé avant les mesures) par du

dichlorométhane anhydre de haute qualité (> 99.8 %) conduit à la seule formation de l'espèce nickel(II)-radical quelle que soit la température comme en témoigne.

Une conclusion importante de ces travaux est que la pyridine se lie fortement aux complexes monooxydés et que son affinité augmente lorsque la température diminue [42]. Les valeurs de l'équilibre ci-dessous sont de $10^{8.8}$ à 243 K et de $10^{6.7}$ à 298 K.



Il a donc été proposé que des ligands exogènes faiblement coordonnants présents dans le dichlorométhane (impuretés ou électrolyte support) pouvaient suffisamment se coordonner à basse température pour induire la conversion radical- Ni^{II} plan carré \leftrightarrow phénolate- Ni^{III} octaédrique. Cette hypothèse a été confirmée par trois faits :

Premièrement, dans le complexe nickel(II)-radical $[\text{Ni}^{\text{II}}(15)\cdot]^-$ (où les imines sont remplacées par des groupements amidates et qui possède une constante d'affinité plus faible pour la pyridine ($10^{5.4}$ à 238 K)), aucun phénomène de tautomérisme de valence dépendant de la température n'est observé (Figure 21). Il est intéressant de noter qu'habituellement, les groupements amidates stabilisent l'ion $\text{Ni}(\text{III})$, ce qui n'est pas le cas ici. Le tautomère de valence $[\text{Ni}^{\text{III}}(15)(\text{pyr})_2]^-$ n'est ainsi observé qu'en présence de ligand exogène fortement coordonnant (pyridine).

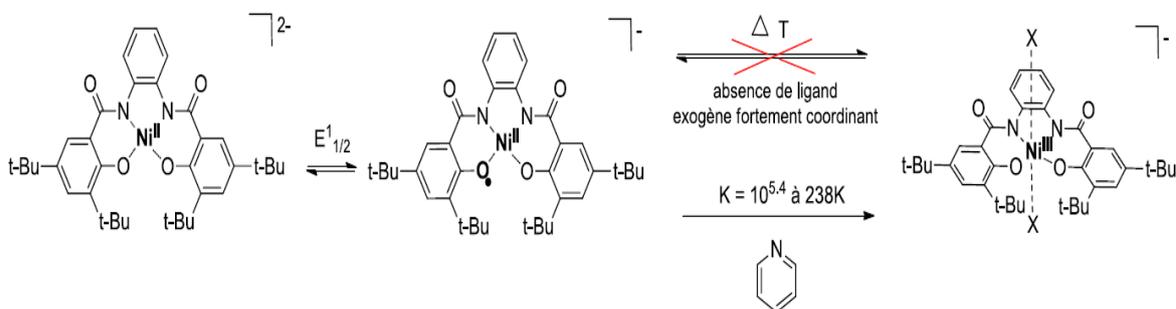


Fig 21: Oxydation de $[\text{Ni}^{\text{II}}(15)\cdot]^{2-}$ et représentation des deux tautomères de valence en présence de pyridine.

Deuxièmement, des mesures RPE sur un échantillon de poudre en fonction de la température, ont montré que l'espèce nickel(II)-radical $[\text{Ni}^{\text{II}}(1^{\text{tBu}})\cdot]^+$ reste radicalaire quelle que soit la température à l'état solide [43].

Finalement, la structure cristallographique par diffraction des rayons X de l'espèce $[\text{Ni}^{\text{II}}(1^{\text{tBu}})\cdot]^+$ a été résolue en 2007 et a définitivement confirmé l'état radicalaire du complexe (Figure 22) [44].

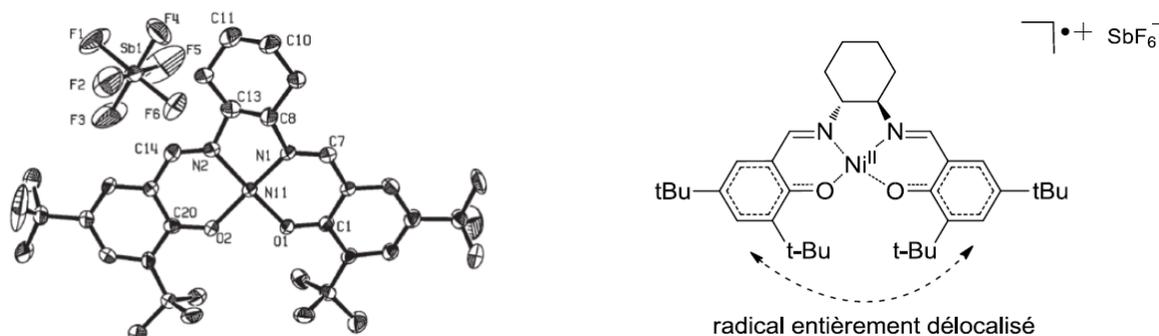


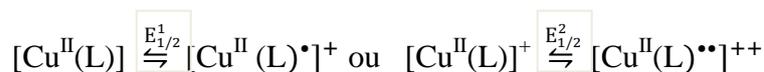
Fig 22: Structure cristallographique par diffraction des rayons X de $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{I}^{\text{tBu}})\cdot]^+$ et représentation schématique.

Une caractéristique intéressante dans la structure de $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{I}^{\text{tBu}})\cdot]^+$ est la contraction des liaisons métal-oxygène et métal-azote induite par l'oxydation (dans d'autres complexes radical phénoxy les distances de ces liaisons augmentent): les liaisons Ni-O et Ni-N qui sont de 1.856 et 1.861 Å dans le complexe neutre précurseur $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{I}^{\text{tBu}})]$ sont raccourcies à 1.827 et 1.830 Å pour Ni-O, et à 1.825 et 1.843 Å pour Ni-N dans $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{I}^{\text{tBu}})\cdot]^+$. Ceci s'explique du fait que l'électron est enlevé d'une orbitale antiliante principalement basée sur le ligand, ce qui conduit à une augmentation de la rétrodonation $\text{M} \rightarrow \text{L}$. Une autre particularité de cette structure est l'absence de structure quinoïde des cycles. Ceci résulte principalement du fait que le radical est délocalisé sur les deux cycles aromatiques du système [45].

Une conclusion importante à retenir de cette série de complexes est que la nature du solvant, les substituants phénoliques, la température ou encore les caractères sp^2 des azotes coordinants sont autant de paramètres qui influencent la structure électronique des complexes de nickel(II) oxydés.

I.7. Complexes de cuivre

Les complexes de cuivre ont été largement décrits comme modèles de l'entité cuivre radical dans la GO. Les premiers complexes de salen radicalaires furent d'ailleurs des complexes de cuivre décrits en 1996.



Équation I.2: Processus redox observés pour des complexes salen de cuivre.

Le complexe $[\text{Cu}^{\text{II}}(18)]$, historiquement le premier pour lequel une chimie radicalaire fut mise en évidence, comporte des phénolates substitués en position ortho par un

groupement électrodonneur SCH_3 , mimant ainsi la liaison thioéther de la GO [4637]. L'oxydation à +0.62 V de $[\text{Cu}^{\text{II}}(18)]$ conduit à l'espèce $[\text{Cu}^{\text{II}}(18)\cdot]^+$ (Équation I.2). Bien que les transitions $\pi\text{-}\pi^*$ du radical phénoxy soient masquées par les transitions intenses de transfert de charge, la prévalence de l'état redox cuivre(II)-radical plutôt que Cu(III)-phénolate a clairement été établie par spectroscopie EXAFS et absorption des rayons X. De plus, le complexe $[\text{Cu}^{\text{II}}(18)\cdot]^+$ est silencieux en RPE en raison d'un couplage magnétique entre les spins du radical et de l'ion métallique. L'intérêt du pont binaphthyle est d'induire une distorsion significative autour de l'atome de cuivre, permettant de stabiliser la forme réduite cuivre(I) de ce complexe. De ce fait, ce complexe possède une activité catalytique significative pour l'oxydation aérobie de l'alcool benzylique en benzaldéhyde, comme la GO [47].

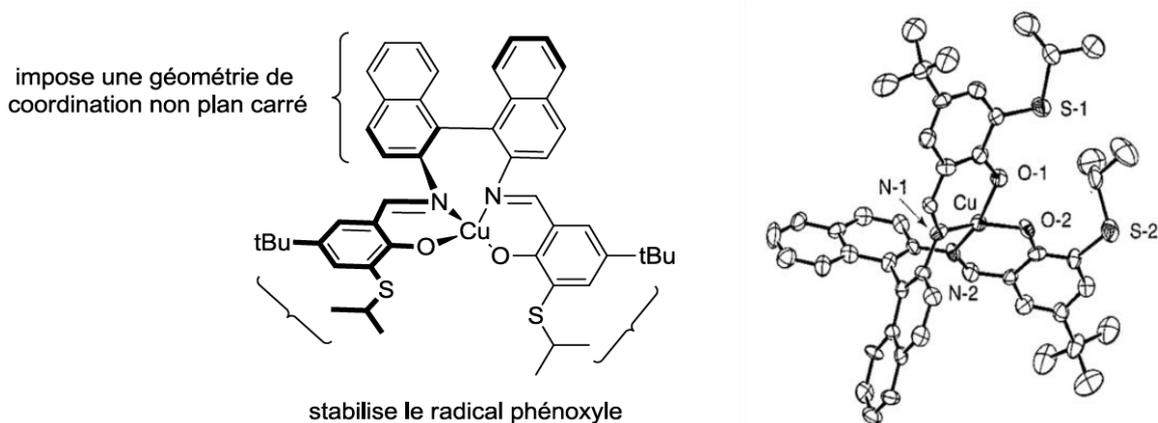


Fig 23: Représentation du complexe $[\text{Cu}^{\text{II}}(18)]$ (à gauche) et de sa structure cristallographique par diffraction des rayons X (à droite).

CHAPITRE II

II.1. Introduction

La modélisation moléculaire a pour but de prévoir la structure et la réactivité des molécules ou des systèmes de molécules.

Les méthodes de la modélisation moléculaire comprennent: les méthodes quantiques, la mécanique moléculaire et la dynamique moléculaire.

II.1.1 Les méthodes de la chimie théorique

a) L'équation de Schrödinger

Cette équation associe une énergie à une structure moléculaire. Sa résolution permet de déterminer la structure électronique du système moléculaire. Elle est définie par:

$$\hat{H} \Psi_i(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \vec{X}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_M) = E_i \Psi_i(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \vec{X}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_M) \quad \text{II.1}$$

\hat{H} est l'opérateur Hamiltonien pour un système a M noyaux (dénis par les coordonnées spéciales \vec{R}_M) et N électrons (\vec{X}_N). E est l'énergie du système et Ψ la fonction d'onde [48].

La résolution de cette équation consiste à rechercher es fonctions d'onde Ψ et E associée. $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E$ Cependant une telle résolution est impossible sans grosses approximations.

b) L'approximation de Born-Oppenheimer

C'est la première simplification de l'équation. Les noyaux sont nettement plus lourds que les électrons: on considère les électrons en mouvement autour de noyaux fixes. L'Hamiltonien est alors seulement lie aux variables associés aux électrons [49]. Les termes relatifs aux noyaux sont des constantes.

II.1.2. Les méthodes quantiques

Ces méthodes sont basées sur le calcul des orbitales moléculaires (OM).

Leur complexité augmente rapidement avec le nombre d'électrons. Les principales variantes sont:

II.1.2.1. La méthode de Hückel

C'est la plus simple de toutes. Elle ne prend en compte que les électrons π et utilise des approximations assez draconiennes. Malgré cela, elle permet d'interpréter une grande part de la réactivité chimique.

II.1.2.2. Les méthodes de champ auto-cohérent (Self Consistent Field, SCF)

Ces méthodes prennent en compte les électrons σ et reposent sur des calculs plus élaborés que la méthode de Hückel [50.51.52.53]. On distingue deux variantes, suivant la manière dont les termes d'énergie électroniques sont calculés:

➤ Les méthodes *ab initio*

Les méthodes *ab initio* sont des méthodes non empiriques, toutes les intégrales sont rigoureuses et il n'y a pas d'approximation à faire sauf celle de Born Oppenheimer et l'approximation **OM-CLOA**

Le terme latin *ab initio* signifie « depuis le début » et désigne les calculs qui dérivent directement de principes théoriques, sans inclure de donnée expérimentale. Il s'agit de calculs de mécanique quantique approchés, puisque la solution exacte n'a jamais été déterminée pour des systèmes possédant plus d'un électron [44].

Tous les termes énergétiques sont calculés, les temps de calcul étant alors très longs.

➤ Les méthodes semi-empiriques

Les méthodes semi-empiriques sont exclusivement basées sur l'expérience. Elles sont dérivées des méthodes *ab-initio* dont elles reprennent le principe en ne considérant que les électrons de la couche de valence de chaque atome et en négligeant certaines intégrales rendant compte du recouvrement des orbitales entre elles. Ces approximations sont alors compensées par la mise en jeu de grandeurs physiques expérimentales. Les méthodes semi empiriques sont généralement utilisées pour traiter de grosses molécules, afin d'obtenir une première description de ses propriétés moléculaires (structure, réactivité) [55,56].

➤ Les méthodes empiriques

Les méthodes empiriques essaient d'estimer l'énergie d'interaction en réunissant de manière intuitive les termes que l'expérience a définis comme fondamentaux.

Classiquement ces termes regroupent les liaisons hydrogène, les interactions ioniques, la surface de contact ligand -récepteur et les contributions entropiques. Ces fonctions doivent autant que possible équilibrer l'influence des deux forces principales que sont les interactions ioniques et hydrophobes pour pouvoir s'appliquer au plus grand nombre [57,58].

II.2. La méthode Hartree-Fock

Dans le cas de la méthode HF, la fonction d'onde électronique Ψ associée à N électrons est remplacée par un produit antisymétrique de N fonctions d'onde monoélectroniques [59].

II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité

En mathématique, une fonction f fait correspondre à la variable x le nombre $f(x)$. Une fonctionnelle F est une fonction de fonctions qui fait correspondre à une fonction f un nombre noté $F[f]$.

Avant d'aborder la théorie de la fonctionnelle de la densité, il paraît évident de définir son élément central : la densité électronique.

La densité électronique notée ρ , est une fonction positive qui dépend de trois variables seulement, les coordonnées d'espace. Cette quantité, intégrée sur tout l'espace est égale au nombre total des électrons et s'annule à l'infini.

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n_e \quad \text{II.2}$$

$\rho(\mathbf{r})$ représente, par définition, la probabilité de présence d'un électron dans un élément de volume défini par \mathbf{r} . Elle permet la description d'un système chimique et la détermination complète de ses propriétés contrairement à la fonction d'onde; c'est pour cette raison que plusieurs recherches ont été entreprises pour la mise en place d'un formalisme se basant sur cette quantité et qui ont abouti à la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.3.1. Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité

Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT de l'anglais *Density Functional Theory*) ont acquis une popularité grandissante pendant ces dernières années. Elles constituent une alternative de choix aux méthodes ab-initio citées

précédemment. Elles utilisent la densité électronique au lieu de la fonction d'onde à n électrons comme variable du système.

L'énergie est donc une fonctionnelle de la densité électronique et s'écrit $E[\rho(r)]$. Par suite, l'énergie électronique totale s'écrit sous forme d'une somme de fonctionnelles: énergies cinétique et potentielle d'attraction électron-noyaux et de répulsion électron-électron.

$$E = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad \text{II.3}$$

La DFT a été introduite à l'origine par Thomas [60] et Fermi [61] en 1927 quand ils proposèrent de décrire les propriétés électroniques d'un système en terme de fonctionnelles de la densité. En considérant un gaz homogène à électrons libres non interagissants, ils ont pu donner l'expression analytique de l'énergie dans laquelle l'interaction électronique est limitée seulement à la répulsion coulombienne classique. En 1930 Dirac [62], compléta cette théorie, en introduisant une fonctionnelle d'échange, mais ces deux modèles étaient insuffisants pour traiter la liaison chimique. Ils furent complété par les travaux de Wigner (1932) [63] et de von Weisacker (1935) [64] qui eurent l'idée de prendre en compte l'hétérogénéité de la distribution électronique dans la molécule et de rajouter un terme non local dépendant du gradient de la densité électronique à la fonctionnelle énergie cinétique, celle-ci étant très grande devant les autres composantes de l'énergie électronique du système. Il est en effet, très important de calculer le plus précisément possible l'énergie cinétique et toute approximation conduit à des erreurs sur l'énergie totale du système.

Un peu plus tard, Hohenberg et Kohn en 1964 [65], ensuite Kohn et Sham en 1965 [66] ont pu définir les bases modernes de la DFT.

II.3.1.1. Théorie de Hohenberg et Kohn

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

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

$$\rho(r_1) = n_e \int \dots \int |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)|^2 dr_1, dr_2, \dots, dr_n \quad \text{II.4}$$

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

$$E[\rho(r)] = \int V_{\text{ext}}(r) \rho(r) dr + F[\rho(r)] \quad \text{II.5}$$

$$E_0[\rho(r)] = \min_{\rho(r)} E[\rho(r)] \quad \text{II.6}$$

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

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{\text{ee}}[\rho(r)] \quad \text{II.7}$$

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

$$V_{\text{ee}}[\rho(r)] = J[\rho(r)] + E_{\text{xc}}[\rho(r)] \quad \text{II.8}$$

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

$$J[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \rho(r_1) \rho(r_2) \frac{1}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad \text{II.9}$$

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

$$E_{\text{xc}}[\rho(r)] = E_{\text{x}}[\rho(r)] + E_{\text{c}}[\rho(r)] \quad \text{II.10}$$

II.3.1.2. Approche de Kohn et Sham

À l'image de la méthode de Hartree-Fock, l'approche de Kohn-Sham, utilisant le théorème de Hohenberg et Kohn, se base sur une résolution de problèmes mono-électroniques afin de traiter les électrons d'un système non homogène. On considère un système fictif d'électrons indépendants sous un champ effectif moyen. Le potentiel V_{eff} est choisi pour que la densité électronique du système fictif soit identique à celle du système réel. La résolution de l'équation de Schrödinger dans cette théorie, fait intervenir des

fonctions d'espace monoélectroniques orthonormales, appelées orbitales de Kohn Sham. La densité du système fictif est alors construite à partir d'une somme de probabilités monoélectroniques. Cette méthode permet une première évaluation de l'énergie cinétique électronique. La différence avec l'énergie cinétique électronique réelle est alors placée dans le terme qui reste inconnu, c'est-à-dire l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$ qui se retrouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

$$V_{\text{eff}}[\rho(r)] = V_{\text{ext}}(r) + V_{\text{xc}}[\rho(r)] \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad \text{II.11}$$

$V_x[\rho(r)]$ est le potentiel d'échange-corrélation, dérivée fonctionnelle de $E_{xc}[\rho(r)]$ par rapport à la densité $\rho(r)$ et au potentiel électron-électron classique $\int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$. Cinétique doit être intégrée au trou d'échange-corrélation, en connectant le système d'électrons sans interactions avec le système réel: ce qu'on appelle la connexion adiabatique [67]. Ce processus tient compte de la diminution de la densité électronique dans tout l'espace entraînée par la présence d'un électron en un point particulier. Ceci permet d'inclure avec précision les effets d'échange-corrélation dans l'énergie totale.

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

$$-\left(\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(r)\right)\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \quad \text{II.12}$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{n_e} |\phi_i(r)|^2 \quad \text{II.13}$$

En pratique, on choisit une densité d'essai relative au système à étudier à partir de laquelle on calcule le potentiel effectif qui sera injecté dans l'équation (II.12) qui conduit à une nouvelle densité électronique. Ainsi, selon un processus itératif, la convergence est atteinte quand le potentiel effectif ne varie plus.

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitalaire de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. En effet, la partie inconnue dans la fonctionnelle d'énergie $E[\rho(r)]$ a été réduite à une fonctionnelle

universelle, puis à une énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$, dont l'expression doit être approchée de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

II.3.2. Principales fonctionnelles utilisées en DFT

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

II.3.2.1. Approximation de la densité locale

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

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r)) \quad \text{II.14}$$

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

$$\epsilon_{xc}(\rho(r)) = \epsilon_x(\rho(r)) + \epsilon_c(\rho(r)) \quad \text{II.15}$$

Le terme d'échange $\epsilon_x(\rho(r))$ proposé par Dirac [62, 68] est connu exactement.

$$\epsilon_x(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3} \quad \text{II.16}$$

Pour l'énergie de corrélation $\epsilon_c(\rho(r))$, aucune forme analytique exacte n'est connue. Plusieurs paramétrisations ont été proposées, les plus élaborées sont celles de Perdew et Zinger [70] et Perdew et Wang [69], mais la fonctionnelle approchée la plus utilisée est celle proposée par Vosko et collaborateurs [71]. Elle est basée sur une interpolation des résultats de calculs Monte-Carlo quantiques très précis sur un gaz uniforme d'électrons réalisés par Ceperley et Alder [72]. Cette approximation a été étendue aux systèmes sans

contraintes de spin. Elle est connue sous le nom LSDA ou LSD (de l'anglais *Local Spin Density Approximation*). La fonctionnelle d'échange-corrélation dans ce cas, sépare les densités de spin α et β . Elle s'écrit sous la forme :

$$E_{xc}^{LDA} [\rho_{\alpha}(r), \rho_{\beta}(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc} (\rho_{\alpha}(r) \rho_{\beta}(r)) dr \quad \text{II.17}$$

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

II.3.2.2. L'approximation du gradient généralisé

Pour améliorer la précision des calculs DFT et remédier aux insuffisances des méthodes LDA et LSDA, de meilleures approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation s'avèrent nécessaires. L'approximation du gradient généralisé GGA (de l'anglais *Generalised Gradient Approximation*) [73] tient compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en considérant des fonctions d'échange-corrélation dépendant, non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient. L'énergie E_{xc} prend une forme générale similaire à celle de la LDA :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \mathcal{E}_{xc}^{GGA} (\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad \text{II.18}$$

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

Parmi les plus connues et les plus utilisées, on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [74] et de Perdew et Wang (PW91) [75]: et pour la corrélation les fonctionnelles de Perdew (P86) [76] et celle de Lee, Yang et Parr (LYP) [77]. Toutes ces fonctionnelles permettent une amélioration au niveau des énergies de liaisons et des géométries des systèmes étudiés par rapport à la LDA.

II.3.2.3. Les fonctionnels hybrides

Une autre famille de fonctionnelles d'échange et de corrélation est celle des fonctionnelles hybrides dans lesquelles on utilise tout ou une partie de l'échange Hartree-Fock dans le formalisme de Kohn et Sham, le terme de corrélation restant inchangé par

rapport à la LDA. Cette idée s'est montrée efficace pour traiter les atomes mais a conduit à des résultats décevants sur les molécules. Les fonctionnelles GGA parvenaient, dans l'immense majorité des cas, à une meilleure précision. La première fonctionnelle de type hybride a été proposée par Becke en 1993, et utilise 50% d'échange Hartree-Fock ; c'est la fonctionnelle dite « *half and half* » [78]. Le fonctionnel hybride la plus populaire connue sous le nom de B3LYP, utilise l'échange proposé par Becke sous forme d'une expression de trois paramètres désigné par B3 [77] et fait appel à l'approximation de Lee, Yang et Parr (LYP). Cette fonctionnelle donne des résultats remarquablement précis pour un grand nombre de systèmes. Elle permet, contrairement aux fonctionnelles GGA, de décrire correctement les propriétés magnétiques de composés moléculaires de métaux de transition et de ligands [79-80].

D'autres fonctionnels hybrides ont été récemment développés sur des bases purement théoriques, par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [81]. Actuellement utilisées, elles sont très efficaces pour les calculs de géométries, de fréquences et d'énergies d'excitation électronique et semblent très prometteuses pour l'étude des propriétés magnétiques de différents matériaux.

Les développements actuels dans le domaine de la DFT visent à définir des fonctionnelles qui corrigent définitivement le problème de *self-interaction* en considérant des termes d'ordre plus élevé dans le développement du gradient de la densité électronique [82,83].

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LDA} + a_0E_x^{HF} a_x E_c^{B88} a_c E_c^{LYP} (1 - a_c)E_c^{VWN} \quad \text{II.19}$$

II.3.3. Les succès et limites de la DFT

Le succès et la popularité de la DFT sont relativement récents. W. Kohn a obtenu le prix Nobel pour ses travaux sur cette théorie en 1998. Depuis le début des années 90, le nombre de publications scientifiques dans différents domaines de la chimie et de la physique utilisant la DFT a connu une ascension véritable.

La DFT permet d'obtenir, à un relatif faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec les méthodes post-HF. Les nombreux travaux réalisés ces dernières années, montrent que les calculs basés sur la DFT donnent de bons résultats pour les états fondamentaux de divers systèmes, particulièrement les systèmes moléculaires complexes relativement gros, contenant plusieurs centaines d'électrons (systèmes

métalliques, ioniques, organométalliques...) pour de nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, potentiels d'ionisation...).

Cependant, la DFT souffre encore d'un certain nombre de faiblesses [84]. Etant une méthode mono-déterminantale, elle ne permet pas la description correcte des systèmes multiconfigurationnels des états excités. En raison de sa limitation par l'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation, l'énergie du système peut varier dans de très larges limites selon la fonctionnelle utilisée. De plus, il n'existe pas de critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre: comme il est difficile de trouver des critères permettant l'amélioration d'une fonctionnelle donnée.

Néanmoins, les travaux se poursuivent pour corriger ces défauts. Les développements récents utilisent un formalisme dépendant du temps (TD-DFT *de l'anglais Time Dependant Density Functional Theory*) [85] qui permet de décrire les états excités.

II.4. Spectre UV

L'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ permet le passage d'un électron de l'orbitale π dans l'orbitale π^* transition ($\pi \rightarrow \pi^*$). On obtient un état excité.

L'énergie du photon est telle que:

$$h\nu = \Delta E = -2\beta_{cc}$$

exp: fichier input du calcul du spectre U.V/visible ou introduit le mot clé TD.

```

%NProcShared=3
#P HF 6-31g(d)
# TD
Optimisation de la geometrie du Complexe 1a en B3LYP/gen
0 1
C      1.16118081  1.39328406  0.65041700
H      3.10642481  4.76168706  0.64915900
H      0.61127781  4.76174706  0.64778600
H     -0.63580519  2.60144306  0.64955500

```

II.5. Charges atomiques

La charge électronique sur l'atome i est définie par:

$$q_i^{(e)} = \sum_{K=1}^{N_{occ}} n_k C_{ik}^2$$

La charge nette est définie par:

$$q_i = q_i^{(n)} - q_i^{(e)}$$

Où $q_i^{(n)}$ correspond au nombre de protons fournis par le noyau, c'est-à-dire au nombre d'électrons fournis par l'atome i au système π .

Pour l'éthylène on obtient :

$$q_1 = q_2 = 1 - 2 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 0$$

Résultat en accord avec la symétrie moléculaire.

II.6. Mécanique moléculaire

II.6.1. Introduction

La mécanique moléculaire a pour but de calculer l'énergie potentielle d'une molécule (ou d'un système de molécules) en fonction des coordonnées des atomes :

$$E_p = f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$$

Où \vec{r}_1 représente vecteur position de l'atome i .

La mécanique moléculaire utilise les approximations suivantes:

- ✓ chaque atome constitue une particule;
- ✓ l'atome est considéré comme une sphère rigide ayant un rayon et une charge déterminés;

Les énergies sont calculées par des formules dérivées de la mécanique classique.

II.6.2. Les énergies en mécanique moléculaire

Les principales formes d'énergies prises en compte par la mécanique moléculaire sont liées aux phénomènes suivants (figure 24-25):

- ✓ vibrations des liaisons
- ✓ torsions (rotation autour des liaisons, voir (figure 24) dans le cas de l'éthane)
- ✓ interactions électrostatiques
- ✓ interactions de Van der Waals

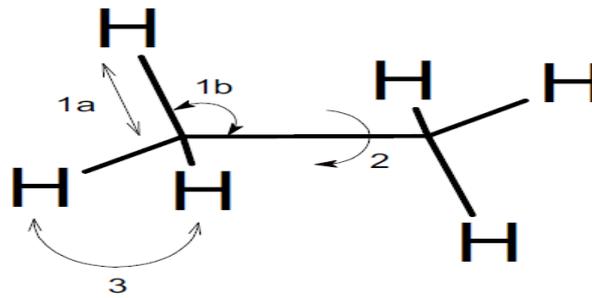


Fig 24. Energies dans la molécule d'éthane.

1a. Vibrations de valence

1b. Vibrations de déformation

2. Torsions

3. Interactions entre atomes non liés (Van der Waals électrostatiques)

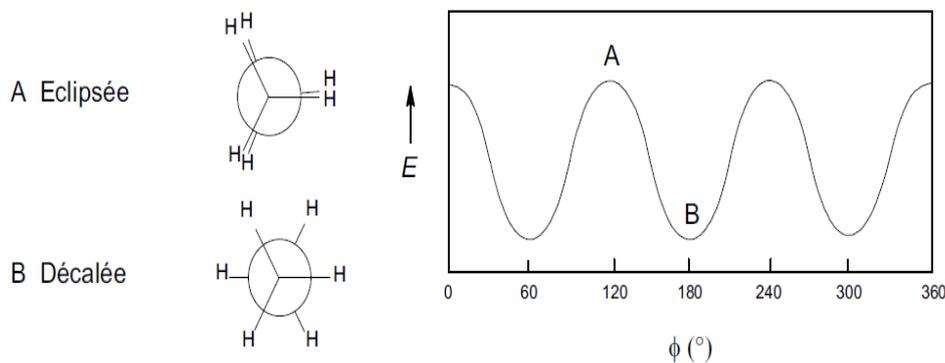


fig.25. conformations de l'éthane.

II.6.3. Applications

II.6.3.1. Optimisation de géométrie

Le but est de rechercher la géométrie de l'état fondamental, qui donne l'énergie E_0 la plus basse. L'état fondamental a une géométrie (une conformation) G_0 et sa densité ρ_0 .

Pour chaque géométrie, un cycle SCF est effectué afin de déterminer l'énergie minimum associée à cette géométrie. Une fois l'énergie minimale $E_{1\min}$ trouvée pour la géométrie G_1 , processus d'itérations recommence pour une autre géométrie G_2 , la valeur $E_{2\min}$ est trouvée.

Pour déterminer comment déplacer les noyaux entre deux géométries, les forces sur chaque atome sont calculées (flèches noires), et les noyaux sont déplacés en fonction de l'orientation des forces (Figure 26).

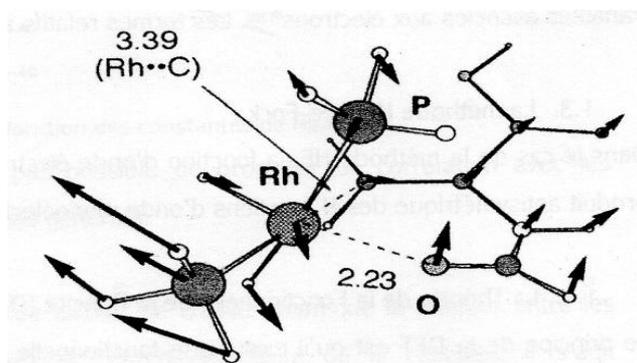


Fig.26.Représentation des forces exercées.

La recherche de la géométrie G_0 consiste à minimiser les forces exercées et ainsi l'énergie totale du système.

Cette succession d'itérations (pour trouver ρ_0) dans les itérations (pour trouver G_0) se poursuit jusqu'à trouver (a géométrie optimisée, vérifiant l'énergie minimum [86].

II.6.3.2. Influence du solvant

On peut modéliser une solution en l'assimilant à une structure périodique dont le motif élémentaire est constitué par une «boîte» contenant 1 molécule de soluté et n molécules de solvant.

La minimisation de l'énergie se fait alors sur le système global.

Ces calculs permettent de comparer la stabilité relative des différentes conformations en solution et en phase gazeuse.

Exemple : Pour simuler une solution aqueuse, on a utilisé une boîte contenant 100 molécules d'eau pour 1 molécule de soluté. Quelle est la concentration molaire de la solution ainsi modélisée ?

Réponse: Il y a 100 molécules d'eau pour 1 molécule de soluté, donc 100 moles d'eau pour 1 mole de soluté, soit 1800 g d'eau (1,8 L) pour 1 mole de soluté. La concentration molaire est donc: $1/1.8 \approx 0,56$ M.

II.7. Dynamique moléculaire

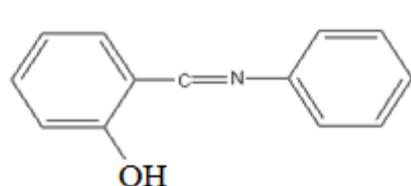
La dynamique moléculaire a pour but de simuler le mouvement des atomes au cours du temps, à partir de l'énergie potentielle calculée par la mécanique moléculaire. Elle permet donc de calculer l'énergie cinétique. [50,51,52,53].

CHAPITRE III

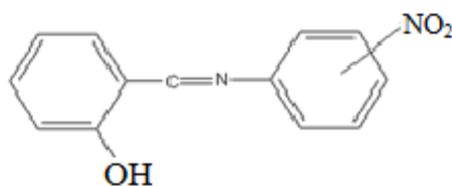
III.1. Introduction

Les ligands bases de Schiff étudiés dans ce chapitre sont tous des composés stables pour pouvoir être isolés à l'état solide. Le peu d'études théoriques effectuées sur ces ligands est l'une des raisons pour laquelle nous allons aborder l'analyse de leur structure électronique au moyen de calculs quantiques.

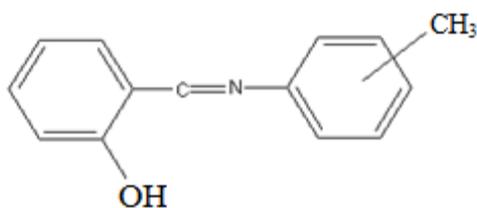
Dans ce chapitre nous allons étudier les composés de type base de Schiff: la salicylidèneaniline (HSA), la salicylidène ortho, méta et para toluidine (HSA CH₃), la salicylidène ortho, méta et para nitro-aniline (HSA-NO₂), la salicylidène ortho, méta et para chloro-aniline (HSA Cl), qui sont d'un grand intérêt en raison de leurs propriétés intéressantes vis-à-vis les complexes organométallique.



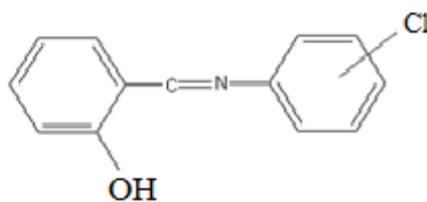
la salicylidèneaniline (HSA).



la salicylidène ortho, méta et para nitro-aniline (HSA NO₂).



la salicylidène ortho, méta, para toluidine (HSA CH₃).



la salicylidène ortho, méta et para chloro-aniline (HSA Cl).

Fig 27: les ligands de base de Schiff (HSA, HSA CH₃, HSA NO₂, HSA Cl).

Parmi les méthodes de calcul connues actuellement, il nous faut à présent définir la mieux adaptée à l'étude de ces ligands. Les composés étudiés dans le cadre de nos travaux comportant plusieurs atomes, la méthode choisie doit être capable de traiter des systèmes de taille importante avec précision. De plus, il sera nécessaire non seulement d'accéder à l'énergie d'un complexe, mais également de pouvoir optimiser sa géométrie sans contrainte de symétrie et calculer son spectre vibrationnel.

III.2. Traitement des molécules

Tous les calculs électroniques ont été réalisés avec le programme GAUSSIAN09 [87]. Les optimisations de structures moléculaires, ainsi que le calcul des fréquences harmoniques ont été réalisées aux niveaux différents (méthode HF, DFT (B3LYP, PBE/PBE, LSDA)) aux différents bases (6-31G (d), 6-311(d) et LanL2DZ) en utilisant les options standards implémentées dans le programme GAUSSIAN09.

III.3. Résultats et discussion

III.3.1. Choix de la méthode de calcul adaptée aux éléments lourds

Afin de mieux comprendre le comportement et prédire la réactivité de notre ligand, nous allons les étudier théoriquement par plusieurs méthodes de calcul. Il faut cependant garder à l'esprit que ce genre de prédictions repose sur l'utilisation de modèles, c'est-à-dire de descriptions simplifiées de la réalité, et d'approximations dont la valeur dépend du niveau de théorie utilisé et de son adéquation avec le problème à traiter. A cet égard, il est important de définir la précision que l'on peut attendre d'un modèle, sachant que pour des calculs d'énergies, une erreur de moins de 1 kcal/mol est suffisante pour décrire les interactions de van der Waals, qui sont les plus faibles des interactions généralement considérées en chimie.

Le but de ce travail, une fois la méthode de calcul est choisie, est de comparer la stabilité des ligands avec différents substituants et prévoir l'effet de l'introduction de ces substituants en position ortho, méta et par sur la molécule mère: la salicylidèneaniline.

III.3.2. Calcul de l'énergie de stabilité des ligands

Nous avons procédé au calcul de l'énergie de stabilité des bases de Schiff substituées et non substituées en phase gazeuse en utilisant deux approximations: Hartree-Fock (HF) et la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Les principales données énergétiques des deux modèles étudiés sont reportées dans les tableaux 1-4.

Le tableau 1 illustre la diversité des résultats obtenus en utilisant la méthode HF. En comparant les trois bases utilisés 6-31G(d), 6-311G(d) et LanL2DZ, on constate que la valeur moyenne de l'énergie est de $E_M(\text{HSA}) = -627.95$ kcal/mol, pour le $E_M(\text{HSACH}_3) = -667.01$ kcal/mol, pour le $E_M(\text{HSANO}_2) = -831.41$ kcal/mol et pour le $E_M(\text{HSACL}) = -$

1086.61 kcal/mol, Mais la valeur minimale de l'énergie indiquant plus de stabilité a été calculée en utilisant la base 6-311G(d) qui a été marquée pour le HSACl. Ainsi, en comparant les différentes valeurs d'énergie pour chaque position de substituant méthyle, chlore et nitro, on trouve que les deux bases 6-31G(d) et LanL2DZ ne montrent pas l'effet de la position du substituant sur la stabilité de chaque composé. Alors que pour la base 6-311G(d), on observe la performance de cet effet.

Tableau 1: Energie de Stabilité ΔE_{stab} (total) (kcal/mol) de tous les systèmes étudiés par la méthode HF.

		HF		
		6-31G(d)	6-311G(d)	LanL2DZ
HSA		-627.97	-628.08	-627.79
HSA CH ₃	ortho	-667.04	-667.15	-666.84
	Méta	-667.04	-677.15	-666.84
	Para	-667.04	-667.15	-666.84
HSA NO ₂	ortho	-831.18	-831.64	-831.20
	Méta	-831.48	-831.64	-831.21
	Para	-831.49	-831.65	-831.22
HSA Cl	ortho	-1086.88	-1087.03	-641.91
	Méta	-1086.90	-1087.04	-641.91
	Para	-1086.90	-1087.03	-641.91

Les tableaux 2, 3 et 4 présentent les résultats obtenus en utilisant la méthode DFT. Ou il existe différentes classes de fonctionnelles. Parmi les plus connues, on a choisi les fonctionnelles LSDA, PBEPBE et Les meilleures fonctionnelles à l'heure actuelle est la fonctionnelle hybride, la plus populaire étant certainement B3LYP, en raison de la précision des résultats obtenus pour de nombreux composés, surtout organiques. A noter, qu'une fonctionnelle est un objet mathématique qui renvoie un scalaire à partir d'une fonction; plus prosaïquement, une fonctionnelle est une fonction de fonction [88].

La valeur moyenne de l'énergie (E_M) pour chaque substituant est de HSA [$E_M(\text{B3LYP})=-631.98$ kcal/mol, $E_M(\text{PBEPBE})=-631.20$ kcal/mol, $E_M(\text{LSDA})=-628.46$ kcal/mol], HSACH₃ [$E_M(\text{B3LYP})=-671.26$ kcal/mol, $E_M(\text{PBEPBE})=-670.38$ kcal/mol, $E_M(\text{LSDA})=-667.51$ kcal/mol], HSANO₂ [$E_M(\text{B3LYP})=-836.50$ kcal/mol, $E_M(\text{PBEPBE})=-835.54$ kcal/mol, $E_M(\text{LSDA})=-831.64$ kcal/mol], HSACl [$E_M(\text{B3LYP})=-1091.48$ kcal/mol, $E_M(\text{PBEPBE})=-942.23$ kcal/mol, $E_M(\text{LSDA})=-1087.60$ kcal/mol].

En utilisant les trois fonctionnelles et pour toutes bases utilisées. La valeur minimale de l'énergie de stabilité a été calculée pour la fonctionnelle B3LYP et la base 6-311 (G) pour le composé HSACl.

En ce qui concerne l'effet du substituant en position ortho, méta et para, il apparut que ce même niveau de calcul montre clairement cette tendance.

En comparant les résultats obtenus en utilisant les deux fonctionnelles DFT hybride B3LYP avec la base 6-31G(d) et HF avec la base 6-311G(d), on peut constater que la première base s'impose pour avoir une description correcte des formes anioniques mises en jeu [89] et mettre en évidence l'influence de l'introduction des groupements de substitution en position ortho, méta et para sur la salicylidèneaniline non substituée. Nous avons marqué la valeur minimale de l'énergie : -1091.48 Kcal/mol pour le DFT contre -1086.61 Kcal/mol pour HF. Alors, DFT/B3LYP/6-311 (d) devient la base utilisée pour comparer l'énergie de tous les systèmes étudiés.

Tableau 2: Energie de Stabilité ΔE_{stab} (total) (kcal/mol) de tous les systèmes étudiés par la méthode DFT en utilisant la fonctionnelle B3LYP.

		B3LYP		
		6-31G(d)	6-311G(d)	LanL2DZ
HSA		-631.98	-632.10	-631.86
HSA CH ₃	Ortho	-671.28	-671.41	-671.16
	Méta	-671.23	-671.37	-671.10
	Para	-671.29	-671.41	-671.16
HSA NO ₂	Ortho	-836.49	-836.67	-836.32
	Méta	-836.50	-836.68	-836.33
	Para	-836.50	-836.68	-836.33
HSA Cl	Ortho	-1091.56	-1091.71	-646.18
	Méta	-1091.56	-1091.71	-646.18
	Para	-1091.56	-1091.72	-646.18

Tableau 3: Energie de Stabilité ΔE_{stab} (total) (kcal/mol) de tous les systèmes étudiés par la méthode DFT en utilisant la fonctionnelle PBEPBE.

		PBEPBE		
		6-31G(d)	6-311G(d)	LanL2DZ
HSA		-631.20	-631.32	-631.10
HSA CH ₃	Ortho	-670.44	-670.33	-670.44
	Méta	-670.39	-670.28	-670.39
	Para	-670.44	-670.33	-670.44
HSA NO ₂	Ortho	-835.54	-835.71	-835.38
	Méta	-835.54	-835.71	-835.39
	Para	-835.54	-835.71	-835.39
HSA Cl	Ortho	-1090.58	-1090.73	-645.41
	Méta	-1090.59	-1090.73	-645.42
	Para	-1090.59	-1090.73	-645.42

Tableau 4: Energie de Stabilité ΔE_{stab} (total) (kcal/mol) de tous les systèmes étudiés par la méthode DFT en utilisant la fonctionnelle LSDA.

		LSDA		
		6-31G(d)	6-311G(d)	LanL2DZ
HSA		-628.46	-628.58	-628.34
HSA CH ₃	Ortho	-667.53	-667.66	-667.39
	Méta	-667.48	-667.61	-667.34
	Para	-667.53	-667.66	-667.39
HSA NO ₂	Ortho	-831.97	-832.15	-831.79
	Méta	-831.98	-832.16	-831.80
	Para	-831.98	-832.16	-831.80
HSA Cl	Ortho	-1086.88	-1087.04	-1086.88
	Méta	-1086.88	-1087.04	-1086.88
	Para	-1086.88	-1087.04	-1086.88

Une comparaison des contributions inductives et mésomères des effets de substituant sur la réactivité de la salicylidèneaniline ortho, méta ou para-substituée sera également présentée dans la deuxième partie de cette section.

III.3.3. Calcule les Distances des liaisons actives

Le tableau 5 présente les longueurs des liaisons actives calculées en utilisant la fonctionnelle HF avec trois bases 6-31G(d), 6-311G(d) et LANI2dz. On voit bien que les liaisons sont fortes dans le cas où on utilise la base 6-311G(d). Une étude comparative des distances des liaisons pour chaque substituant de notre composés prouve la présence des valeurs comparables.

D'autre part, nous avons calculé les longueurs des liaisons par DFT avec ses trois fonctionnels est pour les différentes bases. Les résultats sont résumés dans les tableaux 6,7,8. Nous avons constaté que la valeur la plus courte, qui indique que la liaison est plus forte, est obtenue en utilisant La fonctionnelle B3LYP/6-311G (d) comme méthode de calcul.

On remarque aussi, la présence d'une liaison hydrogène de type O-H...N. Cette liaison qui assure la cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin. Et elle d'une valeur moyenne de 1.76 Å pour le HSA, 1.74 Å pour HSACH₃, 1.77 Å pour HSANO₂, 1.76 Å pour HSACl.

On remarque aussi, la présence d'une liaison hydrogène de type O-H....N. Cette liaison qui assure la cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin. Et elle d'une valeur moyenne de 1.69 Å pour le HSA, 1.70 Å pour le HSA CH₃, 1.44 Å pour le HSANO₂, 1.71 Å pour le HSACl.

Tableau 5: Longueurs de liaisons actives (Å) calculées par la fonctionnelle HF avec trois bases différentes.

		HF											
		6-31G(d)				6-311G(d)				LANI2dz			
		C ₄ -O ₂₂	O ₂₂ -H ₂₃	N ₂₁ -H ₂₃	C ₁₅ -N ₂₁	C ₄ -O ₂₂	O ₂₂ -H ₂₃	N ₂₁ -H ₂₃	C ₁₅ -N ₂₁	C ₄ -O ₂₂	O ₂₂ -H ₂₃	N ₂₁ -H ₂₃	C ₁₅ -N ₂₁
HSA		1.33	0.95	1.88	1.41	1.32	0.94	1.91	1.41	1.36	0.96	1.87	1.42
HAS CH ₃	Ortho	1.33	0.95	1.89	1.41	1.32	0.94	1.91	1.41	1.36	0.96	1.87	1.42
	Méta	1.33	0.95	1.89	1.41	1.32	0.94	1.91	1.41	1.36	0.96	1.87	1.42
	Para	1.33	0.95	1.89	1.40	1.32	0.94	1.91	1.41	1.36	0.96	1.87	1.42
HSA NO ₂	Ortho	1.32	0.95	1.93	1.39	1.33	0.98	1.83	1.39	1.34	0.96	1.98	1.40
	Méta	1.32	0.95	1.90	1.40	1.33	0.98	1.78	1.40	1.35	0.96	1.89	1.41
	Para	1.32	0.95	1.93	1.39	1.33	0.98	1.77	1.40	1.35	0.96	1.88	1.41
HAS Cl	Ortho	1.32	0.95	1.90	1.40	1.32	0.94	1.92	1.40	1.35	0.96	1.91	1.41
	Méta	1.33	0.95	1.89	1.40	1.32	0.94	1.91	1.41	1.36	0.96	1.88	1.42
	Para	1.33	0.95	1.89	1.40	1.32	0.94	1.91	1.41	1.36	0.96	1.87	1.42

Tableau 6: Longueurs de liaisons actives (Å) calculées par la fonctionnelle DFT/B3LYP avec trois bases différentes.

		B3lyp											
		6-31G(d)				6-311G(d)				LANI2dz			
		C ₄ -O ₂₂	O ₂₂ -H ₂₃	N ₂₁ -H ₂₃	C ₁₅ -N ₂₁	C ₄ -O ₂₂	O ₂₂ -H ₂₃	N ₂₁ -H ₂₃	C ₁₅ -N ₂₁	C ₄ -O ₂₂	O ₂₂ -H ₂₃	N ₂₁ -H ₂₃	C ₁₅ -N ₂₁
HSA		1.34	0.99	1.73	1.40	1.33	0.99	1.76	1.40	1.30	1.03	1.60	1.42
HAS CH ₃	Ortho	1.34	0.99	1.74	1.40	1.34	0.98	1.77	1.40	1.36	1.03	1.60	1.42
	Méta	1.34	0.99	1.74	1.40	1.40	0.98	1.77	1.40	1.36	1.03	1.61	1.42
	Para	1.34	0.99	1.74	1.40	1.34	0.99	1.74	1.40	1.36	1.03	1.61	1.42
HSA NO ₂	Ortho	1.33	0.99	1.80	1.39	1.33	0.98	1.83	1.39	1.35	1.01	1.74	1.41
	Méta	1.33	0.99	1.75	1.40	1.33	0.98	1.78	1.40	1.36	1.02	1.63	1.42
	Para	1.33	0.99	1.74	1.40	1.33	0.98	1.77	1.40	1.36	1.03	1.62	1.41
HAS Cl	Ortho	1.33	0.99	1.76	1.29	1.33	0.98	1.78	1.40	1.36	1.02	1.65	1.41
	Méta	1.34	0.99	1.74	1.40	1.33	0.98	1.77	1.40	1.36	1.03	1.61	1.42
	Para	1.34	0.99	1.74	1.40	1.33	0.98	1.76	1.40	1.36	1.03	1.61	1.42

Tableau 7: Longueurs de liaisons actives (Å) calculées par la fonctionnelle DFT/PBEPBE avec trois bases différentes.

		PBEPBE											
		6-31G(d)				6-311G(d)				LanI2DZ			
		C ₄ -O ₂₂	O ₂₂ -H ₂₃	N ₂₁ -H ₂₃	C ₁₅ -N ₂₁	C ₄ -O ₂₂	O ₂₂ -H ₂₃	N ₂₁ -H ₂₃	C ₁₅ -N ₂₁	C ₄ -O ₂₂	O ₂₂ -H ₂₃	N ₂₁ -H ₂₃	C ₁₅ -N ₂₁
HSA		1.27	1.61	1.07	1.40	1.27	1.65	1.06	1.40	1.36	1.11	1.43	1.42
HAS CH ₃	Ortho	1.34	1.02	1.66	1.40	1.34	1.01	1.68	1.40	1.32	1.52	1.09	1.41
	Méta	1.34	1.02	1.66	1.40	1.34	1.01	1.68	1.40	1.36	1.11	1.42	1.42
	Para	1.34	1.02	1.66	1.40	1.34	1.01	1.68	1.40	1.36	1.11	1.43	1.41
HSA NO ₂	Ortho	1.33	1.10	1.72	1.39	1.33	1.01	1.75	1.39	1.35	1.07	1.56	1.41
	Méta	1.33	1.02	1.66	1.40	1.33	1.01	1.69	1.40	1.36	1.10	1.45	1.41
	Para	1.33	1.02	1.65	1.40	1.33	1.01	1.68	1.40	1.35	1.12	1.40	1.41
HAS Cl	Ortho	1.33	1.02	1.67	1.39	1.33	1.01	1.69	1.39	1.36	1.08	1.49	1.41
	Méta	1.34	1.02	1.66	1.40	1.33	1.01	1.68	1.40	1.36	1.11	1.42	1.41
	Para	1.34	1.02	1.65	1.40	1.33	1.01	1.68	1.40	1.36	1.11	1.42	1.41

Tableau 8: Longueurs de liaisons actives (Å) calculées par la fonctionnelle DFT/LSDA avec trois bases différentes.

		LSDA											
		6-31G(d)				6-311G(d)				LAN12dz			
		C ₄ -O ₂₂	O ₂₂ -H ₂₃	N ₂₁ -H ₂₃	C ₁₅ -N ₂₁	C ₄ -O ₂₂	O ₂₂ -H ₂₃	N ₂₁ -H ₂₃	C ₁₅ -N ₂₁	C ₄ -O ₂₂	O ₂₂ -H ₂₃	N ₂₁ -H ₂₃	C ₁₅ -N ₂₁
HSA		1.31	1.05	1.53	1.38	1.31	1.04	1.56	1.38	1.32	1.30	1.19	1.39
HAS CH ₃	Ortho	1.31	1.06	1.49	1.38	1.31	1.05	1.53	1.38	1.32	1.32	1.17	1.39
	Méta	1.31	1.05	1.53	1.38	1.31	1.04	1.56	1.38	1.32	1.31	1.18	1.39
	Para	1.31	1.05	1.53	1.38	1.31	1.04	1.56	1.38	1.32	1.29	1.19	1.39
HSA NO ₂	Ortho	1.31	1.04	1.59	1.37	1.30	1.03	1.62	1.37	1.29	1.49	1.12	1.38
	Méta	1.31	1.05	1.53	1.38	1.31	1.04	1.56	1.38	1.32	1.24	1.24	1.39
	Para	1.31	1.05	1.53	1.38	1.31	1.04	1.55	1.38	1.31	1.31	1.18	1.38
HAS Cl	Ortho	1.31	1.05	1.54	1.37	1.31	1.04	1.56	1.37	1.32	1.18	1.31	1.39
	Méta	1.31	1.05	1.53	1.38	1.31	1.04	1.55	1.38	1.32	1.28	1.21	1.39
	Para	1.31	1.05	1.53	1.38	1.31	1.04	1.55	1.38	1.32	1.27	1.22	1.39

III.3.4. Calcul de la charge Mulliken

Les tableaux 8 et 9 présentent les valeurs de la charge Mulliken sur l'atome d'azote et l'oxygène du groupement phénol calculés par les deux méthodes DFT et HF par les bases 6-31(G), 6-311G et LanL2DZ.

Une différence notable existe entre les charges de Mulliken qui ne sont cependant pas radicalement différentes: pour la HSA on note la valeur de -0.852 pour l'atome d'azote et -0.568 pour l'atome d'oxygène (HF) contre -0.685 pour l'atome d'azote et -0.460 pour l'oxygène (B3LYP), pour la HSA CH₃ on note la valeur de -0.527 pour l'atome d'azote et -0.555 pour l'atome d'oxygène (HF) contre -0.566 pour l'atome d'azote et -0.543 pour l'oxygène (B3LYP), pour la HSA NO₂ on note la valeur de -0.450 pour l'atome d'azote et -0.696 pour l'atome d'oxygène (HF) contre -0.518 pour l'atome d'azote et -0.404 pour l'oxygène (B3LYP), pour la HSA CL on note la valeur de -0.651 pour l'atome d'azote et -0.672 pour l'atome d'oxygène (HF) contre -0.545 pour l'atome d'azote et -0.527 pour l'oxygène (B3LYP).

Tableau 9: charge Mulliken calculées par la fonctionnelle HF avec trois bases différentes.

		HF LA CHARGE									
		HAS	HAS CH ₃			HAS NO ₂ ₃			HAS Cl		
			Ortho	Méta	Para	Ortho	Méta	Para	Ortho	Méta	Para
6-31G(d)	O ₂₂	-0.699	-0.780	-0.777	-0.777	-0.789	-0.773	-0.789	-0.780	-0.776	-0.777
	N ₂₁	-0.895	-0.673	-0.669	-0.670	-0.711	-0.712	-0.711	-0.717	-0.712	-0.712
	N ₂₇	~	~	~	~	0.517	0.519	0.518	~	~	~
	O ₂₈	~	~	~	~	-0.473	-0.465	-0.470	~	~	~
	O ₂₉	~	~	~	~	-0.477	-0.468	-0.467	~	~	~
	Cl ₂₇	~	~	~	~	~	~	~	0.017	0.001	-0.0007
6-311G(d)	O ₂₂	-0.568	-0.693	-0.693	-0.694	-0.697	-0.697	-0.695	-0.689	-0.691	-0.692
	N ₂₁	-0.852	-0.603	-0.655	-0.593	-0.440	-0.456	-0.455	-0.635	-0.632	-0.632
	N ₂₇	~	~	~	~	0.312	0.360	0.362	~	~	~
	O ₂₈	~	~	~	~	-0.352	-0.380	-0.389	~	~	~
	O ₂₉	~	~	~	~	-0.378	-0.383	-0.387	~	~	~
	Cl ₂₇	~	~	~	~	~	~	~	-0.097	-0.103	-0.105
LANL2DZ	O ₂₂	-0.568	-0.639	-0.636	-0.636	-0.646	-0.629	-0.629	-0.633	-0.633	-0.634
	N ₂₁	-0.655	-0.426	-0.425	-0.414	-0.364	-0.408	-0.412	-0.386	-0.413	-0.408
	N ₂₇	~	~	~	~	0.223	0.213	0.220	~	~	~
	O ₂₈	~	~	~	~	-0.323	-0.327	-0.341	~	~	~
	O ₂₉	~	~	~	~	-0.352	-0.336	-0.337	~	~	~
	Cl ₂₇	~	~	~	~	~	~	~	-0.061	-0.081	-0.078

Tableau 10: charge Mulliken calculées par la fonctionnelle DFT (B3LYP, PBEPBE, LSDA) avec trois bases différentes.

		DFT										
		HAS	HAS CH ₃			HAS NO ₂			HAS Cl			
			Ortho	Méta	Para	Ortho	Méta	Para	Ortho	Méta	Para	
B3LYP	6-31G(D)	O ₂₂	-0.614	-0.653	-0.649	-0.649	-0.653	-0.643	-0.643	-0.651	-0.647	-0.648
		N ₂₁	-0.699	-0.586	-0.585	-0.5862	-0.610	-0.612	-0.619	-0.616	-0.611	-0.612
		N ₂₇	~	~	~	~	0.377	0.380	0.376	~	~	~
		O ₂₈	~	~	~	~	-0.396	-0.389	-0.398	~	~	~
		O ₂₉	~	~	~	~	-0.397	-0.392	-0.396	~	~	~
		Cl ₂₇	~	~	~	~	~	~	~	-0.0006	-0.018	-0.018
	6-311G(D)	O ₂₂	-0.460	-0.548	-0.497	-0.586	-0.535	-0.542	-0.542	-0.542	-0.546	-0.548
		N ₂₁	-0.685	-0.500	-0.549	-0.649	-0.499	-0.526	-0.530	-0.528	-0.526	-0.527
		N ₂₇	~	~	~	~	0.163	0.160	0.158	~	~	~
		O ₂₈	~	~	~	~	-0.266	-0.260	-0.269	~	~	~
		O ₂₉	~	~	~	~	-0.268	-0.263	-0.267	~	~	~
		Cl ₂₇	~	~	~	~	~	~	~	-0.060	-0.072	-0.071
	LANL2DZ	O ₂₂	-0.440	0.459	-0.452	-0.289	-0.443	-0.443	-0.442	-0.443	-0.448	-0.449
		N ₂₁	-0.433	-0.292	-0.301	-0.452	-0.237	-0.292	-0.289	-0.270	-0.296	-0.289
		N ₂₇	~	~	~	~	0.0718	0.065	0.069	~	~	~
		O ₂₈	~	~	~	~	-0.222	-0.225	-0.239	~	~	~
		O ₂₉	~	~	~	~	-0.2440	-0.232	-0.237	~	~	~
		Cl ₂₇	~	~	~	~	~	~	~	-0.049	-0.075	-0.070
PBEPBE	6-31G(D)	O ₂₂	-0.583	-0.613	-0.607	-0.608	-0.607	-0.601	-0.601	-0.609	-0.605	-0.607
		N ₂₁	-0.678	-0.584	-0.582	-0.583	-0.607	-0.609	-0.615	-0.615	-0.607	-0.608
		N ₂₇	~	~	~	~	0.337	0.338	0.332	~	~	~
		O ₂₈	~	~	~	~	-0.366	-0.357	-0.367	~	~	~
		O ₂₉	~	~	~	~	-0.366	-0.360	-0.365	~	~	~
		Cl ₂₇	~	~	~	~	~	~	~	0.025	0.005	0.006
	6-311G(D)	O ₂₂	-0.432	-0.500	-0.502	-0.502	-0.484	-0.494	-0.493	-0.492	-0.498	-0.500
		N ₂₁	-0.674	-0.523	-0.518	-0.519	-0.525	-0.550	-0.554	-0.554	-0.550	-0.550
		N ₂₇	~	~	~	~	0.110	0.106	0.103	~	~	~
		O ₂₈	~	~	~	~	-0.240	-0.231	-0.241	~	~	~
		O ₂₉	~	~	~	~	-0.238	-0.234	-0.240	~	~	~
		Cl ₂₇	~	~	~	~	~	~	~	-0.040	-0.055	-0.053
	LANL2DZ	O ₂₂	-0.403	-0.388	-0.405	-0.405	-0.383	-0.394	-0.392	-0.392	-0.400	-0.4021
		N ₂₁	-0.354	-0.399	-0.361	-0.350	-0.301	-0.357	-0.363	-0.327	-0.362	-0.355
		N ₂₇	~	~	~	~	0.026	0.022	0.024	~	~	~
		O ₂₈	~	~	~	~	-0.197	-0.200	-0.216	~	~	~
		O ₂₉	~	~	~	~	-0.218	-0.206	-0.214	~	~	~
		Cl ₂₇	~	~	~	~	~	~	~	-0.025	-0.054	-0.048
L SDA	6-31G(D)	O ₂₂	-0.584	-0.594	-0.585	-0.585	-0.575	-0.578	-0.577	-0.582	-0.582	-0.584
		N ₂₁	-0.580	-0.608	-0.582	-0.582	-0.601	-0.605	-0.612	-0.611	-0.603	-0.604
		N ₂₇	~	~	~	~	0.314	0.310	0.303	~	~	~
		O ₂₈	~	~	~	~	-0.358	-0.346	-0.357	~	~	~
		O ₂₉	~	~	~	~	-0.357	-0.349	-0.355	~	~	~
		Cl ₂₇	~	~	~	~	~	~	~	0.039	0.012	0.012
	6-311G(D)	O ₂₂	-0.482	-0.478	-0.485	-0.485	-0.460	-0.475	-0.475	-0.471	-0.480	-0.482
		N ₂₁	-0.588	-0.579	-0.557	-0.558	-0.569	-0.590	-0.592	-0.600	-0.588	-0.589
		N ₂₇	~	~	~	~	0.082	0.072	0.067	~	~	~
		O ₂₈	~	~	~	~	-0.231	-0.216	-0.227	~	~	~
		O ₂₉	~	~	~	~	-0.225	-0.220	-0.226	~	~	~
		Cl ₂₇	~	~	~	~	~	~	~	0.003	-0.016	-0.015
	LANL2DZ	O ₂₂	-0.378	-0.376	-0.379	-0.380	-0.309	-0.370	-0.365	-0.366	-0.375	-0.378
		N ₂₁	-0.374	-0.360	-0.384	-0.370	-0.385	-0.383	-0.378	-0.348	-0.382	-0.373
		N ₂₇	~	~	~	~	-0.012	-0.008	-0.007	~	~	~
		O ₂₈	~	~	~	~	-0.177	-0.179	-0.196	~	~	~
		O ₂₉	~	~	~	~	-0.195	-0.184	-0.194	~	~	~
		Cl ₂₇	~	~	~	~	~	~	~	-0.348	-0.017	-0.012

III.3.5. Etude de l'effet de substituant

En se basant sur les résultats obtenus en calculant l'énergie de stabilité de la HSA non substituée et celle de ortho, méta et para-substituée par un groupement CH₃, NO₂ et Cl, on a abouti aux résultats suivants.

La stabilité des composés suit l'ordre croissant suivant:

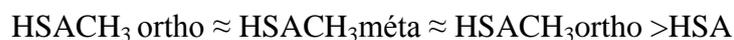


Cela peut être expliqué par l'effet mésomère du groupement méthyl (+M), nitro (-M) et chloro (+M), qui influe sur l'augmentation de la délocalisation du nuage électronique par l'augmentation du nombre des formes limites et conduit ainsi, à un produit plus stable qui est le HSA Cl. Le groupement Cl à un effet mésomère (+M) qui a orienté la délocalisation du nuage électronique vers l'atome d'azote ce qui provoque l'augmentation de la charge de ce dernier (-0.528) par rapport à HSA non substitué (-0.852) et, qui tire vers lui l'atome d'hydrogène ce qui diminue la distance H...N. on obtient alors une liaison hydrogène plus forte ($L_{\text{HSACL}}=1.769 \text{ \AA}$), par rapport au HSA ($L_{\text{HSA}}=1.76 \text{ \AA}$), ce qui donne un composé à trois cycle qui est plus stable que les autres composés.

Dans le cas du groupement nitro, l'effet mésomère est (-M), ce groupement tire vers lui la délocalisation des liaisons π , ce qui provoque la diminution de la charge sur l'atome d'azote (-0.499). L'ordre croissant de la charge est comme suite:



En ce qui concerne la position des substituant, on a trouvé l'ordre croissant de la stabilité des composés suivant:



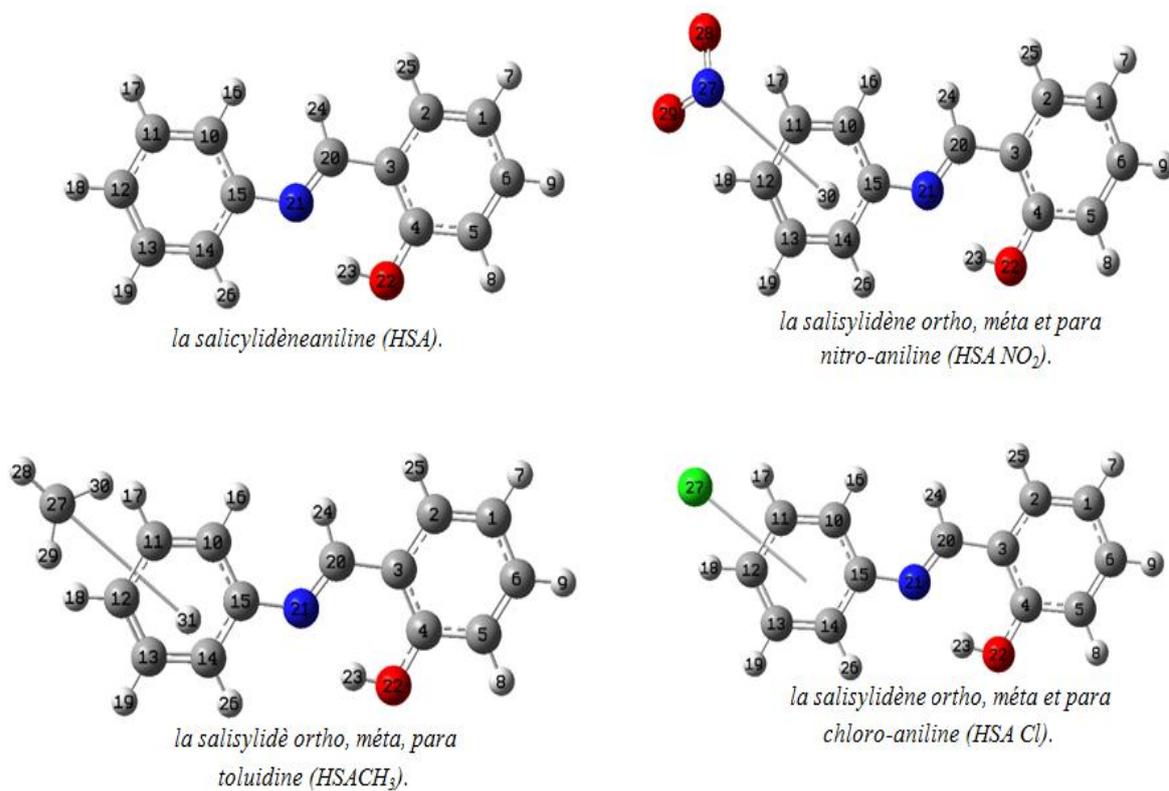


Fig28: les molécules optimisés des ligands de base de shiff (HSA, HSA CH₃, HSA NO₂, HSA Cl).

CONCLUSTION GENERALE

Conclusion

Dans ce travail nous avons réalisé une comparaison structurale et électronique avec des différentes méthodes théoriques (**HF, DFT (B3LYP, PBEPBE, LSDA)**) à différentes bases (6-31 G (d), 6-311 G (d) et Lanl2DZ).

Par la comparaison entre les résultats obtenus, nous avons conclu que **DFT/B3LYP/6-311G(d)** la méthode la **plus proche** dans la condition du stable des bases de schiff (HSA, HSA-CH₃, HSA-NO₂, HSA-Cl).

L'étude de l'effet de la substitution par les groupements **méthyle, chlore et nitro** en se basant sur les résultats obtenus en calculant l'énergie de stabilité nous avons obtenu que l'ordre croissant soit comme suite :



En ce qui concerne la charge est comme suite :



En ce qui concerne la position des substituant, on a trouvé l'ordre croissant de la stabilité des composés suivant:



BIBLIOGRAPHIES

- [1] DAR KEBIRA .F; Theme de MAGISTER, UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEM. Année 2013/2014.
- [2] F. Z. Chiboub Fellah, thèse de doctorat ; Université Tlemcen ; Algerie, 2008.
- [3] Cozzi, P.G.Chem. Soc. Rev. 33, 410-421, 2004
- [4] Greig, L. M; Philp, D. Chem. Soc. Rev., 30: 287–302, 2001.
- [5] Fessenden.R.J;Fessenden,J.S.OrganicChemistry,Ed.6th,Brooks/Cole Publishing Company, USA, pp 563-5641998.
- [6] Streitwieser, A; Heathcock, C. H.; Kosower, E. M. Introduction to organic Chemistry, Ed. 4Th. Prentice hall. New Jersey USA. 1998.
- [7] DERAFA W, thème de Magistre, Université FERHAT ABBAS ; SETIF ; Algérie,
- [8] R.J. Burt, Leigh et C. J. Pickett; J. Chem. Soc. Chem. Comm, 940 (1996).
- [9] B.F. Watkins, J.R. Behling, E.Kariv et L.L.Miller; J. An. Chem. Soc., 97, 3549 (1975).
- [10] Université de Fribourg ; Chimie générale, campus virtuel suisse (CVS), Copyright (2005).
- [11] S. Dutta et A. Chakratvorty; Polyhedron, 13, 1811 (1994).
- [12] C.Y.Wong et R.Mc Donald; Inorg. Chem., 35, 325 (1996)
- [13] Y.Li, Y. Liu, W. Buo, J. Guo, et Y.Wang; Chem. Commun, 155 (2000).
- [14] V.Barda, J.Varquez, F.Lopez, R.Santillan, et N.Farfan; J.Org.-met.Chem., 690, 23, (2005).
- [15] R.Manchoada; Coord. Chem. Rev1, 144 (1995).
- [16] F. FENANIR.These Magister. LA FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR. UNIVERSITE FERHAT ABBAS DE SETIF.
- [17] T.L.Sidall, N.Miyaura, J.C.Huffman et J.K..Kochi; J. Chem. Soc. Chem.Com., 1185 (1983).
- [18] M.S.Ray, R.Bha Hacharya, S.Chaudhuri, L.Rigi, G.Bocelli, et G.Mukhopadhyay,

- A.Ghsosh; Polyhedron, 22, 617 (2003).
- [19] M.Mikuriya et A.Kawamori; Chem.Lett., 1095 (1995).
- [20] M.Amirnasr, K.J.Schenk, Schenk, S.Meghdani, et M.Morshedi; Polyhedron (2005).
- [21] L.Salmon et all ; Chem. Com., 762 (2003).
- [22] T.Le Borgne et all ; Chem, Eur, J., 8, 773 (2002).
- [23] S.Salehzadeh, S.M.Nouri, H. Keypour, et M. Bagherzadeh ; Polyhedron, 24, 1478 (2005), SCHIFF PHAR
- [24] T. HIRAO; Redox reaction via vanadium induced electron transfer, J. Inorg. Biochem. 80, 27-330 (2000).
- [25] Y. N. Belokon, B. Green, N. S. Ikonnikov, M. North et T. Pansons; Optimizing catalysts for the asymmetric addition of trimethyl cyanid to aldehyde and ketones, Tetrahedron, 57, 71-779 (2001).
- [26] Z. LIU et F. C. ANSON; Schiff base complexes of vanadium (III, IV, V) as catalysts for the electroreduction of O₂ to H₂O in acetonitrile, Inorg. Chem., 40, 1329-1333 (2001).
- [27] K. Nakajima, M. Nojima, Toriumi et K. Fujita; Crystal structures of [VO (sal-L- ala (OCH₃)(CH₃OH)) (sal-L- ala = N-salicydene-L-Laminate) and [(VO(sal-Lala)] (2O)2.2CH₂CL₂, and the catalytic activity of these and related complexes on Asymmetric oxidation of methyl phenyl sulphide with t-butyl hydroperoxide, Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 67-769 (1989).
- [28] C.J. Chans, J.A.Labinger et H.B. Gray; Aerobic epoxydation of olefins catalyzed by electronegative vanadyl salen complexes, Inorg. Chem., 36, 5827-5930 (1997).
- [29] J. Halpern, et K.N.Raymond; "At the interface of inorganic chemistry and biology," ProcNatl Acad. Sci., U S A, 100(7), 3526 (2003).
- [30] H.B.Gray., "Biological inorganic chemistry at the beginning of the 21st century." ProcNatl Acad. Sci., U S A, 100(7), 3563-3568 (2003).1
- [31] Vinck, E.; Murphy, D. M.; Fallis, I. A.; Van Doorslaer, S. Appl. Magn. Reson. 2010,

37, 289.

- [32] Vinck, E.; Murphy, D. M.; Fallis, I. A.; Strevens, R. R.; Van Doorslaer, S. *Inorg. Chem.* 2010, 49, 2083.
- [33] Schenk, K. J.; Meghdadi, S.; Amirnasr, M.; Habibi, M. H.; Amiri, A.; Salehi, M.; Kashi, A. *Polyhedron*. 2007, 26, 5448.
- [34] Zhang, Y.-L.; Ruan, W.-J., Zhao, X.-J.; Wang, H.-G.; Zhu, Z.-A. *Polyhedron*. 2003, 22, 1535.
- [35] Thomas, F.; Arora, H.; Philouze, C.; Jarjayes, O. *Inorg. Chim. Acta.* 2010, 363, 3122.
- [36] Jiménez, C. A.; Belmar, J. B.; Alderete, J.; Delgado, F. S.; Lopez-Rodriguez, M.; Pena, O.; Julve, M.; Ruiz-Perez, C. *Dalton Trans.* 2007, 2135.
- [37] Anson, F. C.; Collins, T. J.; Coots, R. J.; Gipson, S. L.; Richmond, T. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 5037.
- [38] De Castro, B.; Freire, C. *Inorg. Chem.* 1990, 29, 5113.
- [39] Pinho, D.; Gomes, P.; Freire, C.; de Castro, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001, 1483.
- [40] Shimazaki, Y.; Tani, F.; Fului, K.; Naruta, Y.; Yamauchi, O. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 10512.
- [41] Glaser, T.; Heidemeier, M.; Frölich, R.; Hildebrandt, P.; Bothe, E.; Bill, E. *Inorg. Chem.* 2005, 44, 5467.
- [42] Rotthaus, O.; Jarjayes, O.; Thomas, F.; Philouze, C.; Del Valle, C. P.; Saint-Aman, E.; Pierre, J. L. *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 2293
- [43] Shimazaki, Y.; Yajima, T.; Tani, F.; Karasawa, S.; Fukui, K.; Naruta, Y.; Yamauchi, O. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 2559.
- [44] Storr, T.; Wasinger, E. C.; Pratt, R. C.; Stack, T. D. P.; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 5198.
- [45] Rotthaus, O.; Thomas, F.; Jarjayes, O.; Saint-Aman, E.; Pierre, J. L. *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 6953.
- [46] Wang, Y.; Stack, T. D. P. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 13097.

- [47] Wang, Y.; Dubois, J. L.; Hedman, B.; Hodgson, K. O.; Stack, T. D. P. *Science*, 1998, 279, 537
- [48] Koch, W.; Holthausen, M. C.; *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. 2
- [49] Jean, Y.; Volatron, F.; *Les orbitales moléculaires en chimie* 1991
- [50] N. Trong Anh, *Orbitales frontières : manuel pratique*, InterEditions / CNRS Editions, 1995
- [51] B. Vidal, *Chimie quantique : de l'atome à la théorie de Hückel*, Masson, 1993
- [52] J. L. Rivail, *Eléments de chimie quantique*, InterEditions / CNRS Editions, 1994
- [53] P. W. Atkins, *Chimie physique*, De Boeck Université, 2000
- [54] G. Boucekkine, *Méthodes de la chimie quantique*. Techn. Ing., AF6050, (2007).
- [55] J. A. Pople, D. L. Beveridge, P. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.* , 1967, 47, 2026.
- [56] A , Dafali , B Hammouti , H , Oudda , S , Kertit , R , Touzani and A , Ramadani.
- [57] U. Bukert, N. L. Allinger, *Molecular Mechanics*, American Chemical Society monograph , 1982, 177, Washington, DC
- [58] BENHAMED Karima, thème de Magister, Université de Tlemcen, 2010.
- [59] Squet, P.; (ENS Lyon) *Introduction to Electronic Structure Méthode: DFT* 17
- [60] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 1927, 23, 713.
- [61] E. Fermi, *Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali, Rendiconti*, 1927, 6, 602.
- [62] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 1930, 26, 376.
- [63] E. Wigner, *Phys. Rev.* 1932, 40, 749.
- [64] C. F. von Weizsäcker, *Z. Phys.* 1935, 96, 431.
- [65] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 1964, 136, 864.
- [66] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 1965, 140, 1133.
- [67] a) J. Harris, R. O. Jones, *Phys. F: Met. Phys.* 1974, 4, 1170. b) W. Yang, *J. Chem. Phys.* 1998, 109, 10107.
- [68] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 1951, 81, 385.

- [69] J. P. Perdew, A. Zinger, Phys. Rev. B, 1981, 23, 5048.
- [70] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 1992, 45, 13244.
- [71] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nussair, Can. J. Phys. 1980, 58, 1200.
- [72] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 1980, 45, 566.
- [73] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, Phys. Rev. B 1996, 54, 16533.
- [74] A. D. Becke, Phys. Rev. A 1988, 38, 3098.
- [75] J. P. Perdew, dans Electronic Structure of Solids, Eds. P. Ziesche, H. Eschring, Academic Verlag : Berlin, 1991.
- [76] J. P. Perdew, Phys. Rev. B 1986, 33, 8822.
- [77] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B 1988, 37, 785.
- [78] A. D. Becke, J. Chem. Phys. 1993, 98, 1372.
- [79] A. D. Becke, J. Chem. Phys. 1993, 98, 5648.
- [80] E. M. Sproviero, J. A. Gascon, J. P. McEvoy, G. W. Brudvig, V. S. Batista, J. Inorg. Biochem. 2006, 100, 786.
- [81] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 1996, 77, 3865.
- [82] E. Ruiz, S. Alvarez, J. Chem. Phys. 2005, 123, 164110.
- [83] F. A. Hamprecht, A. J. Cohen, D. J. Tozer, N. C. Handy, J. Chem. Phys. 1998, 109, 6264.
- [84] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, L. A. Constantin, J. Sun, G. I. Csonka, J. Chem. Theory Comput. 2009, 5, 902.
- [85] A. Ipatov, A. Fouqueau, C. Perez del Valle, F. Cordova, M. E. Casida, A. M. Köster, A. Vela, C. Jödicke Jamorski, J. Molec. Struct. (Theochem), 2006, 762, 179.86
- [86] Chaquin P.; Pratique de la Chimie Théorique. 2005 www.ressources-pedagogique
- [87] Gaussian 09, Revision A2, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida,

T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

- [88] Valerian Forquet , Thèse de doctorat, Ecole doctorale de chimie 206 L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1
- [89] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel and P. Schleyer, J. Comput. Chem. 4,294 (1983).