

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

**Etude théorique de l'effet du solvant sur la stabilité des bases de Schiff  
et sur l'équilibre céto-énolique de même composés**

Présentée par :  
NEDJOUBI Moussa

**Devant le jury composé de :**

Président : M<sup>me</sup> AGGOUNE Siham  
Encadreur : M<sup>me</sup> ALMI Sana  
Examineur : M<sup>me</sup> Laadjal Fatima Zohra

Promotion Juin 2016

## ***DEDICACE***

*Je dédie ce travail :*

*A Mon père et Ma mère qui m'ont  
soutenu tout au long de ma vie dans  
les moments difficiles et dans  
mes études*

*A Mes Soeurs*

*A Mon frère Abdul Momin*

**Et à Mon ami Yassin Belachache**

**Et à Mon ami Yaakob Benazrinne**

## Remerciements

*Je remercie avant tout ALLAH tout puissant, de m'avoir guidé tout au long de ma vie, dans toutes les années d'étude et m'avoir donné la croyance, la volonté, la patience et le courage pour terminer ce travail.*

*Au terme de ce travail, je tiens particulièrement à exprimer ma profonde gratitude à Madame ALMI Sana, pour avoir accepté de diriger ce travail, qu'il trouve ici, l'expression de notre profonde et sincère reconnaissance.*

*J'exprime mes remerciements aux membres de jury pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je tiens également à présenter mes plus vifs remerciements à tous les personnels de laboratoire de chimie industriel de l'université de MOUHEMMED KHIDERE de Biskra pour leur aide et leur patience tout au long de mon pratique.*

*J'exprime mes respectueux dévouements à mes amis Imad CHEMLAL, SAIHI Abd Elouahed, Jakob BEN AZRINE pour ses innombrables services, ses efforts consacrés pour moi.*

*Enfin, je remercie, tous ceux qui de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.*

Fig.1 : Différents types des bases de Schiff.

Fig.2 : Illustration du photochromisme. (a) L'espèce A évolue vers l'espèce B après absorption d'un photon de fréquence  $\nu_A$ . Le retour de B vers A s'effectue soit par absorption d'un photon de fréquence  $\nu_B$ , soit par voie thermique (symbole  $\Delta$ ). (b) Exemple du photochromisme à l'état cristallin des diaryléthènes.

Fig.3 : Équilibre céto – énolique.

Fig.4 : Équilibre céto- énolique du phénol.

Fig.5 Structure of N-Salicylideneaniline (1) and its derivatives.

Fig.6 La réaction photo ou thermo- chromique de la N- salicylideneaniline 1.

Fig.7 Équilibre céto - énolique dans la N- salicylidèneaniline et ses méthyl - substituée

Fig.8 Spectre électronique de la HSA dans différents solvants.

Fig.9 Spectre électronique de la HSMT dans différents solvants.

Fig.10 Spectre électronique de la HSPT dans différents solvants

Fig.11 Spectre électronique de la HSOT dans différents solvants.

Fig.12 Les spectres de réflectance de 1d . A: immédiatement après  $\gamma = 365$  nm irradiation lumineuse , b : 120 min après l'irradiation, et c : avant l'irradiation

Fig.13 les spectres d'absorption des molécules étudiées en phase liquide dans le domaine 300-600 nm.

Fig.14 les spectres UV de la forme énol et cétone de l'HSA obtenus théoriquement par la méthode semi-empirique.

Fig.15 les spectres UV de la forme énol et cétone de l'HSA obtenus théoriquement par la méthode semi empirique dans différents solvants.

Tableau 1 : Regroupement des familles de photochromes en fonction des réactions photo- induites et exemples associés.

Tableau 2 : les paramètres d'optimisation de la HSA obtenus par la méthode semi-empirique.

Tableau 3 : les paramètres d'optimisation de la HSMT obtenus par la méthode semi-empirique.

Tableau 4 : les paramètres d'optimisation de la HSOT obtenus par la méthode semi-empirique.

Tableau 5 : les paramètres d'optimisation de la HSPT obtenus par la méthode semi-empirique.

Tableau 6 : principales bands caractérisant des molécules bases de Schiff étudiées.

Tableau 7 : Les valeurs d'énergie totale des molécules étudiées dans les deux formes (énol et cétone), obtenus par calcul théorique en utilisant la méthode semi empirique dans différent types de solvant.

# ***SOMMAIRE***

**Sommaire**

Remerciement	I
Liste des figures	II
Liste des tableaux	III
Sommaire	VI
Introduction	1

**CHAPITRE I**

1.1. Méthodes de la chimie quantique	3
I.1.1.Équation de Schrödinger	5
I.1.2.méthodes semi empiriques	6
I.1.3.Approximation de born – Oppenheimer	7
I.1.4.Méthode de Hartree- Fock	7
I.1.5.Méthode post-Hartree - Fock	8
1.2. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	10
I.2.1.Fondement de la théorie DFT :	10
I.2.2.Densité électronique	11
I.2.3.Théorèmes d’Hohenberg et Kohn	12
I.2.4.Équations de Kohn-Sham	13
I.2.5.LDA ou approximation de la densité locale	15
I.2.6.Approximation des gradients généralisée	16
I.2.7.Les fonctionnelles hybrides	17
I.2.8.Les succès et limites de la DFT	18
1.3. Rappel bibliographique sur les ligands base de schiff	19
I.3.1.Généralités et historique	19
I.3.2.Définition d’un ligand base de Schiff	19
I.3.3.Classification des ligands base de Schiff	19
I.3.4.Les propriétés des bases de Schiff	20
1.4. Photochromisme (historique et généralités) :	21
1.5. Équilibre céto- énolique	24

**CHAPITRE II**

I.1. Introduction	26
I.2. Étude de l’équilibre céto-énolique expérimentalement	27
I.3. Étude de l’équilibre céto-énolique théoriquement :	32

Conclusion	38
Références bibliographiques	40

# INTRODUCTION GENERALE

Les orthohydroxy bases de Schiff ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés et le potentiel unique utilisé dans divers domaines de la recherche. Cela revient à leur molécule particulière qui contient le groupement imine d'un côté et le groupement OH d'un autre côté avec la liaison hydrogène intermoléculaires et d'autres interactions.

la Salicylidène anilines (anils) ont récemment reçu un intérêt remarquable en raison de leur excellent caractère photochromique, thermochromique, solvatochromic et les propriétés comme des cristaux liquides. Les complexes Métal-base de Schiff, sont également répandus dans la littérature en raison de leurs applications étendues dans plusieurs domaines industriels.

Pour obtenir des informations sur les interactions qui produit l'effet chromophores dans la salicylideneaniline dans l'état solide, l'étude par spectroscopie d'absorption UV-Vis a été réalisé dans ce bute. Le processus de coloration a été en générale implique un transfère intramoléculaire d'un proton du groupement hydroxy vers l'atome d'azote du groupement imine, suivi par un changement dans la structure de la molécule, ce qui est traduit par l'équilibre céto-énolique.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet du différent solvant sur la stabilité des bases de Schiff en équilibre céto-énolique, théoriquement et expérimentalement.

Ce travail est organisé, outre l'introduction et la conclusion générale en deux chapitres.

- ✓ Le premier chapitre concerne rappel bibliographique sur les basse de schiff, généralité sur photochromisme et l'équilibre céto-énolique, aussi les méthodes de calcul quantique avec la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).
- ✓ Le deuxième chapitre est basé sur l'étude de l'équilibre céto-énolique expérimentalement et théoriquement par spectroscopie UV-Vis.

Cette étude se terminera par une conclusion générale en mettant en exergue l'essentiel des résultats obtenus et une perspective.

# CHAPITRE I

## I.1. Méthodes de la chimie quantique

Les méthodes de chimie quantique permettent le calcul d'énergie de la structure électronique de systèmes tels que les atomes, les molécules neutres, les espèces radicalaires, les ions, les surfaces de solide.... etc. Des algorithmes de calculs très précis sont utilisés pour minimiser l'énergie totale en fonction des paramètres structuraux et pour prédire la structure la plus stable des composés étudiés. Les fonctions d'onde ainsi obtenues permettent de calculer des propriétés électriques et magnétiques, de même qu'elles conduisent à l'obtention d'indices de réactivité et d'autres caractéristiques encore. Ces méthodes permettent donc aussi bien l'interprétation de résultats expérimentaux, Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système constitué d'un ensemble de particules est contenue dans la fonction d'onde  $\Psi$  du système. La fonction d'onde d'un système composé de  $N$  atomes et  $2n$  électrons est obtenue en résolvant l'équation (1) de Schrödinger indépendante du temps suivante [1] :

$$H\psi = E\psi \quad \text{I-1}$$

Cette équation est une équation fondamentale de la chimie quantique qui contrôle le comportement des électrons et des noyaux dans la molécule et elle relie la fonction d'onde  $\Psi$ , à l'énergie  $E$  pour un état stationnaire du système

L'hamiltonien total  $H$  d'une molécule comportant  $N$  noyaux et  $n$  électrons, est défini par la somme de cinq termes (termes cinétiques des électrons et des noyaux, termes potentiels des répulsions inter électroniques et internucléaires et terme potentiel d'attraction électrons noyaux).

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \Delta_i - \frac{\hbar^2}{2M_E} \sum_K^N \Delta_k + \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{K>L}^N \frac{Z_K Z_L e^2}{r_{KL}} - \sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K e^2}{r_{KL}} \quad \text{I-2}$$

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé de simplifier la résolution de l'équation(2) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde  $r$ .

Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons (environ 1836 fois moindre de celle du proton). Par conséquent, les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux [2].

Dans le cadre de cette approximation l'hamiltonien  $H$  peut se réduire à une forme suivante :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K e^2}{R_{Ki}} + \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad \text{I-3}$$

La résolution exacte de l'équation (3) n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoides. Pour les systèmes poly-électroniques, il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation (méthode des variations et méthode des perturbations) pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une manière approchée.

Les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées en se basant sur la résolution de l'équation de Schrödinger sont la géométrie moléculaire, et donc les stabilités relatives, les spectres de vibrations, les moments dipolaires et quadripolaires, les spectres électroniques et aussi des fonctions descriptives de la réactivité, telles que les charges atomiques et les fonctions de Fukui. Toutefois, la précision avec laquelle on peut espérer calculer ces quantités est très variable en fonction de la nature de ces propriétés. Cette équation ne peut en effet pas être résolue de manière exacte pour les systèmes moléculaires, et l'on doit donc effectuer un certain nombre d'approximations.

Les propriétés physiques et chimiques des atomes et molécules tirent leurs origines des interactions de nature coulombienne entre électrons et noyaux, dans les calculs de la structure électronique ou encore dans la description de la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'une molécule, il est essentiel de tenir compte correctement de ces interactions. C'est le cas de l'équation proposée par Schrödinger en 1926, Elle est à la base de la chimie quantique. Cette équation est cependant trop compliquée à résoudre pour des systèmes comportant plus de deux électrons, d'où l'utilisation de méthodes approchées.

Dans le domaine de chimie - physique quantique, deux grandes familles se dégagent: les méthodes semi-empiriques et les méthodes *ab initio*, les méthodes semi-empiriques de résolution plus rapide que les méthodes *ab initio*, elles permettent de modéliser les "gros" systèmes moléculaires grâce à deux approximations, la première consiste à ne prendre en compte que la couche de valence, La seconde consiste à négliger la plupart des intégrales de répulsion électronique à plusieurs centres, elles utilisent des paramètres ajustés aux résultats expérimentaux ou obtenus par des calculs *ab initio*, elles ont tendance à conduire à d'importantes erreurs dans le calcul des énergies totales des molécules.

Toutefois, on peut supposer que ces erreurs sont du même ordre de grandeur lors de la comparaison de molécules de structures voisines.

Au cours de ces dernières années, l'importante évolution dans le domaine informatique et les progrès réalisés dans les méthodes de calcul de chimie quantique permettent de donner une bonne prédiction et une bonne description des propriétés électroniques d'une entité donnée. Ces circonstances favorisent une utilisation plus courante de ces outils dans différents domaines de la chimie pour la comparaison de résultats expérimentaux et calculés.

Le choix de la méthode quantique plus ou moins élaborée utilisée dépend souvent de la nature et de la taille du système. On recherche souvent le meilleur compromis entre qualité des résultats et un temps de calcul raisonnable. Les méthodes que nous avons utilisées sont la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode TD-DFT.

### I.1.1. Équation de Schrödinger

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par Erwin en 1925, appelée depuis équation de Schrödinger, et qui s'écrit(4):

$$H\Psi = \left[ -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_i^A \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi = E\Psi \quad \text{I-4-4}$$

où  $H$  est l'hamiltonien moléculaire et  $\Psi$  la fonction d'onde. Les deux premiers termes de l'hamiltonien sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des  $N$  électrons (indexés  $i$ ) et des  $A$  noyaux atomiques (indexés). Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction électron - noyau, électron - électron et noyau - noyau.

Sous cette forme, l'équation de Schrödinger est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement. De manière à simplifier la résolution de cette équation, Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967) ont proposé une approximation visant à simplifier l'équation de Schrödinger (3), L'approximation de Born - Oppenheimer [3] considère la position des noyaux atomiques comme fixes, leur énergie cinétique peut donc être négligée et le terme d'interaction entre noyaux considéré comme une constante (que l'on notera  $E_{II}$ ).

Cette approximation se justifie par le rapport de masse entre les particules constitutives du noyau (protons et neutrons) et les électrons [4], l'équation à résoudre s'écrit alors (5) :

$$H\Psi = \left[ -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + E_{II} \right] \Psi = E\Psi \quad \text{I-4-5}$$

De manière à alléger les notations, on représentera, par convention, l'opérateur énergie cinétique par  $T$ , le potentiel externe ressenti par les électrons par  $V_{ext}$  et le potentiel d'interaction électron - électron par  $U$ . L'équation s'écrit des lors sous une forme plus condensée comme(6):

$$H\Psi = [T + V_{ext} + U] \Psi = E\Psi \quad \text{I-4-6}$$

De nombreuses méthodes ont été développées pour résoudre l'équation de Schrödinger multiélectronique en décrivant par exemple la fonction d'onde comme un déterminant de Slater, c'est le cas de la méthode de Hartree- Fock, La DFT fournit une méthode alternative en considérant comme quantité de base pour la description du système la densité électronique.

### I.1.2. méthodes semi empiriques

Elles sont utilisées pour modéliser les systèmes moléculaires de grande dimension. Elles sont basées sur deux approximations, la première consiste à ne considérer que la couche de valence (les électrons de valence qui interviennent dans les liaisons chimiques et définissent donc les propriétés du système). La seconde annule les intégrales de répulsion électroniques multi centres. Utilisant des paramètres ajustés aux résultats expérimentaux, elles peuvent conduire parfois à d'importantes erreurs dans l'évaluation des énergies totales. Les principales méthodes semi - empiriques sont les suivantes:

*CNDO: Complète Neglect of Differential Overlap* [5,6]: Elles négligent complètement les intégrales des répulsions entre atomes non chimiquement liés.

*INDO: Intermediate Neglect of Differential Overlap* [5,6]: les approximations introduites sont presque les mêmes que celles de *CNDO*, sauf par l'estimation des intégrales bi électroniques.

*MINDO: Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap* [7,8]: les intégrales bi électroniques à deux centres sont estimées selon l'approximation d' Ono. Elles constituent une bonne alternative pour le calcul exact des énergies de formation, des potentiels d'ionisation et des distances inter atomiques dans la plupart des molécules de dimension moyenne.

### I.1.3. Approximation de born – Oppenheimer

Cette approche est aujourd'hui à la base de beaucoup de calculs en physique de la matière [9]. Partant du simple constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux, on peut dire classiquement que leur mouvement est bien plus rapide. Par conséquent, on considère que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des atomes fixes. La fonction d'onde électronique  $\psi(r, R)$  dépend explicitement alors des coordonnées  $r$  et paramétriquement des  $\vec{R}$

L'équation de Schrödinger est résolue en deux étapes : tout d'abord, on résout l'équation électronique en posant les noyaux fixes puis on résout l'équation nucléaire dans le potentiel créé par les électrons.

L'approximation de Born - Oppenheimer n'est valable que lorsque les couplages des mouvements électroniques et nucléaires sont négligeables, c'est à dire quand la fonction d'onde  $\psi(r, R)$  ne subit pas de variations brusques lorsque les noyaux varient, elle atteint ses limites lorsque l'on traite par exemple des problèmes de collisions ou bien des problèmes de croisements de surfaces d'énergie potentielle

### I.1.4. Méthode de Hartree- Fock

Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant construit à partir de  $n$  spin-orbitales [10], on obtient alors ce qui est connu sous le nom de « déterminant de Slater » [11], dont la forme abrégée pour un système à couches fermées est:

Avec

$$\psi(1, 2, \dots, n) = \frac{1}{(n!)^{1/2}} \left| \phi_1(1) \bar{\phi}_1(2) \dots \phi_m(2m-1) \bar{\phi}_m(2m) \right| \quad \text{I-4-7}$$

$$\begin{aligned} \phi_1(1) &= \psi_1(1) \alpha(1) \\ \bar{\phi}_1(2) &= \psi_1(2) \beta(2) \end{aligned} \quad \text{I-4-8}$$

Le problème consiste rechercher les meilleures solutions conférant l'énergie la plus basse possible au système, conformément au principe variationnel, ce but est atteint en utilisant la méthode auto-cohérente de Hartree - Fock SCF ( Self Consistent Field ).

Pour un système moléculaire, au sein duquel les électrons sont appariés (on parle alors de système à couches fermées), l'énergie HF se décompose en une somme de termes mono et bi électroniques.

$$E^{HF} = 2 \sum_i^m h_{ii} + \sum_i^m \sum_j^m (2J_{ij} - K_{ij}) \quad \mathbf{I-4-9}$$

Avec

$$\begin{aligned} h_{ii} &= \int \phi_i^*(1) \hat{h}_1 \phi_i(1) d\tau_1 \\ J_{ij} &= \int \phi_i^*(1) \phi_i(1) r_{12}^{-1} \phi_j^*(2) \phi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad \mathbf{I-4-10} \\ K_{ij} &= \int \phi_i^*(1) \phi_i(1) r_{12}^{-1} \phi_i^*(2) \phi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned}$$

Où :

$$\hat{h}_{1=-\frac{1}{2}} \Delta_1^2 - \sum_k \frac{Z_k e^2}{r_{1k}}$$

Dans cette expression,  $J_{ij}$  et  $K_{ij}$  sont respectivement des intégrales de Coulomb et d'échange, qui caractérisent les répulsions entre électrons. Les intégrales d'échange résultent de la nature anti symétrique de la fonction d'onde multi électronique.

L'interaction de chaque électron avec les noyaux et les autres électrons environnants est introduite via l'approximation du champ moyen qui considère que chaque électron subit un potentiel  $V_{\text{eff}}$  forme par les noyaux et le champ moyen des autres électrons, A chaque électron est alors associée une équation mono -électronique similaire à l'équation de Schrödinger, Ce sont les équations Hartree - Fock.

### I.1.5. Méthode post-Hartree - Fock

Les méthodes les plus importantes [12] dans l'utilisation courante, pour introduire la corrélation électronique sont d'une part les méthodes appelées *post-HF* avec l'interaction configuration (CI), les méthodes de "coupled cluster" (CC) et les "many - body perturbation theory" (MP2, MP4, ...) et, d'autre part, les méthodes qui dérivent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La résolution des équations d'HF donne une fonction d'onde de référence sous la forme d'un déterminant de Slater.

La fonction d'onde de la méthode CI est une combinaison linéaire de déterminants de Slater représentant l'état fondamental et des configurations excitées, ces dernières correspondent à l'excitation d'un, de deux ou plus électrons d'une orbitale occupée à une virtuelle. Les coefficients de cette combinaison linéaire sont déterminés selon le principe variationnel, l'énergie qui en découle est donc une limite supérieure à l'énergie exacte.

L'IC totale ("Full CI") est la limite que l'on peut atteindre dans une base donnée, c'est à dire qu'elle comprend toutes les excitations possibles des  $n$  électrons. Cependant l'IC totale accroît énormément les calculs avec le nombre d'électrons et la dimension des bases utilisées. Pour ces raisons de tels calculs servent habituellement de référence pour des systèmes comprenant un petit nombre d'électrons ( $n$  a 20), La méthode CI limitée à un nombre d'excitation inférieure à la totalité des possibilités ("truncated CI") n'est pas "size consistent" (c'est à dire, par exemple, que l'énergie d'un dimère placé à distance infinie n'est pas égale à deux fois l'énergie du monomère). Cette propriété importante est garantie par des méthodes non variationnelles comme "many-body perturbation theory" ou "coupled cluster methods".

Dans le formalisme de Moller - Plesset, l'hamiltonien est représenté comme la somme de l'hamiltonien HF de l'état fondamental et d'une différence, entre l'hamiltonien exact et HF, traitée comme une perturbation. Dans la théorie de perturbation, la fonction d'onde et l'énergie, pour un état donné, donnent l'état appelé "zéro" ou fondamental auquel est ajouté des corrections successives résultant des différents ordres de perturbation pour le traitement du système. L'approximation MP2 comprend des substitutions simples et doubles, la théorie des perturbations d'ordre 4 (MP4) ajoute des substitutions triples et quadruples.

Les méthodes "coupled cluster" (CC) sont actuellement les plus puissantes des méthodes *ab initio*. La théorie CC commence par un postulat sur la fonction d'onde à  $n$  électrons à savoir que cette fonction d'onde est multipliée par une exponentielle naturelle d'une somme d'opérateurs d'excitation d'électrons (T); T2 implique une double substitution. CCSDT comprend jusqu'à un opérateur de triple excitation.

L'étude des ruptures de liaisons homolytiques et les états électroniques excités requiert l'utilisation de fonctions d'ondes de références plus compliquées qui sont habituellement obtenues par des procédures auto cohérentes multi-configurationnelles (MCSCF pour "multi configuration self-consistent field"). Cette méthode prend en compte correctement la partie d'énergie de corrélation qui provient des effets de quasi dégénérescence entre deux, ou plus, configurations électroniques (corrélation non dynamique).

Assez souvent "l'espace actif complet" (CAS pour "complete active space") est employé dans lequel toutes les fonctions de configuration d'état (CSFs pour "configuration state functions") sont incluses.

## I.2. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est beaucoup développée ces dernières années. Dans cette approche l'énergie de l'état fondamental d'un système est une fonctionnelle d'une densité électronique tridimensionnelle.

L'application du principe variation donne les équations appelées équations de Kohn - Sham qui sont similaires aux équations de Hartree- Fock. En principe, il suffit de remplacer la contribution d'échange de l'opérateur de Fock par un potentiel d'échange et de corrélation qui correspond à la dérivation de la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité.

Le point crucial en DFT est que l'énergie d'échange et de corrélation n'est pas connue de façon exacte, Néanmoins les formules approchées pour cette énergie donnent des résultats qui sont comparables ou meilleurs que ceux donnés par MP2 à un moindre coût de ressource informatique.

Les premières approximations de la DFT sont similaires à celles appliquées aux méthodes HF, L'équation de Schrödinger est non -dépendante du temps et non -relativiste, A partir de l'approximation de Born - Oppenheimer le formalisme et les approximations divergent.

### I.2.1. Fondement de la théorie DFT :

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi qui dit que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène [13], Thomas et Fermi ont utilisé leur théorie pour la description d'atomes, mais le manque de précision, ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires en ont fait un modèle trop simpliste lorsqu'il a été proposé.

Hohenberg et Kohn, en 1964 [14], ont repris la théorie de Thomas- Fermi et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie  $E[p(r)]$  associée à un principe variationnel, ce qui a permis de jeter les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Des applications pratiques ont ensuite été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham (KS) [15] qui ont proposé, en 1965, un set d'équations mono électroniques analogues aux équations de Hartree-Fock à partir desquelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

Fonctionnelle et dérivée fonctionnelle sont des entités mathématiques de première importance dans la théorie DFT. Mathématiquement, on désigne par « fonctionnelle » une entité qui fait correspondre un nombre à chaque fonction provenant d'une classe de finie. En d'autres termes, c'est une fonction de fonction. La notation d'une fonctionnelle est  $F[f(r)]$ , où  $r$  est une variable de la fonction  $f$ .

### I.2.2. Densité électronique

Lors du précédent chapitre, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle [16], par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique ( $\rho(r)$ ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent.

La densité électronique  $\rho(r)$  est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées ( $x, y, z$ ) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut  $N$  (nombre total d'électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \rho(r) = 0 \quad \text{I-5-11}$$

$$\int \rho(r) d\vec{r} = N \quad \text{I-5-12}$$

$\rho(r)$  représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire défini par  $r$ . Ainsi, la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable.

Finalement, on peut remarquer que  $\rho(r)$  semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que  $\psi$  dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description de la liaison chimique.

L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux théorèmes.

### I.2.3. Théorèmes d'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 :

$$P(r_1) = \eta_e \int \dots \int |\psi(r_1, r_2, \dots, r_n)|^2 dr_2 dr_3 \dots dr_n \quad \mathbf{I-5-13}$$

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.

$$E[p(r)] = \int V_{ext}(r) p(r) dr + F[p(r)] \quad \mathbf{I-5-14}$$

$$E_0[p(r)] = \min E[p(r)] \quad \mathbf{I-5-15}$$

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

$$F[p(r)] = T[p(r)] + V_{ee}[p(r)] \quad \mathbf{I-5-16}$$

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

$$V_{ee}[p(r)] = J[p(r)] + E_{xc}[p(r)] \quad \mathbf{I-5-17}$$

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

$$J[p(r)] = \frac{1}{2} \iint p(r_1) p(r_2) \frac{1}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad \mathbf{I-5-18}$$

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

$$E_{xc}[\rho(r)] = E_x[\rho(r)] + E_c[\rho(r)] \quad \mathbf{I-5-19}$$

#### **I.2.4. Équations de Kohn-Sham**

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent donc un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale. L'énergie d'un système de  $N$  électrons interagissant est donc une fonctionnelle de la densité et la recherche de l'énergie de l'état fondamental peut-être réalisée de manière itérative en se basant sur une loi variationnelle.

Au cours de ces différents traitements de l'énergie totale du système, nous avons donc introduit une nouvelle fonctionnelle, dite universelle du fait qu'elle ne dépend pas du système électronique,  $HK F$ , la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. Comme nous l'avons vu précédemment, cette fonctionnelle regroupe deux termes eux-mêmes fonctionnelles de la densité. Seulement, leur expression analytique pour le système de  $N$  électrons interagissant est inconnue. Kohn et Sham ont envisagé ce problème sous un autre angle. De la même manière que l'expression exacte de l'énergie potentielle classique est connue (énergie de Hartree), ils ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme d'énergie cinétique. Pour ce faire, ils ont introduit la notion de système fictif d'électrons sans interaction de même densité  $\rho(r)$  que le système d'électrons en interaction. En se basant sur ce système de référence, il est alors possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de  $N$  électrons non interagissant comme une fonctionnelle de la densité  $\rho(r)$ . Cette correspondance entre systèmes d'électrons en interaction et sans interaction, en réalité, de nombreuses conséquences :

- □ Passage d'une description basée sur la fonction d'onde à  $N$  électrons à  $N$  fonctions d'ondes à un électron  $(\phi_i)$
- Détermination de la densité électronique à travers la sommation de  $|\phi_i|^2$  sur tous les états occupés au lieu de considérer l'intégrale de  $|\psi|^2$  sur toutes les variables de l'espace à l'exception d'une seule, définie par  $r$  ;
- □ L'énergie cinétique et l'énergie potentielle des  $N$  électrons en interaction sont toutes deux scindées en deux parties que nous pouvons dénommer classique et non classique.

- L'énergie cinétique classique ( $T_{el}^{ind}$ ) provient du système de référence d'électrons indépendants et l'énergie coulombienne classique ( $V_{el-el}^{cla}$ ) n'est autre que l'énergie de Hartree. Le reste (énergies cinétique et potentielle non classiques) a été regroupé dans une quantité appelée énergie d'échange corrélation, Une manière de définir cette nouvelle fonctionnelle est de dire qu'elle contient tout ce qui n'est pas connu de manière exacte

$$E_{xc} = (T_{el} - T_{el}^{ind}) + (V_{el-el} - V_{el-el}^{ind}) = T_{el}^{dep} + V_{el-el}^{ncla} \quad \mathbf{I-5-20}$$

Ce terme d'échange corrélation se retrouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn ( $HKF$ ). Nous passons donc d'une expression pour laquelle nous ne connaissons pas la forme mathématique des deux fonctionnelles  $T_{ei}[p]$  et  $V_{ei-ei}[p]$  à une expression où les fonctionnelles ( $T_{el}^{ind}$ )[p] et  $V_{ei-ei}^{cla}[p]$  sont connues et où le terme  $Exc$  représente ce qui n'est pas connu, c'est -à dire l'énergie d'échange - corrélation.

Ce terme correspond précisément à ce qui nécessitera des approximations. A travers cette approche, Kohn et Sham ont donc transféré ce qui n'est pas connu dans le terme le plus petit, De ce fait, l'erreur commise sera faite sur une petite contribution à l'énergie totale du système.

□ L'énergie totale du système passe alors de contributions indépendantes et dépendantes du potentiel ( $V_{ext}$ ), à la somme de l'énergie cinétique des particules indépendantes  $T_{el}^{ind}$  avec un terme dépendant du potentiel effectif ;

□ Ce potentiel effectif ( $V_{eff}$ ) contient le potentiel externe ( $V_{ext}$ ), la contribution classique à l'énergie potentielle des particules sans interaction et le potentiel d'échange-corrélation ( $V_{Cx}$ ) défini comme :

$$\square\square\square\square\square\square\square v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta P} \quad \mathbf{I-5-21}$$

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger "mono électroniques". Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations indépendantes, les équations de Kohn-Sham:

La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons

$$p(r) \rightarrow v_{eff}[p(r)] = v_{ext}(r) + \int \frac{p(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}[p(r)] \quad \mathbf{I-5-22}$$

La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono électroniques dans le but d'obtenir les  $\phi_i$

$$V_{eff}(r) \rightarrow \left[ -\frac{1}{2}\Delta + v_{eff}(r) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad \mathbf{I-5-23}$$

La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde mono électroniques :

$$\phi_i(r) \rightarrow p(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad \mathbf{I-5-24}$$

Ces trois équations du fait de leur interdépendance doivent être résolues de manière auto cohérente.

### I.2.5. LDA ou approximation de la densité locale

L'approche de la densité locale est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électron et constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange- corrélation. Celle-ci est décrite comme :

$$E_{xc}[\eta] = \int \eta(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\eta] dr \quad \mathbf{I-5-25}$$

où  $\varepsilon_{xc}[\eta]$  désigne l'énergie d'échange - corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électron. La fonction  $\varepsilon_{xc}[\eta]$  peut être décomposée en une contribution d'échange et de corrélation .

$$\varepsilon_{xc}[\eta] = \varepsilon_x[\eta] + \varepsilon_c[\eta] \quad \mathbf{I-5-26}$$

La contribution provenant de l'échange électronique dans l'approximation de la densité locale est connue et provient de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac[17]

$$-\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \eta(\vec{r})^{4/3} d^3r \quad \mathbf{I-5-27}$$

L'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors d'approximation

LSDA (*local spin density approximation*), Cette approche fut initialement proposée par John C. Slater (1900-1976) [18] et permet de résoudre certains problèmes liés à une approche LDA, notamment le traitement de systèmes soumis à des champs magnétiques et les systèmes où les effets relativistes deviennent importants.

En prenant en compte l'approximation LSDA, la fonctionnelle d'échange est exprimée comme :

$$-2^{1/3} \cdot \frac{-3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \eta_{\alpha}(\vec{r})^{4/3} \eta_{\beta}(\vec{r})^{4/3} d^3r \quad \mathbf{I-5-28}$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  expriment les spins *up* et *down*[19].

Pour l'énergie de corrélation, des valeurs précises sont disponibles via les calculs quantique de Monte Carlo établi par Ceperley et par Ceperley et Alder dont les résultats peuvent être interpolés afin d'obtenir une forme analytique, Il existe donc de nombreuses paramétrisations pour l'énergie de corrélation telles que, par exemple, celles de Hedin- Lundqvist , Perdew- Zunger ou Volko –Wilkes -Nusair « L'approximation LSD est ainsi une approximation "first -principle", dans le sens où ses paramètres ne sont pas interpolés empiriquement à des résultats calculés ou expérimentaux autres que ceux pour lesquels sa forme est exacte. »

Bien qu'étant une approche assez simple conceptuellement, l'approximation LDA permet néanmoins d'obtenir de bons résultats. Une compensation des erreurs permet d'expliquer en partie le relatif succès de la méthode LDA. Celle-ci tend en effet à sous-estimer l'énergie d'échange alors qu'elle surestime l'énergie de corrélation ce qui permet, *in fine* d'obtenir des valeurs assez bonnes pour l'énergie d'échange- corrélation.

### **I.2.6. Approximation des gradients généralisée**

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c' est - à - dire que la densité électronique possède une variation spatiale.

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

$$E_{xc}^{GGA}[\eta_\alpha, \eta_\beta] = \int \eta(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\eta_\alpha, \eta_\beta, \nabla \eta_\alpha, \nabla \eta_\beta] d^3r \quad \mathbf{I-5-29}$$

Globalement, les fonctionnelles GGA sont construites selon deux types de procédures différents. L'un est de nature empirique et consiste en une interpolation numérique des résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de molécules. On peut citer comme exemple de fonctionnelle construite selon ce processus les fonctionnelles d'échange notée B (Becke88)[20], PW (Perdew-Wang) ou bien encore MPW (*modified* Perdew - Wang)[21], La deuxième procédure consiste à construire les fonctionnelles sur la base des principes de la mécanique quantique (et est en ce sens plus rationnelle). Les fonctionnelles d'échange B88 (Becke88), P (Perdew86) ou PBE (Perdew- Burke -Ernzerhof) [22] sont construites de cette manière.

### I.2.7. Les fonctionnelles hybrides

Une autre famille de fonctionnelles d'échange et de corrélation est celle des fonctionnelles hybrides dans lesquelles on utilise tout ou une partie de l'échange Hartree-Fock dans le formalisme de Kohn et Sham, le terme de corrélation restant inchangé par rapport à la LDA, Cette idée s'est montrée efficace pour traiter les atomes mais a conduit à des résultats décevants sur les molécules. Les fonctionnelles GGA parvenaient, dans l'immense majorité des cas, à une meilleure précision. La première fonctionnelle de type hybride a été proposée par Becke en 1993, et utilise 50% d'échange Hartree-Fock ; c'est la fonctionnelle dite « *half and half* » [23], La fonctionnelle hybride la plus populaire connue sous le nom de B3LYP, utilise l'échange proposé par Becke sous forme d'une expression de trois paramètres désigné par B3 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 [24-25].

D'autres fonctionnelles hybrides ont été récemment développées sur des bases purement théoriques, par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE), 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 [26,27].

### **I.2.8. Les succès et limites de la DFT**

Le succès et la popularité de la DFT sont relativement récents [28]. 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...).

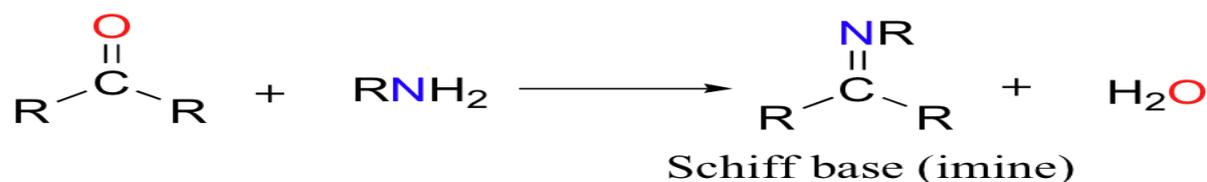
Cependant, la DFT souffre encore d'un certain nombre de faiblesses [29], étant une méthode mono - déterminante, elle ne permet pas la description correcte des systèmes multi constitutionnalisés des états excités. En raison de sa limitation par l'approximation de la fonctionnelle d'échange -corrélation, 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 )

### I.3. Rappel bibliographique sur les ligands base de schiff

#### I.3.1. Généralités et historique

Les premières synthèses de ce type de composés ont été réalisées en 1864 par Schiff, c'est ainsi que ces composés ont pris ensuite leur nom (base de Schiff), Une base de Schiff est définie comme étant la condensation d'une amine primaire avec une cétone ou un aldéhyde. Cette condensation conduit à un produit renfermant la fonction imine caractérisant la base de Schiff comme le montre la réaction suivante :



ou R1, R2 et R est une chaîne organique.

On note dans cette réaction que l'élimination de l'eau est nécessaire pour déplacer l'équilibre vers la formation de la fonction imine que, utilisant comme solvant l'éthanol absolu qui forme un mélange azéotropique avec l'eau permettant le déplacement l'équilibre vers la formation de l'eau, et cette opération dit auto catalysé.

#### I.3.2. Définition d'un ligand base de Schiff

Les ligands base de Schiff sont des composés ayant toujours un doublet libre d'électrons porté par l'atome d'azote qui lui confère un caractère nucléophile très fort, permet d'attaquer facilement les centres actifs de faibles densité électronique, tels que l'atome de carbone du groupement carbonyles et les ions des métaux de transitions Zn, Cu, Cd, Ni, Co...etc. Ainsi notons que ces électrons de ces métaux de transition occupent l'orbitale "d" vide en donnant un type de liaison connu sous le nom de liaison de coordination [30].

#### I.3.3. Classification des ligands base de Schiff

Les ligands base de Schiff sont doués d'une aptitude à former des liaisons de coordination avec les métaux de transition, ils peuvent être classés selon leur nombre de sites coordinants, ils peuvent être mono, bidentates, tridentates, tétradentates ou pentadentates [31].

- ✚ Bases de Schiff mono dentates : ce sont des ligands possédant un seul site de coordination.
- ✚ Bases de Schiff bidentates : ce sont des ligands possédant deux sites de coordination.
- ✚ Bases de Schiff tridentates : ce sont des ligands possédant trois sites de coordination.

✚ Bases de Schiff tétra dentates : ce sont des ligands possédant quatre sites de coordination.

✚ □ Bases de Schiff pentadentates : ce sont des ligands possédant cinq sites de coordination

### **I.3.4. Les propriétés des bases de Schiff**

Les propriétés des bases de Schiff les plus importantes sont citées comme suit [32] :

✓ Elles peuvent être obtenues par simple condensation convenable et les précurseurs d'amine primaire.

✓ Généralement, elles peuvent contenir des groupes donneurs supplémentaires

(O, S, P, N,...) et cela fait de ces bases bon candidats pour la complexation de l'ion métallique.

✓ Elles peuvent être fonctionnalisées en insérant des groupes appropriés dans l'aliphatique et ou en chaîne.

✓ Elles peuvent engendrer des réactions de décomplexation quand elles sont

traitées avec des réducteurs appropriés pour donner en conséquence des dérivés de la polyamine correspondante moins sensible à l'hydrolyse et plus flexible.

✓ Ces composés réduits contiennent le groupe NH, qui peut être fonctionnalisé en suite par les procédures synthétiques appropriées.

✓ □ L'utilisation des bases de Schiff en particulières peut exposer une complexation exceptionnelle, par exemple les dérivés délicats ont été obtenus avec des dérivés d'imine qui contiennent des chaînes appropriées et ou ensemble des donneurs convenables.

En plus ces composés ont d'autres propriétés intéressantes tel que les propriétés biologiques (Antibactérien, Antifongique, Biocide, Antiviral, Antiamaril, Anti cancer) [33], les propriétés catalytiques et inhibitrice [34], les propriétés extractantes [35]. les propriétés photo et thermo chromiques [36]. Ces propriétés rend ce type de composé chimique applicable dans plusieurs domaines de la technologie moderne. les bases de Schiff sont utilisés dans les computers optiques, dans les systèmes d'images, dans les matériaux organiques et comme des photo détecteurs dans les systèmes biologiques. [37, 38].

## **I.4. Photochromisme (historique et généralités)**

En raison des propriétés photochromiques, des composés de base de Schiff peuvent se comporter comme des photo stabilisants, des colorants pour les capteurs solaires, les filtres solaires. Ils sont également exercés dans la technologie de l'enregistrement du sonore optique [39].

Entre autres, dignes d'intérêt dans les propriétés associées aux comprennent: propriétés de cristaux liquides [40], capacité chélateurs [41], la stabilité thermique [42], non- linéarité optique [43] et la capacité de créer la structure d'un nouveau type de conducteurs moléculaires en utilisant les propriétés électriques de transfert de protons [44].

En raison de sa stabilité thermique, les bases de Schiff peuvent être utilisées comme phase stationnaire en chromatographie en phase gazeuse [42]. La non -linéarité optique de ces composés nous permet de les utiliser comme matériaux électroniques, opto- électroniques et des composants photoniques [43].les dérivés imine peuvent être exercés pour obtenir des polymères conducteurs. les bases de Schiff en tant que conducteur électrique possède une plage de diverses utilisations: en tant que catalyseurs dans des procédés photo électro chimiques, des matériaux d'électrode et de l'équipement de micro -électronique, les batteries organiques ou électro chrome dispositif d'affichage (dispositifs de sortie graphique) .

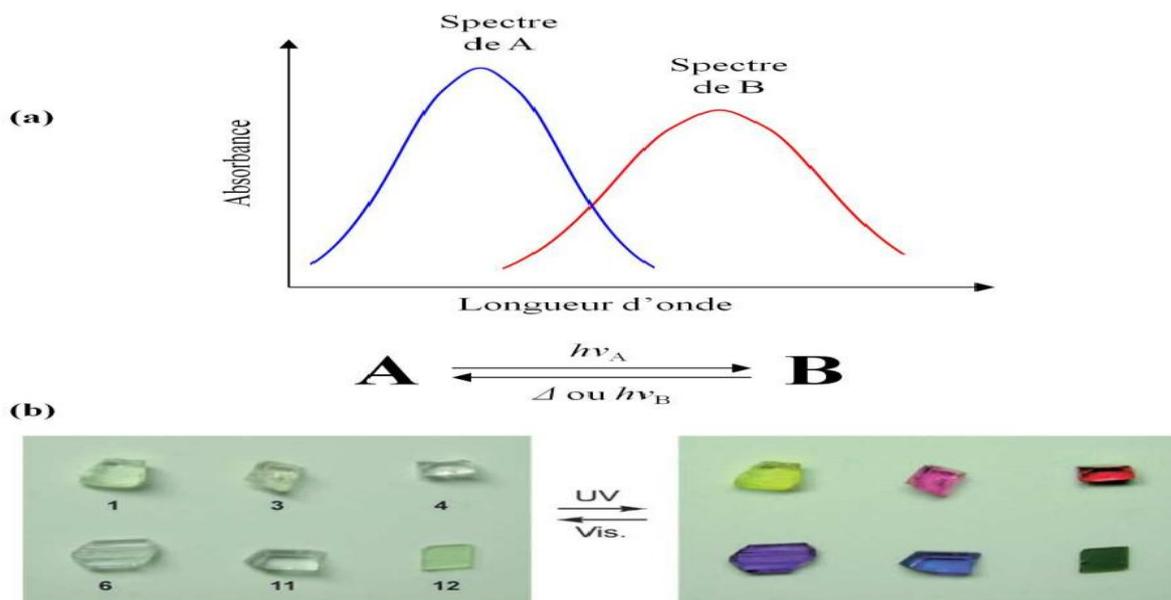
En raison de la présence du groupe imine, le nuage d'électrons du cycle aromatique et de l'azote électro négatif, d'oxygène et de soufre dans les molécules des bases de Schiff, ces composés efficacement empêcher la corrosion de l'acier doux, le cuivre, l'aluminium et le zinc en milieu acide [45].

Le phénomène de photochromisme fut observé pour la première fois en 1867 par Fritzsche qui nota la décoloration d'une solution orangée de tétra cène lors de son exposition à la lumière ainsi que sa régénération dans l'obscurité [46]. en 1876, ter Meer nota un changement de couleur, du jaune vers le rouge, d'un sel de potassium de dinitroéthane cristallin sous éclaircissement [47]. C'est en 1899 que Mark Wald décrivit les propriétés photochromes d'un composé organique (le 2,3,4,4-tétrachloronaphtalen-1(4H)-one) et utilisa le terme « phototropie » [48]. Ce terme, utilisé jusque les années 1950, est aujourd'hui à éviter car il peut être confondu avec le « phototropisme » qui décrit la croissance des plantes sous illumination. Hirshberg proposa la dénomination de « photochromisme », venant du grec *phos* (lumière) et *chroma* (couleur), lors de ses travaux sur les spiropyranes (cf. Tableau 1.) et fut également à l'origine de l'idée d'utiliser les photochromes comme mémoires photochimiques [49-50]

Aujourd'hui, le photochromisme est défini comme la transformation réversible d'une espèce chimique entre deux formes A et B, induite dans au moins un sens par l'absorption

d'un rayonnement électromagnétique, les deux formes A et B possédant des spectres d'absorption différents [51,52].

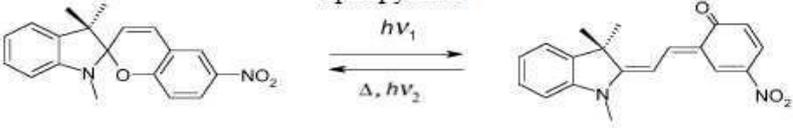
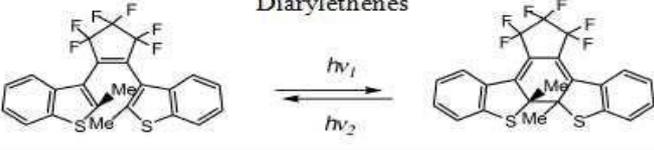
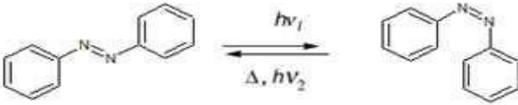
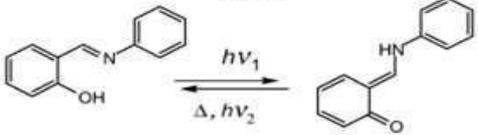
La Figure 2 illustre cette définition et présente un exemple de cristaux photochromes de diaryléthènes (cf. Tableau 1) [53]. On distingue différentes classes de photochromes en fonction de la réaction retour de la forme B vers A. Si ce retour s'effectue thermiquement, il s'agit d'un photochrome de type T (thermique). Si, par contre, la réaction inverse se fait exclusivement de façon photochimique par l'absorption d'un rayonnement électromagnétique, on parle de photochromisme de type P (photochimique) [54]. Les photochromes de type P sont bistables, c'est-à-dire qu'en l'absence d'irradiation, les deux formes A et B n'évoluent pas. Dans les années 1980, les photochromes de type T ont été appliqués dans la fabrication des verres ophtalmiques à transmission variable qui est depuis devenue leur utilisation la plus répandue. De nos jours les photochromes de type T et P sont utilisés pour commuter de nombreuses autres propriétés physiques que l'absorbance. Récemment, de nombreux travaux ont été menés dans des domaines tels que les nano systèmes photo commutables [55-56], l'optique non -linéaire [57-58], la science des matériaux (semi- conducteurs) [59-60], la micromécanique [61-62], la microscopie de fluorescence haute résolution [63], ...



**Figure 2 :** Illustration du photochromisme. diaryléthènes [54].

Les différentes familles de molécules photochromes peuvent être regroupées selon la nature de la réaction induisant le photochromisme [ 53, 54]. Le Tableau 1 présente ces différents groupes. On peut citer par exemple les réactions d'ouverture ou de fermeture de cycle et les familles associées : spiropyranes, spirooxazines, chromènes [56], diaryléthènes [53] ou fulgides, Les réactions de photo -isomérisation de *type cis - trans*/ou de tautomérisation sont aussi caractéristiques de nombreuses familles de molécules photochromes telles que les stilbènes et les azobenzènes [57], les salicylidène anilines (transfert de proton intramoléculaire suivi d'une isomérisation *cis-trans*) ou encore certaines protéines photochromes.

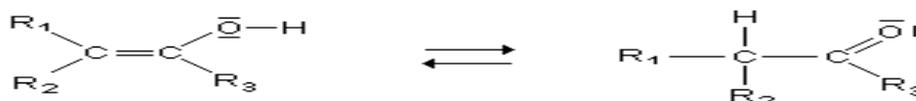
**Tableau 1** : Regroupement des familles de photochromes en fonction des réactions photo-induites et exemples associés [51].

Réaction mise en jeu	Exemple
Ouverture de cycle	<p>Spiropyranes</p> 
Cyclisation photoinduite	<p>Diaryléthènes</p> 
Photo-isomérisation	<p>Azobenzènes</p> 
Tautomérisation	<p>Anils</p> 

Le phénomène de photochromisme dans les base de Schiff, a été expliqué par la capabilité de la molécule a être en deux forme dans certain condition, ce que nous appelons l'équilibre céto- énolique.

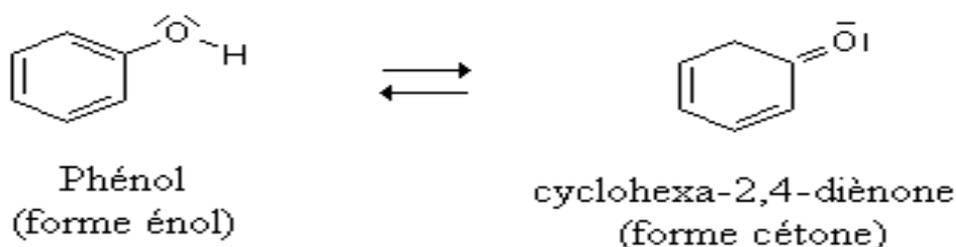
## I.5. Équilibre céto-énolique

L'énols sont les formes tautomères des aldéhydes et des cétones énol isables (« transformables en énol »), c'est-à-dire possédant un atome d'hydrogène sur le carbone en  $\alpha$  de la fonction carbonyle. Ces composés carbonylés sont en équilibre avec leur forme tautomère, leur énol. On appelle cet équilibre l'équilibre céto-énolique.



**Figure3** : Équilibre céto-énolique.

Dans la très grande majorité des cas, l'équilibre n'est pas en faveur de la forme énol; on peut même dire que la proportion de la forme énol en solution est négligeable. Cependant, dans certains cas, l'équilibre peut être déplacé dans le sens de la formation de l'énol. C'est le cas, lorsque la forme énol est stabilisée par les mésoméries, par formation de liaison hydrogène, ou par des phénomènes de conjugaison ou d'aromaticité. Un exemple flagrant de ce dernier cas est celui du phénol, où la forme énol est ultra-majoritaire.



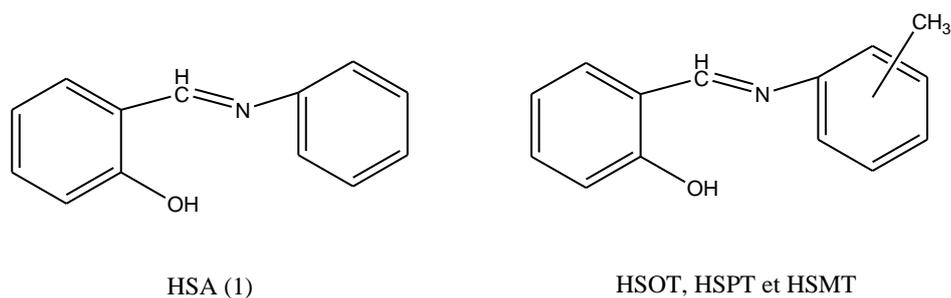
**Figure4** : Équilibre céto-énolique du phénol.

Les fonctions esters et amides peuvent aussi exister sous une forme énol qu'on a tendance à appeler énol d'ester ou énol d'amide selon le cas.

# CHAPITRE II

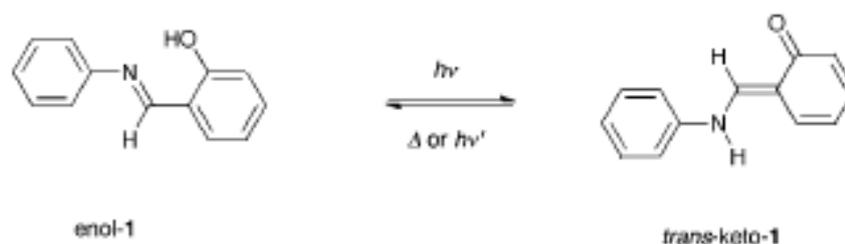
## II.1. Introduction

Le changement de couleur Photo induit des matériaux a été un sujet d'intérêt croissant pour la science des matériaux due à leur potentiel pour différentes applications. [65] L'élucidation du mécanisme du changement de couleur est une étape importante pour l'utilisation du phénomène dans des systèmes de photoélectron. N-Salicylideneaniline (HSA) et ses dérivés les Salicylidenes *o*-, *m*- et *p*- toluidine (HSOT, HSPT et HSMT) sont bien connus pour leur caractère de photo coloration dans l'état cristallin, sans n'importe quelle réaction secondaire. [2]



**Fig. 5:** Structure of *N*-Salicylideneaniline (1) and its derivatives.

Le procédé de coloration a été interprété par le transfert intramoléculaire du proton du groupement hydroxyle vers l'atome d'azote de fonction imine. [66] Ce transfert se résulte en deux formes pour les molécules en équilibre appelé l'équilibre céto-énolique.



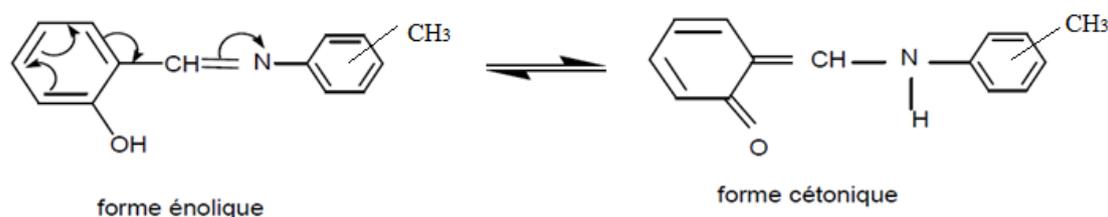
**Fig.6 :** La réaction photo ou thermo chromique de la N-salicylideneaniline 1.

La littérature montre que la forme stable de ces composés est la forme énol dans les conditions normales. L'existence d'une forme cétonique dans les cristaux photocolourés des bases de Schiff a été suggérée expérimentalement par irradiation des espèces par le rayonnement UV (effet photochromisme) ou par l'augmentation de la température des cristaux (effet thermo chromique). [67-68]

Nous nous sommes intéressé d'étudier, dans cette partie, le photochromisme de la HSA, la HSOT, HSPT et la HSMT c'est-à-dire l'équilibre céto-énolique, par spectroscopie UV Vis et par calcul théorique dans différent solvants, afin de prévoir les conditions optimal de la forme la plus stable de ces molécules.

## II.2. Étude de l'équilibre céto-énolique expérimentalement

les structures des bases de Schiff, elle est caractérisée selon la littérature par l'existence parfois de deux formes tautomères en équilibre, une forme énolique et une forme cétonique (figure7)



**Fig. 7 :** Équilibre céto-énolique dans la N-salicylidèneaniline et ses méthyl-substituée.

### Spectroscopie électronique et équilibre céto-énolique en phase liquide

Les figures 8.9.10.11 présentent les spectres électroniques des bases de Schiff étudiées dans différents types de solvants. L'allure des spectres indique qu'il est caractérisé par une structure où les deux noyaux benzénique ne sont pas coplanaires, qui est caractérisée par quatre bandes traduisant une structure non plane des molécules; avec les bandes 360, 340, 320, 280 nm correspondent aux transitions correspondant à la liaison C=N et le noyau benzénique.

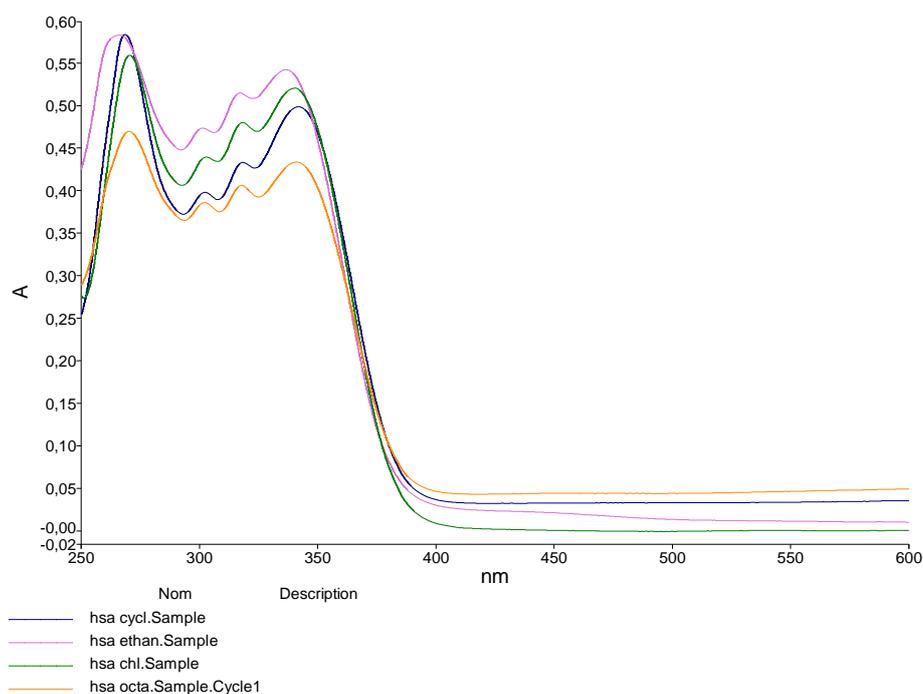
Les études spectroscopiques en absorption UV visible ont permis de mettre une hypothèse sur la nature des espèces existées. La forme stable est la forme énol, qui absorbe en dessous de 400 nm et la forme cétone métastable apparaît et est caractérisé par une bande d'absorption large centrée autour de 500 nm.

R.S Sel Man a établi un certain nombre de facteurs empiriques régissent cet équilibre et le déplaçant vers la forme cétonique, il s'agit en l'occurrence de :

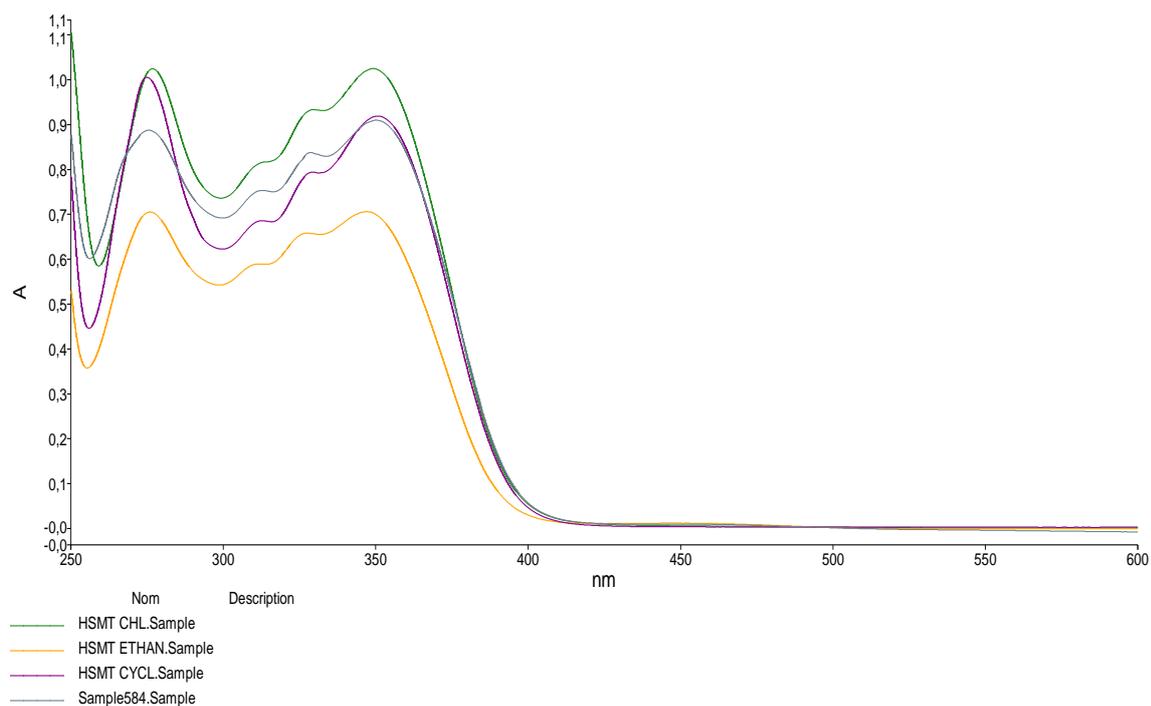
- La substitution de l'aldéhyde salicylique par des atomes de chlore en ortho et en para de l'hydroxyle.
- La nature du solvant (les solvants proliques et ceux à forte polarité favorisent la formation de la forme cétonique).

Les spectres électroniques de notes composé sont été réalisés entre 190-600 nm dans différents solvants non polaire comme le cyclohexane, le chloroforme et polaire comme l'éthanol et le 1-octanol.

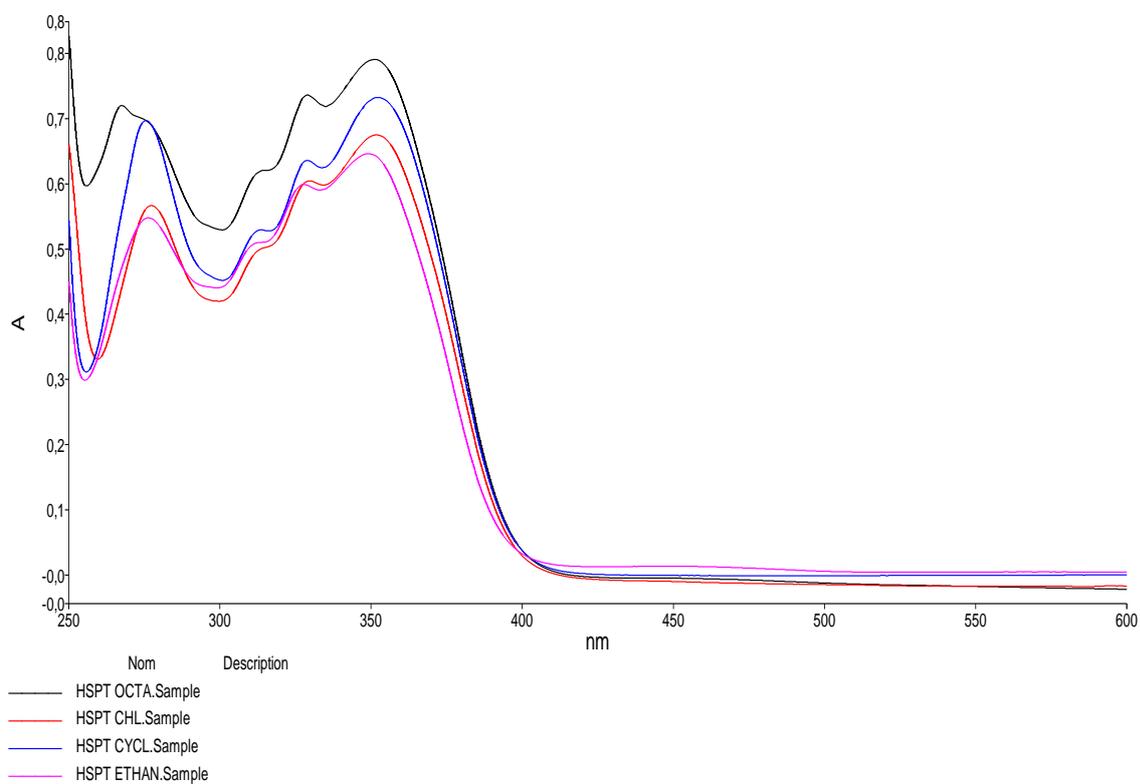
Tous les spectres montrent des bandes d'absorption situées au-dessous 400 nm, ce qui montre que la forme stable de nos bases de Schiff est la forme énol dans différents types de solvants c'est-à-dire en solution.



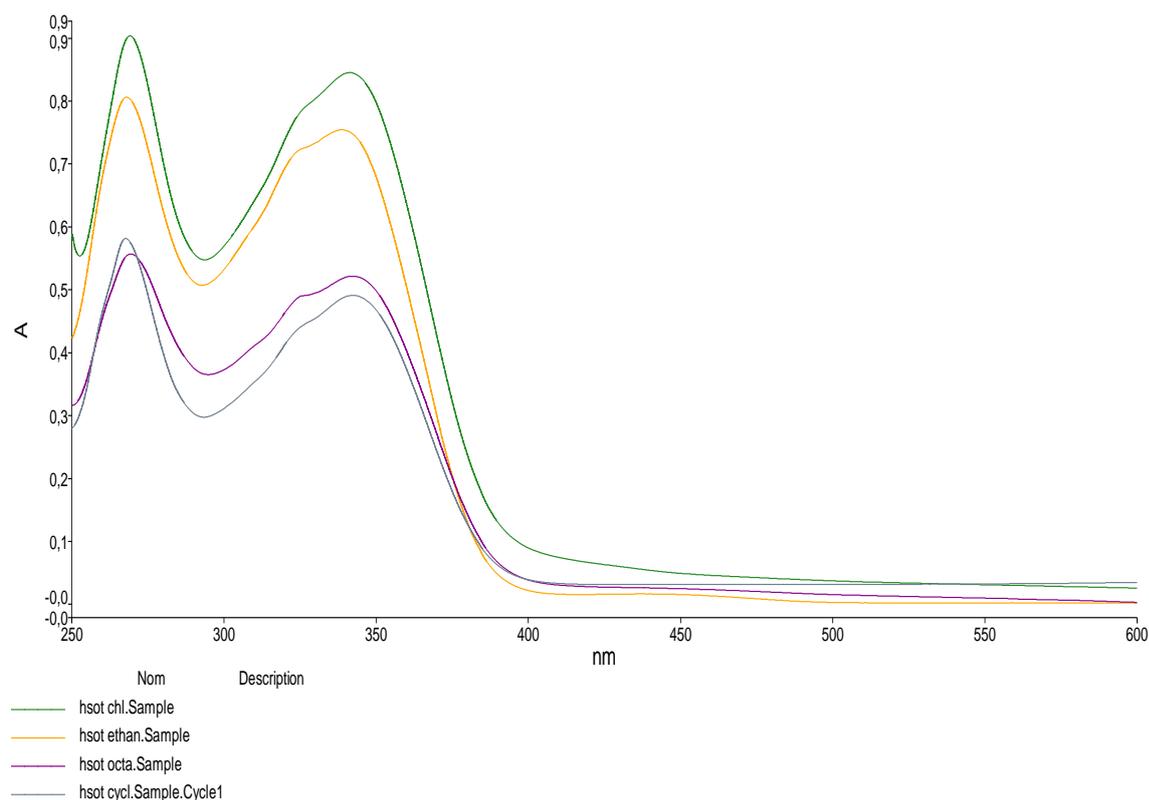
**Fig.8** : Spectre électronique de la HSA dans différents solvants.



**Fig.9** : Spectre électronique de la HSMT dans différents solvants.



**Fig.10** : Spectre électronique de la HSPT dans différents solvants.



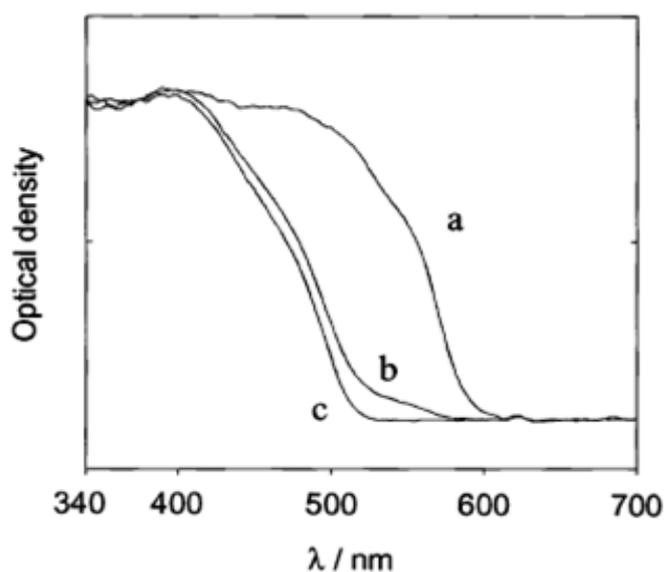
**Fig.11:** Spectre électronique de la HSOT dans différents solvants.

Dans le but de clarifier l'existence de la forme cis-céto dans les espèces photo colorés, nous avons étudié l'effet du méthyle substitution sur la stabilité des espèces photo colorés de la N-salicylidèneaniine, les salicylidène o-,m- et toluidines (HSOT, HSMT et HSPT).

Ces composés, en état solide, montrent que le processus photochimique lié au photochromisme, est obtenus lorsque les molécules sont irradiées par l'UV [69-70]. Cela concernant la HSA, la HSPT et la HSOT, alors que la HSMT de couleur jaune, est irradiée par la lumière visible où elle change de couleur en orange après  $\frac{1}{4}$  d'heure d'exposition à la lumière.

Le mécanisme de ce processus a été expliqué par plusieurs chercheurs [69-70]. L'irradiation mène la forme énol stable, de coloration jaune, à une forme excitée (enol\*) qui est rapidement subit une tautomérisation pour produire la forme cis-céto\*. La forme cis-céto\* peut également subir le photoisomérisation pour produire la forme excitée : trans-céto\*, ici les molécules changent de couleur en orange. Lorsque l'irradiation est arrêtée il y aura une relaxation des molécules et elles retrouvent leurs formes stable de nouveau : la forme énolique.[71]

Kiichi Amimoto [72] a signalé, en comparant les propriétés photochromiques des espèces dérivées de la N-salicylideneaniline, qu'en irradiant les bases de Schiff cristallines jaunâtres avec un rayonnement de longueur d'onde de 365 nm, la couleur a été changée à l'orange et elle s'est fanée avec du temps dans l'obscurité. Comme le spectre d'absorption des espèces photo colorées change d'allure au cours du temps, les auteurs ont étudié la réflectivité de la HSA à 30 °C en mesurant la densité optique à 511 nm, auxquels une diminution maximale s'est produite dans l'obscurité. Les spectres de réflectance, de la HSA avant et après l'irradiation par lumière UV, sont montrés dans fig.12

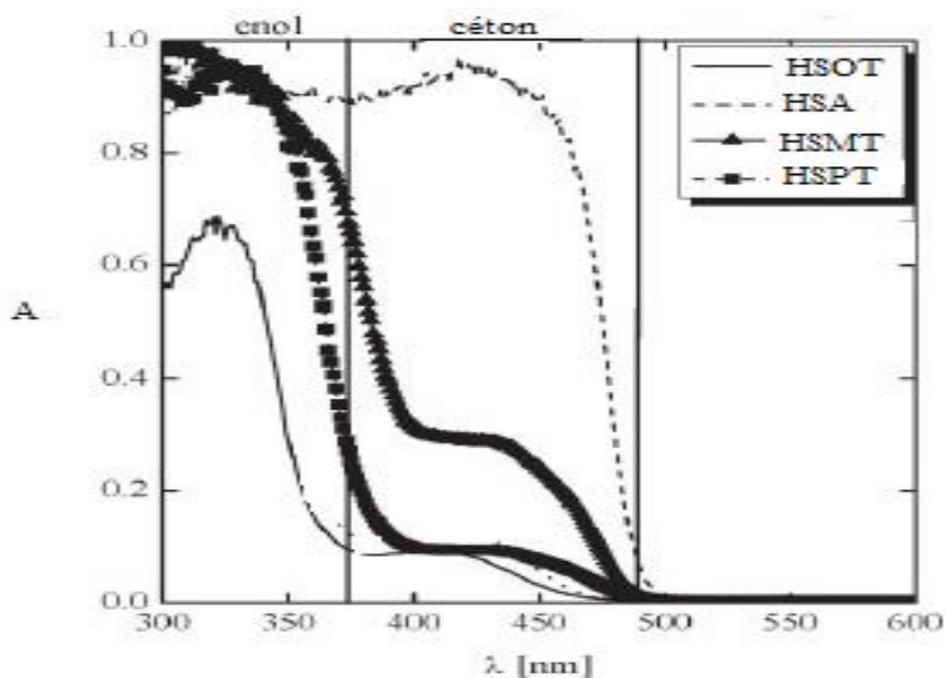


**Fig12 :** Les spectres de réflectance 1d. a: Immédiatement après l'irradiation de lumière  $\lambda = 360$  nm, b: 120 min après l'irradiation, et c: avant l'irradiation[72] .

La figure 12 montre, qu'après l'irradiation de la molécule par un rayonnement de longueur d'onde 365 nm, la molécule présente une bande d'absorption située entre 500-600 nm. Après 120 min cette bande commence à disparaître pour que le spectre trouve son allure stable. C'est-à-dire, par irradiation, la molécule passe de la forme énol à la forme cétonique puis elle retourne à la forme énol la plus stable.

Dans notre cas, lors de l'enregistrement des spectres UV Vis des molécules étudiées en phase liquide, nous avons observé l'apparition d'une bande large à l'entour de 440 nm qui se disparaît en cours du changement de la longueur d'onde à environ 10 min d'irradiation. Cette bande caractérise la forme cétonique de nos bases de Schiff lorsqu'elles sont irradiées.

La figure 13 montre l'apparition de cette bande pour les quatre molécules en phase liquide et dans différents solvants.



**Fig.13 :** les spectres d'absorption des molécules étudiées en phase liquide dans le domaine 300-600 nm.

### II.3. Étude de l'équilibre céto-énolique théoriquement :

#### Choix de la méthode :

Afin de bien illustrer les deux formes photochromiques des molécules étudiées, nous avons étudié ce phénomène par calcul théorique des deux formes par plusieurs méthodes aux différents fonctionnels. La méthode semi empirique avec la base a donné des spectres UV et l'énergie d'excitation, a été la méthode les plus proches des données expérimentaux. Les paramètres d'optimisation de différentes molécules étudiées sont résumés dans les tableaux 2.3.4.5.

Nous remarquons d'après ces données, que la méthode choisi ne décrit pas les paramètres expérimentaux obtenus pour l'HSA.

**Tableau 2 :** les paramètres d'optimisation de la HSA obtenus par la méthode semi empirique.

	O-H		O-C4		C11-N		N-C14		N-H	
HSA	0.9676	1.8261	1.3542	1.2405	1.3005	1.3700	1.4316	1.4178	1.8260	1.0166
CHLOR	0.9676	1.8261	1.3542	1.2405	1.3005	1.3700	1.4316	1.4178	1.8260	1.0166
CYCLO	0.9676	1.8261	1.3542	1.2405	1.3005	1.3700	1.4316	1.4178	1.8260	1.0166
1-OCTANE	0.9676	1.8261	1.3542	1.2405	1.3005	1.3700	1.4316	1.4178	1.8260	1.0166
ETHAN	0.9676	1.8261	1.3542	1.2405	1.3005	1.3700	1.4316	1.4178	1.8260	1.0166

**Tableau 3 :** les paramètres d'optimisation de la HSMT obtenus par la méthode semi empirique.

	O-H		O-C4		C11-N		N-C14		N-H	
HSMT	0.9677	1.8262	1.3542	1.2406	1.3004	1.3695	1.4319	1.3323	1.3323	1.0166
CHLOR	0.9677	1.8262	1.3542	1.2406	1.3004	1.3695	1.4319	1.3323	1.3323	1.0166
CYCLO	0.9677	1.8262	1.3542	1.2406	1.3004	1.3695	1.4319	1.3323	1.3323	1.0166
1-OCTANE	0.9677	1.8262	1.3542	1.2406	1.3004	1.3695	1.4319	1.3323	1.3323	1.0166
ETHAN	0.9677	1.8262	1.3542	1.2406	1.3004	1.3695	1.4319	1.3323	1.3323	1.0166

**Tableau 4 :** les paramètres d'optimisation de la HSOT obtenus par la méthode semi empirique.

	O-H		O-C4		C11-N		N-C14		N-H	
HSOT	0.9678	1.8302	1.3543	1.2393	1.2997	1.3753	1.4329	1.4439	1.8261	1.0170
CHLOR	0.9678	1.8302	1.3543	1.2393	1.2997	1.3753	1.4329	1.4439	1.8261	1.0170
CYCLO	0.9678	1.8302	1.3543	1.2393	1.2997	1.3753	1.4329	1.4439	1.8261	1.0170
1-OCTANE	0.9678	1.8302	1.3543	1.2393	1.2997	1.3753	1.4329	1.4439	1.8261	1.0170
ETHAN	0.9678	1.8302	1.3543	1.2393	1.2997	1.3753	1.4329	1.4439	1.8261	1.0170

**Tableau 5 :** les paramètres d'optimisation de la HSPT obtenus par la méthode semi empirique.

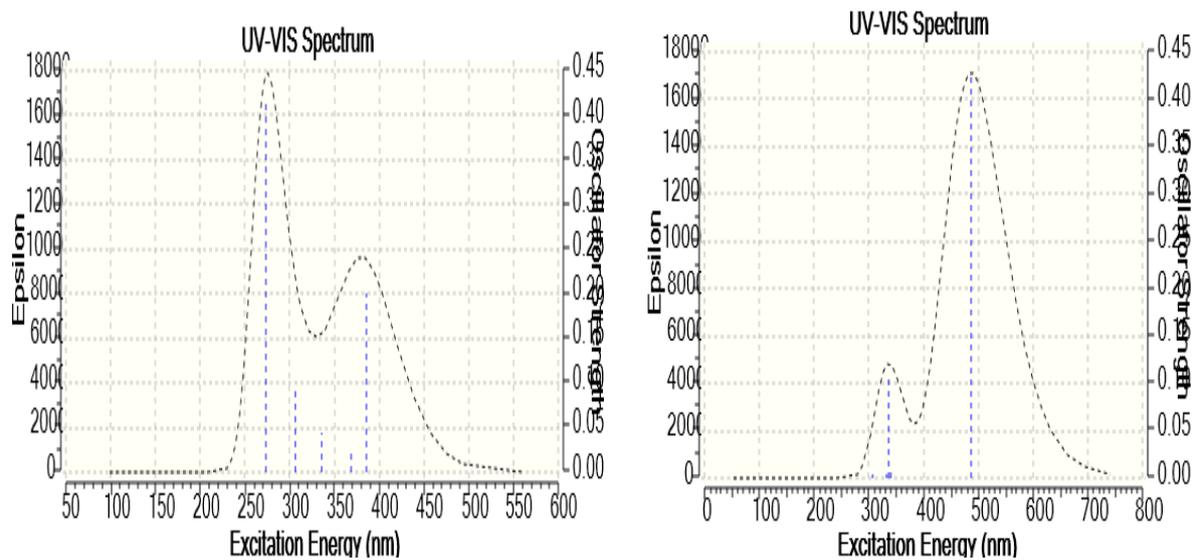
	O-H		O-C4		C11-N		N-C14		N-H	
HSPT	0.9677	1.8259	1.3543	1.2407	1.3005	1.3691	1.4312	1.4321	1.8251	1.0165
CHLOR	0.9677	1.8259	1.3543	1.2407	1.3005	1.3691	1.4312	1.4321	1.8251	1.0165
CYCLO	0.9677	1.8259	1.3543	1.2407	1.3005	1.3691	1.4312	1.4321	1.8251	1.0165
1-OCTANE	0.9677	1.8259	1.3543	1.2407	1.3005	1.3691	1.4312	1.4321	1.8251	1.0165
ETHAN	0.9677	1.8259	1.3543	1.2407	1.3005	1.3691	1.4312	1.4321	1.8251	1.0165

Le tableau 6 rassemble les principales bandes caractérisant des molécules étudiées par UV obtenus expérimentalement et théoriquement. Nous remarquons que les données expérimentales sont en accord avec les résultats théoriques. Les deux méthodes montrent quatre bandes d'absorption situées presque dans les mêmes régions celles obtenues dans le cas expérimentale.

**Tableau 6 :** principales bandes caractérisant des molécules bases de Schiff étudiées.

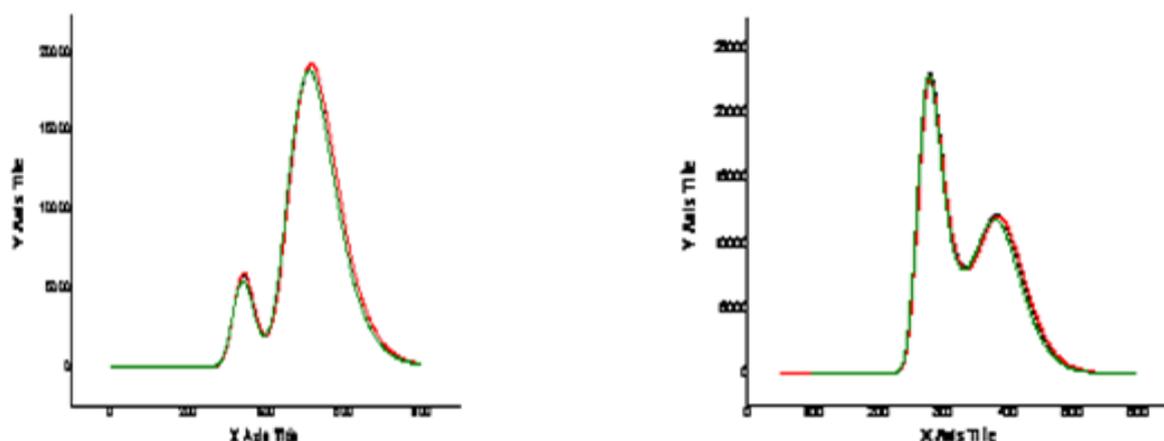
	HSA		HSPT		HSOT		HSMT	
	U v exp.	U Theo	exp.	Theo	exp.	Theo	exp.	theo
chloroforme	278	272	277	274	280	272	282	280
	301	302	300	310	262	310	268	310
	317	332	318	336	300	334	302	338
	348	384	344	382	360	386	320	388
cyclohexane	279	272	268	274	280	274	272	280
	302	302	301	310	305	310	300	310
	320	332	316	334	315	334	318	338
	344	384	342	382	350	386	346	388
éthanol	278	272	272	274	280	274	278	280
	300	302	302	310	300	310	298	310
	322	332	320	334	318	334	316	338
	352	384	340	382	352	386	344	388
1-octanole	270	272	268	274	270	274	274	280
	296	302	300	310	305	310	298	310
	312	332	318	334	318	334	324	338
	340	384	344	382	352	386	352	388

La figure 14 montre les spectres UV de la forme énoil et cétoné de l'HSA obtenus théoriquement par la méthode semi empirique à l'état solide. Les mêmes spectres sont obtenus en étudiant les autres molécules.



**Fig.14** les spectres UV de la forme énoil et cétoné de l'HSA obtenus théoriquement par la méthode semi empirique.

la figure 15 présente les spectres UV de la forme énoil et cétoné de l'HSA obtenus théoriquement par la méthode semi empirique dans différents type de solvant(chloroforme , cyclohexane , éthanol, 1-octanole ),Nous remarquons que les mêmes bandes caractéristiques sont présentées dans chaque solvant utilisé et pour chaque molécule étudiée.



**Fig. 15 :** les spectres UV de la forme énoil et cétoné de l'HSA obtenus théoriquement par la méthode semi empirique dans différents solvants.

D'après les figures 15 on peut conclure que la forme énolique est apparue lorsque les molécules absorbent des radiations UV en-dessous de 400 nm, alors que la forme cétonique est apparue lorsque elles sont irradiées par l'UV à l'entour de 400-500 nm. Cela est bien en accord avec les résultats expérimentaux déjà discutés dans la 1<sup>ère</sup> partie de ce chapitre.

Le tableau 7 montre les valeurs d'énergie totale des molécules étudiées dans les deux formes (énol et cétone), obtenues par calcul théorique en utilisant la méthode semi empirique dans différents types de solvant. D'après ces valeurs on peut constater que l'énergie minimale est attribuée à la forme énolique c'est-à-dire que cette forme est la plus stable.

Des résultats expérimentaux et théoriques obtenus, nous concluons que ces bases de Schiff présentent, dans des solvants de polarités différentes, une seule forme structurale, la forme énolique en l'occurrence malgré le changement de la nature du solvant, alors l'hypothèse de la forme cétonique est écartée dans les conditions normales, cela peut être dû à la présence de la liaison hydrogène intramoléculaire qui provoque une forte stabilité de ces molécules.

**Tableau 7 :** Les valeurs d'énergie totale des molécules étudiées dans les deux formes (énol et cétone), obtenues par calcul théorique en utilisant la méthode semi empirique dans différents types de solvant.

	HSA		HSMT		HSOT		HSPT	
	énol	cétoe	énol	cétone	énol	cétone	énol	cétone
chloroforme	188.338	162.266	188.345	162.291	188.614	166.514	186.657	161.506
cyclohexane	187.667	161.871	187.730	161.902	188.050	166.137	186.192	157.941
1-OCTANOL	188.847	162.623	188.809	162.655	189.035	166.846	187.033	161.858
éthanol	188.847	162.623	188.809	162.655	189.035	166.846	187.033	161.858

# CONCLUSION GENERALE

Au cours du présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de différents solvants sur la stabilité de la base de Schiff et l'équilibre céto-énolique .

L'étude de l'équilibre céto-énolique en utilisant l'absorption UV-Vis de la N-salicylidèneaniline montre qu'elle présente une seule forme énolique et cela quelque soit la nature du solvant de dilution. Et la forme cétonique est obtenue lorsque les composés sont irradiés par un rayonnement UV ou visible.

Nous avons montré que la salicylidèneaniline et ses méthyles dérivés, absorbent en-dessous 400 nm dans différents types de solvant. Et en utilisant la méthode semi-empirique avec la base PM3, nous avons obtenu que la forme la plus stable entre les deux formes tautomères, soit la forme énolique.

En fin D'après les résultats expérimentaux et théoriques, nous avons conclu que les deux méthodes sont en accord, et que le calcul théorique a bien illustré le phénomène photochromique dans les bases de Schiff étudiées.

# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] A. Rauk, « Orbital Interaction Theory of Organic Chemistry », John Wiley
- [2] D. L. Boger, S. N. Weinreb, Hetero Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis; Academic Press: San Diego, 1987.
- [3] (en) E. Schrödinger, « An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules », Phys. Rev., vol. 28, n° 6, 1926, p. 1049-1070 (DOI 10.1103/PhysRev.28.1049)
- [4] (fr) Il s'agit ici de l'équation de Schrödinger indépendante du temps.
- [5] Pople. J.A, Santry. D. P. and Segal, G.A., J. Chem. Phys., 43, (1965), S129.
- [6] Pople. J.A. and Segal. G.A., J. Chem. Phys., 43, (1965). S136
- [7] Baird. N.C. and Dewar. M.J.S., J. Chem. Phys., 50, (1969), 1262.
- [8] Bingham. R.C, Dewar. M.J.S. and Lo. H., J. Am. Chem. Soc., 97, (1975), 1285.
- [9] M. Born et J. R. Oppenheimer, Ann. Physik 84 (1927).
- [10] H. Eyring, M. Polanyi, Z. Phys, Chem, 1931, 12, 279; H. Eyring, J. Chem. Phys. 1935, 3, 107.
- [11] I. Fleming, Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions, J. Wiley & Sons, New York
- [12] P. Botschwina, S. Schmatz, "The Structure, Energetics and Dynamics of Organic Ions", (1996).
- [13](a) R. G. Parr and W. Yang Density Functional Theory, Oxford University Press, 1989. L. J. Bartolotti and K. Flurchick, Rev. Comput. Chem., 1996, 7, 187.  
(b) St-Amant. Rev. Comput. Chem. 1996, 7, 217 T. Ziegler. Chem. Rev. 1991, 91, 651. (c) E. J. Baerends and O. V. Gritsenko. J. Phys. Chem. 1997, 101, 5383.
- [14] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev., 1964, B 136, 846.
- [15] W. Kohn et L. J. Sham, Phys. Rev. 1965, A 140, 1133.
- [16] L. de Broglie, Ann. Physik 3, 22 (1925)
- [17] (fr) Bien qu'il soit commun de séparer ainsi l'échange et la corrélation, il existe néanmoins quelques doutes sur la légitimité de cette séparation.
- [18] (en) Richard L. Martin, op. cit., p 120
- [19] (en) J. C. Slater, « Simplification of the Hartree-Fock Method », Phys. Rev., vol. 81, n° 3, 1951, p. 385-390
- [20] (en) A. D. Becke, « Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior », Phys. Rev. A, vol. 38, n° 6, 1988, p. 3098
- [21] (en) C. Adamo et V. Barone, « Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The mPW and mPW1PW models », J. Chem. Phys., vol. 108, 1998, p. 664

- [22] (en) J.P. Perdew, K. Burke, et M Ernzerhof, « Generalized Gradient Approximation Made Simple », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, n° 18, 1996, p. 3865-3868
- [23] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 1372.
- [24] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 5648.
- [25] E. M. Sproviero, J. A. Gascon, J. P. McEvoy, G. W. Brudvig, V. S. Batista, *J. Inorg. Biochem.* 2006, 100, 786.
- [26] E. Ruiz, S. Alvarez, *J. Chem. Phys.* 2005, 123, 164110.
- [27] F. A. Hamprecht, A. J. Cohen, D. J. Tozer, N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* 1998, 109, 6264.
- [282] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, L. A. Constantin, J. Sun, G. I. Csonka, *J. Chem. TheoryComput.* 2009, 5, 902.
- [29] 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.
- [30] B. Macias, J. J. Criado, M. V. Vaquero, M. V. Villa, *Thermochimica Acta*, Vol. 223, P.213-221, 1993.
- [31] A. Ghames, Thèse de Magister en Génie Electrochimique, Université de Sétif, 2005
- [32] C. Ji, E. D. Shannon, W. C. Silvers, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol.622, Issue 1, P. 15-21, 2008.
- [33] Katarzyna BRODOWSKA\*, Elżbieta ŁODYGA-CHRUŚCIŃSKA; Schiff bases – interesting range of applications in various fields of science; *CHEMIK* 2014, 68, 2, 129–134.
- [34] Mishra, M.; Tiwari, K.; Singh, A.K.; Singh, V.P. Synthesis, structural and corrosion inhibition studies on Mn(II), Cu(II) and Zn(II) complexes with a Schiff base derived from 2-hydroxypropiophenone. *Polyhedron* 2014, 77, 57–65.
- [35] WAIL AL ZOUBI, REVIEW Solvent extraction of metal ions by use of Schiff bases; *Journal of Coordination Chemistry*, 66:13, 2264-2289 (2013).
- [36] Nobuto Otsubo a,b, Chie Okabe a,b, Hirotoshi Mori a,b, Kenji Sakota a,b, Kiichi Amimoto c,d, Toshio Kawato c,d, Hiroshi Sekiya; Excited-state intramolecular proton transfer in photochromic jet-cooled N-salicylideneaniline *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 154 (2002) 33–39.
- [37]. Tanaka K., Shimoura R., Caira M. R.: Synthesis, crystal structures and photochromic properties of novel chiral Schiff base macrocycles. *Tetrahedron*

Lett., 2010, 51, 2, 449–452.

[38]. Pistolis G., Gegiou D., Hadjoudis E.: Effect of cyclodextrin complexation on thermochromic Schiff bases. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1996, 93, 2–3, 179–184.

[39]. Mocanu A. S., Ilis M., Dumitrascu F., Ilie M., Circu V.: Synthesis, mesomorphism and luminescence properties of palladium(II) and platinum(II) complexes with dimeric Schiff base liquid crystals. *Inorg. Chim. Acta.*, 2010, 363, 4, 729–736.

[40]. Issa Y. M., Sherif O. E., Abbas S. M.: Chelation behaviour of Ce(III), Th(IV), and UO<sub>2</sub>(VI) with 5,7-Dihydroxy-6-formyl-2-methylbenzopyran-4-one Schiff bases. *Monatshefte für Chemie*, 1998, 129, 985–998.

[41]. Atta A. M., Shaker N. O., Maysour N. E.: Influence of the molecular structure on the chemical resistivity and thermal stability of cured Schiff base epoxy resins. *Prog. Org. Coat.*, 2006, 56, 100–110.

[42]. Jia J. H., Tao X. M., Li Y. J., Sheng W. J.: Synthesis and third-order optical nonlinearities of ferrocenyl Schiff base. *Chem. Phys. Lett.*, 2011, 514, 1–3, 114–118.

[43]. Amany M. A., Ibrahim: Electrical and thermal behaviour of some Schiff bases and their charge transfer complexes with acidic acceptors. *Thermochim. Acta.*, 1992, 197, 1, 211–217.

[44]. Emregül K. C., Düzgün E., Atakol O.: The application of some polydentate Schiff base compounds containing aminic nitrogens as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media. *Corr. Sci.*, 2006, 48, 3243–3260.

[45]. Kumar S., Dhar D. N., Saxena P. N.: Applications of metal complexes of Schiff bases – a review. *J. Sci. Ind. Res.*, 2009, 68, 181–187

[46] J. Fritzsche, "Note sur les carbures d'hydrogène solides, tirés ud goudron de houille", *C.R. Acad. Sci.*, 69 (1867) 1035-1037

[47] E. ter Meer, "Über Dinitroverbindungen der Fettreihe" , *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 181 (1876) 1-22.

[48] W.Z. Markwald, "Über Phototropie" , *Z. Phys. Chem.*, 30 (1899) 140-145. [11] Y. Hirshberg, "Photochromie dans la série de la bianthrone", *C.R. Hebd. Acad. Sci.*, 231 (1950) 903-904.

[49] Y. Hirshberg, E. Fischer, "Photochromism and reversible multiple internal transitions in some spiopyrans at low temperatures. Part 1." *J. Chem. Soc.*, (1954) 297-303.

- [50] R. Heiligmanrim, Y. Hirshberg, E. Fischer, "Photochromism in spiropyrans .5. On mechanism of phototransformation", *J. Phys. Chem.*, 66 (1962) 2470-2477.
- [51] H. Dürr, H. Bouas-Laurent, "Photochromism: Molecules and Systems", 2nd ed., Elsevier Science B.V., Amsterdam, The Netherlands, (2003).
- [52] J.C. Crano, R. Guglielmetti, "Organic photochromic and thermochromic compounds, vol. 1 - Main photochromic families", Plenum Press, New York, USA, (1999).
- [53] S. Kobatake, S. Kuma, M. Irie, "Single-crystalline photochromism of a diarylethene dimer", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 77 (2004) 945-951.
- [54] M. Irie, "Diarylethenes for memories and switches", *Chem. Rev.*, 100 (2000) 1685-1716.
- [55] G. Berkovic, V. Krongauz, V. Weiss, "Spiropyran and spirooxazines for memories and switches", *Chem. Rev.*, 100 (2000) 1741-1753.
- [56] S.L. Gilat, S.H. Kawai, J.M. Lehn, "Light-triggered molecular devices: photochemical switching of optical and electrochemical properties in molecular wire type diarylethene species ", *Chem. Eur. J.*, 1 (1995) 275-284.
- [57] M. Sliwa, S. Letard, I. Malfant, M. Nierlich, P.G. Lacroix, T. Asahi, H. Masuhara, P. Yu, K. Nakatani, "Design, synthesis, structural and nonlinear optical properties of photochromic crystals: Toward reversible molecular switches", *Chem. Mater.*, 17 (2005) 4727-4735.
- [58] D. Fichou, "Structural order in conjugated oligothiophenes and its implications on optoelectronic devices", *J. Mater. Chem.*, 10 (2000) 571-588.
- [59] T. Tsujioka, M. Irie, "Electrical functions of photochromic molecules", *J. Photochem. Photobiol. C-Photochem. Rev.*, 11 (2010) 1-14.
- [60] S. Kobatake, S. Takami, H. Muto, T. Ishikawa, M. Irie, "Rapid and reversible shape changes of molecular crystals on photoirradiation", *Nature*, 446 (2007) 778-781.
- [61] K. Nakatani, J.C. Micheau, "La photocommutation : des verres photochromiques aux machines moléculaires", *L'Actualité Chimique*, 317 (2008) 31-37.
- [62] M. Heilemann, P. Dedecker, J. Hofkens, M. Sauer, "Photoswitches: Key molecules for subdiffraction-resolution fluorescence imaging and molecular quantification", *Laser Photon. Rev.*, 3 (2009) 180-202.
- [63] E. Fron, C. Flors, G. Schweitzer, S. Habuchi, H. Mizuno, R. Ando, F.C. De Schryver, Miyawaki, J. Hofkens, "Ultrafast excited-state dynamics of the photoswitchable protein dronpa", *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 4870-4871.
- [64] M. Vengris, I.H.M. van Stokkum, X. He, A.F. Bell, P.J. Tonge, R. van Grondelle, D.S. Larsen, "Ultrafast excited and ground-state dynamics of the green fluorescent protein chromophore in solution", *J. Phys. Chem. A*, 108 (2004) 45

- [65] For selected reviews, see: (a) Photochromism. Molecules and Systems, eds. H. Dürr and H. Bouas-Laurent, Elsevier, Amsterdam, 1990; (b) Organic Photochromes, ed. A. V. El'tsov, Plenum, New York, 1990; (c) S. M. Aldoshin and I. I. Chuev, in Correlations, Transformations, and Interactions in Organic Crystal Chemistry, eds. D. W. Jones and A. Katrusiak, Oxford, New York, 1994; p. 79.
- [66] E. Hadjoudis, in Photochromism. Molecules and Systems, eds. H. Dürr and H. Bouas-Laurent, Elsevier, Amsterdam, 1990; p. 685 and references therein.
- [67] G. Pistolis, D. Gegiou, E. Hadjoudis; Effect of cyclodextrin complexation on thermochromic Schiff bases; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 93 (1996) 179-184.
- [68] Hideko Koshima,<sup>a</sup> Kyoko Takechi,<sup>a</sup> Hidetaka Uchimoto,<sup>a</sup> Motoo Shirob and Daisuke Hashizume Photomechanical bending of salicylideneaniline crystals; *Chem. Commun.*, 2011, 47, 11423–11425.
- [69] M. E. Kletskii, A. A. Millov, A. V. Metelitsa and M. I. Knyazhansky, *J. Photochem. Photobiol.*, A, 1997, 110, 267.
- [70] N. Otsubo, C. Okabe, H. Mori, K. Sakota, K. Amimoto, T. Kawato and H. Sekiya, *J. Photochem. Photobiol.*, A, 2002, 154, 33.
- [71] V. C. Vargas, *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108, 281.
- [72] Kiichi Amimoto, Hajime Kanatomi, Atsuyoshi Nagakari, Hisatane Fukuda, Hiroyuki Koyama and Toshio Kawato; Deuterium isotope effect on the solid-state thermal isomerization of photo-coloured cis-keto species of N-salicylideneaniline; *CHEM. COMMUN.*, 2003, 870–871.

## RESUME

Le travail présenté dans le cadre de ce mémoire concerne l'équilibre céto –énolique et le caractère photochromique des orthohydroxy bases de Schiff. Nous avons étudié ce caractère par spectroscopie UV -Vis et par calcul théorique dans différents solvants, par l'utilisation du programme GAUSSIAN 09W par la méthode DFT. Nous avons abouti aux résultats suivants :

- Les bases de Schiff étudiées présentent la forme énolique dans les conditions normales de pression et de température et à l'abri de la lumière et différents types de solvants.
- Ces bases ont la forme cétonique lorsqu'elles sont irradiées par l'UV ou le visible (photochrome) ou en augmentant la température (thermochrome).

**Mots clés :** N-salicylideneaniline, l'équilibre céto –énolique, photochromique, thermochrome, DFT , UV VIS , GAUSSIAN 09W.

## ملخص

العمل المقدم في سياق هذا الكشف يتعلق بالتوازن céto-énolique وطبيعة قواعد شيف الضوئي أورثو هيدروكسي. درسنا هذا طبيعة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية فيس والنظرية المحسوبة في مذبيات مختلفة باستخدام برنامج جاوس 09 w من طريقة تجهيز الدوائر. لدينا النتائج التالية :  
وقد درست قواعد شيف شكل إنول في الظروف العادية من الضغط ودرجة الحرارة، وحمائتها من أنواع خفيفة ومختلفة من المذبيات.  
هذه القواعد لديها شكل كيتو عند المشع من الأشعة فوق البنفسجية أو مرئية (اللونية) أو عن طريق زيادة درجة الحرارة (thermochromic).

## الكلمات المفتاحية :

N-salicylideneaniline, التوازن céto –énolique, اللونية, DFT , thermochrome , الأشعة فوق البنفسجية VIS الترمويه W09.