

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Hadj Lakhdar - BATNA 1

Faculté des Sciences de la Matière

Département de Chimie



THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du
Diplôme de Doctorat

Par :

Boussebbat Wahiba

Thème :

Etude structurale et électronique des composés mono- et bimétalliques à ligands donneurs et accepteurs d'électrons

Spécialité : PHYSIQUE CHIMIE THEORIQUE CHIMIE INFORMATIQUE

Soutenu le 31 /01 / 2019

Devant le jury :

Président :	Dibi Ammar	Pr	U. Batna1
Rapporteur :	Ouddai Nadia	Pr	U. Batna1
Examineurs :	Belkhiri Lotfi	Pr	U. Constantine
	Latelli Nadja	Pr	U. M'sila
	Lakhal Salima	MCA	U. Oum El Bouaghi
	Zeroual Samira	MCA	U. Batna1

A ma mère

La fleur de ma vie

Remerciement

Je tiens tout d'abord à remercier ALLAH, le tout puissant et miséricordieux qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce travail

Le présent travail a été réalisé dans le Laboratoire de chimie des matériaux et des vivants : activité-réactivité de la Faculté des sciences de la matière, à l'université Batna 1, sous la Direction de Mme le Professeur OUDAI Nadia à qui J'aimerais exprimer ma profonde gratitude d'avoir accepté de diriger mon travail. Je la remercie tout particulièrement pour ses conseils scientifiques et son soutien tout au long de ce parcours, son professionnalisme, sa disponibilité, sa modestie ainsi que ses qualités humaines. Je lui suis reconnaissante pour la confiance permanente qu'elle m'a témoignée ainsi que le temps qu'elle a bien voulu me consacrer. J'espère être à la hauteur de sa confiance et de ses espérances.

Je remercie le Professeur DIBI Ammar (U. Batna1) pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements vont également aux membres du jury pour avoir accepté la lourde tâche de lire l'intégralité de ce manuscrit et d'examiner ce travail : Professeur Belkhiri Lotfi (U. Constantine), Professeur Latelli Nadjia (U. M'sila), Dr Lakhhal Salima (U. Oum El Bouaghi) ainsi que Dr Zeroual Samira (U. Batna1). Je leurs suis particulièrement reconnaissante de m'avoir accompagnée dans cette dernière étape du travail.

A mes très chers parents : autant de phrases aussi expressives soient elles ne sauraient montrer le degré d'amour et d'affection que

*j'éprouve pour vous: Puisse le plus puissant vous donner santé,
bonheur et longue vie afin que je puisse vous combler à mon tour.*

*A mes chers : Sifeddine, Zineb, Anfel, Warda, Hassna et Amina: que
dieu vous garde, vous protège et renforce notre fraternité.*

*A mes deux petites jolies princesses : Arwa malek et Nada et à mes
chers petits princes: Mohamed Riadh, Zaid, Adem, Aymen, Mehdi,
Acheraf: Chima vous aime.*

*A mes amis : Hiba, Hassiba, Souhila, Kawther, Meriem, Kahina,
Sousou et Saad.*

*Je vous souhaite la réussite dans tous vos domaines
A tous mes enseignants tout au long de mes études.*

Merci à tous



Wahiba

Abréviations**Liste des figures****Liste des tableaux****Introduction générale** 1**Chapitre I:**
Méthodes de calculs utilisées

I. Introduction	8
II. Méthodes de calculs quantiques utilisées	8
• L'approximation de Born-Oppenheimer	10
• Approximation orbitalaire	12
III. La théorie de la fonctionnelle de la densité	14
1. Principes et fondements	
2. Les fonctionnelles utilisées en DFT	16
A. L'approximation de la densité locale (LDA)	16
B. Les méthodes de gradient corrigé (GGA)	16
C. Les méthodes hybrides	16
IV. Présentation générale du logiciel ADF	17
V. La théorie AIM et ses analyses	18
VI. Analyse de la décomposition d'énergie (EDA)	21
VII. Concept de la DFT conceptuelle	22
VIII. La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TD-DFT)	24
IX. Conclusion	28

Chapitre II:
Etude théorique des ligands thiosemicarbazones HLⁿ
aromatiques et aliphatiques

I. Introduction	34
II. Analyse structurale	37
III. Analyse orbitalaire	42
IV. Conclusion	45

Chapitre III:**Aspect théorique de l'interaction métal-ligand dans les complexes des thiosemicarbazones à base du nickel(II)**

I. Introduction	48
II. Considération structurale	50
III. Considération orbitalaire	54
IV. Analyse de la liaison Ni-ligand	56
A. Analyse AIM	56
B. Analyse de la décomposition d'énergie	59
C. Description de l'interaction covalente dans les liaisons Ni-ligand	60
V. Conclusion	62

Chapitre IV:**Etude théorique des complexes bimétalliques:
 Ni_2L_2 et Cu_2L_2**

I. Introduction	66
II. Analyse structurale	67
III. Analyse de la distribution des charges	69
V. Analyse AIM	69
VI. Analyse spectroscopique	70
VII. Conclusion	74
Conclusion générale	77

A ADF : Amsterdam Density Functional

AIM : Atoms in Molecules

B BCP : Bond Critical Point

D Durté (η)

E EDA : Energy Decomposition Analysis

Electrphilicité (ω)

G GGA : Generalized Gradient Approximation

H HOMO : Highest Occupied Molecular Orbitals

L LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbitals

LDA : Local Density Approximation

O OMFs : Orbitales Moléculaires Frontières

P PW91: Perdew-Wang 1991

Potentiel chimique (μ)

T Thiosemicarbazone (tsc)

TZP : Triple Zeta Polarisée

TDDFT : Time Dependent Density Functional Theory

Z ZORA : Zero-Order Regular Approximation

Figure I-1. Densité électronique de l'éthylène dans le plan contenant les 6 atomes.

Figure I-2. Représentations en deux dimensions de gradient de la densité électronique de l'éthylène.

Figure II-1. Structures générales des thiosemicarbazones.

Figure II-2. Equilibre tautomérique des thiosemicarbazones.

Figure II-3. Configurations E(I) et Z(II) des thiosemicarbazones.

Figure II-4. Structures moléculaires optimisées des thiosemicarbazones HLⁿ, aromatiques et aliphatiques.

Figure II-5. Visualisation des points critiques sur les composés HLⁿ.

Figure II-6. Diagrammes énergétiques des composés HLⁿ.

Figure III-1. Modes de coordination dans les complexes de thiosemicarbazones.

Figure III-2. Structures géométriques optimisées des complexes du Ni(II) avec les dérivées de thiosemicarbazone, aromatiques et aliphatiques.

Figure III-3. Diagrammes orbitaux des composés étudiés.

Figure III-4. Visualisation des points critiques sur les composés Ni[Lⁿ]₂.

Figure III-5. Forme des OMFs du ligand L¹.

Figure IV-1. Structures géométriques optimisées des systèmes bimétalliques Cu₂L₂ et Ni₂L₂.

Figure IV-2 Résultats du calcul AIM.

Figure IV-3. Spectres d'absorption des complexes Cu₂-1, Cu₂-2.

Figure IV-4. Spectres d'absorption des complexes Ni₂-1, Ni-2.

Figure IV-5. Les transitions HOMO→LUMO pour les complexes Cu₂-1, Cu₂-2, Ni₂-1, Ni₂-2.

Tableau II-1. Principaux paramètres structuraux calculés des composés HLⁿ. Les distances sont données en Å, les angles en degrés.

Tableau II-2. Paramètres topologiques des points critiques au niveau des liaisons hydrogènes.

Tableau II-3. Descripteurs quantiques calculés pour les composés HLⁿ.

Tableau III-1. Principaux paramètres structuraux calculés des composés Ni[Lⁿ]₂. Les distances sont données en Å, les angles en degrés.

Tableau III-2. Valeurs des liaisons de coordination Ni-S et Ni-N observées dans les différents complexes du nickel(II) bis-chélatés dans des géométries plan-carrées.

Tableau III-3. Décomposition de HOMO et LUMO (%) des complexes Ni [Lⁿ]₂.

Tableau III-4. Propriétés topologiques des points critiques des liaisons de coordination.

Tableau III-5. Propriétés topologiques des points critiques des interactions hydrogènes intramoléculaires dans les complexes Ni [Lⁿ]₂.

Tableau III-6. Propriétés topologiques des points critiques des interactions hydrogène intramoléculaires dans les complexes Ni [Lⁿ]₂.

Tableau III-7. Résultats de l'EDA des liaisons Ni- ligand.

Tableau IV-1. Principales données structurales des complexes Cu₂L₂.

Tableau IV-2. Principales données structurales des complexes Ni₂L₂.

Tableau IV-3. Charges atomiques dans les complexes bimétalliques

Tableau IV-4. Les absorptions des complexes Cu₂L₂ selon le calcul TDDFT.

Tableau IV-5. Les absorptions des complexes Ni₂L₂ selon le calcul TDDFT.

Introduction générale

En chimie, plus particulièrement en chimie organométallique, un complexe est un édifice poly-atomique constitué d'une ou de plusieurs entités indépendantes (ions ou molécules), en interaction. Il est souvent constitué d'un cation métallique entouré de plusieurs ligands anioniques ou neutres qui délocalisent une partie de leur densité électronique. La chimie des complexes a fait l'objet de plusieurs recherches dont celles concernant la complexation des ions métalliques par des molécules organiques, telles que les bases de Schiff.

Les thiosemicarbazones de la forme générale $\{R^1R^2C^2=N^3-N^2-C^1S-N^1R^3R^4\}$; définies comme des bases de Schiff; constituent une grande famille de molécules qui ont reçu une considérable attention, principalement grâce à leurs propriétés biologiques à savoir antibactériennes, antimalariques, antivirales, et surtout antitumorales [1-10].

D'un point de vue historique, les recherches ont commencé à s'intéresser aux thiosemicarbazones dès le début du 20^{ème} siècle. Cependant, ce n'est que dans les années cinquantes que leurs éventuelles applications médicales ont commencé à être mises en évidence. D'ailleurs, plusieurs études sont en faveur de commercialiser le methisazine; Marboran (1-methylisatin-3-thiosemicarbazone); comme un traitement de la variole.

Récemment, Triapine (3-aminopyridine-2-carboxaldehyde thiosemicarbazone) a été développé comme un anticancéreux et il est arrivé aux essais cliniques de la phase II sur plusieurs types de cancer [11].

En chimie de coordination, les thiosemicarbazones sont considérés comme une importante classe de ligands chélatants pour pas seulement les ions des métaux de transition mais aussi des éléments non métalliques grâce à leur caractère donneur d'électrons et leur aptitude à générer une grande variété de modes de coordination [12].

Comme les thiosemicarbazones, leurs complexes métalliques ont été également largement étudiés pour rechercher des activités pharmacologiques potentielles. Ces derniers se montrent

généralement plus actifs que les thiosemicarbazones libres [13]. Ceci est vérifié, en plus particulier, avec les complexes des métaux de transition 3d [14].

D'autre part, les dérivés de thiosemicarbazone ont un rôle important et prometteur dans d'autres applications. Leur capacité à former des complexes stables et intensivement colorés permet leur utilisation comme des réactifs sélectifs et sensibles dans la détection et la détermination des traces des ions métalliques dans les différents milieux [15-17]. En plus, l'existence du soufre et de l'azote à la fois dans leur structure font des thiosemicarbazones des inhibiteurs efficaces contre la corrosion des surfaces métalliques [18-20].

Plusieurs processus catalytiques comme l'hydrogénation des cétones et les réactions de Hecké utilisent les composés métalliques des thiosemicarbazones [21, 22].

Vue cette multiplicité de propriétés bénéfiques, cette classe de composés était et reste un sujet attirant pour les investigations expérimentales et théoriques en chimie et en biologie (en recherchant toujours de nouvelles molécules plus actives) [23-36].

La structure d'une molécule stable est fortement liée à son nombre d'électrons de valence. Les propriétés chimiques et physiques étant étroitement reliées à l'arrangement structural, la connaissance du mode de coordination est une clé indispensable pour une bonne compréhension de cette chimie. Les topologies sont nombreuses et varient en fonction de la nature des systèmes chimiques considérés et des éléments qui les composent.

Après cette introduction générale, nous présentons dans le premier chapitre de ce mémoire les principes généraux des méthodes de la chimie quantique où nous nous limitons cependant aux méthodes utilisées dans ce travail.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les résultats concernant les structures et la réactivité des dérivés de thiosemicarbazone aromatiques et aliphatiques HL^n ; $n=1-9$.

Ces composés réagissent avec les ions du nickel (Ni^{2+}) comme des ligands bidentés N,S- produisant des complexes plan carrés dont la forme générale est $Ni[L^n]_2$.

L'étude théorique en méthode DFT de la nature des interactions entre ces ligands et l'ion du nickel dans les complexes $Ni[L^n]_2$; fera l'objet du troisième chapitre. Notre analyse des propriétés des liaisons Ni-tsc s'appuie sur l'analyse topologique AIM (Atoms in Molecules) et celle de la décomposition d'énergie de ces liaisons EDA (Energie Decomposition Analysis).

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des complexes bimétalliques $[Ni(L)]_2$, $[Cu(L)]_2$; en s'intéressant particulièrement à leurs propriétés spectroscopiques.

Nous terminons par une conclusion générale dans laquelle nous dégageons les principaux résultats de notre travail.

Références

- [1] F. Bisceglie, S. Pinelli, R. Alinovi, M. Goldoni, A. Mutti, A. Camerini, L. Piola, P. Tarasconi, G. Pelosi, *J. Inorg. Biochem.* 140 (2014) 111.
- [2] K. Alomar, V. Gaumet, M. Allain, G. Bouet, A. Landreau, *J. Inorg. Biochem.* 115 (2012) 36.
- [3] E.V. Zahinos, F.L. Giles, P.T. Garcia, M.C.F. Calderon, *Eur. J. Med. Chem.* 46 (2011) 150.
- [4] L. Ap, *Eur. J. Med. Chem.* 45 (2010) 3685.
- [5] T.S. Lobana, R. Sharma, G. Bawa, S. Khanna, *Coord. Chem. Rev.* 253 (2009) 977.
- [6] M.C. Pirrung, S.V. Pansare, K.D. Sarma, K.A. Keith, E.R. Kern, *J. Med. Chem.* 48 (2005) 3045.
- [7] A. Walcourt, M. Loyevsky, D.B. Lovejoy, V.R. Gordeuk, D.R. Richardson, *Int. J. Biochem. Cell Biol.* 36 (2004) 401.
- [8] D. Kovala-Demertzi, M.A. Demertzis, J.R. Miller, C.S. Frampton, J.P. Jasinsk, D.X. West, *J. Inorg. Biochem.* 92 (2002) 137.
- [9] E. Bermejo, R. Carballo, A. Castineiras, R. Dominguez, A.E. Liberta, C.M. Mossmer, M.M. Salberg, D.X. West, *Eur. J. Med. Chem.* (1999) 965.
- [10] D.X. West, A.E. Liberta, *Coord. Chem. Rev.* 123 (1993) 49.
- [11] G. Pelosi, *Open Crystallogr. J.* 3 (2010) 16.
- [12] N. Raja, R. Ramesh, *Spectrochim. Acta Part A.* 75 (2010) 713.
- [13] H. Beraldo, D. Gambino, *Mini-Rev. Med. Chem.* 4 (2004) 31.
- [14] S. Chandra, A. Kumar, *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 66 (2007) 1347.
- [15] R.B. Singh, B.S. Garg, R.P. Singh, *Talanta.* 25 (1978) 619.
- [16] Y. Yu, L.R. Lin, K.B. Yang, X. Zhong, R.B. Huang, L.S. Zheng, *Talanta.* 69 (2006) 103.

- [17] S.A. Reddy, K.J. Reddy, A.V. Reddy, *J. Chin. Chem. Soc.* 57 (2010) 236.
- [18] B.I. Ita, O.E. Offiong, *Mater. Chem. Phys.* 48 (1997) 164.
- [19] P.C. Okafor, E.E. Ebenso, U.J. Ekpe, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 18 (2004) 181.
- [20] C.M. Goulart, A. Esteves-Souza, C.A. Martinez-Huitle, C.J.F. Rodrigues, M.A.M. Maciel, A. Echevarria, *Corros. Sci.* 67 (2013) 281.
- [21] D. Kovala-Demertzi, P.N. Yadav, M.A. Demertzis, J.P. Jasisk, F.J. Andreadaki, I.D. Kostas, *Tetrahedron Lett.* 45 (2004) 2923.
- [22] M. Bakir, O. Browen, *J. Mol. Str.* 1006 (2011) 402.
- [23] T. Bal-Demirci, M. Sahin, M. Özyürek, E. Kondakçi, B. Ülküseven, *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 126 (2014) 317.
- [24] F. Vandresen, H. Falzirdali, S.A.A. Batista, A.P.B. da Silva-Giardini, D.N. de Oliveira, R.R. Catharino, A.L.T.G. Ruiz, J.E. de Carvalho, M.A. Foglio, C.C. de Silva, *Eur. J. Med. Chem.* 79 (2014) 110.
- [25] M. Jagadeesh, M. Lavanya, S.K. Kalanghi, Y. Sarala, C. Ramachandraiah, *Spectrochim. Acta Part A.* 135 (2015) 180.
- [26] H.P. Ebrahimi, J.S. Hadi, T.A. Alsalim, T.S. Ghali, Z. Bolandnazar, *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 137 (2015) 1067.
- [27] X.M. Zhang, H. Guo, Z.S. Li, F.H. Song, W.M. Wang, H.Q. Dai, L.X. Zhang, J.G. Wang, *Eur. J. Med. Chem.* 101 (2015) 419.
- [28] J.B.P. da Silva, F. Hallwass, A.G. da Silva, D.R. Moreira, M.N. Ramos, J.W.P. Espíndola, A.D.T. de Oliveira, D.J. Brondani, A.C. Leile, K.M. M. Jr, *J. Mol. Str.* 1093 (2015) 219.
- [29] R.K. Singh, A.K. Singh, *J. Mol. Str.* 1094 (2015) 61.
- [30] A. Hameed, K.M. Khan, S.T. Zehra, R. Ahmed, Z. Shafik, S.M. Bakht, M. Yaqub, M. Hussain, A. de la Vega de León, N. Furtmann, J. Bajorath, H.A. Shad,

M.N. Tahir, J. Iqbal, *Bioorg. Chem.* 61 (2015) 51.

[31] F. Bisceglie, G.D. Monte, P. Tarasconi, G. Pelosi, *Inorg. Chim. Acta.* 433 (2015) 143.

[32] A.C. Tenchiu, I.K. Ventouri, G. Ntasi, D. Palles, G. Kokotos, D. Kovala-Demertzi, I.D. Kostas, *Inorg. Chim. Acta.* 435 (2015) 142.

[33] O. Sulaiman, A.T. Onawde, *Comp. Theo. Chem.* 1093 (2016) 73.

[34] S.M. Basheer, A. Sreekanth, *Comp. Theo. Chem.* 1085 (2016) 31.

[35] A.T.A. El-Karim, A.A. El-Sherif, Potentiometric, *J. Mol. Liq.* 219 (2016) 914.

[36] L.C. Dias, G.M. de Lima, C.B. Pinheiro, M.A.C. Nascimento, R.S. Bitzer, *J. Mol. Str.* 1131 (2017) 79.

Chapitre I:
Méthodes de calculs utilisées

I. Introduction

La modélisation moléculaire est un outil théorique qui permet de prédire les structures, la spectroscopie, la réactivité, la cinétique et la dynamique des molécules. De nombreuses méthodes théoriques ont été développées et perfectionnées afin de déterminer les propriétés physico-chimiques d'un système. Les méthodes actuelles s'inscrivent dans deux cadres théoriques différents: un cadre permettant de déterminer les propriétés électroniques en utilisant la fonction d'onde appelé "WFT" (Wave Function Theory) [1]. La deuxième manière consiste à déterminer ces propriétés à partir de la densité électronique comme l'approche "DFT" (Density Functional Theory) [1].

Les méthodes DFT ont montré leur efficacité pour le calcul de complexes de grande taille, comportant quelques centaines d'électrons. Ces méthodes donnent des temps de calculs relativement raisonnables et des résultats assez corrects et de mesures de plusieurs grandeurs physico-chimiques.

Les méthodes de calcul de chimie quantique étant bien décrites dans de nombreux ouvrages scientifiques, nous n'allons pas en donner ici une description complète, mais nous allons nous arrêter sur certaines notions qui nous seront utiles pour l'interprétation de nos résultats.

II. Méthodes de calculs quantiques utilisées

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

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

\hat{H} : l'opérateur hamiltonien

Ψ : la fonction d'onde

E : l'énergie du système

L'hamiltonien pour un système à couche fermée et composé de charges ponctuelles ($2n$ électrons et N noyaux), sans prise en compte des effets relativistes, est donné par la relation:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{U}_{nn} + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{ne} \quad (2)$$

\hat{T}_n : Opérateur d'énergie cinétique des noyaux:

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{I=1}^M \frac{\Delta_I}{M_I} \quad (3)$$

\hat{T}_e : Opérateur d'énergie cinétique des électrons:

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\Delta_i}{m_e} \quad (4)$$

\hat{U}_{nn} : Opérateur d'énergie potentielle entre les noyaux:

$$\hat{U}_{nn} = \sum_{I=1}^M \sum_{J=1}^N \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{IJ}} \quad (5)$$

\hat{U}_{ee} : Opérateur d'énergie potentielle entre les électrons:

$$\hat{U}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{i=j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (6)$$

\hat{U}_{ne} : Opérateur d'énergie potentielle entre les noyaux et les électrons:

$$\hat{U}_{ne} = - \sum_{I=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (7)$$

\hbar^2 : la constante de Planck universelle

m_e : la masse de l'électrons

e : la charge de l'électron

M_I : la masse du noyau I

r_{ij} : la distance entre l'électron i et le noyau I

R_{IJ} : la distance entre le noyau de l'atome I et le noyau de l'atome J dont les charges nucléaires sont respectivement Z_I, Z_J

L'utilisation des unités atomiques, permet de simplifier cette expression:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \frac{1}{2} \sum_{I=1}^M \frac{\Delta_I}{M_I} + \sum_{I=1}^M \sum_{J=1}^M \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{I=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{r_{ij}} \quad (8)$$

L'équation permettant d'obtenir les états stationnaires du système, est ainsi donnée par:

$$\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_i \Psi_k + \sum_{I=1}^M \frac{\Delta_I \Psi_k}{2M_I} + \left(E_k - \sum_{I=1}^M \sum_{J=1}^M \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{I=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{r_{ij}} \right) \Psi_k = 0 \quad (9)$$

On constate que l'équation de Schrödinger, basée sur cet opérateur hamiltonien, est difficilement applicable à des molécules polyatomiques; on doit donc introduire des approximations telles que l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation orbitale, pour la résoudre.

- **L'approximation de Born-Oppenheimer**

L'approche de Born-Oppenheimer est fondée sur le fait que les électrons, dont la masse est beaucoup plus faible que celle des noyaux, se déplacent beaucoup plus rapidement que ces derniers. En d'autres termes, ils s'adaptent presque instantanément aux positions des noyaux. Leur comportement n'est donc pratiquement pas modifié par les faibles déplacements des noyaux, que l'on peut considérer comme figés dans leurs positions instantanées. On considère donc que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux figés, ce qui permet de poser [3]:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_R(\vec{r}) \phi(\vec{R}) \quad (10)$$

$\Psi(\vec{r}, \vec{R})$: la fonction d'onde totale à n électrons et N noyaux.

$\Psi_R(\vec{r})$: la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions R de noyaux figés, mais pas forcément à l'équilibre.

$\phi(\vec{R})$: la fonction d'onde nucléaire, décrivant le mouvement des noyaux; r et R symbolisent les coordonnées des électrons et des noyaux, respectivement.

La fonction électronique ne dépend pas du mouvement des noyaux, mais seulement de leurs positions.

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi_R(\vec{r})\phi(\vec{R}) &= -\frac{1}{2}\frac{\partial\Psi_R(\vec{r})}{\partial\vec{r}^2}\phi(\vec{r}) + \hat{U}_{ne}\Psi_R(\vec{r})\phi(\vec{r}) + \hat{U}_{ee}\Psi_R(\vec{r})\phi(\vec{r}) \\ &\quad - \sum_I^M \frac{1}{2M_I} \frac{\partial^2\phi(\vec{r})}{\partial\vec{R}^2} \Psi_R(\vec{r}) \\ &\quad - \sum_I^M \frac{1}{2M_I} \left(2 \frac{\partial\Psi_R(\vec{r})}{\partial R} \frac{\partial\phi(\vec{r})}{\partial R} + \frac{\partial^2\Psi_R(\vec{r})}{\partial\vec{R}^2} \phi(\vec{r}) \right) + \hat{U}_{nn}\Psi_R(\vec{r})\phi(\vec{r}) \end{aligned} \quad (11)$$

Dans cette approche, l'énergie cinétique des noyaux peut être négligée, tandis que la répulsion entre les noyaux peut être considérée comme constante.

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi_R(\vec{r})\phi(\vec{R}) &= (\hat{T}_e + \hat{U}_{ne} + \hat{U}_{ee})\Psi_R(\vec{r}) + (\hat{T}_n + \hat{U}_{nn})\phi(\vec{R}) \\ &= (E^e + \hat{T}_n + \hat{U}_{nn})\phi(\vec{R}) = E\phi(\vec{R}) \end{aligned} \quad (12)$$

et moyennant certaines approximations: (13)

$$H^e\Psi_R(\vec{r}) = E_R^e\Psi_R(\vec{r})$$

Avec:

$$H^e = -\frac{1}{2} \sum_i^N \Delta_i - \sum_I^M \sum_i^N \frac{Z_I}{r_{Ii}} + \sum_i^N \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (14)$$

Cette équation ne contient plus que des termes cinétiques relatifs aux électrons, des termes d'interactions électron-noyau et électron-électron. Ce hamiltonien ne prend donc pas en considération les interactions entre les électrons et des champs extérieurs au système (par exemple la résonance paramagnétique électronique RPE) ou entre les électrons et les spins nucléaires (visibles par exemple en résonance magnétique nucléaire RMN).

La résolution de l'équation de Schrödinger pour ce hamiltonien électronique mène aux fonctions d'onde électroniques. Une fonction d'onde électronique donnée, dépend paramétriquement des coordonnées nucléaires, dans le sens où pour un choix différent de ces paramètres, on obtient différentes fonctions d'ondes électroniques.

- **Approximation orbitalaire**

La fonction d'onde électronique Ψ_e est une fonction des coordonnées de tous les électrons du système. Si $2n$ est le nombre d'électrons, Ψ est une fonction à $(2n) \times 3$ variables que l'on note communément $\Psi(1, 2, \dots, 2n)$.

L'approximation orbitalaire, introduite par Hartree en 1928 [4], consiste à découpler les $2n$ Ψ électrons en développant la fonction $\Psi(1, 2, \dots, 2n)$ en un produit de $2n$ fonctions monoélectroniques, de sorte que:

$$\Psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \dots, \mathbf{2n}) = \prod_{i=1}^{2n} \phi_i(i) \quad (15)$$

Où l'indice i désigne l'orbital i

Cette situation correspond physiquement à un modèle de particules indépendantes dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et la densité électronique moyenne des autres électrons. Cela signifie que chaque électron ressent les autres en moyenne, ce qui constitue naturellement une approximation.

La fonction d'onde n'a cependant pas de terme décrivant le spin car celui-ci est absent de l'hamiltonien électronique. Pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin s doit donc être introduite, et celle-ci prendra les valeurs $+1/2$ ou $-1/2$.

Le spin est une propriété intrinsèque de l'électron, de nature purement quantique, et n'a donc pas d'équivalent en mécanique classique. La fonction d'onde de spin pour le spin aligné le long de l'axe (+) z sera $\alpha(s)$ et celle pour le spin aligné le long de l'axe (-) z sera $\beta(s)$.

La fonction d'onde électronique est donc composée d'une partie spatiale, l'orbitale, et d'une partie de spin. La fonction est ce que l'on appelle une spin-orbitale et on l'écrit :

$$\phi(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = \chi(\mathbf{r})\eta(\mathbf{s}) \quad (16)$$

Où \mathbf{r} et \mathbf{s} sont les coordonnées d'espace et de spin, respectivement.

Pour un système à $2n$ électrons la fonction d'onde polyélectronique Ψ la plus simple s'écrit donc sous la forme d'un produit de spin-orbitales supposées normalisées:

$$\Psi = \phi_1(1) \cdot \phi_2(2) \cdot \phi_3(3) \dots \phi_{2n}(2n) \quad (17)$$

La fonction d'onde représentée par l'équation ci-dessus n'est cependant pas encore complète, car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons, ni le principe d'exclusion de Pauli [5]. Celui-ci a montré que pour les fermions (particules à spin $1/2$), une spin-orbitale doit être antisymétrique par rapport à la permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin. En permutant deux électrons, il vient par exemple:

$$\Psi(1, 2, \dots, k, \dots, 2n) = -\Psi(1, k, \dots, \dots, 2n) \quad (18)$$

Une telle fonction obéit au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de ne pas pouvoir occuper la même spin-orbitale, ainsi que l'indiscernabilité des électrons. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron i occupe précisément la spin-orbitale i .

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 [6]; on obtient alors ce qui est connu sous le nom de «déterminant de Slater»:

$$\Psi(X_1, X_2, \dots, X_{2n}) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(X_1) & \phi_{2n}(X_1) \\ \phi_1(X_{2n}) & \phi_{2n}(X_{2n}) \end{vmatrix} \quad (19)$$

Les variables X_i représentent ici les coordonnées d'espace et de spin. $1/\sqrt{2n!}$ est le facteur de normalisation; $2n$ étant le nombre d'électrons.

On constate que la forme déterminantale de la fonction d'onde respecte le principe de Pauli: l'inversion de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes (ou de deux colonnes), ce qui a pour effet de changer le signe du déterminant. Les spin-orbitales i doivent, d'autre part, être différentes les unes des autres, car dans le cas contraire, le déterminant (19) s'annule.

III. La théorie de la fonctionnelle de la densité

Elle connue sous son acronyme anglais DFT (Density Functionnal Theory), la DFT [7] permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs post-Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques.

Les nombreux travaux effectués ses dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats sur des systèmes très divers (métalliques, ioniques, organométalliques,...) pour de nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, potentiels d'ionisation, ...).

1. Principes et fondements

La densité électronique $\rho(r)$ permet de réduire les variables du système à 3 (x, y et z) contrairement à la fonction d'onde qui dépend de $3N$ variables (3 directions dans l'espace pour N électrons). Cette méthode permet de réduire le temps de calcul pour les gros systèmes et de tenir compte de l'échange et de la corrélation électroniques par le biais de fonctionnelle.

La DFT se base sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [8]:

- Le 1er théorème montre que la densité électronique d'un système d'électrons à l'état fondamental détermine le potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(r)$ auquel les électrons sont soumis.
- Le second théorème stipule que la densité électronique exacte d'un système d'électrons est celle qui minimise l'énergie électronique de ce système. La conséquence pratique de ce théorème est de pouvoir utiliser un principe variationnel pour déterminer l'énergie exacte du système à l'état fondamental.

La difficulté de la DFT réside dans la détermination des expressions des fonctionnelles qui peuvent décrire la corrélation et l'échange pour des électrons d'un système.

Abordons maintenant l'approche de Kohn et Sham [9], pour obtenir $E[\rho]$.

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{en}[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{nn} \quad (20)$$

T : l'énergie cinétique

E_{en} : l'énergie d'interaction électron-noyau

E_{ee} : l'énergie d'interaction électron-électron

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer; l'énergie d'interaction noyau-noyau E_{nn} est une constante. Nous ne la considérons plus par la suite. De plus, E_{ee} peut s'écrire comme la somme d'un terme de Coulomb J et d'un terme d'échange K . L'équation (20) s'écrit alors:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{en}[\rho] + J[\rho] + K[\rho] + E_{nn} \quad (21)$$

Les expressions analytiques de E_{en} et J sont bien connues:

$$E_{en}[\rho] = \sum_r \int \frac{Z_r \rho(\vec{r})}{|\vec{R}_r - \vec{r}|} d\vec{r} \quad (22)$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (23)$$

Tandis que les termes d'énergie cinétique T et d'échange K ne peuvent être exprimés analytiquement à ce jour. L'idée fondatrice de l'approche de Kohn et Sham est d'écrire l'énergie cinétique T en deux termes, un terme calculable exactement et un terme de correction plus petit. Le terme calculable exactement est évalué en introduisant un système fictif de N électrons indépendants ayant la même densité électronique que le système réel.

L'équation de Schrödinger de ce système fictif admet comme solution exacte le déterminant de Slater des orbitales moléculaires Ψ_i . L'énergie cinétique de ce même système est donc donnée par:

$$T_s = \sum_i^N \left\langle \Psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \Psi_i \right\rangle \quad (24)$$

La différence entre T_s et T est petite. Elle est absorbée dans un terme d'échange-corrélation.

En effet, une expression générale de l'énergie DFT peut être donnée par:

$$E_{DFT}[\rho] = T_s[\rho] + E_{en}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (25)$$

En écrivant $E_{DFT} = E$, cette expression définit E_{xc} :

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] + T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (26)$$

La première parenthèse de l'équation (26) peut être considérée comme l'énergie cinétique de corrélation tandis que le deuxième terme de l'équation (26) contient à la fois un terme d'échange et celui d'énergie potentielle de corrélation. Ce terme d'échange-corrélation concentre les approximations de la DFT.

2. Les fonctionnelles utilisées en DFT

A. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'idée de base de cette approximation; (LDA pour Local Density Approximation); est qu'il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant, sur des portions infinitésimales, les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale du système inhomogène. Ce type d'approximation conduit généralement à des erreurs supérieures à l'énergie de corrélation.

B. Les fonctionnelles de gradient généralisées (GGA)

Les fonctionnelles GGA [11] représentent mieux l'inhomogénéité de la densité électronique des molécules en introduisant les gradients de la densité,

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) e^{xc}(\rho, \nabla\rho) d\vec{r}, \quad (27)$$

C. Les méthodes hybrides

Dans le cas d'un gaz d'électrons sans interaction, l'échange est évalué exactement par la théorie Hartree-Fock et la corrélation est nulle. Nous pouvons introduire le terme d'échange

Hartree-Fock évalué sur les orbitales de Kohn-Sham Ψ_i , dans l'évaluation de l'énergie d'échange E_x^{KS} , par exemple sous la forme suivante:

$$E_{xc}^{B3} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_x^{KS} + b\Delta E_x^{GGA} + E_c^{LSDA} + c\Delta E_c^{GGA} \quad (28)$$

Les trois paramètres a, b, c sont choisis de façon à rendre compte le mieux possible des résultats expérimentaux. Ils dépendent de la fonctionnelle GGA choisie. Cette forme correspond aux fonctionnelles de type B3 (fonctionnelles de Becke à 3 paramètres). Les méthodes qui introduisent l'échange exact E_x^{KS} sont appelées méthodes hybrides.

L'introduction de ce terme nécessite un calcul de type Hartree-Fock, pouvant devenir l'étape limitante du calcul de l'énergie. Ces fonctionnelles sont donc moins performantes en temps de calcul mais sont généralement plus précises.

IV. Présentation générale du logiciel ADF

Le logiciel ADF (Amsterdam Density Functional) a été développé à Amsterdam par Baerends, Ziegler, Te Velde et collaborateurs [11]. Il s'appuie sur les équations de Kohn et Sham. Par défaut, les fonctionnelles locales d'échange et de corrélation utilisées sont respectivement celles de Slater et celles de Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [12]. Concernant les corrections non locales, les fonctionnelles non locaux de l'échange et de la corrélation utilisées sont successivement B88 [13], et P86 [14]. Des corrections relativistes de type scalaires (ZORA: Zeroth Order Regular Approximation)) sont également proposées [15]. La résolution des équations Kohn et Sham se fait dans le cadre de l'approximation LCAO. Les éléments de la matrice de Fock F et de recouvrement S sont calculées numériquement par une procédure d'intégration numérique développée par te Velde [16].

Le logiciel ADF utilise simultanément trois bases de fonctions slatériennes de type n ζ [17]. Une base de fonctions slatériennes est utilisée pour reproduire avec précision les orbitales de cœur, déterminées par des calculs très précis dans lesquels tous les électrons sont pris en compte (calcul dits tout électrons). Ces orbitales de cœur sont gelées c'est-à-dire qu'elles ne

sont optimisées au cours du calcul SCF (approximation des cœurs gelées). La seconde base de fonctions slatériennes traite les orbitales de valence. Chaque OA est décomposée sur deux à trois fonctions slatériennes, augmentées éventuellement d'une ou de deux orbitales de polarisation. Enfin, une dernière base de fonctions slatériennes est utilisée pour reproduire la densité électronique totale de la molécule qui sert à calculer l'énergie d'échange-corrélation (base d'ajustement dite base de "fit").

A l'instar des codes classiques de chimie quantique comme Gaussian par exemple, le logiciel ADF donne à la quasi-totalité des observables d'un système. Une de ses particularités est de calculer que l'énergie de liaison totale de la molécule.

Les charges (qui ne sont pas des observables physiques) sont calculées selon plusieurs schémas, dus à Mulliken, Voronoi, ou Hirshfeld [18].

V. La théorie AIM et ses analyses

Les conceptions en chimie moléculaire reposent sur deux principes:

- la matière est composée d'atomes dont on peut donner une description dite quantique.
- les atomes en s'assemblant via des liaisons chimiques forment une entité appelée molécule. Cet assemblage s'effectue grâce aux électrons [19].

La théorie AIM ("Atoms In Molecules") développée par le professeur Richard Bader [20] permet de rassembler ces notions et de donner une description topologique d'une molécule et plus particulièrement de ses liaisons chimiques. Cette description est basée sur l'étude de la densité électronique qui peut être obtenue par des calculs de mécanique quantique ou de manière expérimentale [21, 22].

La **Figure I-1** montre la densité calculée pour la molécule d'éthylène qui est prise comme un exemple pour présenter la théorie AIM. La densité électronique est forte sur les atomes (présente un maximum local), et elle présente un minimum local aux niveaux des liaisons [19].

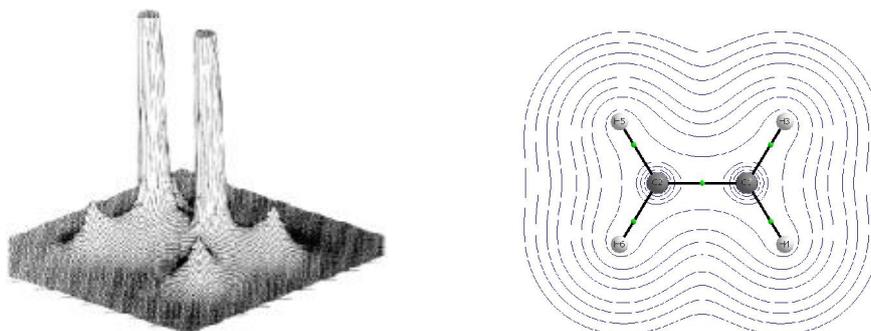
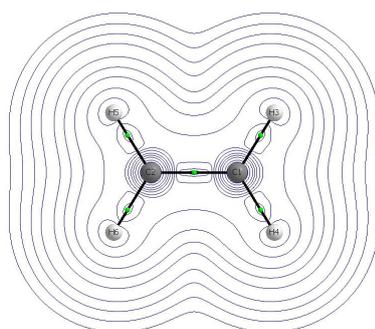


Figure I-1. Densité électronique de l'éthylène dans le plan contenant les 6 atomes.

La **Figure I-2** représente les cartes du vecteur gradient de la densité électronique $\nabla\rho(r)$ dans le plan des atomes de l'éthylène. Dans la **Figure I-2** (b), et (c) chaque ligne représente une trajectoire de $\nabla\rho(r)$ qui se terminant au niveau d'un des maxima de la densité, or les maxima se trouvent au niveau des noyaux, tout point de l'espace est donc relié à un des noyaux par le biais d'une trajectoire. Les noyaux sont alors appelés les attracteurs du champ de vecteurs et l'ensemble des points dont la trajectoire finit sur un noyau forme le bassin atomique associé, la **Figure I-2** (a) représente les six bassins de l'éthylène, séparés par les traits pointillés [19].



(a) Le gradient de la densité.

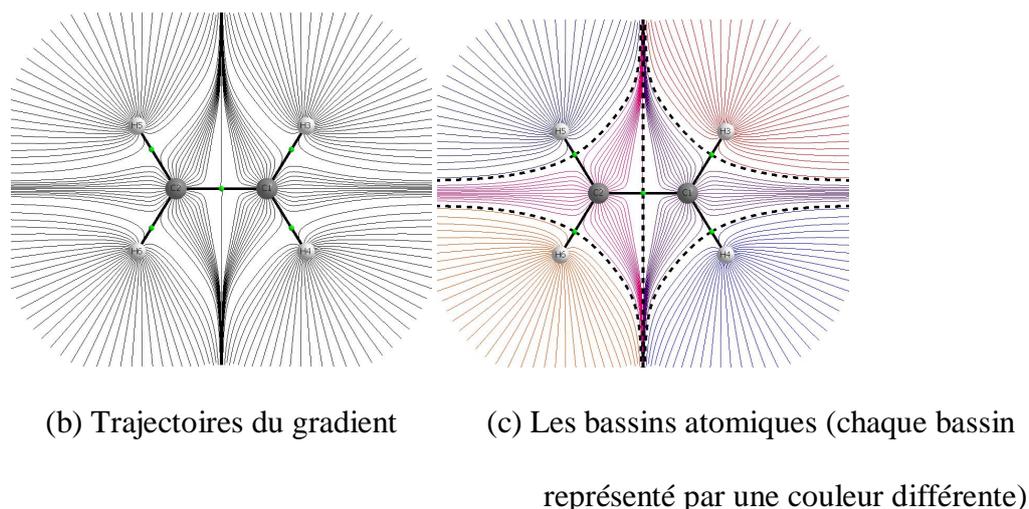


Figure I-2. Représentations en deux dimensions de gradient de la densité électronique de l'éthylène.

Dans le cadre de la théorie AIM, l'atome est défini comme l'ensemble d'un attracteur et de son bassin. La surface entre deux bassins est nommée séparatrice.

L'intersection entre une séparatrice et un axe interatomique se nomme point critique de liaison (les points verts des Figure II-2 (b) et 2(c)). Donc la théorie AIM indique l'existence d'une liaison entre deux atomes qui est attachée avec la présence d'un point critique [23].

Les valeurs de la densité électronique $\rho(r)$ et leur laplacien $\nabla^2\rho(r)$ aux points critiques ont été utilisés pour évaluer la variation de la densité de charge et des propriétés de liaison pour les composés sous l'étude.

Une meilleure description peut être basée sur d'autres propriétés telles que la densité d'énergie cinétique $G(r)$, la densité d'énergie électronique totale $H(r)$, et le rapport de ces quantités à la densité électronique $\rho(r)$ [24]. Le laplacien est lié à la densité d'énergie cinétique $G(r)$ (partout positif) et à la densité d'énergie potentielle $V(r)$ (partout négatif) à chaque point [25]. Les deux propriétés montrent un comportement différent dans les différents types des liaisons et sont donc utilisés dans des analyses topologiques de complexes des métaux de transition [24].

Selon le signe de la densité d'énergie électronique totale au point critique (PC); Espinosa et al ont divisé les interactions atomiques en trois classes:

- Les interactions à couche fermée, la liaison ionique, les interactions de VDW et la liaison hydrogène sont caractérisés par:

$$(\rho(r) < 0.07, \nabla^2 \rho(r) > 0, H(r) > 0 \text{ et } |V|/G < 1)$$

- La liaison covalente est caractérisée par:

$$(\rho(r) > 0.15, \nabla^2 \rho(r) < 0, H(r) < 0 \text{ et } |V|/G > 2)$$

- Les interactions intermédiaires (entre covalent et ionique) sont caractérisées par:

$$0.07 < \rho(r) < 0.15, \nabla^2 \rho(r) < 0, H(r) < 0 \text{ et } 1 < |V|/G < 2)$$

VI. Analyse de la décomposition d'énergie (EDA)

Les interactions intermoléculaires jouent un rôle très important pour déterminer les propriétés physico-chimique des systèmes moléculaires. Les énergies de ces interactions sont obtenus par des approximations théoriques tel que, Hartree-Fock (HF), MP2, CCSD (T).

La méthode de décomposition d'énergie (EDA) a été à l'origine développée par Morokuma et plus tard modifiée par Ziegler et Rauk [26]. Cette méthode concerne un calcul DFT effectuée sur chacun des deux fragments isolés.

Dans cette méthode, les interactions intermoléculaires sont séparées en plusieurs termes d'énergies:

$$\Delta E_{int} = \Delta E_{orb} + \Delta E_{elect} + \Delta E_{pauli} = \Delta E_{orb+pauli} + \Delta E_{elect} \quad (29)$$

L'énergie électrostatique $\Delta E_{elestat}$, est une interaction entre les fragments qui sont calculés par la distribution de la densité d'électrons des fragments. Cette énergie contient une contribution déstabilisante résultant de la répulsion entre les nuages électroniques et entre les noyaux des deux fragments, et une contribution stabilisante résultant de l'attraction entre le nuage électronique d'un fragment et le(s) noyau(x) de l'autre.

L'énergie des interactions orbitales, ΔE_{orb} peut être assimilée, dans le cadre de l'approximation monoélectronique, à la somme des interactions stabilisantes à 2 électrons-orbitales.

ΔE_{Pauli} , se rapporte aux interactions répulsives entre les fragments, qui sont provoquées par le fait que deux électrons avec le même spin ne peuvent pas occuper la même région dans l'espace, est une composante déstabilisante.

VII. Concept de la DFT conceptuelle

Le développement des indices théoriques de réactivité, principalement ceux issus de la DFT conceptuelle relève d'une théorie développée récemment il y a quelque dizaines d'années qui a prouvé son efficacité pour expliquer ou prédire la réactivité des systèmes moléculaires.

L'importance de la plus haute orbitale moléculaire occupée et de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée dans les réactions chimiques a été introduite et expliquée par Fukui [27].

- **Dureté globale et Indice d'électrophilicité globale**

A partir d'une étude sur les réactions entre acides et bases de Lewis, Pearson [28] en 1963, classe les ions et les molécules en deux catégories. Les substances dites « dures » et celles dites « molles ». Il met en évidence que les réactions entre ions et molécules d'une même catégorie, forment des composés ayant des énergies de cohésion plus importantes que les réactions entre réactifs de catégorie différentes. Il propose donc le principe selon lequel les acides « durs » préfèrent réagir avec les bases « dures », les acides « mous » préfèrent eux réagir avec les bases « molles » [29].

Des indices globaux sont définis comme des dérivés de l'énergie électronique (E) par rapport à N le nombre d'électrons du système, en gardant le potentiel extrême $v(r)$ constant. Le potentiel chimique électronique μ qui a été identifié comme le négatif de l'électronégativité ($\mu = -\chi$) [30] est donné ci-dessous:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right) \mathbf{v}(\mathbf{r}) \quad (30)$$

En 1983, Parr et Pearson [31] identifient la dureté à la dérivée seconde de l'énergie par rapport au nombre d'électrons :

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right) \mathbf{v}(\mathbf{r}) \quad (31)$$

Le potentiel chimique électronique μ caractérise la tendance des électrons à s'échapper d'un système en équilibre et la dureté chimique η ont été rapprochés par l'application du théorème de Koopmans, qui propose une formule pour calculer la dureté chimique et le potentiel chimique électronique à partir des énergies des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO; E_H et E_L respectivement:

$$\mu = \frac{E_H + E_L}{2} \quad (32)$$

$$\eta = \frac{E_H - E_L}{2} \quad (33)$$

D'autres paramètres de réactivité pouvant également être définis à partir du potentiel chimique électronique et la dureté chimique, sont la mollesse globale $S = (1/\eta)$ et l'électrophilicité globale ω , où une valeur élevée de μ et une valeur basse de η caractérise un bon électrophile. L'indice d'électrophilicité ω est lié au potentiel chimique μ par la relation suivante [32]:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (34)$$

Cet indice exprime la capacité d'un électrophile d'acquérir une charge électronique supplémentaire. On note que cet indice d'électrophilicité a été utilisé pour classer une série de réactifs intervenant dans les réactions de substitution électrophilique [33].

Un autre terme qu'on peut calculer à partir du potentiel chimique est ω^- (nucléophilicité), qui exprime la capacité d'un nucléophile à libérer une charge électronique supplémentaire, cet indice est développé par Jaramillo et al [34, 35].

$$\omega^- = \frac{1}{2} \frac{(\mu_A - \mu_B)^2}{(\eta_A - \eta_B)^2} \eta_A \quad (35)$$

Où

A: nucléophile

B: électrophile

Cet indice a été utilisé pour classer une série de nucléophiles.

VIII. La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TD-DFT)

Le calcul des données sur les états électroniques excités des molécules est important si on veut comprendre ce qui se passe au niveau microscopique en spectroscopie et en photochimie.

La prédiction ou l'interprétation du spectre de nombreuses molécules, en particulier les molécules de grandes tailles, est une tâche ardue pour les méthodes de calcul théorique.

L'extension de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) au domaine dépendant du temps ou la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TDDFT) a été initialement proposée par Runge et Gross depuis 30 ans [36]. Récemment, la recherche de l'électroluminescent des matériaux a été le sujet d'intérêt, et certains chercheurs ont étendu leur attention aux métaux lourds et la coordination de leurs complexes, même les complexes de terres rares [37, 38]. En effet, pour tels systèmes, l'importance de la contamination de l'état excité du spin- a été récemment analysée [39]. L'approche de TDDFT a été démontrée pour être fiable pour le calcul des propriétés spectrales de nombreux complexes de métaux de transition [40].

L'absorption de la lumière visible ou ultra-violette par une molécule provoque une excitation électronique qui entraîne des processus photophysiques de luminescence (retour à l'état

fondamental par fluorescence ou phosphorescence), de conversions internes ou de croisements intersystèmes, et des processus photochimiques (rupture de liaison, isomérisation menant à de nouveaux produits soit dans leur état fondamental soit dans un état excité).

La photochimie de diverses molécules peut être étudiée par le biais de la mécanique quantique chimique. Après excitation électronique, une molécule peut subir de nombreux processus ; les processus physiques et les processus chimiques. Ces derniers impliquent un changement dans les liaisons de la molécule (selon la coordonnée de réaction C.R., on peut observer une rupture de liaison, une isomérisation...). Les processus physiques font intervenir des transitions non adiabatiques qui, par définition, sont des transitions d'une surface d'énergie potentielle vers une autre.

Il existe deux types de transitions non adiabatiques:

1. Transitions radiatives

La fluorescence (transition entre états électroniques de même spin s'accompagnant d'une émission de photon) et phosphorescence (l'émission de photon a lieu lors du passage d'un état électronique vers un état électronique de spin différent).

2. Transitions non radiatives

Conversion Interne (transition entre deux états électroniques de même spin), Croisement Inter Système (transition entre deux états électroniques de spin différents. Les processus chimiques qui nous intéressent sont ultrarapides (ils se déroulent dans des temps inférieurs à une picoseconde). Les transitions radiatives ont lieu en des temps plus longs (la fluorescence a lieu entre 10^{-12} et 10^{-6} seconde après l'absorption de photon et la phosphorescence commence entre 10^{-6} et 1 seconde après l'absorption). Les états électroniques excités les plus bas en énergie sont responsables du comportement photochimique et photophysique d'une molécule.

➤ **Terminologie utilisée en UV [41]**

1. Transitions de type (MC) « centrées sur le métal »

Les orbitales impliquées dans ce type de transitions sont des orbitales caractérisées par une très forte contribution des orbitales d du métal. Les métaux avec des couches d incomplètes en électron, de d^1 à d^9 , sont les plus susceptibles d'avoir des transitions MC. Ces transitions sont souvent non radiatives et les états correspondants sont plutôt considérés comme étant réactif, car ces transitions possèdent généralement un certain caractère anti-liant par rapport au lien métal-ligand.

2. Transitions de type (MLCT) « transfert de charge de métal à ligand »

L'origine de cette transition est une orbitale à caractère métallique alors que l'orbitale de destination est située sur l'un ou l'autre des ligands du complexe. Elles sont souvent observées avec les métaux de configuration d^6 , d^8 et d^{10} , des métaux avec un caractère réducteur plus grand et lorsque les ligands possèdent des orbitales basses en énergie avec un caractère σ^* ou π^* accepteur.

3. Transitions de type (LLCT) « transfert de charge de ligand à ligand »

Ce type de transition est principalement observé lorsqu'un ligand réducteur et un ligand oxydant sont utilisés sur un même centre métallique. Dans ce type de situation, la transition prend son origine sur le ligand riche en électrons et se terminera sur le ligand le plus pauvre électroniquement, alors que le rôle du métal est plutôt de servir d'intermédiaire à la communication électronique entre ces deux unités.

4. Transitions de type (ILCT) « transfert de charge intra-ligand »

De la même manière que la transition LLCT, la transition ILCT n'implique pas de contribution importante en provenance du centre métallique. Ces transitions sont catégorisées en différentes sous-classes. Un des premiers exemples de celle-ci a été démontré par le groupe de Van Houten *et al* [42]. et plus récemment, par le groupe de Su *et al* [43].

5. Transitions de type (LC) « centré sur le ligand »

Dans beaucoup de composés, la luminescence est produite via une transition LC [44]. Celle-ci est généralement facile à identifier, car les spectres d'émission du chromophore non complexé et une fois complexé sont à quelques détails près identiques. Ceci est vrai surtout pour les complexes de métaux légers et dans les cas où le couplage électronique entre le métal et le ligand est faible voir nul.

IX. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé les méthodes de calcul théoriques que nous avons utilisés dans notre travail.

Vue la grande taille des molécules étudiées, l'utilisation des méthodes qui se basent sur la fonction d'onde pour résoudre l'équation de Schrödinger est trop compliquée, pour cette raison nous allons appliquer la DFT qui utilise la densité électronique pour décrire un système à N électrons, et qui tient compte de l'échange et de la corrélation électronique.

Les données théoriques sont obtenus à partir des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT au niveau de la fonctionnelle PW91 en utilisant le programme Amsterdam Density Functional (ADF). Les orbitales de valence de tous les atomes ont été décrites par la base triple- ζ Slater Type Orbital (STO), augmenté par une fonction de polarisation (TZP). Les effets relativistes ont été pris en compte au niveau scalaire avec l'utilisation de zero-order regular approximation (ZORA).

La décomposition de l'énergie d'interaction M-ligand concernant les complexes $Ni[L^m]_2$ optimisés a été réalisée par l'analyse de fragmentation au moyen du code ADF au niveau PW91/TZP.

L'analyse topologique de la densité électronique basée sur l'approche AIM de Bader a été effectuée par l'emploi du programme DGrid/Basin avec le programme Chemcraft afin de présenter les graphes moléculaires.

L'aspect spectroscopique des complexes bimétalliques a été réalisé par la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TD-DFT) avec la méthode SOAP.

Références

- [1] C. Corminboeuf, F. Tran, J. Weber, *J. Mol. Struct: Theochem.* 762 (2006) 1.
- [2] E. Schrödinger, *Ann. Physik.* 79 (1926) 361.
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Physik.* 84 (1927) 457.
- [4] a) D.R. Hartree, *Proc. Cambridge. Philos.* 24 (1928) 89.
b) D.R. Hartree, *Proc. Cambridge. Philos.* 24 (1928) 426.
- [5] W. Pauli, *Phys. Rev.* 58 (1940) 719.
- [6] J.C. Slater, *Adv. Quantum. Chem.* 6 (1972) 1.
- [7] L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 23 (1927) 713.
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.
- [9] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [10] K. Burke, J.P. Perdew et Y.Wang, *Electronic Density Functional Theory.* (1998) 81.
- [11] E.J. Baerends, D.E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* 2 (1973) 41.
- [12] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phy.* 58 (1990) 1200.
- [13] A.D. Becke, *Phys. Rev. A.* 38 (1988) 3098.
- [14] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B.* 46 (1992) 6671.
- [15] a) E. van Lenthe, A.E. Ehlers, E.J. Baerends, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 8943.
b) E. van Lenthe, E.J. Baerends, J.G. Snijders, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 9783.
c) E. van Lenthe, E.J. Baerends, J.G. Snijders, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 4597.
- [16] P.H. Boerrigter, G. te Velde, E.J. Baerends, *Int. J. Quantum. Chem.* 33 (1988) 87.
- [17] L. Versluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 332.
- [18] a) R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1883.
b) G. te Velde, E.J. Baerends, *J. Comput. Phys.* 99 (1992) 84.

- [19] E. Derat, Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne. (2004).
- [20] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford. (1990).
- [21] A. Bentien, A.E.C. Palmqvist, J.D. Bryan, S. Latturmer, G.D. Stucky, L. Furenlid, B.B. Iversen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 39 (2000) 3613.
- [22] P. Coppens, *X-ray charge densities and chemical bonding*, Oxford University Press, Oxford. (1997).
- [23] R.F.W. Bader, H. Essén, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 1943.
- [24] A. Espinosa, L. Alkorta, J. Elguero, E. Molins, *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 5529.
- [25] E.T. Anthony, P. Jimenez, E. Ballesteros, *J. Org. Chem.* 59 (1994) 1039.
- [26] G. Frening, M. Solà, S.F. Vyboishchikov, *J. Organometal. Chem.* 690 (2005) 6178.
- [27] K. Fukui, *Science*. 218 (1982) 747.
- [28] R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3533.
- [29] R.G. Pearson, *J. Chem. Educ.* 45 (1968) 581.
- [30] R.G. Parr, W. Wang, Oxford University Press, Oxford. (1989).
- [31] R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7512.
- [32] R.G. Parr, L.V. Szentpaly, S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 1922.
- [33] P. Perez, L.R. Domingo, M.J. Aurell, R. Contreras, *Tetrahedron*. 59 (2003) 3117.
- [34] P. Jaramillo, R. Contreras, W. Tiznado, P. Fuentealba, *J. Phys. Chem. A*. 110 (2006) 8181.
- [35] P. Jaramillo, P. Fuentealba, P. Pérez, *Chem. Phys. Lett.* 427 (2006) 421.
- [36] E. Runge, E.K.U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 997.
- [37] a) J.F. Wang, R.Y. Wang, J. Yang, Z.P. Zheng, M.D. Carducci, T. Cayou, N. Peyghambarian, G.E. Jabbour, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 6179.

- b) V. Christou, O.V. Salata, T.Q. Ly, S. Capecchi, N. J. Bailey, A. Cowley, A.M. Chippindale, *Synth. Met.* 7 (2000) 111.
- c) S. Eliseeva, O. Kotova, O. Mirzov, K. Anikin, L. Lepnev, E. Perevedentseva, A. Vitukhnovsky, N. Kuzmina, *Synth. Met.* 141 (2004) 225.
- d) Y.K. Kim, S.W. Pyo, D.S. Choi, H.S. Hue, S.H. Lee, Y.K. Ha, H.S. Lee, J.S. Kim, W.Y. Kim, *Synth. Met.* 113 (2000) 111.
- e) H. Xin, F.Y. Li, M. Shi, Z.Q. Bian, C.H. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 7166.
- [38] a) S.F. Li, G.Y. Zhong, W.H. Zhu, F.Y.J.F. Li, W. Pan, H. Tian, *J. Mater. Chem.* 15 (2005)3221.
- b) P.P. Sun, J.P. Duan, H.T. Shih, C.H. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 792.
- c) J.B. Yu, L. Zhou, H.J. Zhang, Y.X. Zheng, H.R. Li, R.P. Deng, Z.P. Peng, Z.F. Li, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 1611.
- d) C. Adachi, M.A. Baldo, S.R. Forrest, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 8049.
- [39] A. Ipatov, F. Cordova, L.J. Doriol, M.E. Casida, *J. Mol. Str. Theochem.* 60 (2009) 914.
- [40] a) T. Liu, H.X. Zhang, B.H. Xia, *J. Phys. Chem. A.* 111 (2007) 8724.
- b) X. Zhou, H.X. Zhang, Q.J. Pan, B.H. Xia, A.C. Tang, *J. Phys. Chem. A.* 109 (2005) 8809.
- c) X. Zhou, A.M. Ren, J. K. J. Feng, *Organomet. Chem.* 338 (2005) 690.
- d) A. Albertino, C. Garino, S. Ghiani, R. Gobetto, C. Nervi, L. Salassa, E. Rosenverg, A. Sharmin, G. Viscardi, R. Buscaino, G. Cross, M.J. Milanesio, *Organomet. Chem.* 692 (2007) 1377.
- [41] S. Ladouceur, Thèse de Doctorat, Université de SHERBROOKE. (2013).
- [42] V. Houten, K.A. Heath, D.C. Barringer, C.A. Rheingold, A.L. Pilato, R.S. Inorg. Chem. 37 (1998) 4647.
- [43] G.G. Shan, H.B. Li, H.T. Cao, D.X. Zhu, Z.M. Su, Y. Liao, *J. Organomet. Chem.* 20 (2012) 713.

[44] L. Flamigni, A. Barbieri, C. Sabatini, B. Ventura, F. Barigelletti, *Top. Curr. Chem.* 143 (2007) 281.

Chapitre II:
Etude théorique des ligands thiosemicarbazones HLⁿ
aromatiques et aliphatiques

I. Introduction

Les thiosemicarbazones; tsc_s; de la forme générale $\{R^1R^2C^2=N^3-N^2H-C^1(S)-N^1R^3R^4\}$ sont des composés qui s'obtiennent habituellement par la réaction de condensation des thiosemicarbazides avec les aldéhydes ou les cétones convenables [1]. Selon la nature et la position des substituants (**Figure II-1**), il est possible de distinguer (a):

Les thiosemicarbazones des aldéhydes: $R^1=H$, $R^2=$ alkyle ou aryle

Les thiosemicarbazones des cétones: $R^1, R^2=$ alkyle ou aryle

Les thiosemicarbazones des amides: $R^1=$ alkyle ou aryle, $R^2= NHR$

Les thiosemicarbazones des esters: $R^1=$ alkyle ou aryle, $R^2= OR$

Il est également possible d'inclure des thiosemicarbazones présentant des substituants sur l'atome d'azote N^1 de thioamide (b), sur l'atome N^2 de l'hydrazine (c) ou sur l'atome de soufre (d).

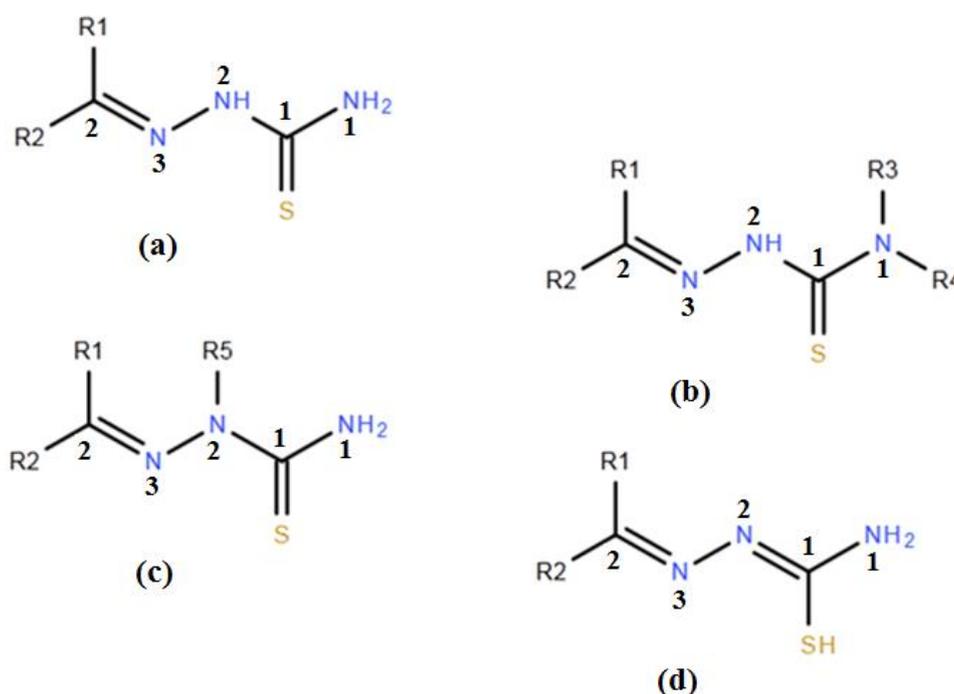


Figure II-1. Structures générales des thiosemicarbazones.

Cette classe de composés réagit avec les cations métalliques en formant des complexes où les thiosemicarbazones se comportent comme des ligands chélatants [2].

A l'état solide, les dérivés de thiosemicarbazone existent principalement sous la forme thione (**Figure II-2**) alors qu'en solution et en raison de la délocalisation électronique, on a un équilibre tautomérique entre les deux formes thione (C=S) et thiol (C-S) [3].

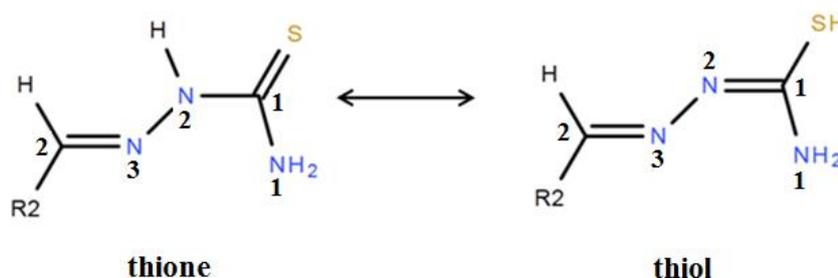


Figure II-2. Equilibre tautomérique des thiosemicarbazones.

Selon Casas et al [2], les thiosemicarbazones non substitués en position N¹ présentent une structure de base presque plane avec l'atome de soufre qui est en position *trans* par rapport à l'atome d'azote N³ de la fonction imine (**Figure II-3**), cette configuration E est adoptée par la plupart des thiosemicarbazones [4].

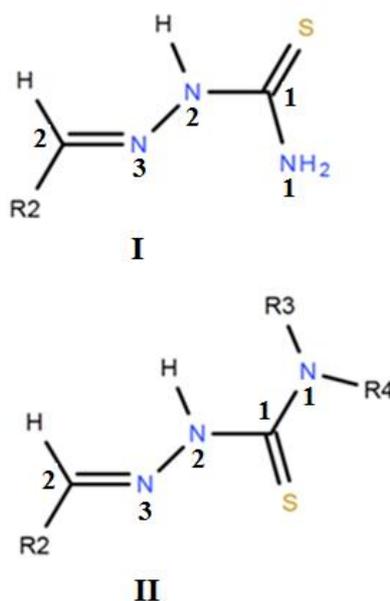


Figure II-3. Configurations E(I) et Z(II) des thiosemicarbazones.

Il y a plusieurs facteurs électroniques et stériques qui peuvent contribuer à l'adoption de cet arrangement. Il est probable que la configuration *trans* place l'amine et l'atome de

l'azométhine N³ dans une position convenable pour former des liaisons hydrogène intramoléculaires. Lorsque des substituants sont ajoutés à l'azote terminal N¹, la configuration Z; où l'atome de soufre est en position *cis* avec l'atome N³ de l'azométhine; est favorisée (Figure II-3) [4].

Dans ce chapitre, notre étude; basée sur la méthode DFT; est consacrée à une série de dérivés de thiosemicarbazone aromatiques et aliphatiques notés HLⁿ, n=1-9.

La liste ci-dessous présente ces dérivés en suivant la nomenclature IUPAC:

	Abréviation	Référence
HL¹= benzaldehyde thiosemicarbazone	btsc	[5]
HL²= benzaldehyde methylthiosemicarbazone	Me btsc	[6]
HL³= benzaldehyde phenylthiosemicarbazone	Ph btsc	[6]
HL⁴= <i>p</i>-fluorobenzaldehyde thiosemicarbazone	<i>p</i>-Fbtsc	[7]
HL⁵= <i>p</i>-fluorobenzaldehyde ethylthiosemicarbazone	Et <i>p</i>-Fbtsc	[8]
HL⁶= cinnamaldehyde thiosemicarbazone	cintsc	[9]
HL⁷= cuminaldehyde thiosemicarbazone	cumtsc	[9]
HL⁸= heptanal thiosemicarbazone	hepatsc	[10]
HL⁹= 2-octenal phenylthiosemicarbazone	Ph octetsc	[11]

Ces composés réagissent avec les ions du nickel (Ni²⁺) comme des ligands bidentés N,S- produisant des complexes plan carrés dont la forme générale est Ni[Lⁿ]₂.

Notre principal objectif est de discuter la réactivité des dérivés HLⁿ à travers leurs propriétés électroniques obtenues par les calculs de la chimie quantique.

II. Analyse structurale

Les géométries optimisées; en utilisant la méthode DFT/PW91/TZP; concernant les composés HLⁿ sont représentés sur la **Figure II-4**. Les paramètres structuraux sont également donnés dans le **Tableau II-1** et sont comparés à ceux de l'expérience caractérisés par diffraction des rayons X [5-11].

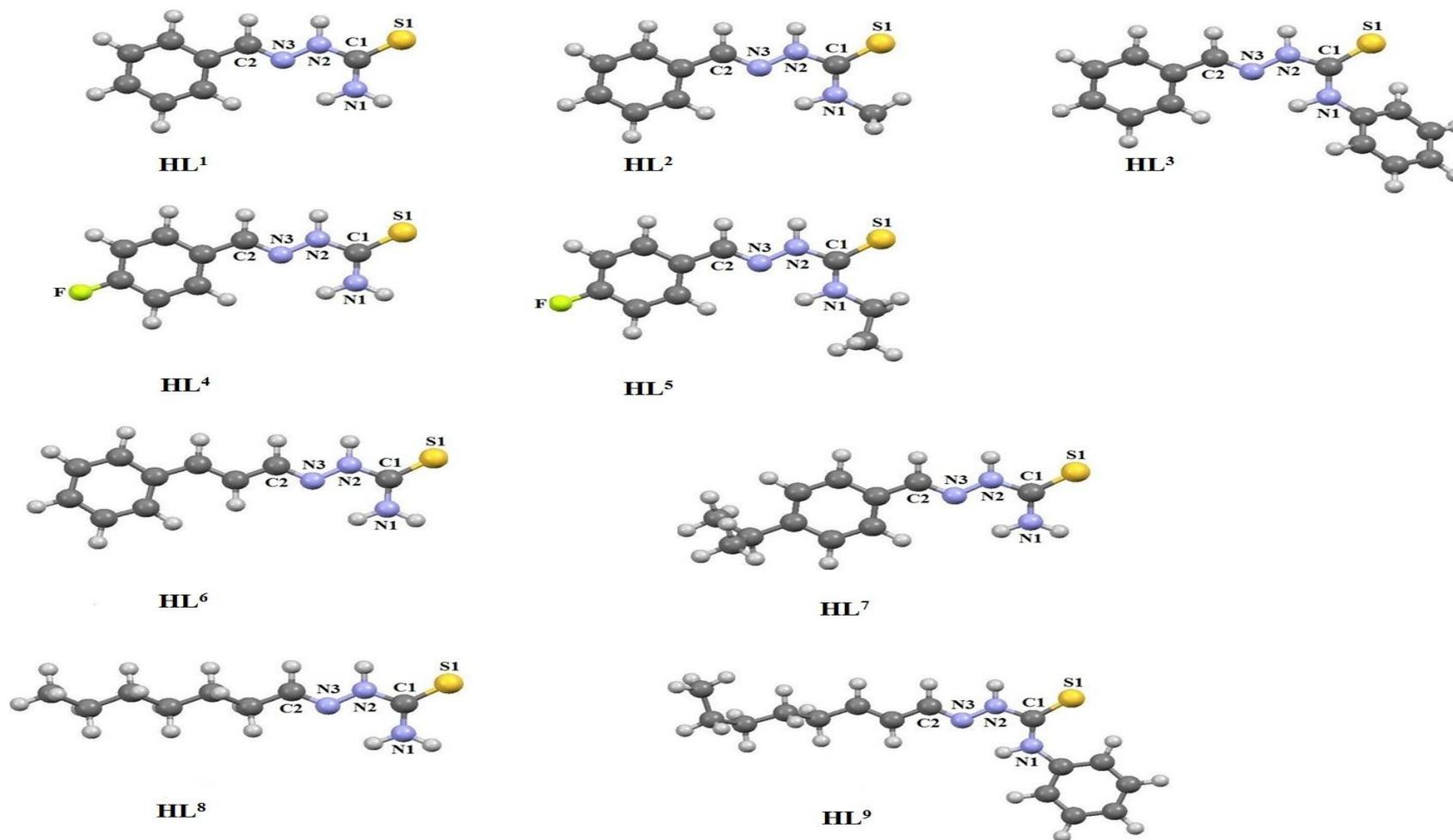


Figure II-4. Structures moléculaires optimisées des thiosemicarbazones HLⁿ, aromatiques et aliphatiques.

	Distances						Angles			
	<u>S1-C1</u>	<u>N1-C1</u>	<u>C1-N2</u>	<u>N2-N3</u>	<u>N3-C2</u>	<u>C2-C3</u>	<u>C2-N3-N2-C1</u>	<u>N3-N2-C1-S1</u>	θ	φ
HL¹	1.658	1.335	1.365	1.330	1.283	1.438	179	180	178	178
	1.674	1.321	1.347	1.375	1.274	1.453				
HL²	1.660	1.334	1.370	1.370	1.284	1.440	173	174	177	152
	-	-	-	-	-	-				
HL³	1.656	1.342	1.371	1.328	1.284	1.439	175	172	177	138
	1.678	1.336	1.349	1.375	1.270	1.453				
HL⁴	1.657	1.335	1.364	1.331	1.284	1.437	180	180	178	178
	1.679	1.325	1.347	1.371	1.270	1.455				
HL⁵	1.660	1.332	1.370	1.328	1.284	1.437	180	180	178	178
	1.679	1.320	1.351	1.370	1.273	1.466				
HL⁶	1.656	1.336	1.364	1.328	1.292	1.413	179	180	178	171
	1.706	1.312	1.325	1.383	1.269	1.445	176			
HL⁷	1.656	1.339	1.361	1.332	1.284	1.438	180	179	178	175
	1.675	1.294	1.333	1.362	1.262	1.442	184			
HL⁸	1.657	1.335	1.362	1.337	1.275	1.473	181	177		141
	-	-	-	-	-	-				
HL⁹	1.660	1.342	1.372	1.330	1.288	1.421	188	179		178
	1.706	1.314	1.350	1.378	1.297	1.444	182			

Tableau II-1. Principaux paramètres structuraux calculés des composés HLⁿ. Les distances sont données en Å, les angles en degrés.

θ : angle entre C2, C3, et centroïde du cycle aromatique.

φ : angle dièdre C3-C2-N3-N2.

Les structures calculées de ces molécules HLⁿ sont en bon accord avec les géométries données expérimentalement.

Les résultats du calcul AIM sont visualisés sur la **Figure II-5**.

Dans ces structures, l'atome de soufre et de l'azote N3 sont en position *trans* par rapport à la liaison C1-N2; adoptant la configuration E qui est déterminée par la présence d'une liaison hydrogène entre les atomes N1 et N3. Ces liaisons sont montrées par l'existence des points critiques (points en rouge, voir **Figure II-5**).

Les composés HLⁿ aromatiques non substitués à l'atome N1, HL¹, HL⁴, HL⁶, HL⁷, présentent une planéité parfaite entre le cycle de benzène et la chaîne thiosemicarbazonique démontrée par un angle nul entre les atomes C2, C3, et le centroïde du cycle aromatique. Aussi les angles dièdres mentionnés dans le **Tableau II-1** indiquent que les atomes de la chaîne sont situés sur le même plan. La substitution sur l'azote N1 conduit à une distorsion expliquée par l'apparaissant des liaisons hydrogènes (**Figure II-5**). Contrairement aux composés HL², HL³; le composé HL⁵ avec le groupe éthyle sur l'atome N1 ne présente aucune interaction hydrogène. Les deux dérivés aliphatiques HL⁸, HL⁹ sont planes.

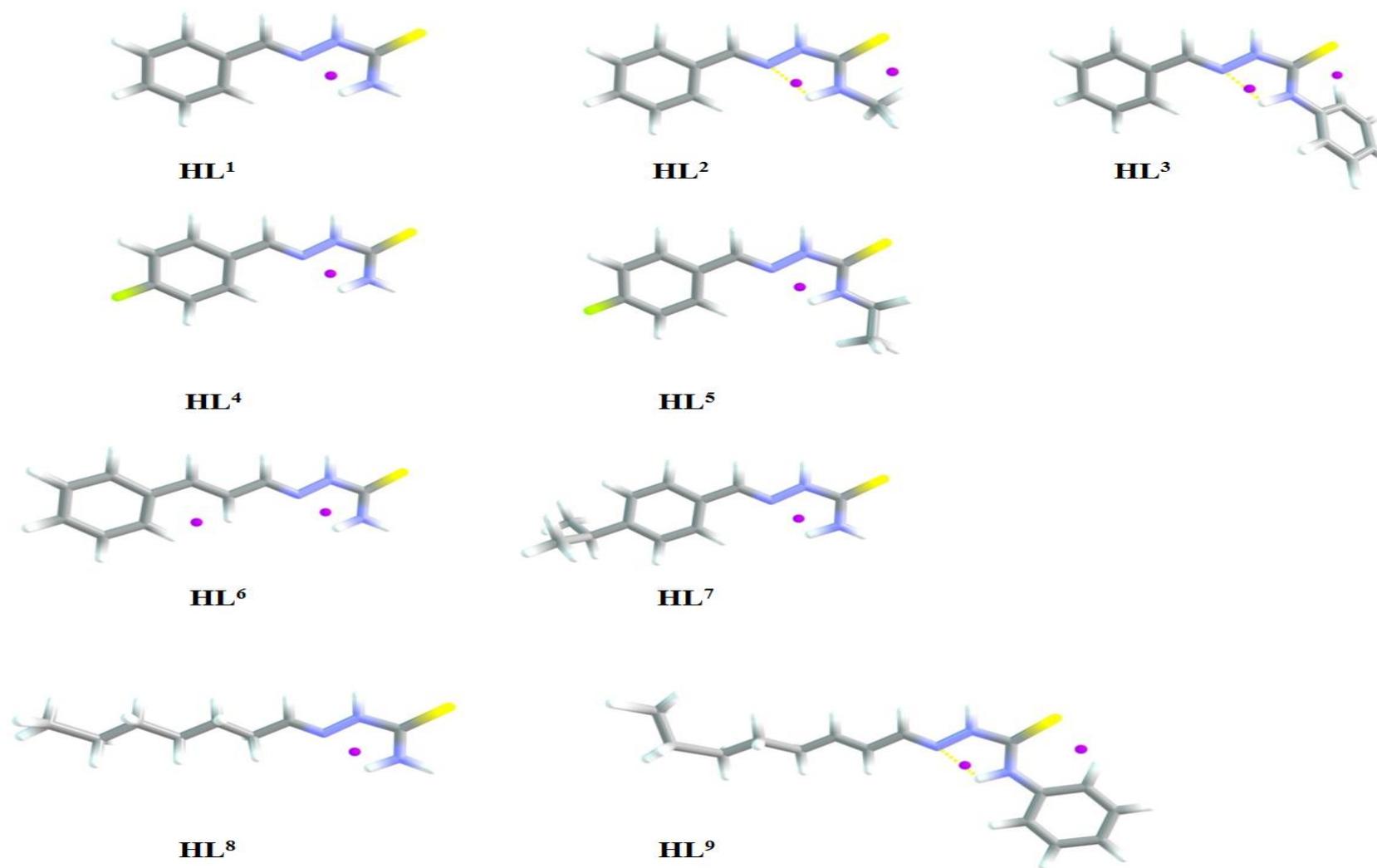


Figure II-5. Visualisation des points critiques dans les composés HLⁿ.

Les propriétés topologiques des points critiques définis les liaisons hydrogènes sont données dans le **Tableau II-2** indiquant le caractère faible de ces interactions pour tous les HLⁿ.

Paramètres topologique			
	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H(r)$
	N2...H(N1)	N2...H(N1)	N2...H(N1)
HL ¹	0.024	0.070	0.0002
HL ⁴	0.024	0.070	0.0002
HL ⁵	0.024	0.069	0.0002
HL ⁶	0.025	0.074	0.0001
HL ⁷	0.024	0.070	0.0002
HL ⁸	0.024	0.070	0.0002
HL ²	N2...H(N1)	N2...H(N1)	N2...H(N1)
	0.024	0.071	0.0002
	S1...H(C)	S1...H(C)	S1...H(C)
	0.024	0.070	0.0002
HL ³	N2...H(N1)	N2...H(N1)	N2...H(N1)
	0.024	0.071	0.0002
	S1...H(C)	S1...H(C)	S1...H(C)
	0.024	0.070	0.0002
HL ⁹	N2...H(N1)	N2...H(N1)	N2...H(N1)
	0.024	0.071	0.0002
	S1...H(C)	S1...H(C)	S1...H(C)
	0.024	0.070	0.0002

Tableau II-2. Paramètres topologiques des points critiques au niveau des liaisons hydrogènes.

Aucunes différences significatives entre les dérivés HLⁿ observées au niveau des distances interatomiques des chaînes thiosemicarbazoniques. Les structures des tsc_s existent sous la forme thione avec des distances de 1.656 à 1.660Å pour les liaisons C1=S1.

III. Analyse orbitale

Les dérivés aromatiques et aliphatiques de tsc étudiés dans ce chapitre sont caractérisés par des structures électroniques similaires qui sont reportées sur la **Figure II-6**.

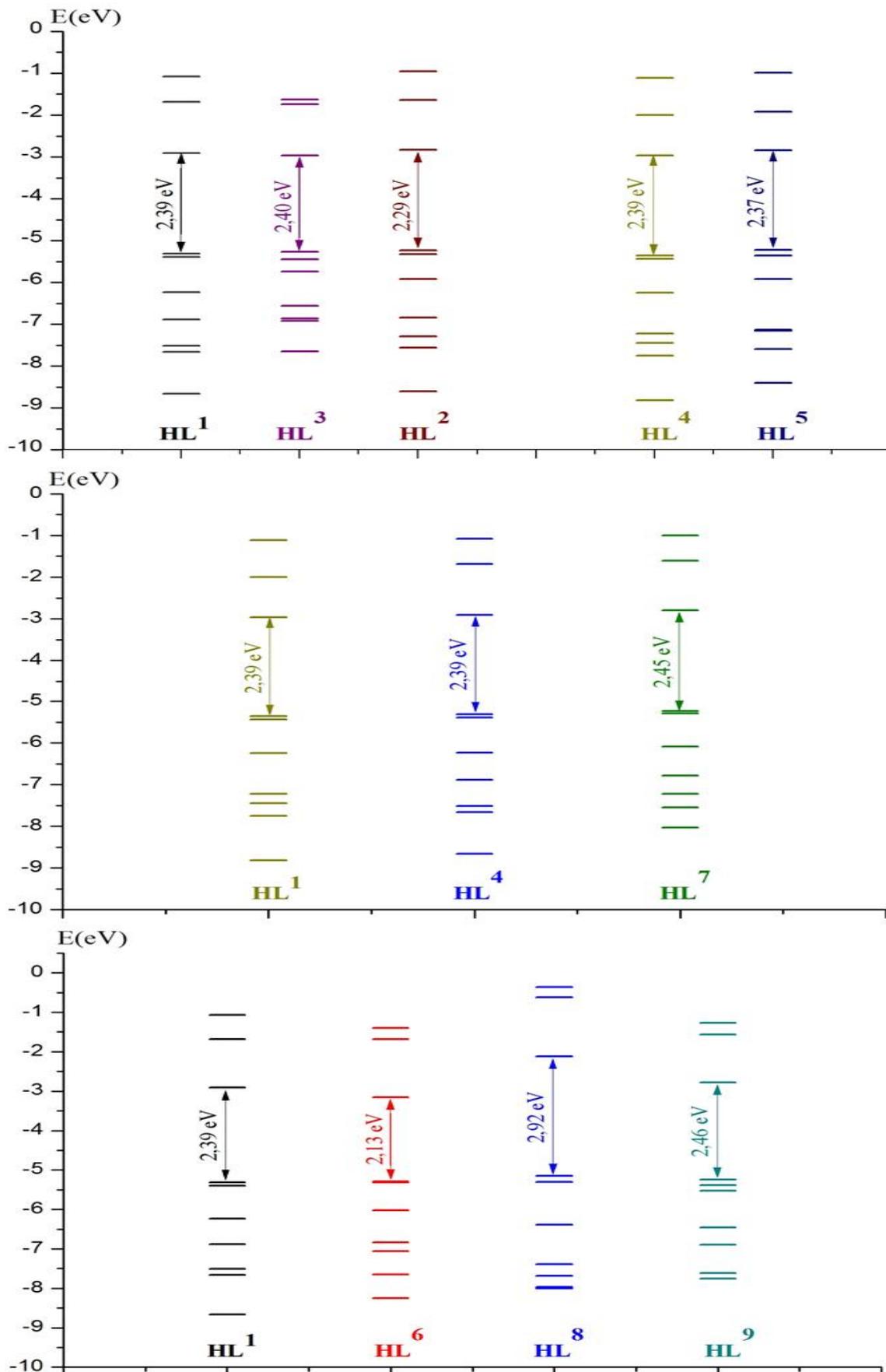


Figure II-6. Diagrammes énergétiques des composés HLⁿ.

A partir de cette Figure, les thiosemicarbazones HLⁿ possèdent des valeurs considérables du gap énergétique traduisant leurs stabilités.

Les LUMO_s sont séparées par un écart supérieur à 1eV des autres orbitales inoccupées. Ce qui permet de qualifier ces dérivés comme des bons accepteurs d'électrons.

Les descripteurs quantiques globaux calculés pour nos composés sont regroupés dans le **Tableau II-3**.

	Descripteurs quantiques					
	<u>HOMO</u>	<u>LUMO</u>	<u>gap</u>	<u>□</u>	<u>μ</u>	<u>□</u>
HL ¹	-5.308	-2.914	2.39	1.19	-4.11	7.07
HL ²	-5.236	-2.836	2.40	1.20	-4.04	6.79
HL ³	-5.263	-2.969	2.29	1.14	-4.12	7.41
HL ⁴	-5.365	-2.974	2.39	1.19	-4.17	7.27
HL ⁵	-5.218	-2.844	2.37	1.18	-4.03	6.88
HL ⁶	-5.287	-3.152	2.13	1.07	-4.22	8.36
HL ⁷	-5.239	-2.792	2.45	1.22	-4.01	6.58
HL ⁸	-5.144	-2.226	2.92	1.46	-3.68	4.65
HL ⁹	-5.143	-2.168	2.97	1.49	-3.65	4.50

Tableau II-3. Descripteurs quantiques calculés pour les composés HLⁿ.

La présence de substituant en position N1 ou sur le cycle de benzène modifie légèrement les caractères électroniques. Pour cela les thiosemicarbazones aromatiques possèdent la même réactivité montrée par les valeurs presque identiques des descripteurs quantiques.

Il est intéressant de noter que le passage de thiosemicarbazone aromatique HL¹ au dérivé aliphatique HL⁸ augmente la capacité de donation électronique et réduit l'acceptation d'électrons.

IV. Conclusion

- Les thiosemicarbazones HL^n ($n=1-9$) étudiés dans ce chapitre se présentent sous la configuration E à cause de l'existence des interactions hydrogènes intramoléculaires.
- L'analyse de la densité électronique montre le caractère faible des ces liaisons.
- les structures électroniques introduisent la propriété acceptrice forte d'électrons de ces dérivés qui sont classifiés comme des ligands donneurs.

Références

- [1] S. Patai, The chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond, *Interscience Publishers*. (1970).
- [2] J.S. Casas, M.S. Garcia-Tasende, J. Sordo, *Coord. Chem. Rev.* 209 (2000) 197.
- [3] F.H. Allen, *Acta Crystallogr. Sect. B.* 58 (2002) 380.
- [4] D. Chattopadhyay, S.K. Mazumdar, T. Banerjee, W.S. Sheldrick, *Acta. Crystallogr. Sect C: Crystal. Struct. Commun.* 45 (1989) 314.
- [5] L. Kong, Y. Qiao, J.D. Zhang, X.P. Ju, *Acta Cryst.* E64 (2008) o2412.
- [6] T.S. Lobana, P. Kumari, G. Hundal, R.J. Butcher, A. Castineiras, T. Akitsu, *Inorg. Chim. Acta.* 394 (2013) 605.
- [7] M.B. Ferrari, S. Capacchi, G. Reffo, G. Pelosi, P. Tarasconi, R. Albertini, S. Pinelli, P. Lunghi, *J. Inorg. Biochem.* 81 (2000) 89.
- [8] M.B. Ferrari, S. Capacchi, F. Bisceglie, G. Pelosi, P. Tarasconi, *Inorg. Chim. Acta.* 312 (2001) 81.
- [9] F. Bisceglie, S. Pinelli, R. Alinovi, M. Goldoni, A. Mutti, A. Camerini, L. Piola, P. Tarasconi, G. Pelosi, *J. Inorg. Biochem.* 140 (2014) 111.
- [10] M.B. Ferrari, F. Bisceglie, G. Pelosi, S. Pinelli, P. Tarasconi, *Polyhedron.* 26 (2007) 5150.
- [11] M.B. Ferrari, F. Bisceglie, G. Pelosi, M. Sassi, P. Tarasconi, M. Cornia, S. Capacchi, R. Albertini, S. Pinelli, *J. Inorg. Biochem.* 90 (2002) 113.
- [12] P.W. Ayers, R.G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 2010.
- [13] P.W. Ayers, M. Levy, *Theo. Chem. Acc.* 103 (2000) 353.
- [14] W. Yang, W.J. Mortier, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5708.

Chapitre III:
Aspect théorique de l'interaction métal-ligand dans
les complexes des thiosemicarbazones à base du
nickel(II)

I. Introduction

Les thiosemicarbazones; $\{R^1R^2C^2=N^3-N^2H-C^1(S)-N^1R^3R^4\}$; constituent une importante classe de ligands chélatants pour les ions des métaux de transition grâce à leur caractère donneur d'électrons [1]. La délocalisation π sur le système $-N^1H-C^1(S)-N^2H-N^3=$, la flexibilité géométrique de leur chaîne moléculaire ainsi que leur nature multidentée offrent à ces composés la possibilité d'avoir une variété de modes de coordination [2-5].

En fait, ils se lient fréquemment aux ions métalliques sous forme de ligands bidentés *via* l'atome de soufre de thiolate et celui de l'azote azométhinique après la déprotonation du groupe hydrazinique HN^2 ; ce qui nous donne la possibilité d'une rotation de 180^0 autour de la liaison C^1-N^2 afin de donner un arrangement conduisant à la formation d'un cycle à cinq, stable avec l'ion métallique. Si le ligand thiosemicarbazone contient un troisième site donneur au niveau des substituants R1 ou R2, des complexes stables seront formés par une tricoordination D, N, S- avec le métal [6]. Dans quelques cas, les dérivés de thiosemicarbazone peuvent fonctionner comme des espèces monodentées où elles se lient à travers le soufre [7].

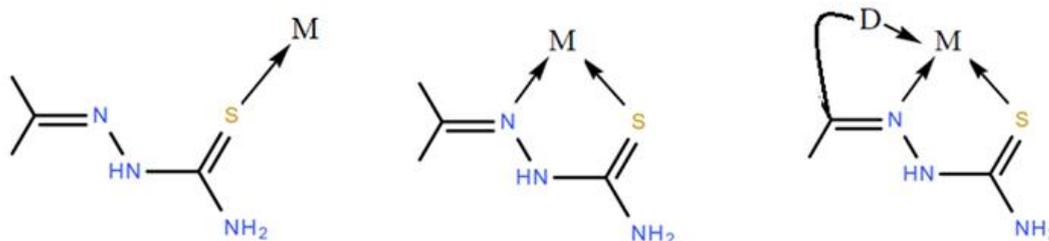


Figure III-1. Modes de coordination dans les complexes de thiosemicarbazones.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à une série de complexes bis-chélatés du nickel(II) dérivés de thiosemicarbazones aromatiques et aliphatiques, nommés $Ni [L^n]_2$, ($n=1-9$). Ces composés sont synthétisés et leurs structures moléculaires ont été déterminées par diffraction des rayons X [8-13]. Sachant que les deux complexes $Ni [L^1]_2$, $Ni [L^3]_2$ qui ne sont pas encore publiés, ont été synthétisés et caractérisés par l'équipe de Yang Farina (School of

Chemical Sciences and Food Technology, Faculty of Science and Technology, Universiti Kebangsaan Malaysia).

	Abréviation	Référence
Ni [L¹]₂= benzaldehyde thiosemicarbazonato nickel(II)	Ni [btsc]₂	
Ni [L²]₂= benzaldehyde methylthiosemicarbazonato nickel(II)	Ni [Me btsc]₂	[8]
Ni [L³]₂= benzaldehyde phenylthiosemicarbazonato nickel(II)	Ni [Ph btsc]₂	
Ni [L⁴]₂= p-fluorobenzaldehydethiosemicarbazonato nickel(II)	Ni [p-Fbtsc]₂	[9]
Ni [L⁵]₂= p-fluorobenzaldehydeethylthiosemicarbazonato nickel(II)	Ni [Et p-Fbtsc]₂	[10]
Ni [L⁶]₂= cinnamaldehyde Thiosemicarbazonato nickel(II)	Ni [cintsc]₂	[11]
Ni [L⁷]₂=cuminaldehyde thiosemicarbazonato nickel(II)	Ni [cumtsc]₂	[11]
Ni [L⁸]₂= heptanal thiosemicarbazonato nickel(II)	Ni [hepatsc]₂	[12]
Ni [L⁹]₂= 2-octenal Phenylthiosemicarbazonato nickel(II)	Ni [Ph octetsc]₂	[13]

En se basant sur des calculs utilisant la méthode DFT, notre principal but est de comprendre la nature de la liaison entre l'atome du nickel et les ligands thiosemicarbazones dans les complexes Ni[Lⁿ]₂ et cela par l'application des analyses qui se complètent, selon le mode suivant: premièrement, le calcul de la densité électronique nous permet de classer les liaisons Ni-ligand (ionique, covalente, ou des interactions intermédiaires). Secondairement, l'analyse de la décomposition de l'énergie des liaisons Ni-ligand conduit à une évaluation quantitative de la covalence *versus* l'ionité dans ces liaisons. Finalement, une étude

comparative des charges atomiques de Hirshfeld et des paramètres structuraux, des fragments libres et complexés, permet de décrire les interactions covalentes dans les liaisons Ni-ligand en démontrant le schéma donation-rétrodonation d'électrons.

Six, parmi ces complexes étudiés, ont été biologiquement testés *in vitro* sur des lignées cellulaires leucocytaires humaines U937 [9-13]. Les résultats des tests montrent que tous les complexes Ni [L^{4, 6, 7, 8}]₂ avec des géométries plan-carrées régulières sont biologiquement actifs. Par contre, les deux complexes Ni [L⁵]₂ et Ni [L⁹]₂ qui possèdent une structure plan-carrée distordue sont inactifs. Nous avons essayé d'expliquer ces observations en se basant sur les propriétés moléculaires calculées.

II. Considération structurale

Les structures moléculaires des complexes Ni[Lⁿ]₂ ont été optimisées, sans aucune contrainte symétrique, au niveau des états singulets (S=0) et triplets (S=1). Comme résultat, nous avons pu obtenir que ces complexes bis-chélatés du Ni(II) sont énergétiquement plus stables en bas spin.

D'après la littérature, les calculs théoriques sur les thiosemicarbazones ainsi que leurs complexes des métaux de transition sont réalisés en utilisant principalement la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau de la base LAND2DZ [17-19]. Pour notre étude théorique, nous avons appliqué la fonctionnelle PW91 avec la base Triple Zéta Polarisée. Ce qui a établi un bon accord entre les structures calculées et celles obtenues expérimentalement (**Tableau III-1**).

	Distances						Angles		[Réf]
	<u>Ni-S1</u>	<u>Ni-N3</u>	<u>S1-C1</u>	<u>C1-N2</u>	<u>N3-C2</u>	<u>C2-C3</u>	<u>S1-Ni-S2</u>	<u>N3-Ni-N6</u>	
L¹			1.658	1.365	1.283	1.438			
Ni[L¹]₂	1.167 <i>2.179</i>	1.905 <i>1.917</i>	1.729 <i>1.740</i>	1.305 <i>1.303</i>	1.304 <i>1.295</i>	1.436 <i>1.462</i>	180 <i>180</i>	180 <i>180</i>	
L²			1.660	1.370	1.284	1.440			
Ni[L²]₂	2.171 <i>2.182</i>	1.895 <i>1.906</i>	1.733 <i>1.744</i>	1.308 <i>1.306</i>	1.304 <i>1.296</i>	1.439 <i>1.463</i>	180 <i>180</i>	180 <i>180</i>	[7]
L³			1.656	1.371	1.284	1.439			
Ni[L³]₂	2.160 <i>2.176</i>	1.901 <i>1.922</i>	1.731 <i>1.740</i>	1.302 <i>1.296</i>	1.305 <i>1.298</i>	1.438 <i>1.479</i>	179 <i>180</i>	179 <i>180</i>	
L⁴			1.657	1.364	1.284	1.437			
Ni[L⁴]₂	2.166 <i>2.207</i>	1.900 <i>1.934</i>	1.727 <i>1.750</i>	1.305 <i>1.324</i>	1.304 <i>1.312</i>	1.436 <i>1.462</i>	180 <i>180</i>	180 <i>180</i>	[8]
L⁵			1.660	1.370	1.284	1.437			
Ni[L⁵]₂	2.164 <i>2.171</i>	1.914 <i>1.926</i>	1.727 <i>1.722</i>	1.307 <i>1.311</i>	1.307 <i>1.308</i>	1.435 <i>1.461</i>	177 <i>176</i>	178 <i>178</i>	[9]
L⁶			1.656	1.364	1.295	1.413			
Ni[L⁶]₂	2.166 <i>2.170</i>	1.893 <i>1.892</i>	1.728 <i>1.725</i>	1.303 <i>1.305</i>	1.312 <i>1.294</i>	1.410 <i>1.434</i>	180 <i>180</i>	180 <i>180</i>	[10]
L⁷			1.656	1.361	1.284	1.438			
Ni[L⁷]₂	2.165 <i>2.166</i>	1.894 <i>1.930</i>	1.725 <i>1.718</i>	1.304 <i>1.308</i>	1.304 <i>1.293</i>	1.435 <i>1.465</i>	180 <i>180</i>	180 <i>180</i>	[10]
L⁸			1.657	1.362	1.275	1.473			
Ni[L⁸]₂	2.170 <i>2.174</i>	1.899 <i>1.909</i>	1.733 <i>1.739</i>	1.302 <i>1.308</i>	1.296 <i>1.296</i>	1.472 <i>1.492</i>	180 <i>180</i>	180 <i>180</i>	[11]
L⁹			1.660	1.372	1.288	1.421			
Ni[L⁹]₂	2.171 <i>2.188</i>	1.891 <i>1.903</i>	1.734 <i>1.747</i>	1.300 <i>1.285</i>	1.307 <i>1.315</i>	1.416 <i>1.446</i>	175 <i>176</i>	179 <i>178</i>	[12]

Tableau III-1. Principaux paramètres structuraux calculés des composés Ni[Lⁿ]₂. Les distances sont données en Å, les angles en degrés. Les valeurs expérimentales sont en italique.

Les valeurs des liaisons de coordination Ni-S et Ni-N présentent des différences de 0.01-0.04 Å par rapport aux valeurs obtenues par rayons-X et elles sont comparables à celles observées dans les complexes du nickel(II) avec des dérivés de thiosemicarbazone (Tableau III-2).

	Distances(Å)		
	<u>Ni-S</u>	<u>Ni-N</u>	<u>[Réf]</u>
Ni[3-ttsc] ₂	2.171	1.912	[14]
Ni[Ph 1-ttsc] ₂	2.168	1.882	[15]
Ni[4-ftsc] ₂ .2dmsO	2.180	1.912	[16]
{Ni[Ph 4-ftsc] ₂ } ₂	2.172	1.919	[17]
	2.181	1.909	
Ni[4-Meftsc]	2.164	1.880	[18]
Ni[4-Meftsc] ₂ .2dmf	2.162	1.912	
Ni[Me 1-ttsc] ₂	2.186	1.911	
	2.174	1.907	
Ni[Et 1-ttsc] ₂	2.194	1.898	[19]
Ni[Ph 1-ttsc] ₂	2.185	1.894	
Ni[Me 4-ftsc] ₂	2.175	1.925	
{Ni[Et 4-ftsc] ₂ } ₂	2.180	1.910	
	2.170	1.910	
Ni[Ph 4-ftsc] ₂ cis	2.160	1.905	
Ni[1-pyrtsc] ₂	2.176	1.910	[20]
Ni[Et Xbtsc] ₂	2.149	1.928	[21]
Ni[Me Xbtsc] ₂	2.177	1.919	[22]
Ni[Me <i>p</i> -NO ₂ btsc] ₂ cis	2.156	1.937	[23]

Tableau III-2. Valeurs des liaisons de coordination Ni-SetNi-Nobservées dans les différents complexes du nickel(II) bis-chélatés dans des géométries plan-carrées.

(t= thiophene, f=furane, pyr=pyrrole, X= *p*-[N, N-bis-(2-chloroethyl)amino]).

Dans les structures moléculaires optimisées des complexes Ni[Lⁿ]₂ illustrées sur la **Figure III-2**, les deux ligands monodéprotonés chélatent l'atome du nickel par les atomes du soufre (S1, S2) et de l'azote (N3, N6) produisant des géométries plan-carrées autour de l'atome métallique.

Les complexes Ni[Lⁿ]₂; n=1,2,3,4,6,7,8; présentent des géométries plan-carrées régulières où l'atome Ni occupe le centre de symétrie (C_i), ceci est clairement indiqué par les angles S1-Ni-S2, N3-Ni-N6(180⁰, 180⁰). Par contre, les deux complexes Ni[L⁵]₂ et Ni[L⁹]₂ possèdent des structures plan-carrées distordues où l'atome métallique se localise à l'extérieur du plan de coordination S1N3S2N6 avec un angle de 3⁰ formant des géométries pseudo-pyramidales.

Si on suppose que la distorsion est liée à l'effet du substituant en position N1 (Et, Ph), la géométrie plan-carrée parfaite; adoptée par le complexe $\text{Ni}[\text{L}^3]_2$; rajoute l'effet de la symétrie entre les deux côtés de la chaîne thiosemicarbazonique.

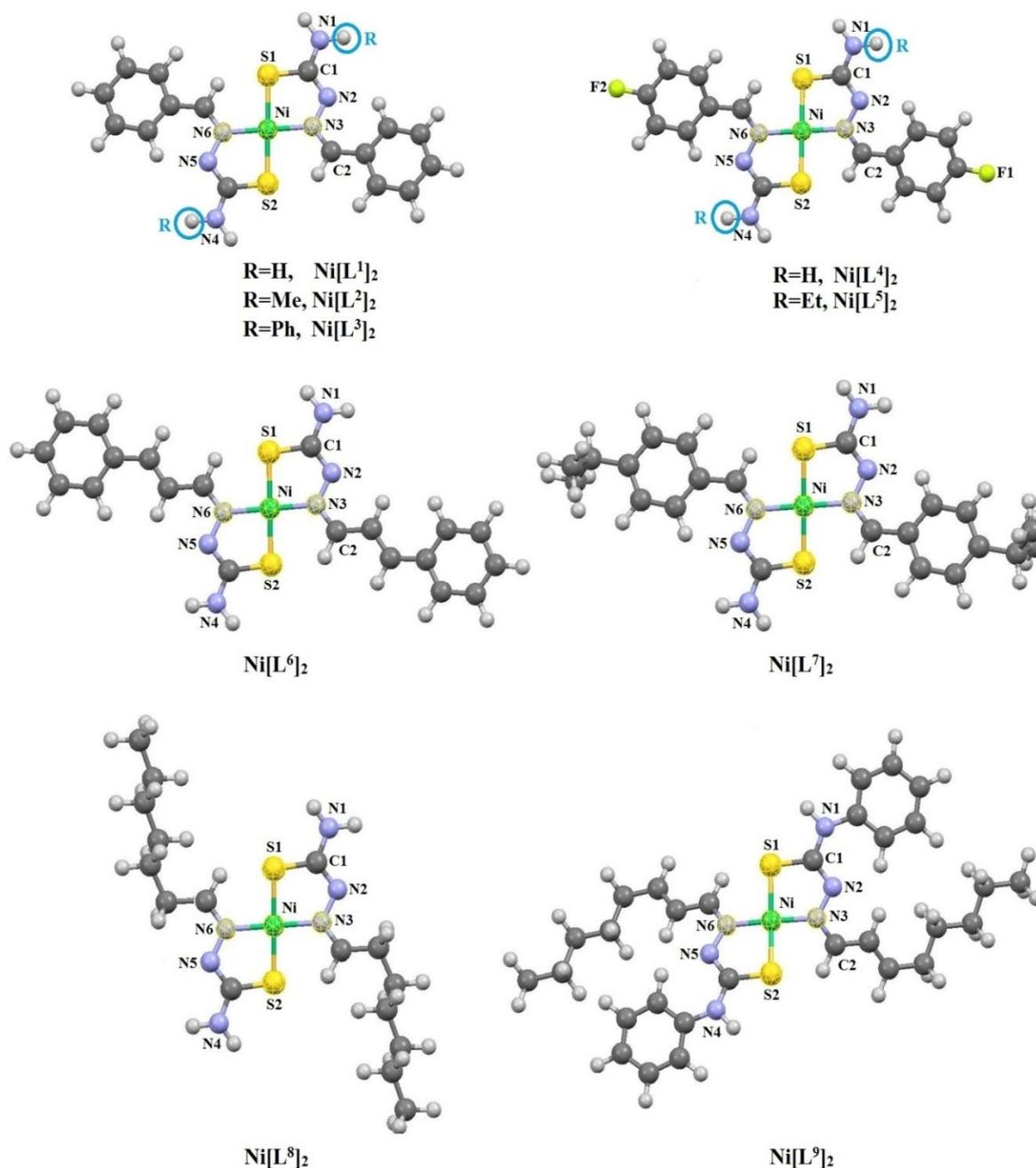


Figure III-2. Structures géométriques optimisées des complexes du Ni(II) avec les dérivés aromatiques et aliphatiques de thiosemicarbazone.

III. Considération orbitale

Les diagrammes orbitaux des complexes étudiés obtenus par la méthode DFT/PW91/TZP sont donnés sur la **Figure III-3**. Dans tous les cas, un large écart énergétique ($\approx 1\text{eV}$) sépare le bloc des orbitales moléculaires occupées du bloc des orbitales vacantes reflétant la stabilité de ces composés.

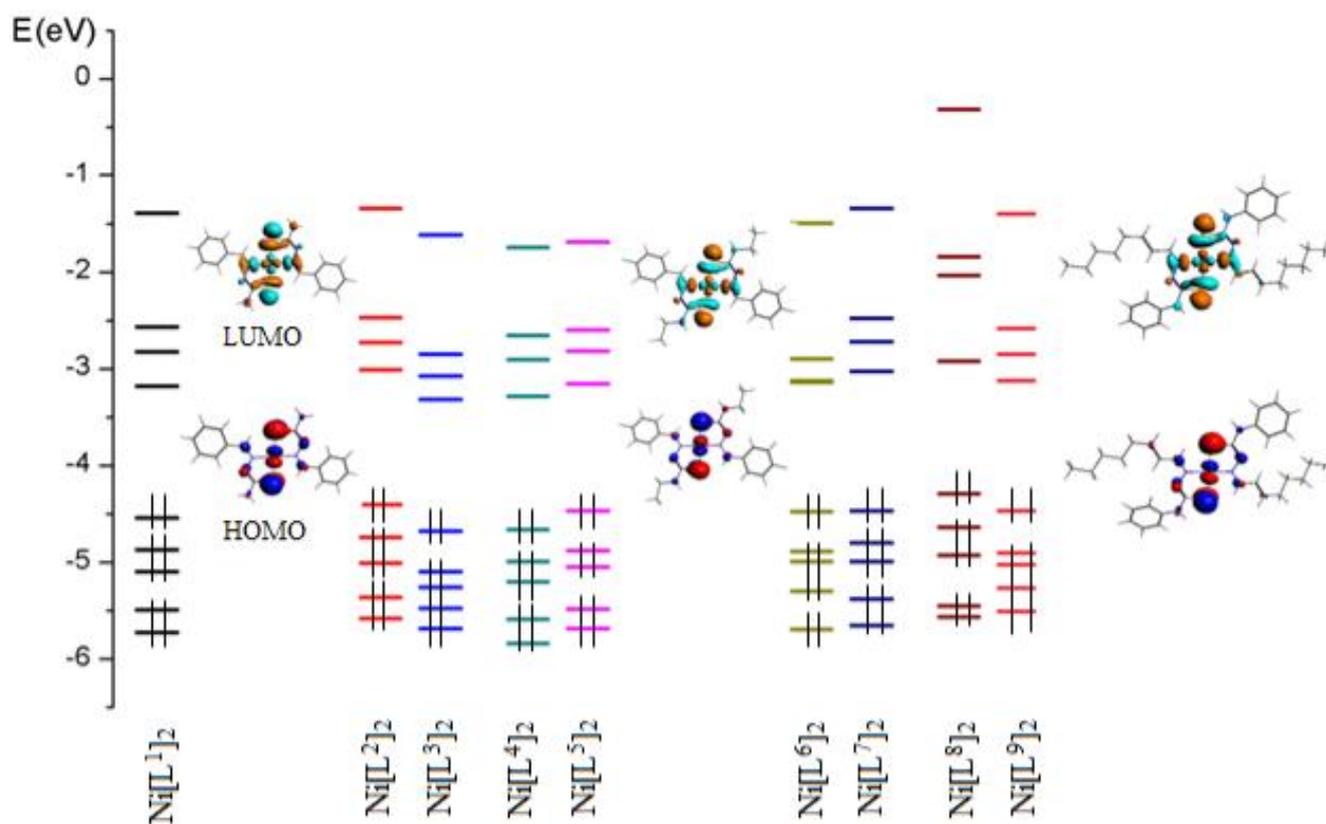


Figure III-3. Diagrammes orbitaux des composés étudiés.

Les HOMO, de tous les complexes, sont principalement délocalisées sur les deux atomes de soufre des ligands et le centre métallique et elles sont à caractère π -antiliant (voir **Figure III-3** pour la forme et **Tableau III-3** pour la composition). Donc l'oxydation; qui correspond à l'arrachement des deux électrons de ces orbitales; peut renforcer les liaisons Ni-S1 et Ni-S2.

	HOMO		LUMO	
	<u>%Ni</u>	<u>%(Lⁿ)₂</u>	<u>%Ni</u>	<u>%(Lⁿ)₂</u>
Ni[L ¹] ₂	38	62(46/S)	28	72(47/S)
Ni[L ²] ₂	40	60(50/S)	29	71(47/S)
Ni[L ³] ₂	54	46(40/S)	45	55(38/S)
Ni[L ⁴] ₂	38	62(49/S)	27	73(47/S)
Ni[L ⁵] ₂	53	46(36/S)	47	53(37/S)
Ni[L ⁶] ₂	31	69(48/S)	28	72(48/S)
Ni[L ⁷] ₂	38	62(48/S)	30	70(47/S)
Ni[L ⁸] ₂	38	62(47/S)	30	70(46/S)
Ni[L ⁹] ₂	54	46(39/S)	44	56(35/S)

Tableau III-3.Décomposition de HOMO et LUMO(%) des complexes Ni [Lⁿ]₂.

La présence du substituant (-Me,-Et,-Ph,-F et -CH(Me)₂) en position N1 ou sur le cycle du benzène ainsi que le remplacement du cycle aromatique par la chaîne carbonique (le passage du complexe aromatique Ni [L¹]₂ au complexe aliphatique Ni [L⁸]₂); toutes ces modifications perturbent légèrement les niveaux énergétiques des orbitales frontières (**Figure III-3**).

Les descripteurs quantiques des complexes Ni [Lⁿ]₂; issus des calculs de la DFT conceptuelle; sont reportés dans le **Tableau III-4**.

Descripteurs quantiques						
	<u>E_{HOMO}</u>	<u>E_{LUMO}</u>	<u>gap</u>	<u>η</u>	<u>μ</u>	<u>Ω</u>
Ni[L ¹] ₂	-4.540	-3.175	1.36	0.68	-3.86	10.90
Ni[L ²] ₂	-4.407	-3.011	1.40	0.70	-3.71	09.85
Ni[L ³] ₂	-4.682	-3.317	1.36	0.68	-4.00	11.72
Ni[L ⁴] ₂	-4.662	-3.286	1.38	0.69	-3.97	11.48
Ni[L ⁵] ₂	-4.468	-3.158	1.31	0.65	-3.81	11.10
Ni[L ⁶] ₂	-4.479	-3.137	1.34	0.67	-3.81	10.80
Ni[L ⁷] ₂	-4.466	-3.026	1.44	0.72	-3.75	09.74
Ni[L ⁸] ₂	-4.295	-2.925	1.37	0.68	-3.61	09.51
Ni[L ⁹] ₂	-4.470	-3.123	1.35	0.67	-3.80	10.70

Tableau III-4.Paramètres quantiques calculés (en eV): E_{HOMO}, E_{LUMO}, gap, dureté (η), potentiel chimique (μ) et l'électrophilicité (Ω) des complexes étudiés.

Parmi ces complexes du nickel(II), le Ni [L⁸]₂ est le complexe le plus donneur d'électrons cela est exprimé par la valeur calculée du potentiel chimique électronique μ=-3.61eV.Quant à

la propriété acceptrice, elle est attribuée au complexe Ni [L³]₂ du benzaldéhyde méthylthiosemicarbazone exprimé par sa valeur de 11.72eV d'électrophilicité.

Les complexes Ni [L⁵]₂ et Ni [L⁹]₂ ne se distinguent pas seulement par la structure topologique pseudo pyramidalisée, mais aussi par leurs orbitales frontières à fort caractère métallique (voir **Tableau III-3**). Les lobes non liants du nickel favorisent la complexation de ces composés [24]; ceci peut expliquer pourquoi ils n'étaient pas actifs dans les tests biologiques qui ont été effectués.

Les thiosemicarbazones sont largement connus comme des inhibiteurs de la corrosion des surfaces métalliques [25, 26]. Sur la base de la composition des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO); l'oxydation ou la réduction de ces complexes affectent les deux ligands chélatants et l'atome du nickel. Donc le choix de l'inhibiteur le plus efficace sera basé sur la contribution orbitalaire la plus élevée du ligand. Le **Tableau III-3** montre que le ligand L⁴ sera efficace dans une attaque nucléophile et le ligand L⁶ est favorisé pour une réaction électrophilique.

IV. Analyse de la liaison Ni-ligand

Dans le but d'avoir une idée plus rationnelle sur la nature des interactions entre le nickel (II) et les deux atomes du soufre et celles de l'azote des ligands thiosemicarbazone chélatants, une étude théorique détaillée comportant des analyses intégrées telle que AIM et EDA a été performée.

A. Analyse AIM

La nature des liaisons Ni-ligand a été initialement investiguée avec l'analyse topologique de la distribution de la densité électronique selon le schéma AIM de Bader, où les paramètres topologiques calculés: densité électronique $\rho(r)$, le Laplacien de la densité, densité de l'énergie potentielle $V(r)$, densité d'énergie cinétique $G(r)$ et l'énergie électronique totale $H(r)$; sont utilisés afin de décrire la liaison chimique [27, 28].

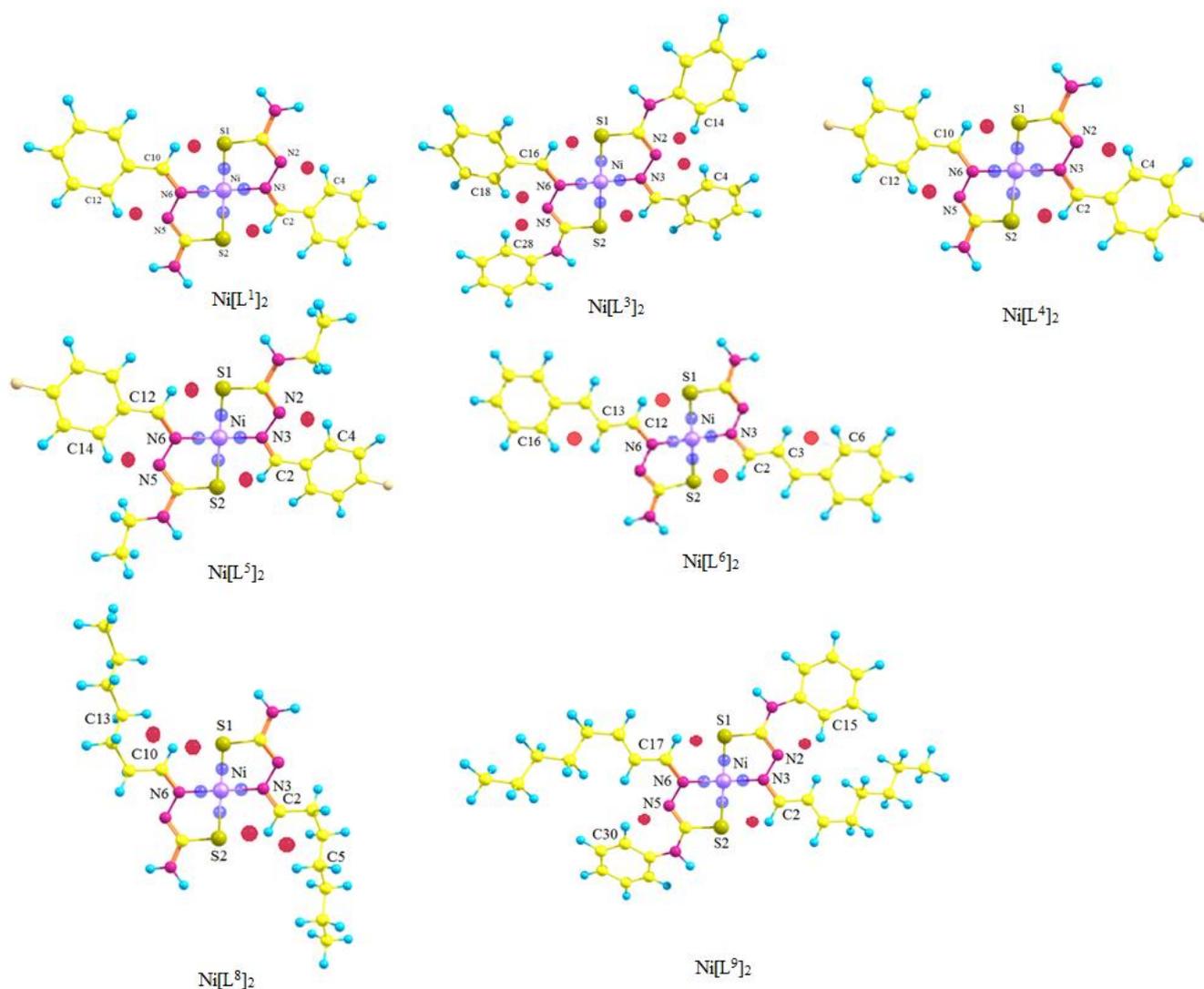


Figure III-4. Visualisation des points critiques sur les complexes $\text{Ni}[\text{L}^n]_2$.

Comme il est présenté sur la **Figure III-4**, les 9 complexes présentent quatre points critiques (points en bleu) chacun situés exactement au milieu entre l'atome du nickel et les deux ligands à travers les atomes S1, S2 et N3, N6. Les propriétés topologiques calculées au niveau de ces points critiques sont résumées dans le **Tableau III-5**. Les Laplaciens positifs associés aux valeurs basses de la densité ($\rho(r) \sim 0.1$ a.u.) indiquent que nous avons des interactions ioniques entre le nickel et les ligands thiosemicarbazones. En plus, les valeurs du ratio $|V|/G$ situées dans l'intervalle $1 < |V|/G < 2$ ainsi que les valeurs négatives de l'énergie totale $H(r)$ qui ont caractérisé les BCPs; reflètent le caractère covalent des liaisons Ni-ligand dans tous les complexes.

Propriétés topologiques								
BCP	$\rho(\mathbf{r})$		$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$		$ V /G$		$H(\mathbf{r})$	
	Ni-S1	Ni-N3	Ni-S1	Ni-N3	Ni-S1	Ni-N3	Ni-S1	Ni-N3
Ni[L ¹] ₂	0.09	0.11	+0.20	+0.46	1.40	1.22	-0.03	-0.03
Ni[L ²] ₂	0.09	0.11	+0.20	+0.46	1.40	1.22	-0.03	-0.03
Ni[L ³] ₂	0.09	0.11	+0.20	+0.46	1.40	1.22	-0.03	-0.03
Ni[L ⁴] ₂	0.09	0.11	+0.20	+0.47	1.40	1.22	-0.03	-0.03
Ni[L ⁵] ₂	0.09	0.11	+0.20	+0.46	1.40	1.22	-0.03	-0.03
Ni[L ⁶] ₂	0.10	0.11	+0.21	+0.47	1.40	1.22	-0.03	-0.03
Ni[L ⁷] ₂	0.09	0.11	+0.20	+0.46	1.40	1.22	-0.03	-0.03
Ni[L ⁸] ₂	0.09	0.11	+0.20	+0.47	1.40	1.22	-0.03	-0.03
Ni[L ⁹] ₂	0.09	0.11	+0.20	+0.48	1.40	1.22	-0.03	-0.03

Tableau III-5. Propriétés topologiques des points critiques des liaisons de coordination.

Le calcul AIM nous permet également d'identifier les liaisons hydrogènes intramoléculaires au niveau de nos complexes et de les classer: forts ou faibles. Leur existence au niveau de chaque complexe est confirmée par la présence des points critiques entre les atomes interactifs (points en rouge dans la **Figure III-4**), ainsi que par les valeurs calculées de la densité et du Laplacien correspondant à ces points critiques (**Tableau III-6**) qui sont typiques pour une liaison hydrogène: 0.002-0.040 a.u et 0.024-0.139 a.u respectivement [29, 30].

Ces interactions hydrogènes intramoléculaires sont caractérisées par à la fois $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$ et $H(\mathbf{r}) \square 0$, selon Espinosa et al [31, 32] ces paramètres correspondent à de très faibles liaisons hydrogènes.

Propriétés topologiques						
	$\rho(\mathbf{r})$		$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$		$H(\mathbf{r})$	
BCP	S2...H(C2)	N2...H(C4)	S2...H(C2)	N2...H(C4)	S2...H(C2)	N2...H(C4)
Ni[L ¹] ₂	0.024	0.023	0.070	0.074	0.0002	0.001
Ni[L ²] ₂	0.024	0.023	0.070	0.074	0.0002	0.001
Ni[L ⁴] ₂	0.024	0.024	0.069	0.076	0.0002	0.001
Ni[L ⁵] ₂	0.025	0.024	0.074	0.078	0.0001	0.001
Ni[L ⁷] ₂	0.024	0.023	0.070	0.074	0.0002	0.001
Ni[L ³] ₂	S2...H(C2)	N2...H(C4)	S2...H(C2)	N2...H(C4)	S2...H(C2)	N2...H(C4)
	0.024	0.022	0.071	0.071	0.0002	0.001
Ni[L ⁶] ₂	S2...H(C2)	N2...H(C14)	N2...H(C14)	N2...H(C14)	N2...H(C14)	N2...H(C14)
	0.023	0.011	0.068	0.045	0.0005	0.002
Ni[L ⁸] ₂	S2...H(C2)	C3...H(C6)	S2...H(C2)	C3...H(C6)	S2...H(C2)	C3...H(C6)
	0.022	0.013	0.067	0.047	0.0005	0.002
Ni[L ⁹] ₂	S2...H(C2)	C5...H(C2)	S2...H(C2)	C5...H(C2)	S2...H(C2)	C5...H(C2)
	0.022	0.021	0.068	0.068	0.0006	0.001

Tableau III-6. Propriétés topologiques des points critiques des interactions hydrogènes intramoléculaires dans les complexes Ni [Lⁿ]₂.

B. Analyse de la décomposition d'énergie

Cette analyse quantitative sert à l'estimation du degrés des interactions ioniques et covalentes au niveau des liaisons de coordination dans les complexes Ni [Lⁿ]₂. Elle a été effectuée à l'aide de la décomposition d'énergie (eq(1)) qui se base sur la méthode de Morokuma, ensuite modifiée par Ziegler et Rauk [33]. Notant que le processus homolytique Ni⁰ ((Lⁿ)₂)⁰ a été choisi pour cette analyse.

$$\Delta E_{int} = \Delta E_{orb} + \Delta E_{elect} + \Delta E_{pauli} = \Delta E_{orb+pauli} + \Delta E_{elect} \quad (1)$$

Paramètres énergétiques						
	ΔE_{int}	ΔE_{pauli}	ΔE_{orb}	ΔE_{elst}	P_{orb}	P_{elst}
Ni[L ¹] ₂	-248.96	315.81	-289.29	-275.48	51	49
Ni[L ²] ₂	-247.86	318.33	-288.13	-278.05	51	49
Ni[L ³] ₂	-250.16	316.32	-288.63	-277.85	51	49
Ni[L ⁴] ₂	-248.40	320.70	-290.81	-278.29	51	49
Ni[L ⁵] ₂	-251.78	308.50	-288.31	-271.97	52	48
Ni[L ⁶] ₂	-251.70	325.64	-297.88	-279.45	52	48
Ni[L ⁷] ₂	-249.30	321.51	-290.22	-280.59	51	49
Ni[L ⁸] ₂	-250.43	311.91	-287.71	-274.63	51	49
Ni[L ⁹] ₂	-250.76	317.39	-289.04	-279.11	51	49

Tableau III-7. Résultats de l'EDA des liaisons Ni-ligand.

$P_{\text{orb}} / P_{\text{elst}}$: pourcentages des contributions covalentes et ioniques à l'interaction attractive totale ($\Delta E_{\text{orb}} + \Delta E_{\text{elst}}$).

Le **Tableau III-7** présente les résultats d'EDA pour toute la série. Il apparaît clairement dans ce dernier que la liaison Ni-ligand pour chaque complexe est caractérisée par des contributions presque égales des interactions ioniques et covalentes. On constate que pour le cœur commun Ni(N1S1C1N2N3)₂, La substitution n'affecte pas la nature de la liaison nickel-ligand.

C. Description de la liaison covalente dans les liaisons Ni-ligand

Le passage de la charge atomique de Hirshfeld de l'atome du nickel de +2 (ion libre) à +0.18 dans les complexes (la même valeur trouvée pour tous les complexes) peut être considéré comme un indicatif suffisant de la donation électronique du ligand thiosemicarbazone vers l'orbital métallique non occupée par le biais d'une liaison covalente. Un retour électronique π L \leftarrow Ni est indirectement détecté à partir de la comparaison entre les structures moléculaires des ligands libres et celles des ligands complexés (voir **Tableau III-1**). Avant d'expliquer cette observation, il est nécessaire de visualiser l'orbitale moléculaire la plus basse vacante LUMO du ligand libre (liante N2-C1 et C2-C3 et antiliante S1-C1, N1-C1, N3-C2 et N2-N3) (voir **Figure III-5**). Une élévation remarquable au niveau de la liaison N3-C2 et un rétrécissement de la liaison C2-C3 (sans changement de la nature) sont observés après

complexation (voir **Tableau III-1**). Ces variations des longueurs des liaisons supposent l'existence d'une donation électronique du métal au ligand. La composition et les propriétés nodales de la LUMO du ligand btsc expliquent ce changement. L'orbitale moléculaire la plus haute occupée du ligand L^1 (**Figure III-5**), est composée de l'orbitale atomique p du soufre et possède un caractère nonliant; par ailleurs elle n'est pas concernée par le changement des longueurs de liaisons après la complexation.

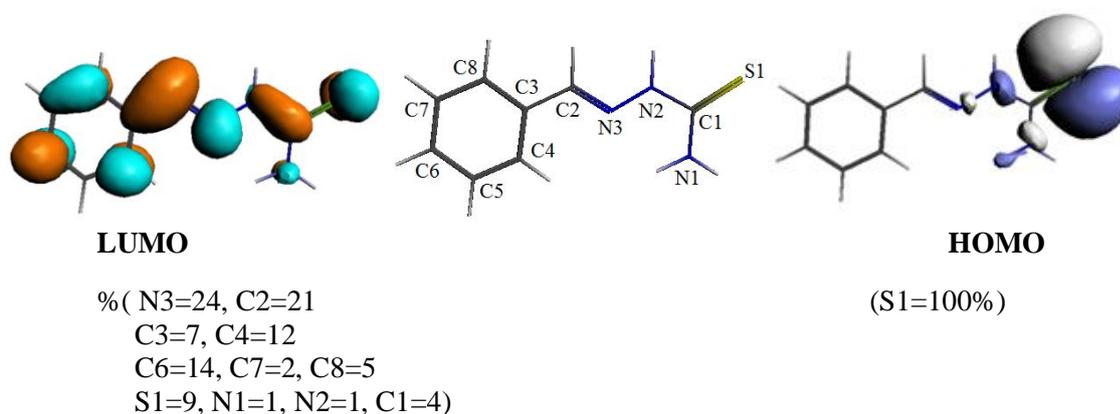


Figure III-5.Forme des OMFs du ligand L^1 .

V. Conclusion

A partir de notre approche théorique effectuée en méthode DFT sur les complexes de nickel(II) aux ligands chélatants thiosemicarbazones émergent certains résultats intéressants:

- L'effet de la substitution n'affecte pas les niveaux énergétiques; le diagramme orbitalaire de toute la série étudiée présente une grande similitude. Néanmoins, au niveau topologique; une déviation d'un angle de 3° par rapport au plan de coordination $S1N3S2N6$ trouvée dans les deux structures pseudo-pyramidales.
- Les structures pseudo-pyramidales sont identifiées expérimentalement comme inactives biologiquement. L'explication théorique de ce phénomène est donnée par la composition orbitalaire (HOMO et LUMO) fortement métallique et non liante, facilitant la complexation de ces composés.
- Dans les deux cas de structures; plan-carrée ou pseudo-pyramidale; les liaisons de coordination; Ni-S1, Ni-S2, Ni-N3, Ni-N6; sont caractérisées par des interactions à la fois ioniques et covalentes.
- La liaison covalente métal-ligand suit le modèle de Dewar-chatt-Ducanson. La présence d'un retour π du nickel au ligand a été confirmée par la composition et les propriétés nodales des orbitales frontières du ligand.

Références

- [1] N. Raja, R. Ramesh, *Spectrochim. Acta Part A*. 75 (2010) 713.
- [2] V. Suni, M.R.P. Kurup, M. Nethaji, *Spectrochim. Acta Part A*. 63 (2006) 174.
- [3] D. Kovala-Demertzi, U. Gangadharmath, M.A. Demertzis, Y. Sanakis, *Inorg. Chem. Communications*.8 (2005) 619.
- [4] A. Sreekanth, H.K. Fun, M.R.P. Kurup, *Inorg. Chem. Communications*.7 (2004) 1250.
- [5] A.T. Kruszynska, *J. Mol. Str.* 1072 (2014) 284.
- [6] S. Halder, R.J. Butcher, S. Bhattacharya, *Polyhedron*. 26 (2007) 2741.
- [7] P.M. Krishna, K.H. Reddy, *Inorg. Chim. Acta*.362 (2009) 4185.
- [8] T.S. Lobana, P. Kumari, G. Hundal, R.J. Butcher, A. Castineiras, T. Akitsu, *Inorg. Chim. Acta*. 394 (2013) 605.
- [9] M.B. Ferrari, S. Capacchi, G. Reffo, G. Pelosi, P. Tarasconi, R. Albertini, S. Pinelli, P. Lunghi, *J. Inorg. Biochem.* 81 (2000) 89.
- [10] M.B. Ferrari, S. Capacchi, F. Bisceglie, G. Pelosi, P. Tarasconi, *Inorg. Chim. Acta*. 312 (2001) 81.
- [11] F. Bisceglie, S. Pinelli, R. Alinovi, M. Goldoni, A. Mutti, A. Camerini, L. Piola, P. Tarasconi, G. Pelosi, *J. Inorg. Biochem.* 140 (2014) 111.
- [12] M.B. Ferrari, F. Bisceglie, G. Pelosi, S. Pinelli, P. Tarasconi, *Polyhedron*. 26 (2007) 5150.
- [13] M.B. Ferrari, F. Bisceglie, G. Pelosi, M. Sassi, P. Tarasconi, M. Cornia, S. Capacchi, R. Albertini, S. Pinelli, *J. Inorg. Biochem.*90 (2002) 113.
- [14] K. Alomar, M.A. Khan, M. Allain, G. Bouet, synthesis, *Polyhedron*.28 (2009) 1273.
- [15] Z. Wang, Y. Wu, Y. Fu, M. Li, Y. Tai, Y. Li, *J. Mol. Str.* 1100 (2015)376.
- [16] M.C. Rodríguez-Argüelles, P. Tourón-Touceda, R. Cao, A.M. García-Deibe, P. Pelagatti, C. Pelizzi, F. Zani, *J. Inorg. Biochem.*103 (2009) 35.

-
- [17] D.C. Iliés, E. Pahonto, S. Shova, A. Gulea, T. Rosu, *Polyhedron*. 51 (2013) 307.
- [18] E.M. Jouad, G. Larcher, M. Allain, A. Riou, G.M. Buot, M.A. Khan, X.D. Thanh, *J. Inorg. Biochem.* 86 (2001) 565.
- [19] T.S. Lobana, P. Kumari, M. Zeller, R. Butcher, *Inorg. Chem. Communications*. 11 (2008) 972.
- [20] M.C. Rodríguez-Argüelles, E.C. López-Silva, J. Sanmartín, A. Bacchi, C. Pelizzi, F. Zani, *Inorg. Chim. Acta*. 357 (2004) 2543.
- [21] S. Anitha, J. Karthikeyan, A.N. Shetty, *Indian J. Chem.* 52A (2013) 45.
- [22] A. Sankaraperumal, J. Karthikeyan, A.N. Shetty, R. Lakshmisundaram, *Polyhedron*. 50 (2013) 264.
- [23] A. Pérez-Rebolledo, I.C. Mendes, N.L. Speziali, P. Bertani, J.M. Resende, A.F. de Carvalho Alcântara, H. Beraldo, *Polyhedron*. 26 (2007) 1449.
- [24] V.M. Leovac, L.S. Jovanović, V.S. JDivjaković, A. Pevec, I. Leban, T. Armbruster,
- [25] K.F. Khaled, *Electrochim. Acta*. 55 (2010) 5375.
- [26] K.F. Khaled, *J. Appl. Electrochem.* 41 (2011) 423.
- [27] A.S. Coronilla, J.S. Márquez, D. Zorrilla, E.I. Martín, D.M. de los Santos, J. Navas, C.F. Lorenzo, R. Alcántara, J.M. Calleja, *Mol. Phys.* 112 (2014) 2063.
- [28] S. Huo, D. Meng, X. Zhang, L. Meng, X. Li, *J. Mol. Model.* 20 (2014) 2455.
- [29] M.Z. Tabrizi, F. Etefa, *Monatsh. Chem.* 146(2015) 1837.
- [30] R.N. Singh, A. Kumar, R.K. Tiwari, P. Rawat, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 112 (2013) 182.
- [31] P. Macci, A. Sirona, *Coord. Chem. Rev.* 238-239 (2003) 383.
- [32] E. Espinosa, I. Alkorta, J. Elguero, E. Molins, *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 5529.
- [33] G. Frening, M. Solà, S.F. Vyboishchikov, *J. Organometal. Chem.* 690 (2005) 6178.

Chapitre IV:
Etude théorique des complexes bimétalliques
 Ni_2L_2 et Cu_2L_2

I. Introduction

La chimie des complexes bimétalliques suscite actuellement un vif intérêt en raison de leurs importantes propriétés physicochimiques et du transfert électronique, les composés formés de centres métalliques séparés par un pont organique conjugué, le plus souvent carboné, ont fait l'objet d'un très grand nombre d'études [1-2].

La **Figure IV-1** représente les géométries moléculaires optimisées des systèmes bimétalliques Cu_2L_2 et Ni_2L_2 dans lesquels des différents modes de linkage (pont: oxygéné, carboné) sont montrés.

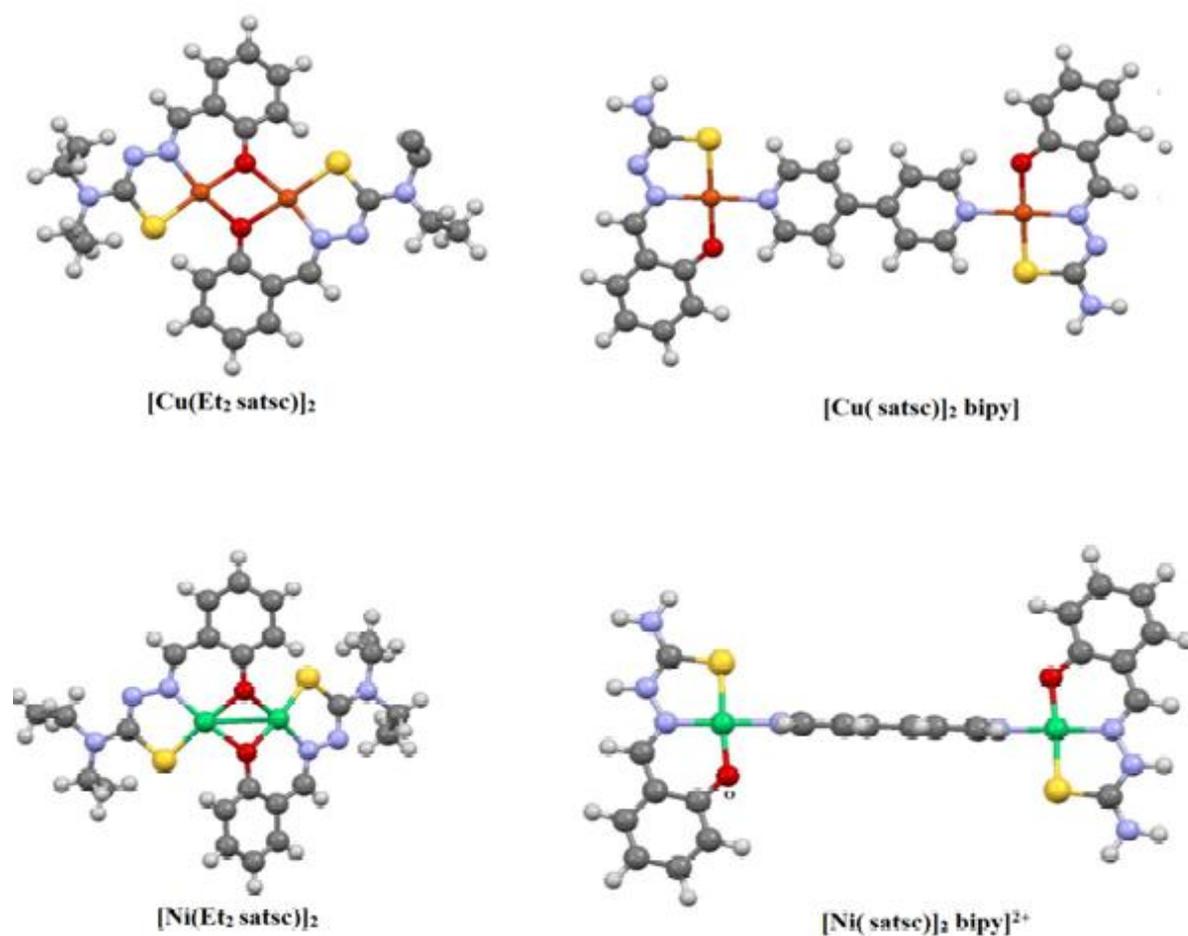


Figure IV-1. Structures géométriques optimisées des systèmes bimétalliques Cu_2L_2 et Ni_2L_2 .

Dans les complexes de thiosemicarbazone dérivés de salisaldehyde, [Cu (Et satsc)]₂ et [Ni(Et satsc)]₂, les deux atomes d'oxygène O1 et O2 permettent de lier les deux fragments.

Un autre mode de linkage a été introduit par les deux autres complexes [Cu (satsc)]₂bipy et [Ni(satsc)]₂bipy²⁺ où le bipyridine forme un pont entre les deux centres métalliques.

II. Analyse structurale

Les complexes bimétalliques étudiés dans ce chapitre (**Figure IV-1**) ont été synthétisés et caractérisés par diffraction des rayons X [3-5].

L'optimisation de ces systèmes par la méthode DFT/PW/TZP a été effectuée dans les états singulet et triplet. Pour les deux complexes du nickel(II), l'état singulet calculé là aussi est plus stable que l'état triplet (~1eV). Par contre, l'état de haut spin (S=1) est favorisé de 0.1 et 0.4eV pour les deux complexes de cuivre (II).

Les principales données structurales de ces composés sont reportées dans les **Tableau VI-1**, **Tableau VI-2**. Notons que l'utilisation de la fonctionnelle PW avec la base TZP pour l'optimisation des géométries conduit, là encore, à un très bon accord entre les géométries calculées et les structures déterminées expérimentalement.

[Cu(Et₂satsc)]₂ Cu₂-1		
	<u>Exp</u>	<u>Cal</u>
Cu1-S1	2.205-2.200	2.222-2.215
Cu1-N3	1.917-1.934	1.925-1.942
Cu1-O1	1.939-1.936	1.959-1.954
Cu1-O2	1.967-1.980	1.981-1.977
S1- Cu1-O1	172-174	174-175
N3- Cu1-O2	170-168	171-170
Cu1-O1- Cu2	98	97
Cu1-O2- Cu2	99	97
O1- Cu1-O2	76	76
O1- Cu2-O2	76	77
[Cu(satsc)]₂bipy] Cu₂-2		
	<u>Exp</u>	<u>Cal</u>
Cu1-S1	2.308	2.263
Cu1-N3	1.987	1.939
Cu1-O1	1.962	1.915
Cu1-N4	2.120	2.021
S1- Cu1-O1	179	180
N3- Cu1-N4	178	178
O1-Cu1-N4 - C₂_{py}	162	163
C1-S1-Cu1-N4	180	179

Tableau IV-1. Principales données structurales des complexes Cu₂L₂.

[Ni(Et₂satsc)]₂ Ni₂-1		
	<u>Exp</u>	<u>Cal</u>
Ni1-S1	2.136	2.124-2.125
Ni1-N3	1.843	1.821-1.822
Ni1-O1	1.881	1.880-1.878
Ni1-O2	1.907	1.897-1.897
Ni1-Ni2	2.691	2.686
S1-Ni1-O1	175	174-174
N3-Ni-O2	173	175-174
Ni1-O1-Ni2	91	91
Ni1-O2-Ni2	90	91
O1-Ni1-O2	77	77
O1-Ni2-O2	77	77
[Ni(satsc)]₂bipy]²⁺ Ni₂-2		
	<u>Exp</u>	<u>Cal</u>
Ni1-S1	2.145	2.147
Ni1-N3	1.844	1.829
Ni1-O1	1.839	1.831
Ni1-N4	1.901	1.882
S1-Ni1-O1	176	175
N3-Ni1-N4	178	178
S1-Ni1-N4-C2	85	77

Tableau IV-2. Principales données structurales des complexes Ni₂L₂.

III. Analyse de la distribution des charges

Pour les systèmes Cu₂-1, Cu₂-2, Ni₂-1, Ni₂-2; les charges atomiques traitées par l'analyse de Hirshfeld sont rassemblées dans le **Tableau VI-3**.

Charges atomiques							
Cu ₂ -1		Cu ₂ -2		Ni ₂ -1		Ni ₂ -2	
S1	-0.09	S1	-0.16	S1	-0.05	S1	-0.03
N2	-0.14	N2	-0.17	N2	-0.15	N2	-0.13
N3	-0.07	N3	-0.07	N3	-0.03	N3	-0.02
O	-0.22	N4	-0.08	O1	-0.18	N4	-0.06
Cu1	+0.35	O1	-0.23	O2	-0.18	O1	-0.20
Cu2	+0.35	O2	-0.23	Ni1	+0.25	O2	-0.20
		Cu1	+0.34	Ni2	+0.25	Ni1	+0.34
		Cu2	+0.34			Ni2	+0.34

Tableau IV-3. Charges atomiques dans les complexes bimétalliques.

La diminution de la charge sur les centres métalliques après la complexation (+2→+0.3) indique la donation L→M. Les charges négatives sur les Atomes S1,N2,N3, O1 autour du cation métallique définissent les interactions électrostatiques dans les liaisons M-ligand.

IV. Analyse AIM

Afin d'examiner l'existence de la liaison Ni-Ni dans le complexe Ni₂-1, un calcul AIM a été réalisé. Les résultats du calcul sont visualisés dans la **Figure IV-2**; où la disparition du point critique entre les deux atomes du nickel montre l'absence de la liaison métallique.

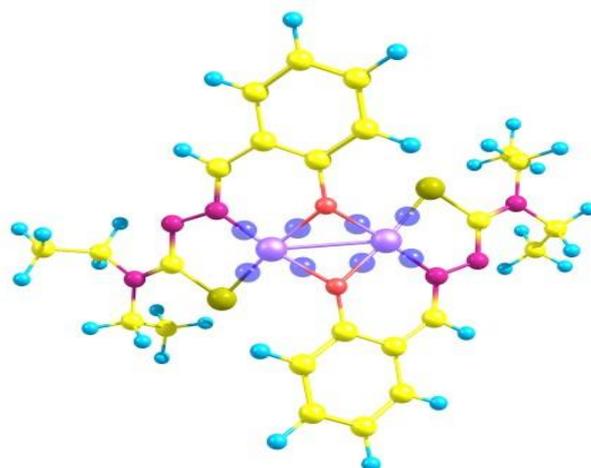


Figure IV-2 Résultats du calcul AIM.

V. Analyse spectroscopique

Les complexes bimétalliques de hydroxybenzaldéhyde thiosemicarbazone sont caractérisés spectroscopiquement en appliquant la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TD-DFT) au niveau PW91/TZP/SAOP pour examiner leurs absorptions.

La longueur d'onde λ (nm) et les grandes valeurs de la force d'oscillateur f sont résumés dans les **Tableau IV-4**, **Tableau IV-5**. Les tableaux comportent également la composition des états excités et le caractère des transitions électroniques.

[Cu(Et₂satsc)]₂ Cu₂-1				
<u>λ (nm)</u>	<u>$f(\text{u.a.})$</u>	<u>%</u>	<u>Transition</u>	<u>Type</u>
491	0.017	73	HOMO-11 → LUMO	ICT
494	0.019	97	HOMO-7 → LUMO+1	ICT
516	0.024	83	HOMO-10 → LUMO	ICT
529	0.022	67	HOMO-6 → LUMO+1	ICT
1146	0.00026	99	HOMO → LUMO	ICT
[Cu(satsc)]₂bipy Cu₂-2				
<u>λ (nm)</u>	<u>$f(\text{u.a.})$</u>	<u>%</u>	<u>Transition</u>	<u>Type</u>
624	0.006	97	HOMO-5 → LUMO+2	ICT
639	0.005	77	HOMO-5 → LUMO	ICT
2023	0.0007	99	HOMO → LUMO	ICT

Tableau IV-4. Les absorptions des complexes du cuivre selon le calcul TDDFT.

[Ni (Et₂ satsc)₂ Ni₂-1				
λ (nm)	$f(u.a)$	%	Transition	Type
443	0.037	29	HOMO-4 \rightarrow LUMO+3	ICT
520	0.035	61	HOMO-3 \rightarrow LUMO+2	ICT
689	0.045	74	HOMO \rightarrow LUMO+1	ICT
909	0.00094	80	HOMO \rightarrow LUMO	ICT
[Ni (satsc)₂bipy]²⁺ Ni₂-2				
λ (nm)	$f(u.a)$	%	Transition	Type
484	0.178	41	HOMO-7 \rightarrow LUMO+2	ICT
709	0.020	98	HOMO-5 \rightarrow LUMO	ICT
1108	0.00956	99	HOMO \rightarrow LUMO	ICT

Tableau IV-5. Les absorptions des complexes du nickel selon le calcul TDDFT.

Les spectres d'absorption calculés relatifs aux **Tableau IV-4** et **Tableau IV-5** pour les complexes étudiés sont représentés sur la **Figure IV-3**, **Figure IV-4**.

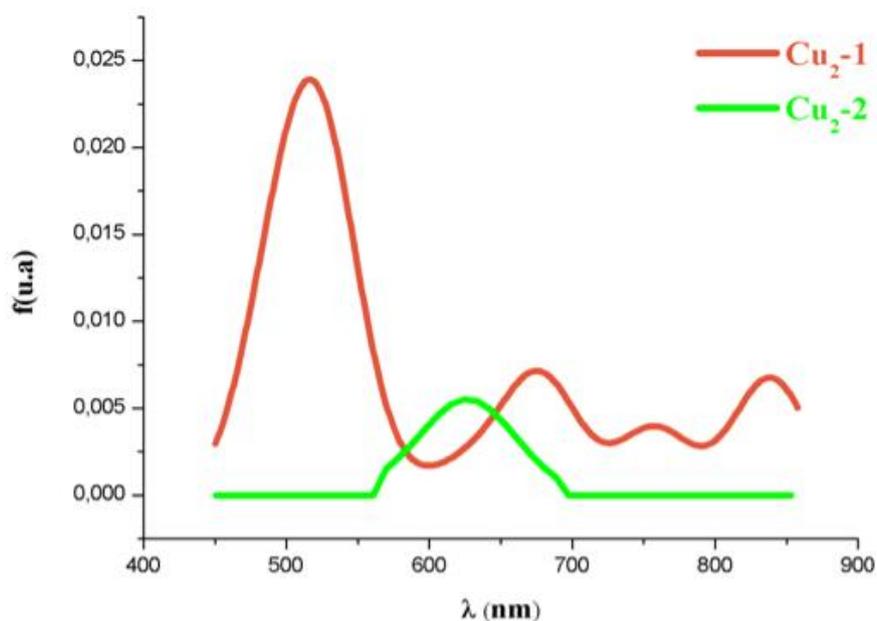


Figure IV-3. Spectres d'absorption des complexes **Cu₂-1**, **Cu₂-2**.

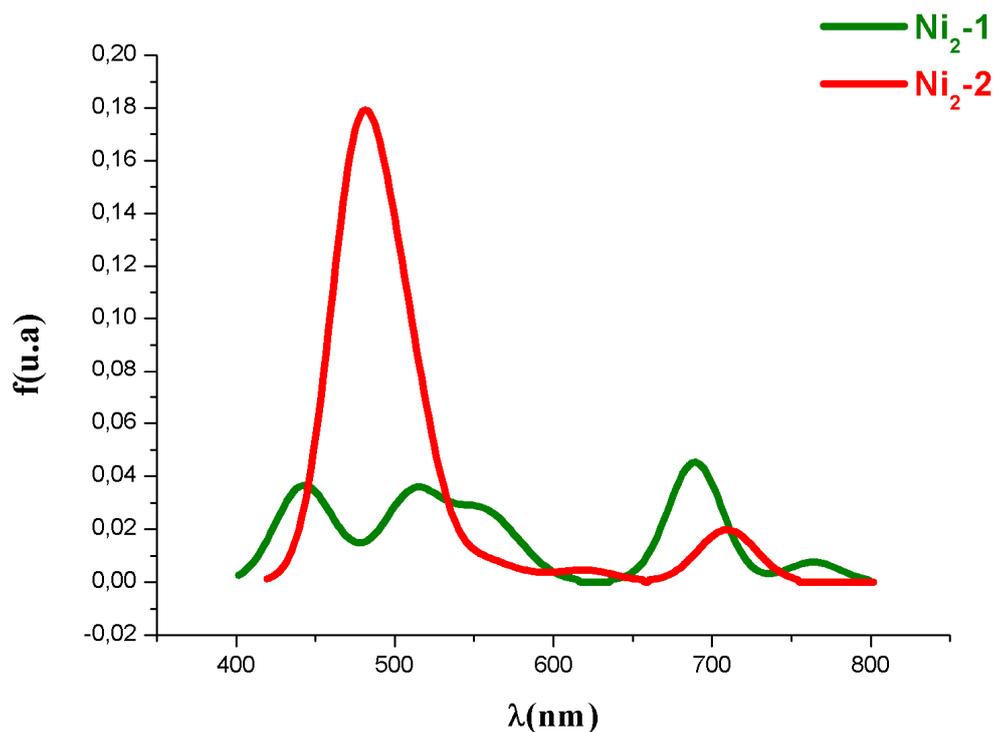
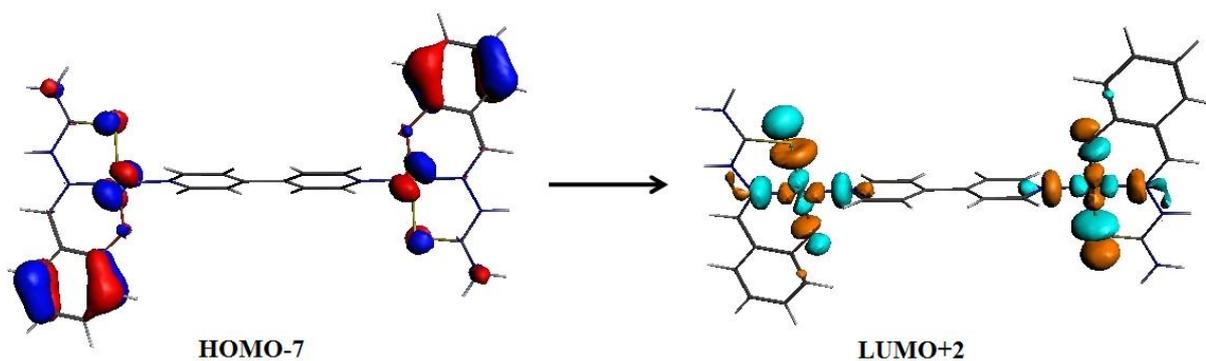


Figure IV-4. Spectres d'absorption des complexes Ni_2-1 , Ni_2-2 .

Ces systèmes bimétalliques absorbent dans le même domaine visible [400-800] avec une intensité remarquablement forte pour le complexe Ni_2-2 . La longueur d'onde se situe à 484 nm avec une force d'oscillateur ($f=0.178$ u.a.). Les orbitales responsables de cette transition sont HOMO-7 vers LUMO+2



Les absorptions correspondantes aux transitions HOMO→LUMO, avec des intensités très faibles, apparaissent dans la région IR; ceci est en accord avec les écarts énergétiques HOMO-LUMO calculés. Toutes ces transitions sont de type ICT.

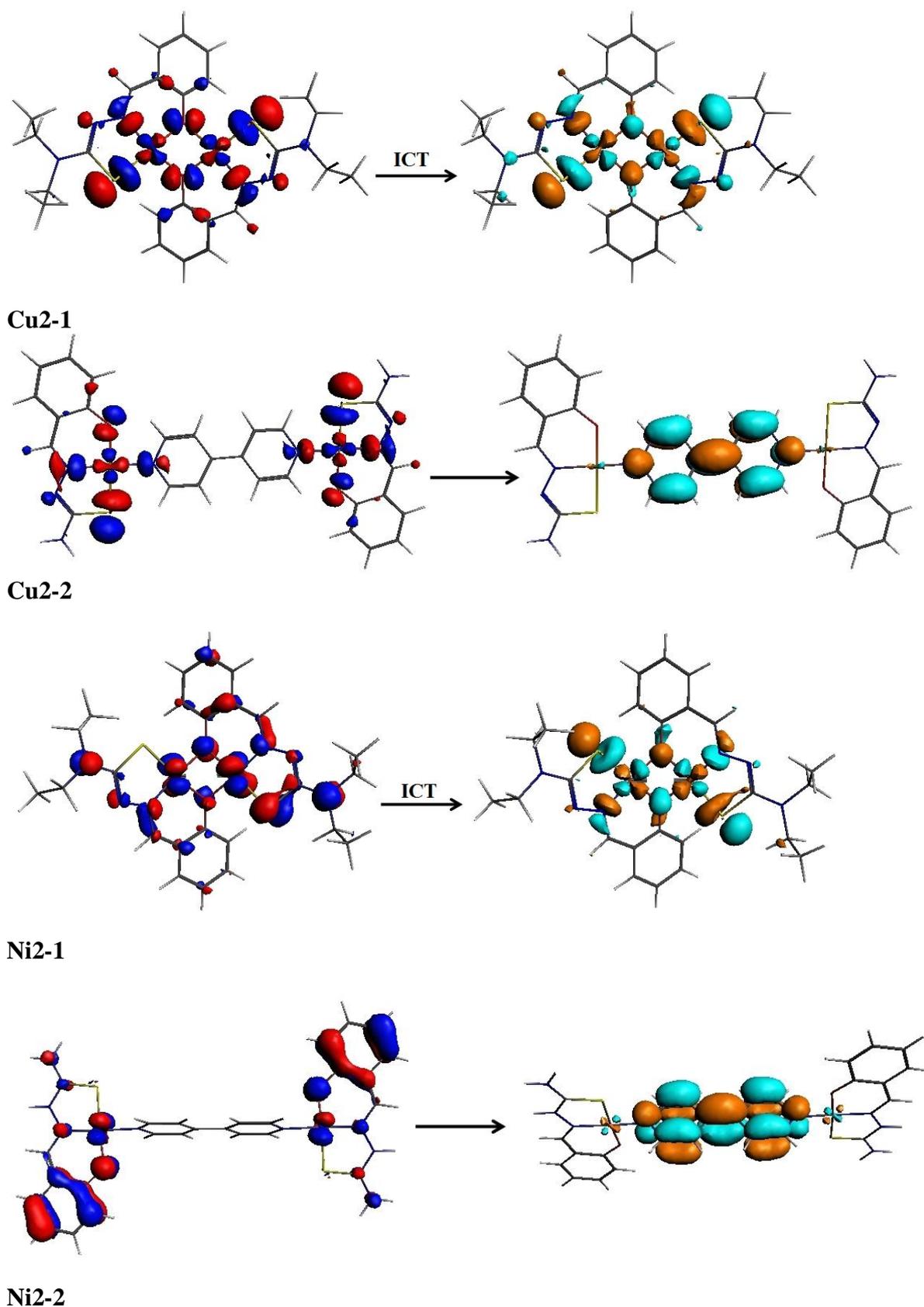


Figure IV-5. Les transitions HOMO→LUMO pour les complexes $\text{Cu}_2\text{-1}$, $\text{Cu}_2\text{-2}$, $\text{Ni}_2\text{-1}$, $\text{Ni}_2\text{-2}$.

VI. Conclusion

- Les transitions HOMO-LUMO des complexes bimétalliques sont données dans la région IR, avec des petites valeurs de la force d'oscillateur f .
- Toutes les transitions sont de type ICT (Intramolecular Charge Transfer).
- Les systèmes bimétalliques Cu_2L_2 et N_2L_2 absorbent dans le même domaine visible.
- La domination dans la région UV permet probablement de montrer une luminescence dans le spectre d'émission du complexe $[(\text{Ni}(\text{hytsc}))_2\text{bipy}]^{2+}$.

Référence

- [1] F. de Montigny, G. Argouarch, K. Costuas, J.-F. Halet, T. Roisnel, L. Toupet, C. Lapinte, *Organometallics*. 24 (2005)4558.
- [2] H. Jiao, K. Costuas, J.A. Gladysz, J.-F. Halet, M. Guillemot, L. Toupet, F. Paul, C. Lapinte, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003)9511.
- [3] S.V.Kolotilov, O. Cador, S. Golhen, O. Shvets, V.G. Ilyin, V.V. Pavilshchuk, L. Ouahab, *Inorg. Chim. Acta*. 360 (2007) 1883.
- [4] N.C. Saha, R. Pradhan, M. Das, N. Khatun, D. Mirta, A. Samantha, A.M.Z. Salwin, A.D. Jana, J. Klanke, E. Rentschler. *Journal of Coordination of Chemistry*.67 (2014) 286.

Conclusion générale

Dans ce travail, notre étude théorique en méthode DFT s'intéresse à une série de dérivés de thiosemicarbazone bidenté -NS et tridenté -ONS; aromatique et aliphatique; ainsi que leurs complexes métalliques à base de nickel(II) et de cuivre(II).

- Les thiosemicarbazones HL^n ($n=1-9$) étudiés dans le premier chapitre se présentent sous la configuration E à cause de l'existence des interactions hydrogènes intramoléculaires à caractère faible.
- les structures électroniques des ligands HL^n introduisent la propriété acceptrice forte d'électrons de ces dérivés qui sont classifiés comme des ligands donneurs.
- Les structures pseudo-pyramidales des complexes du nickel sont identifiées comme biologiquement inactives. L'explication théorique de ce phénomène est donnée par la composition orbitale (HOMO et LUMO) fortement métallique et non liante, facilitant la complexation de ces composés.
- Dans les deux cas de structures, plan carrée ou pseudo-pyramidale; les liaisons de coordination; Ni-S1, Ni-S2, Ni-N3, Ni-N6; sont caractérisées par des interactions à la fois ioniques et covalentes.
- La liaison covalente métal-ligand suit le modèle de Dewar-Chatt-Duncanson. La présence d'un retour π du nickel au ligand est confirmée par la composition et les propriétés nodales des orbitales frontières du ligand.
 - Les transitions HOMO - LUMO des complexes bimétalliques sont dominés dans la région IR, avec des petites valeurs de la force d'oscillateur f .
 - Toutes les transitions sont de type ICT (intramolecular charge transfer).
 - Les systèmes bimétalliques Cu_2L_2 et N_2L_2 absorbent dans le même domaine visible.
 - La domination dans la région UV permet probablement de montrer une luminescence dans le spectre d'émission du complexe $[(Ni(hytsc))_2bipy]^{2+}$.

Résumé

Le travail comporte quatre chapitres. Dans le premier chapitre, on a présenté d'une façon résumée l'ensemble des méthodes de calculs quantiques utilisés dans ce travail.

Quant au deuxième chapitre, il traite l'étude théorique de la série des dérivés de thiosemicarbazone aromatiques et aliphatique (HL^n , $n=1-9$).

En ce qui concerne le troisième chapitre, on a étudié les complexes du nickel(II) présentant la formule $Ni[L^n]_2$ où L^n sont les thiosemicarbazones étudiés dans le deuxième chapitre, notre but est de déterminer la nature de la liaison entre l'ion Ni^{2+} et les différents thiosemicarbazones en utilisant plusieurs analyses théoriques.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des complexes bimétalliques: $[Ni(L^x)]_2$, $[Cu(L^x)]_2$.

Abstract

This work includes four chapters. In the first one, we have briefly presented the various methods of calculation used in this work. For the second chapter, it treats the theoretical study of the series of thiosemicarbazones derivatives aromatic and aliphatic (HL^n , $n=1-9$).

In the third chapter we have studied the complexes of the nickel(II) of the general formula $Ni[L^n]_2$ where L^n are the thiosemicarbazones presented in the 2nd chapter. Our aim is to analyse the nature of the interaction between the metal ion Ni^{2+} and the thiosemicarbazones L^n using different theoretical analysis.

Chapter four is devoted to the study of the bimetallic complexes: $[Ni(L^x)]_2$, $[Cu(L^x)]_2$.

ملخص

العمل مقدم في أربعة أجزاء، في الفصل الأول قمنا باستعراض مختصر لطرق الحسابات الكوانتية المستخدمة. الفصل الثاني يتطرق إلى الدراسة النظرية لسلسلة من مشتقات الثيوسميكربزون الحلقية و الالفاتية. في الفصل الثالث قمنا بدراسة معقدات النيكل ثنائي الأكسدة مع مشتقات الثيوسميكربزون المدروسة في الفصل الثاني. هدفنا في هذا الفصل هو تحديد طبيعة الربط بين الأيون المعدني و مختلف الثيوسميكربزونات من خلال عدة تحليلات نظرية.

الفصل الرابع خصص لدراسة المعقدات ثنائية المعدن.