



République Algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



Université des frères Mentouri - Constantine 1

Faculté des sciences exactes

Département de chimie

N° d'ordre : 08/CH/2022

Série : 113/DS/2022

THÈSE

Présentée par

Abdelmadjid KHERROUBA

En vue de l'obtention du Doctorat en sciences.

Spécialité : Chimie théorique.

Intitulée :

Synthèse et études expérimentale et théorique de la structure et des propriétés spectroscopiques de nouveaux complexes de bases de Schiff.

Soutenue le : **20 / 12 / 2022**

Devant le jury composé de :

Prof. Abdelhamid CHARI	Université des frères Mentouri Constantine1.	Président
Prof. Mustapha BENCHARIF	École normale supérieure de Constantine.	Directeur de thèse
Prof. Wahiba KAABAR	Université des frères Mentouri Constantine1.	Examinatrice
Prof. Abdellatif MESSAOUDI	Université de Batna 1.	Examineur
Prof. Barkahem ANAK	École normale supérieure de Constantine.	Examinatrice
Dr. Mounia GUERGOURI (M.C.A)	Université des frères Mentouri Constantine1.	Examinatrice

2022/2023

Dédicaces

À mes parents,

À mon épouse,

À ma fille,

À mes sœurs et mes frères,

À tous mes amis.

❖ Remerciement ❖

Je remercie Monsieur le professeur *Abdelhamid CHARI* de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse.

Je remercie également Mesdames les professeures *Wahiba KAABAR* et *Barkahem ANAK* et le docteur *Mounia GUERGOURI* ainsi que Monsieur le professeur *Abdellatif MESSAOUDI* d'avoir accepté d'examiner mon manuscrit et de faire partie de ce jury.

Je remercie infiniment le professeur *Mustapha Bencharif* de m'avoir proposé et d'avoir dirigé ce travail. Je le remercie de m'avoir accompagné et soutenu tout au long de ce parcours. C'est grâce à ces précieux conseils et son sens de la rigueur scientifique ainsi qu'à sa vaste connaissance dans le domaine de la chimie computationnelle que ce travail a pu voir le jour.

Je voudrais remercier aussi tous les membres du laboratoire de chimie des matériaux Constantine dans lequel cette thèse a été réalisée. Je remercie particulièrement, *Mr Bensegueni Rafik, Sonia, Mounia, Amel, Salima, Farah, Ammar, Yacine* et *Youcef*.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude envers le Docteur *Noudjoud Hamdouni* du laboratoire de cristallographie du département de physique de Constantine de nous avoir réalisé l'analyse infrarouge des molécules synthétisées.

Un grand Merci à l'équipe de cristallographie de l'unité de recherche CHEMS de m'avoir effectué la détermination structurale de mes complexes. Je citerais notamment *Ahlem-Linda Boulkedid* et *Mehdi Boutebdja*.

Merci enfin à tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de près à la réalisation de ce travail.

Abdelmadjid KHERROUBA

Liste de Figures

Figure II-1: Structures des deux bases de Schiff synthétisées.....	37
Figure II-2: Spectres IR des deux ligands (SIC et NIC).....	41
Figure II-3: Spectres UV-Vis des deux ligands (SIC et NIC) réalisés dans du DMF (10^{-5} mol/L).....	42
Figure II-4: Les liaisons hydrogène intramoléculaires, pour le SIC (à gauche) et le NIC (à droite).	43
Figure II-5: Les liaisons hydrogène intermoléculaires, pour le SIC (à gauche) et le NIC (à droite).	44
Figure II-6 : Spectres IR des complexes Ni(SIC) ₂ et Ni(NIC) ₂	50
Figure II-7: Spectres IR des complexes Cu(SIC) ₂ et Cu(NIC) ₂	51
Figure II-8: Voltamogramme cyclique des ligands SIC, NIC et des complexes Ni(SIC) ₂ , Ni(NIC) ₂ à 10^{-3} M, dans une solution Bu ₄ NBF ₄ (0,1 M)/DMSO, $v = 100$ mV/s.....	53
Figure II-9: Voltamogramme cyclique des ligands SIC, NIC et des complexes Cu(SIC) ₂ , Cu(NIC) ₂ à 10^{-3} M, dans une solution Bu ₄ NBF ₄ (0,1 M)/DMSO, $v = 100$ mV/s.....	53
Figure II-10: Spectres UV-Vis des complexes Ni(SIC) ₂ et Ni(NIC) ₂ dans le DMF (10^{-5} mol/L).	55
Figure II-11: Représentation de la structure moléculaire du complexe Ni(SIC) ₂ avec la numérotation atomique. (Couleurs des atomes : hydrogène (blanc); azote (bleu); oxygène (rouge); nickel (vert); carbone (gris)). Code de symétrie : (i) 1-x,1-y,1-z.	59
Figure II-12: Représentation de la structure moléculaire du complexe Ni(NIC) ₂ avec la numérotation atomique. (Couleurs des atomes : hydrogène (blanc); azote (bleu); oxygène (rouge); nickel (vert); carbone (gris)). Code de symétrie : (i) 1-x,1-y,1-z.	59
Figure II-13: Histogrammes comparant la distance de liaison Ni1-N1 dans les deux complexes de nickel avec celles d'autres complexes similaires trouvés dans la base de données CSD par le programme MOGUL.....	61
Figure II-14: Histogrammes comparant la distance de liaison Ni1-O1 dans les deux complexes de nickel avec celles d'autres complexes similaires trouvés dans la base de données CSD par le programme MOGUL.....	61

Figure II-15: Les interactions C–H... π dans le complexe Ni(SIC) ₂	63
Figure II-16: Liaisons hydrogène de type C— H...O dans le complexe Ni(SIC) ₂	64
Figure II-17: Les interactions C–H... π dans le complexe Ni(NIC) ₂	64
Figure II-18: Structure moléculaire du complexe Cu(SIC) ₂ , avec la numérotation de ses atomes. (Couleurs: blanc (hydrogène) ; bleu (azote) ; rouge (oxygène) ; vert (nickel) ; gris (carbone)). Code de symétrie : (i) 1-x,1-y,1-z.....	66
Figure II-19: Structure moléculaire du complexe Cu(NIC) ₂ , avec la numérotation de ses atomes. (Couleur : blanc (hydrogène) ; bleu (azote) ; rouge (oxygène) ; vert (nickel) ; gris (carbone)). Code de symétrie : (i) 1-x,1-y,1-z.....	67
Figure II-20: Histogrammes comparant la longueur de la liaison Cu1-N1 dans les deux complexes de cuivre avec leurs correspondantes dans des composés similaires trouvés dans la base de données CSD par le programme MOGUL.	69
Figure II-21: Histogrammes comparant la longueur de la liaison Cu1-O1 dans les deux complexes avec celle correspondante dans des composés similaires trouvés dans la base de données CSD par le programme MOGUL.	69
Figure II-22: Les interactions C–H... π dans le complexe Cu(SIC) ₂	71
Figure II-23: Représentation des liaisons hydrogène de type C— H... O dans le complexe Cu(SIC) ₂	71
Figure II-24: Les interactions C–H... π dans le complexe Cu(NIC) ₂	72
Figure III-1: Structures optimisées de SIC (a) et NIC (b).	81
Figure III-2: diagramme énergétique et surfaces d'isodensité électronique des orbitales moléculaires impliquées dans les excitations des spectres UV-vis calculés du SIC et NIC. ...	83
Figure III-3: Assignement de modes de vibrations aux bandes caractéristiques de la région 500 - 3500 cm ⁻¹ des spectres IR expérimentaux et théoriques calculés par la méthode DFT/B3LYP/6-31+G(d,p), pour les deux ligands (SIC et NIC).	85
Figure III-4: Spectres d'absorptions électroniques expérimentaux et théoriques du SIC (a) et du NIC (b).	87
Figure III-5: Structures optimisées des quatre complexes.....	89

Figure III-6: Diagramme énergétique et surfaces d'isodensité électronique des orbitales moléculaires les plus impliquées dans les excitations calculées des spectres UV-Vis de Ni(SIC) ₂ et de Ni(NIC) ₂ .	92
Figure III-7: Diagramme énergétique et surfaces d'isodensité électronique des orbitales moléculaires les plus impliquées dans les excitations calculées des spectres UV-Vis du Cu(SIC) ₂ .	94
Figure III-8: Diagramme énergétique et surfaces d'isodensité électronique des orbitales moléculaires les plus impliquées dans les excitations calculées des spectres UV-Vis du Cu(NIC) ₂ .	95
Figure III-9: Surfaces du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) pour (a) Ni(SIC) ₂ , (b) Ni(NIC) ₂ , (c) Cu(SIC) ₂ et (d) Cu(NIC) ₂ .	96
Figure III-10: Spectres IR expérimentaux et calculés des quatre complexes.	99
Figure III-11: Spectres d'absorptions électroniques expérimentaux et calculés de Ni(SIC) ₂ .	100
Figure III-12: Spectres d'absorptions électroniques expérimentaux et calculés de Ni(NIC) ₂ .	102
Figure III-13: Spectres d'absorptions électroniques expérimentaux et calculés de Cu(SIC) ₂ .	103
Figure III-14: Spectres d'absorptions électroniques expérimentaux et calculés de Cu(NIC) ₂ .	105
Figure III-15: Positions de la bande interdite des semi-conducteurs ZnO et TiO ₂ avec les valeurs d'énergie des orbitales frontières (HOMO et LUMO) des deux ligands (SIC et NIC) et de leurs complexes de nickel et de cuivre	107
Figure IV-1: Structures optimisées des complexes.	112
Figure IV-2: Spectres IR théoriques des complexes hypothétiques.	115
Figure IV-3: Spectres UV-visibles théoriques des complexes hypothétiques.	117
Figure IV-4: Isosurfaces des orbitales frontières de la transition de la bande de plus basse énergie (LEB) des complexes étudiés.	120

Liste de Schémas

Schéma II-1: Séquence réactionnelle pour la synthèse des deux ligands bidentates SIC et NIC.	38
Schéma II-2: Séquence réactionnelle de la synthèse des quatre complexes.	46

Liste de Tableaux

Tableau I-1: Les fonctionnelles les plus usuelles de la littérature avec leurs années d'apparition et leurs termes d'échange et de corrélation	25
Tableau I-2: Les différentes fonctionnelles selon la nature des propriétés visées.....	26
Tableau II-1: Caractéristiques physico-chimiques des deux ligands synthétisés.....	39
Tableau II-2: Les principales bandes de vibration des spectres IR des deux ligands (SIC et NIC).....	41
Tableau II-3: Les bandes d'absorption électronique des deux ligands (SIC et NIC) avec leur structure d'équilibre céto-énolique.....	44
Tableau II-4: Caractéristiques physico-chimiques des quatre complexes synthétisés.	48
Tableau II-5: Les principales bandes de vibration des spectres IR des complexes Ni(SIC) ₂ et Ni(NIC) ₂	49
Tableau II-6: Les principales bandes de vibration des spectres IR des complexes Cu(SIC) ₂ et Cu(NIC) ₂	51
Tableau II-7: Les bandes d'absorption électronique des complexes Ni(SIC) ₂ et Ni(NIC) ₂ . ..	54
Tableau II-8: Les bandes d'absorption électronique des complexes Cu(SIC) ₂ et Cu(NIC) ₂ ..	56
Tableau II-9: Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement des complexes Ni(SIC) ₂ et Ni(NIC) ₂	58
Tableau II-10: Comparaison de certaines longueurs et angles de liaison des complexes Ni(SIC) ₂ et Ni(NIC) ₂ avec leurs analogues dans la littérature.	60
Tableau II-11: Les valeurs les plus importantes des longueurs de liaisons (Å) et des angles (°) pour les complexes Ni(SIC) ₂ et Ni(NIC) ₂	62
Tableau II-12: Distances (Å) et angles (°) de liaisons hydrogène dans Ni(SIC) ₂	64
Tableau II-13: Les interactions intermoléculaires et intramoléculaires C-H...Cg (C-H...π; Å, °) dans les complexes Ni(SIC) ₂ et Ni(NIC) ₂	65
Tableau II-14: Données cristallographiques et conditions d'enregistrement des complexes Cu(SIC) ₂ et Cu(NIC) ₂	65

Tableau II-15: Comparaison des longueurs des liaisons Cu-O et Cu-N (Å) et des angles de liaison N- Cu -O dans les complexes Cu(SIC) ₂ et Cu (NIC) ₂ avec leurs analogues dans la littérature.	68
Tableau II-16: Valeurs des longueurs de liaison (Å) et des angles (°) les plus importantes pour Cu(SIC) ₂ et Cu(NIC) ₂	70
Tableau II-17: Distances (Å) et angles (°) de liaisons hydrogène dans Cu(SIC) ₂	72
Tableau II-18: Les interactions intermoléculaires et intramoléculaires C-H...Cg (C-H...π; Å,°) dans les complexes Cu(SIC) ₂ et Cu(NIC) ₂	72
Tableau III-1: Les paramètres géométriques des ligands calculés au niveau de la théorie DFT/B3LYP/6-31+G(d,p).....	82
Tableau III-2: Les énergies des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO), le gap énergétique, le potentiel chimique (μ), la dureté globale (η), la Mollesse chimique (S) des ligands (SIC et NIC).....	85
Tableau III-3: Fréquences expérimentales et calculées des ligands SIC et NIC.....	86
Tableau III-4: Comparaison des bandes caractéristiques des spectres UV-vis expérimentaux et calculés, avec leurs énergies (eV) et leurs forces d'oscillateurs (f) en plus de la détermination de la nature de leurs transitions dominantes (contributions majoritaires), pour les deux ligands.	87
Tableau III-5: Paramètres géométriques calculés (B3LYP/SDD) et expérimentaux pour Ni(SIC) ₂ et Ni(NIC) ₂	89
Tableau III-6: Paramètres géométriques calculés (UPBE0/SDD) et expérimentaux pour Cu(SIC) ₂ et Cu(NIC) ₂	90
Tableau III-7: Les distributions des charges atomiques sur les atomes des complexes étudiés et des ligands libres.	97
Tableau III-8: Fréquences (cm ⁻¹) expérimentales (calculées) des quatre complexes.....	98
Tableau III-9: Longueur d'onde λ (nm) expérimentales et calculées, énergie d'excitation E (eV), force d'oscillateur f et attribution des états de transition principaux avec leurs contributions pour les complexes Ni(SIC) ₂ et Ni(NIC) ₂	101

Tableau III-10: Longueur d'onde λ (nm) expérimentales et calculées, énergie d'excitation E (eV), force d'oscillateur f et attribution des états de transition principaux avec leurs contributions pour les complexes Cu(SIC) ₂ et Cu (NIC) ₂	104
Tableau IV-1: Les valeurs des paramètres géométriques les plus importants, calculées au niveau DFT/B3LYP/6-31G+(d)/SDD, pour les complexes étudiés.....	113
Tableau IV-2: La distribution des charges atomiques sur les atomes métalliques et les atomes N1 et O1 pour les complexes étudiés et leurs ligands libres. Calculs réalisés au niveau B3LYP/6-31G+(d) ou SDD, de la théorie.....	114
Tableau IV-3: Energie totale de liaisons (u.a) des complexes étudiés, calculées au niveau B3LYP/6-31G+(d)/SDD, de la théorie.....	115
Tableau IV-4: Comparaison des indices de la réactivité globale des six complexes hypothétiques et des quatre complexes synthétisés.....	116
Tableau IV-5: Longueur d'onde λ (nm) calculées, énergie d'excitation E (eV), force d'oscillateur f et attribution des états de transition principaux avec leurs contributions pour les complexes M(SIC) ₂ (M = Zn, Pd et Cd).	118
Tableau IV-6: Longueur d'onde λ (nm) calculées, énergie d'excitation E (eV), force d'oscillateur f et attribution des états de transition principaux avec leurs contributions pour les complexes M(NIC) ₂ (M = Zn, Pd et Cd).....	118

Table des matières

Introduction générale.....	1
Introduction générale.....	2
Références bibliographiques	4
Chapitre I: Cadre théorique : Concepts et Méthodes	8
I.1. Introduction	9
I.2. Équation de Schrödinger pour un système à plusieurs corps	9
I.3. Les méthodes semi-empiriques	12
I.4. Les méthodes ab initio.....	12
I.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité.....	13
I.5.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn	13
I.5.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.....	14
I.5.3. Equations de Kohn-Sham et leur résolution	15
I.5.4. Approximations utilisées en DFT	17
I.5.4.1. Fonctionnelles d'échange-corrélation	17
I.5.5. Le choix des fonctionnelles dans la DFT	26
I.5.6. Les bases d'orbitales atomiques utilisées dans les calculs	27
I.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT)	28
I.7. Conclusion.....	30
Chapitre II: Synthèse, caractérisations structurale et spectrale de nouveaux ligands et de leurs complexes de nickel(II) et de cuivre (II).	36
II.1. Introduction.....	37
II.2. Synthèses des ligands.....	37
II.2.1. Synthèse du (E)-2-((9-ethyl-9H-carbazol-3-ylimino)methyl)phenol (SIC)	38
II.2.2. Synthèse du (E)-1-((9-ethyl-9H-carbazol-3-ylimino)methyl)naphthalen-2-ol (NIC).	38

II.3. Caractérisations structurales des ligands synthétisés	39
II.3.1. Résonance magnétique nucléaire du proton	39
II.3.1.1. Le ligand SIC	39
II.3.1.2. Le ligand NIC	40
II.3.2. Spectroscopie infrarouge	40
II.3.3. Spectroscopie électronique	42
II.4. Synthèse des complexes métalliques	46
II.4.1. Synthèse des complexes Ni (SIC) ₂ et Ni (NIC) ₂	47
II.4.2. Synthèse des complexes Cu (SIC) ₂ et Cu (NIC) ₂	47
II.5. Caractérisation structurale des complexes des bases de Schiff synthétisés	47
II.5.1. Spectroscopie infrarouge	48
II.5.1.1. Les complexes du nickel (II) : Ni(SIC) ₂ et Ni(NIC) ₂	48
II.5.1.2. Les complexes du cuivre (II) : Cu(SIC) ₂ et Cu (NIC) ₂	50
II.5.2. La voltamétrie cyclique	52
II.5.3. Spectroscopie électronique	54
II.5.3.1. les complexes du nickel (II) : Ni(SIC) ₂ , Ni(NIC) ₂	54
II.5.3.2. Les complexes du cuivre (II) : Cu(SIC) ₂ , Cu (NIC) ₂	55
II.5.4. Etude cristallographique des complexes	57
II.5.4.1. Enregistrement des intensités et affinement de la structure	57
II.5.4.2. Etude structurale des complexes	57
II.6. Conclusion	73
Chapitre III: Etude théorique de la structure électronique et des propriétés optiques des ligands et de leurs complexes.	79
III.1. Introduction	80
III.2. Détails des calculs	80
III.3. Résultats et discussion	81

III.3.1. Cas des ligands.....	81
III.3.1.1. Optimisation de la géométrie	81
III.3.1.2. Etude des propriétés vibrationnelles	85
III.3.1.3. Etude des propriétés optiques (UV-vis)	86
III.3.2. Les complexes.....	88
III.3.2.1. Optimisation de la géométrie	88
III.3.2.2. Analyse des orbitales moléculaires frontières (OMFs).....	91
III.3.2.3. Le potentiel électrostatique moléculaire MEP	95
III.3.2.4. L'analyse des charges atomiques	97
III.3.2.5. L'analyse vibrationnelle.....	97
III.3.2.6. Etude des propriétés optiques (UV-Vis)	99
III.4. Conclusion	107
Chapitre IV: Etude théorique des complexes hypothétiques : $M(SIC)_2$ et $M(NIC)_2$ avec $M = Zn$, Pd et Cd.	111
IV.1. Introduction	112
IV.2. Optimisation de la géométrie	112
IV.3. Distribution de charges atomiques	113
IV.4. Analyse vibrationnelle.....	114
IV.5. Comparaison de la stabilité des complexes	115
IV.5.1. L'énergie totale	115
IV.5.2. Les indices de la réactivité globale	116
IV.6. Analyse des premières transitions électroniques.....	116
IV.7. Conclusion.....	121
Conclusion générale	122
Annexes	124
Annexe 1 : Longueurs de liaisons, angles de liaisons et de torsions obtenus par DRX. Paramètres du déplacement anisotrope.	125

Annexe 2 : Les coordonnées optimisées des complexes synthétisés (Ni(SIC) ₂ , Ni(NIC) ₂ , Cu(SIC) ₂ , Cu(NIC) ₂).	141
Annexe 3 : Les fréquences harmoniques des complexes synthétisés (Ni(SIC) ₂ , Ni(NIC) ₂ , Cu(SIC) ₂ , Cu(NIC) ₂).	150
Annexe 4 : Les orbitales moléculaires impliquées dans les transitions des bandes UV-vis des complexes hypothétiques.	160
Résumé	167

Introduction générale

Introduction générale

Les bases de Schiff ou les imines, ou encore les azométhines, sont des composés contenant au sein de leur structure une liaison C=N. Elles ont été synthétisées pour la première fois par Hugo Schiff [1]. Elles résultent de la réaction de condensation entre une amine primaire aliphatique ou aromatique et un aldéhyde ou une cétone. Elles constituent une classe importante de produits chimiques très connue dans les différents domaines scientifiques ; elles sont couramment utilisées dans l'industrie pharmaceutique, dans la synthèse de certains antibiotiques, antiallergiques, anti tumoraux et antifongiques [2-7]. A cause de leurs couleurs, elles peuvent être utilisées comme colorants, dans les dispositifs optoélectroniques [8-10], comme matériaux fluorescents ou en biomédecine [11-14]. Nous les retrouvons également dans une variété d'applications potentielles telles que le stockage optique, les matériaux optiques non linéaires et les matériaux anticorrosifs [15-18]. En chimie de coordination, les bases de Schiff sont largement utilisées comme ligands de complexes pour leur grande stabilité et pour d'autres propriétés importantes, dans différents états d'oxydation [19]. Leurs complexes de métaux de transition sont utilisés comme catalyseurs dans la chimie redox inorganique et les réactions électrochimiques [20-22]. Des travaux récents suggèrent d'utiliser les complexes ayant des bases de Schiff comme ligands dans le développement des médicaments antimycobactériens et en tant que dispositifs semi-conducteurs de nouvelle génération sur la même gamme des matériaux photovoltaïques hautement efficaces [23-24]. D'autres nouvelles études sur les complexes contenant des bases de Schiff ont montré une forte liaison à l'ADN et présentent certaines fonctions catalytiques [25-26].

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à :

- La synthèse de nouveaux ligands de type bases de Schiff bidentées à savoir, le(E)-2-((9-ethyl-9H-carbazol-3-ylimino)methyl)phenol (SIC) et le (E)-1-((9-ethyl-9H-carbazol-3-ylimino)methyl)naphthalen-2-ol (NIC) et l'étude de leurs modes de coordination vis-à-vis du nickel(II) et du cuivre(II).
- Leurs caractérisations par les méthodes spectroscopiques courantes: résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H), infrarouge (IR), UV-Visible, voltamétrie cyclique (VC) et diffraction par les rayons X (DRX).
- L'étude de leurs propriétés électroniques et optiques par la DFT et la TD-DFT, ainsi que de leur éventuelle utilisation comme colorants et pigments de coloration dans les cellules photovoltaïques.

- La comparaison des résultats expérimentaux avec ceux obtenus théoriquement.

Ainsi, le manuscrit est structuré de la manière suivante :

- Une introduction générale exposant clairement les objectifs visés à travers cette thèse.
- Un premier chapitre portant sur le cadre théorique général et sur les approximations utilisées dans les différents calculs effectués pour déterminer les propriétés des composés que nous avons élaborés.
- Un deuxième chapitre qui concerne les modes opératoires de la synthèse de deux nouvelles bases de Schiff que nous avons utilisées comme ligands pour former quatre nouveaux complexes organométalliques avec comme centres métalliques, le nickel (II) et le cuivre (II). Nous y trouvons aussi une étude analytique caractéristique des structures ainsi obtenues par les méthodes spectroscopiques courantes à savoir RMN ^1H , IR, UV-Visible, Voltamétrie Cyclique et diffraction RX.
- Un troisième chapitre présentant l'étude par la théorie de la fonctionnelle de la densité indépendante et dépendante du temps (DFT et TD-DFT) de la structure électronique et des propriétés optiques des ligands et des complexes synthétisés, par le logiciel Gaussian [27].
- Dans le dernier chapitre et à travers une étude théorique également, nous avons traité la structure électronique, la stabilité et la spectroscopie de six complexes hypothétiques ($\text{M}(\text{SIC})_2$ et $\text{M}(\text{NIC})_2$), en remplaçant le centre métallique des complexes synthétisés par un autre élément de transition ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Pd}$ et Cd).
- Enfin, une conclusion générale est présentée pour clore ce document. Elle met en exergue les résultats les plus pertinents obtenus, tout en indiquant les caractéristiques générales de nos ligands et de leurs complexes. Quelques perspectives prometteuses de ce travail y sont également évoquées.

Références bibliographiques

- [1] H. Schiff. *Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa Eine neue Reihe organischer Basen. Justus Liebigs Annalen der Chemie.* 131 (1), (1864), 118. doi.org/10.1002/jlac.18641310113.
- [2] T.M. Tallon. *Synthesis of imidazole Schiff base ligands, their silver(I) complexes and their activities against candidaalbicans.* Department of chemistry, the national university of ireland, mynooth Co, (2010).
- [3] M. Hasanzadeh, M. Salehi, M. Kubicki, S.M. Shahcheragh, G. Dutkiewicz, M. Pyziak, A. Khaleghian. *Synthesis, crystal structures, spectroscopic studies and antibacterial properties of a series of mononuclear cobalt(III) Schiffbase complexes.* Transit. Met. Chem. 39, (2014), 623. doi: 10.1007/ s11243-014-9841- x.
- [4] N. Charef, F. Sebti, L. Arrar, M. Djarmouni, N. Boussoualim, A. Baghiani, S. Khennouf, A. Ourari, M.A. Damen, M.S. Mubarak, D.G. Peters. *Synthesis, characterization, x-ray structures, and biological activity of some metal complexes of the Schiffbase 2,2'-(((azanediylbis(propane-3,1-diyl))bis(azanylylidene))bis(methanylylidene))diphenol.* Polyhedron. 85, (2015), 450. doi: 10.1016/j.poly.2014.09.006.
- [5] S. Chandraa, S. Agrawal. *Spectroscopic characterization of lanthanoid derived from a hexadentatemacrocyclic ligand: Study on antifungal capacity of Complexes.* Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 124, (2014), 564. doi: 10.1016/j.saa.2014.01.042.
- [6] M. Tyagi, S. Chandra, J. Akhtar, D. Chand. *Modern spectroscopic technique in the characterization of biosensitive macrocyclic Schiffbase ligand and its complexes: Inhibitory activity against plantpathogenic fungi.* Spectrochim. ActaPart. A. Mol. Biomol. Spectrosc. 118, (2014), 1056. doi: 10.1016/j.saa.2013.09.124.
- [7] X.U. Dongfang, M.A. Shuzhi, D.U. Guangying, H.E. Qizhuang, S.U.N. Dazhi. *Synthesis, characterization and anticancer properties of rare earth complexes with Schiffbase and o-phenanthroline.* J. Rare. Earths, 26(5), (2008), 643. doi:10.1016/S1002-0721(08)60153-2.
- [8] Z. Wang, Q. Jingjing, X. Wang, Z. Zhang, Y. Chen, X. Huang, W. Huang. *Two-dimensional light-emitting materials: preparation, properties and applications.* Chem. Soc. Rev. 47, (2018), 6128. doi: 10.1039/c8cs00332g.
- [9] O.V. Kotova, S.V. Eliseeva, A.S. Averjushkin, L.S. Lepnev, A.A. Vaschenko, A.Yu Rogachev, A.G. Vitukhnovskii, N.P. Kuzmina. *Zinc(II) complexes with Schiffbases derived*

from ethylenediamine and salicylaldehyde: the synthesis and photoluminescent properties. Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 57, (2008),1880. doi: 10.1007/s11172-008-0254-x.

[10] A.N. Gusev, M.A. Kiskin, E.V. Braga, M. Chapran, G. Wiosna-Salyga, G.V. Baryshnikov, V.A. Minaev, B.F. Minaev, K. Ivaniuk, P. Stakhira, H. Agren, W. Linert. *Novel zinc complex with an ethylenediamines schiff base for high-luminance blue fluorescent OLED applications.* J. Phys. Chem. C 123, (2019), 11850. doi: 10.1021/acs.jpcc.9b02171.

[11] S. Jain, T.A. Khana, Y.P. Patilb, D. Pagariyac, N. Kishorec, S. Tapryald, A.D. Naik, S.G. Naik. *Bio-affinity of copper(II) complexes with nitrogen and oxygen donor ligands: synthesis, structural studies and in vitro DNA and HAS interaction of copper(II) complexes.* J. Photochem. Photobiol. B 174, (2017), 35. doi: 10.1016/j.jphotobiol.2017.06.035.

[12] P. Roy, M. Manassero, K. Dhara, P. Banerjee. *Synthesis, characterization and fluorescence properties of hexanuclear zinc(II) complexes.* Polyhedron, 28, (2009), 1133. doi: 10.1016/j.poly.2009.01.042.

[13] S.S. Bhat, A. A. Kumbhar, H. Heptullah, A. A. Khan, V.V. Gobre, S.P. Gejji, V.G. Puranik. *Synthesis, electronic structure, DNA and protein binding, DNA cleavage and anticancer activity of fluorophore labelled copper (II) complexes.* Inorg. Chem. 50, (2011), 545. doi: 10.1021/ic101534n.

[14] S. Dhar, M. Nethaji, A.R. Chakravarty. *Synthesis, crystal structure and photoinduced DNA cleavage activity of ternary copper(II) complexes of NSO-donor Schiffbases and NN-donor heterocyclic ligands.* Inorg. Chim. Acta. 358, (2005), 2437. doi: 10.1016/j.ica.2005.02.006.

[15] A.L. Berhanu, I. Mohiuddin, A.K. Malik, J.S. Aulakh, V. Kumar, K.-H. Kim. *A review of the applications of Schiffbases as optical chemical sensors.* TrAC Trends Anal. Chem. 116, (2019), 74. doi: 10.1016/j.trac.2019.04.025.

[16] J. Long. *Luminescent Schiff base lanthanide single molecule magnets: the association between optical and magnetic properties.* Front. Chem. 7, (2019), 63. doi:10.3389/fchem.2019.00063.

[17] L. Rigamonti, A. Forni, S. Righetto, A. Pasini. *Push-pull unsymmetrical substitution in nickel (II) complexes with tetradentate N₂O₂ Schiffbase ligands: Synthesis, structures and linear-nonlinear optical studies.* Dalton Trans. 48, (2019), 11217. doi:10.1039/C9DT01216H.

- [18] A.M. Nassar, A.M. Hassan, M.A. . Shoeib, N.A. El kmash. *Synthesis, characterization and anticorrosion studies of new homobimetallic Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) schiff base complexes*. J. Bio. Tribo. Corros. 1, (2015), 19. doi: 10.1007/s40735-015-0019-7.
- [19] X.D. Du, X.D. Yu. *Synthesis of catalytically active polymer-bound Schiffbase manganese complexes for selective epoxidation of unfunctionalized olefins*. J. Pol. Sci.: Part A Pol. Chem. 35, (1997), 3249. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19981115\)36:15<2749::AID-POLA11>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19981115)36:15<2749::AID-POLA11>3.0.CO;2-O).
- [20] K.C. Gupta, A.K. Sutar. *Catalytic activity of Schiff-base complexes*. Coord. Chem. Rev. 252, (2008), 1420. doi: 10.1016/j.ccr.2007.09.005.
- [21] G.A.M. Mersal, A.M.A. Adam, R.F. Hassan, M.S. Refat. *Spectral and cyclic voltammetric studies of glycerylguaiacolate drug in pure form and in situ chelation with some different transition metals*. J. Mol. Liq. 237, (2017), 128. doi:10.1016/j.molliq.2017.04.086.
- [22] S.K. Tadavi, A.A. Yadav, R.S. Bendre. *Synthesis and characterization of a novel Schiffbase of 1,2-diaminopropane with substituted salicylaldehyde and its transition metal complexes: single crystal structures and biological activities*. J. Mol. Struct. 1152, (2018), 223. doi: 10.1016/j.molstruc.2017.09.112.
- [23] D. Majumdar, T.K. Pal, S.A. Sakib, S. Das, K. Bankura, D. Mishra. *Synthesis, spectroscopic characterization, and SC-XRD study of one privileged heteronuclear Ni(II)/Hg(II)-Salen complex: an exclusive DFT outlook*. Inorg. Chem. Commun. 128, (2021), 108609. doi: 10.1016/j.inoche.2021.108609.
- [24] T.A. Yousef. *Structural, optical, morphology characterization and DFT studies of nano sized Cu(II) complexes containing Schiffbase using green synthesis*. J. Mol. Struct. 1215, (2020), 128180. doi: 10.1016/j.molstruc.2020.128180.
- [25] M. Fuqha, F.F. Awwadi, S.F. Haddad, N. Al-Zaqri, F.A. Alharthi, M. Suleiman, A. Zarrouk, A.M. Boshala, I. Warad. *Design, XRD/HSA-interactions, spectral, thermal, Solvatochromism and DNA-binding of two [Cu(phen)(triene)]Br₂ complexes: Experimental and DFT/TD-DFT investigations*. J. Mol. Struct. 1231, (2021), 129983. doi: 10.1016/j.molstruc.2021.129983.
- [26] D. Majumdar, T.K. Pal, D.K. Singh, D.K. Pandey, D. Parai, K. Bankura, D. Mishra. *DFT investigations of linear Zn³⁺-type complex with compartmental N/O-donor Schiffbase*:

Synthesis, characterizations, crystal structure, fluorescence and molecular docking. J. Mol. Struct. 1209, (2020), 127936. doi: 10.1016/j.molstruc. 2020.127936.

[27] Gaussian 09, Revision E.02. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H.P. Hratchian, J.V. Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V.G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J.B. Foresman, and D.J. Fox. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

Chapitre I: Cadre théorique : Concepts et Méthodes

I.1. Introduction

Les ligands et leurs complexes des métaux de transition obtenus au cours de ce travail ont été caractérisés dans le cadre de l'approche de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Les propriétés moléculaires et électroniques sont calculées en fonction des diverses fonctionnelles proposées dans le code Gaussian. Les états excités de diverses multiplicités ont été examinés par la méthode TD-DFT. L'utilisation du code Gaussian nécessite donc une connaissance plus générale du formalisme de la DFT, avec quelques mises à jour rencontrées récemment dans la littérature, que nous exposons en détail dans ce chapitre.

I.2. Équation de Schrödinger pour un système à plusieurs corps

A la fin du XIXe siècle, on pensait que tout a été connu et que la description ultime de la nature avait été réalisée. La mécanique classique était utilisée pour prédire la dynamique des corps matériels, et l'électromagnétisme de Maxwell fournissait le cadre approprié pour étudier le rayonnement; la matière et le rayonnement étaient décrits en termes de particules et d'ondes, respectivement. Quant aux interactions entre la matière et le rayonnement, elles ont été bien expliquées par la force de Lorentz ou par la thermodynamique.

Ce n'est qu'au début du XXe siècle, que la physique classique a été sérieusement contestée sur deux fronts majeurs. Le 1er étant la théorie de la relativité d'Einstein de 1905 a montré que la validité de la mécanique newtonienne s'arrête à des vitesses très élevées (comparables à celle de lumière) et le second concernait le domaine microscopique où la physique classique échouait lamentablement à fournir la bonne explication pour plusieurs phénomènes nouvellement découverts, tels que le rayonnement du corps noir, l'effet photoélectrique, la stabilité atomique et la spectroscopie atomique, etc. Ces défaillances remarquables de la théorie classique a poussé les scientifiques à chercher de nouvelles approches non-traditionnelles.

La première véritable percée a eu lieu en 1900 lorsque Max Planck a introduit le concept de quantification de l'énergie. Il postula alors que l'échange du rayonnement entre le corps noir et son environnement se produit en quantités discrètes ou quantifiées (multiples entiers de h , une constante qui portera son nom). Cette idée a suscité de nouvelles réflexions et a déclenché une avalanche de nouvelles découvertes qui ont apporté des solutions aux plus remarquables problèmes de l'époque. Parmi ces découvertes, citons notamment l'explication de l'effet photoélectrique par Einstein, en 1905, la résolution du problème de la stabilité atomique et l'interprétation de la spectroscopie atomique par Niels Bohr, à travers son modèle semi-

classique de l'atome (1913) ainsi que le postulat de Compton qui a donné la confirmation la plus concluante pour l'aspect corpusculaire de la lumière (1923). Cette série de trouvailles a donné la confirmation expérimentale concluante de la nature corpusculaire de la lumière.

De l'autre côté, la nature purement corpusculaire de la matière a été mise en cause, par de Broglie en 1923 qui introduisit un postulat stipulant que les particules matérielles elles-mêmes ont un comportement ondulatoire. Ce concept a été confirmé expérimentalement en 1927 par Davisson et Germer.

Bien que le modèle de Bohr pour l'atome produisait des résultats qui concordaient bien avec les résultats expérimentaux spectroscopiques, on lui a reproché de ne pas avoir les ingrédients d'une théorie. Ceci avait incité Heisenberg et Schrödinger à chercher le fondement théorique sous-jacent à ces nouvelles idées. En 1925, leurs efforts ont payé ; ils ont soudé les différents résultats expérimentaux ainsi que les postulats de Bohr en une théorie raffinée, la mécanique quantique est née.

Historiquement, il y avait deux formulations indépendantes de la mécanique quantique. La première formulation, appelée mécanique matricielle, a été développée par Heisenberg (1925) pour décrire les structure à partir des raies spectrales observées. La mécanique matricielle a très bien réussi à compte tenu des quanta discrets de lumière émis et absorbés par les atomes. La deuxième formulation, appelée mécanique ondulatoire, est due à Schrödinger (1926) ; c'est une généralisation du postulat de Broglie. Cette méthode, plus intuitive que la mécanique matricielle, décrit la dynamique de la matière microscopique au moyen d'une équation d'onde, appelée équation de Schrödinger. Les solutions de cette équation donnent le spectre d'énergie et la fonction d'onde du système considéré. En 1927, Max Born proposa sa méthode probabiliste interprétation de la mécanique ondulatoire : il prend les modules au carré des fonctions d'onde qui sont des solutions de l'équation de Schrödinger et il les a interprétées comme des densités de probabilité.

Ainsi pour une description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin, on écrit l'équation de Schrödinger. La résolution de cette équation dépend des approximations utilisées. Il s'agit de rechercher les solutions de l'équation suivante :

$$\hat{H} \{ \vec{r}_i \} \Psi \{ \vec{R}_i \} = E \Psi \{ \vec{R}_i \} \quad (1)$$

Avec $\{ \vec{r}_i \} = \{ x_i, y_i, z_i \}$

$$\{ \vec{R}_i \} = \{ x_i, y_i, z_i, \sigma_i \}$$

C'est une équation aux valeurs propres, dont $\hat{H} \{ \vec{r}_i \}$ est l'opérateur Hamiltonien, $\Psi \{ \vec{R}_i \}$ représente une fonction d'onde poly électronique dépendant des variables d'espace et de la variable de spin, et E est l'énergie totale du système.

L'Hamiltonien, $\hat{H} \{ \vec{r}_i \}$ associé à un système avec plusieurs particules en interaction (N noyaux et n électrons) est défini par la somme de cinq termes (terme relatif à l'énergie cinétique des électrons, terme relatif à celle des noyaux, terme de répulsions électron-électron, terme de répulsions noyaux-noyaux et le terme d'attractions électrons-noyaux) soit :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} \quad (2)$$

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2M_K} \sum_K \Delta_K : \text{Énergie cinétique des N noyaux de masse } M_K.$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \Delta_i : \text{Énergie cinétique des n électrons de masse } m_e.$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K e^2}{R_{KI}} : \text{Interaction coulombienne attractive noyau-électron.}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} : \text{Interaction coulombienne répulsive électron-électron.}$$

$$\hat{V}_{n-n} = \sum_{K>L}^N \frac{Z_K Z_L e^2}{r_{KL}} : \text{Interaction coulombienne répulsive noyau-noyau.}$$

Soit :

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2M_K} \sum_K \Delta_K - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \Delta_i - \sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K e^2}{R_{KI}} + \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{K>L}^N \frac{Z_K Z_L e^2}{r_{KL}} \quad (3)$$

Pour un système possédant N noyaux et n électrons, le problème à traiter est un problème à (N+n) particules en interaction électromagnétique. La résolution exacte de l'équation (1) n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes. Pour les systèmes

polyélectroniques, la complexité du problème serait trop importante, elle provient du terme d'interaction interélectronique ($1/r_{ij}$) qui impose la non séparabilité des variables, c'est dire que le problème n'a pas de solution mathématiquement rigoureuse. Il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une manière approchée. Il existe deux ensembles d'approches approximatives utilisées en chimie : les méthodes semi-empiriques et les méthodes ab initio.

I.3. Les méthodes semi-empiriques

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

CNDO: Complete Neglect of Differential Overlap [1,2]: Elles négligent complètement les intégrales des répulsions entre atomes non chimiquement liés.

INDO: Intermediate Neglect of Differential Overlap [1,2]: les approximations introduites sont presque les mêmes que celles de CNDO, sauf par l'estimation des intégrales biélectroniques.

MINDO: Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap [3,4]: les intégrales biélectroniques à deux centres sont estimées selon l'approximation d'Ono. Elles constituent une bonne alternative pour le calcul exact des énergies de formation, des potentiels d'ionisation et des distances interatomiques dans la plupart des molécules de dimension moyenne.

I.4. Les méthodes ab initio

Les paramètres ajustés aux résultats expérimentaux ne sont pas utilisés. Les calculs sont généralement plus complexes nécessitant de gros moyens informatiques. Les calculs ab initio proviennent, soit des méthodes de Hartree Fock (et post-Hartree Fock) utilisant la fonction d'onde pour décrire le système quantique, soit de celles de la théorie de la fonctionnelle qui utilise la densité électronique. Le principal avantage de la DFT est l'économie du temps de calcul.

I.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité

Dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité on exprime l'énergie en fonction de la densité électronique. Les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent L.H. Thomas (1927), E. Fermi (1927, 1928) et P.A. Dirac (1930) sur le modèle du gaz d'électrons non interagissant. Le but des méthodes DFT est de déterminer des fonctionnelles qui permettent de donner une relation entre la densité électronique et l'énergie [5]. La DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [6], qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique. Les deux théorèmes montrent l'existence d'une fonctionnelle de la densité qui permet de calculer l'énergie de l'état fondamental d'un système.

I.5.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Ce théorème de Hohenberg et Kohn montre que la densité électronique est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système. Si on considère un gaz d'électrons, le potentiel externe agissant sur ces particules détermine l'état fondamental de ce système et la densité de charge correspondante [6]. Ainsi, toutes les propriétés concernant cet état sont des fonctionnelles du potentiel externe. Comme cela a été démontré initialement par Hohenberg et Kohn, en raison de la correspondance biunivoque existant entre le potentiel externe V_{ext} et la densité électronique $\rho(\vec{r})$,

L'expression de l'Hamiltonien électronique d'un système polyélectronique est:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \Delta_i + \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} + v_{\text{ext}}(r_i) \quad (4)$$

Avec
$$v_{\text{ext}}(r_i) = -\sum_{K=1}^N \frac{Z_K}{R_{Ki}} \quad (5)$$

$v_{\text{ext}}(r_i)$: Potentiel externe de l'électron i

$\rho(\mathbf{r})$: La densité électronique. Elle est égale à n , le nombre totale des électrons, lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n \quad (6)$$

L'énergie totale du système peut s'écrire comme la somme de trois fonctionnelles : celle de l'énergie potentielle noyau-électron, de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle électron-électron.

$$E[\rho] = V_{ne}[\rho] + T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (7)$$

En posant :

$$V_{ne}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (8)$$

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (9)$$

La fonctionnelle d'énergie s'écrit alors :

$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho] \quad (10)$$

Où $F[\rho]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et qui regroupe tous les termes indépendants du potentiel externe. Cette fonctionnelle contient l'énergie cinétique électronique et l'énergie potentielle répulsive électron-électron.

I.5.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Ce second théorème stipule que la fonctionnelle de la densité qui permet d'accéder à l'énergie de l'état fondamental donne la plus basse énergie si la densité est celle de l'état fondamental. Ce théorème se base sur le principe variationnel analogue à celui proposé dans l'approche de Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde, mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique :

$$\frac{\partial E[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} = 0$$

Ce deuxième théorème peut être énoncé de la façon suivante :

L'énergie associée à toute densité d'essai satisfaisant aux conditions aux limites, et à un potentiel $v_{ext}(\mathbf{r})$, est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental.

I.5.3. Equations de Kohn-Sham et leur résolution

Ce sont Kohn et Sham, en 1965, qui ont élaboré une méthode pratique pour trouver l'énergie de l'état fondamental à partir de la densité électronique de l'état fondamental [7], parce que les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent pas une procédure pour calculer cette énergie. L'idée de Kohn-Sham est d'utiliser un système fictif de n électrons non interagissant, de même densité électronique que le système réel en interaction.

$$\rho_{\text{fictif}}(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) \quad (11)$$

L'Hamiltonien du système s'écrit dans cette approximation de la manière suivante :

$$\hat{H}^{\text{KS}} = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{\text{fictif}}(\mathbf{r}_i) \right] = \sum_{i=1}^n \mathbf{h}_i^{\text{KS}} \quad (12)$$

Et accepte pour solution un déterminant de Slater. Les orbitales moléculaires de ce déterminant sont obtenues après la résolution de l'équation :

$$\sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{\text{fictif}}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i^{\text{KS}} = \varepsilon_i \varphi_i^{\text{KS}} \quad (13)$$

L'expression de l'énergie d'un système contenant n électrons interagissant entre eux est donnée par l'équation (10).

$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho] \quad (10)$$

L'objectif est d'exprimer l'énergie du système réel en fonction de l'énergie cinétique du système fictif $T_{\text{fictif}}[\rho]$.

La différence de l'énergie cinétique entre le système réel et le système fictif noté ΔT est :

$$\Delta T = T[\rho] - T_{\text{fictif}}[\rho] \quad (14)$$

La différence entre l'énergie potentielle non-classique et la répulsion coulombienne entre deux distributions de charges ponctuelles notée est ΔV .

$$\Delta V = V_{\text{ee}}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (15)$$

La fonctionnelle de la densité $E[\rho]$ peut être exprimée comme la somme :

- De l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interactif caractérisé par la même densité que celle du système réel $T_{\text{fictif}}[\rho]$

- De l'interaction de coulomb classique entre les électrons ou terme de Hartree $E_H[\rho]$ avec:

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (16)$$

- Du potentiel externe agissant sur les particules $V_{\text{ne}}[\rho]$

$$V_{\text{ne}}[\rho] = \int \rho(r) v_{\text{ext}}(r) dr \quad (17)$$

- D'une fonctionnelle décrivant l'interaction inter-électronique, non fournie à partir du système non interactif et exprimée comme $E_{\text{xc}}[\rho] = \Delta T[\rho] - \Delta V[\rho]$ appelée énergie d'échange-corrélation. Elle rend compte des effets à plusieurs corps qui ne sont pas décrits dans les autres termes. Ce terme contient toutes les différences entre le système fictif non interactif et le système réel interactif (incluant des corrections à la fois de l'interaction de coulomb et de l'énergie cinétique).

Donc :

$$E[\rho] = T_{\text{fictif}}[\rho] + E_H[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (18)$$

$$E[\rho] = T_{\text{fictif}}[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \int \rho(r) v_{\text{ext}}(r) dr + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (19)$$

Cette dernière équation peut être réécrite, après regroupement des trois derniers termes, sous la forme :

$$E[\rho] = T_{\text{fictif}}[\rho] + V_{\text{eff}}(r) \quad (20)$$

Le procédé utilisé pour trouver les solutions aux équations de Kohn-Sham est un processus itératif, sur la variable (k) définissant le nombre de cycle, successif auto-cohérent SCF (*Self Consistent Field*). Une densité initiale $\rho_{k=1}$ permet de déterminer $V_{\text{eff}(k=1)}$ avec :

$$V_{\text{eff}} = \frac{\delta V_{\text{ne}}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \rho(r)} \quad (21)$$

On utilise ce potentiel effectif dans les n équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir φ_i^{KS}

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{\text{eff}} \right] \varphi_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \varphi_i^{KS} \quad (22)$$

Enfin la dernière équation indique comment accéder à la densité à partir des n fonctions d'onde mono électroniques et permet de définir une nouvelle densité $\rho_{(k+1)}$:

$$\rho_{k+1}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\varphi_i^{KS}|^2 \quad (23)$$

Le processus est repris jusqu'à convergence de la densité, et de l'énergie, ε_i c'est-à-dire jusqu'à ce que les fonctions propres φ_i^{KS} et les valeurs propres ε_i soient pratiquement inchangées par rapport au cycle précédent ($k-1$).

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (24)$$

Le potentiel d'échange-corrélation est défini comme la dérivée de l'énergie échange-corrélation par rapport à la densité électronique :

Le problème pour la DFT, selon le schéma de Kohn et Sham, est de trouver une bonne approximation pour l'énergie d'échange-corrélation. Il existe plusieurs approximations de ce potentiel d'échange-corrélation.

I.5.4. Approximations utilisées en DFT

I.5.4.1. Fonctionnelles d'échange-corrélation

A. Approximation de la densité locale LDA

Les réussites de la théorie de la fonctionnelle de la densité reposent sur le fait que l'énergie d'échange-corrélation peut être corrigée en utilisant la fonctionnelle exacte pour un gaz homogène d'électrons ; la densité électronique et la fonction d'onde sont considérées localement comme constantes. La fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (25)$$

Le terme $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électron uniforme de la densité $\rho(\mathbf{r})$. De plus, $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = \varepsilon_x(\rho(\mathbf{r})) + \varepsilon_c(\rho(\mathbf{r})) \quad (26)$$

L'énergie d'échange pour un gaz homogène d'électrons (terme d'échange de Dirac [8]) symbolisé par S car reprise par Slater est connue exactement :

$$\varepsilon_x^S(\rho(\mathbf{r})) = \frac{-3}{4} \left(\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (27)$$

L'énergie de corrélation $\varepsilon_c(\rho(\mathbf{r}))$ ne peut être exprimée de manière exacte. L'approximation de cette énergie est établie par Vosko, Wilk et Nussair (VWN) [9]. Elle est basée sur une interpolation de résultats de calculs Monte-Carlo quantique très précis sur le gaz uniforme d'électrons réalisé par Ceperley et Alder [10-12] telle que :

$$\varepsilon_c(\rho(\mathbf{r})) = \frac{A}{2} \left[\text{Ln} \frac{x}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left(\text{Ln} \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} \right) + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \quad (28)$$

$$\begin{cases} x = \sqrt{\rho} \\ X(x) = x^2 + bx + c \\ Q = \sqrt{4c - b^2} \end{cases} \quad \begin{cases} A = 0.0621814 \\ x_0 = 0.409286 \\ b = 13.0720 \\ c = 42.7198 \end{cases}$$

Par le concept de LDA, il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale d'un système inhomogène. Cette approximation considérée localement permet de décrire correctement les systèmes ayant une densité électronique variant faiblement dans l'espace. Par contre la LDA, présente quelques défauts : certaines grandeurs sont surestimées, telles que les énergies de liaisons, d'autres sont sous-estimées, telles que les longueurs de liaisons [13-17].

A.1 Introduction du terme de spin

La LSDA (Local Spin Density Approximation) est l'introduction de la notion de spin dans l'approximation de la LDA. La densité électronique se divisant en deux populations spin haut et spin bas, l'énergie sera alors :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)) \rho(r) d^3r \quad (29)$$

L'avantage de cette approximation est qu'elle permet de décrire des systèmes placés dans un champ magnétique externe et d'accéder à la susceptibilité. La LSDA convient aussi bien aux systèmes dont la variation de la densité électronique est lente qu'aux systèmes dont la densité varie rapidement, ce qui la rend d'un usage plus fréquent que la LDA [18]. cependant, elle aussi surévalue les énergies de liaisons et donne des gaps trop faibles pour les semi-conducteurs et les composés isolants.

A.2 Introduction d'un gradient à l'approximation locale

Dans le but d'augmenter la performance de l'énergie d'échange-corrélation on introduit une dépendance du gradient de la densité [19,20], cette dernière est une manière pour modéliser le caractère non homogène et non local du système réel. L'expansion en gradient de l'énergie d'échange-corrélation s'écrit de la manière suivante :

$$E_{xc}^{GEA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GEA}(\rho(r)) \rho(r) dr + \int C_{xc}(\rho(r)) \frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho^{4/3}(r)} dr \quad (30)$$

Le premier terme de cette expansion donne l'approximation LDA. L'incorporation du second terme a donné la fonctionnelle appelée GEA (*Gradient Expansion Approximation*). Les résultats obtenus avec ces fonctionnelles sont moins précis que ceux obtenus par l'approximation LDA. La fonctionnelle $E_{xc}^{GEA}[\rho]$ a été alors modifiée afin de respecter les principales conditions aux limites ($E_x \geq 0, E_c > 0$). L'approximation résultante est appelée GGA pour (*Generalized Gradient Approximation*) :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla \rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(r), \nabla \rho(r)) dr \quad (31)$$

Les contributions pour l'échange et la corrélation sont développées séparément comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_x^{GGA}[\rho, \nabla\rho] + E_c^{GGA}[\rho, \nabla\rho] \quad (32)$$

la plus grande partie des erreurs de l'approximation locale LDA provient de la partie de l'énergie d'échange; une attention particulière sera donnée au développement de cette partie :

$$E_x^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_x^{LDA} - \int F(s(r)) \rho^{4/3}(r) dr \quad (33)$$

F étant la fonction du gradient de la densité réduite :

$$S(r) = \frac{|\vec{\nabla}\rho(r)|}{\rho^{4/3}(r)} \quad (34)$$

Perdew en 1985 a analysé l'expansion en gradient de l'énergie d'échange-corrélation dans l'espace réel et en 1986, avec Wang [21,22], ils proposèrent la première fonctionnelle GGA, notée PW86. Parallèlement, Becke au début de 1988 propose une fonctionnelle pour la partie corrélation [23], puis toujours en 1988 une nouvelle fonctionnelle d'échange notée B88 [24].

La fonctionnelle PW86 est basée sur une expansion du gradient du trou d'échange-corrélation dans sa forme LSDA :

$$F^{PW86}(s) = \left[1 + 1.296 \left(\frac{s}{p} \right)^2 + 14 \left(\frac{s}{p} \right)^4 + 0.2 \left(\frac{s}{p} \right)^6 \right]^{1/15} \quad (35)$$

$$\text{Avec } p = (24\pi^2)^{1/3}$$

Les fonctionnelles de corrélation ont des formes analytiques beaucoup plus compliquées.

La fonctionnelle de Becke (B88) est basée sur une analyse dimensionnelle de la densité d'échange :

$$F^{B88}(s) = \frac{\beta s^2}{1 + 6\beta s \sin^{-1}h(s)} \quad (36)$$

$$\beta = 0.0042$$

Où β étant un paramètre empirique.

Une modification de cette fonctionnelle, pour augmenter la précision des résultats, a été reprise en 1991 par Perdew et Wang [25] elle est notée PW91.

Une amélioration de la fonctionnelle d'échange de Becke [26] dans laquelle les auteurs ont non seulement optimisé mais aussi le coefficient d'échange de Dirac dans la partie LDA a conduit à la création de la fonctionnelle OPTX :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = 1.051.E_x^{LDA} - \int F^{OPTX}(s(\mathbf{r}))\rho^{43}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (37)$$

$$\text{Avec : } F^{OPTX}(s) = 1.43169 \left(\frac{\gamma s^2}{1 + \gamma s^2} \right)^2 \quad (38)$$

$$\text{Avec } \gamma = 0.006$$

Les trois coefficients ont été obtenus en reproduisant l'énergie Hartree- Fock de l'état fondamental des 18 premiers atomes (H-Ar).

B. Fonctionnelle méta-GGA

Des fonctionnelles dépendant, en plus du gradient $|\nabla\rho(\mathbf{r})|$ et de la densité électronique, de l'information semi locale apportée par le laplacien de la densité de spin orbitaire, $\nabla^2\rho_{i\sigma}(\mathbf{r})$ ou par la densité d'énergie cinétique orbitaire, $\tau_{\sigma}(\mathbf{r})$, ont été développées ($\sigma = \uparrow, \downarrow; \rho_{i\sigma} = |\phi_{i\sigma}|^2$) [27-31]. De telles fonctionnelles sont généralement appelées fonctionnelles de type méta-GGA.

L'expression de la fonctionnelle d'échange-corrélation de type méta-GGA est :

$$E_{xc}^{mGGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|, \nabla^2\rho_{i\sigma}(\mathbf{r}), \tau_{\sigma}(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (39)$$

Dans laquelle la densité d'énergie cinétique des orbitales de Kohn et Sham occupées, s'écrit :

$$\tau_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i^{occ} \left| \frac{\nabla_{i\sigma}(\mathbf{r})}{m_e} \right|^2 \quad (40)$$

La grandeur $\tau_{\sigma}(\mathbf{r})$ fournit une mesure de la localisation électronique [32,33] et peut être utilisée pour déterminer si le modèle localisé du trou d'échange-corrélation constitue une bonne approximation de la vraie fonction d'échange-corrélation pour le système considéré. En incluant la densité d'énergie cinétique orbitaire, les fonctionnelles méta-GGA permettent

ainsi d'apporter une amélioration vis-à-vis du modèle GGA. Les fonctionnelles de type méta-GGA abaissent en effet à nouveau les ordres de grandeur des erreurs relatives commises sur le calcul des énergies d'atomisation, qui sont de l'ordre de 2 à 3% [34,35].

Cependant, ces fonctionnelles demeurent semi-locales dans la mesure où elles dépendent uniquement de la densité et des orbitales de Kohn et Sham en un point donné et dans un intervalle infinitésimal autour de ce point. La prise en considération explicite du caractère non-local ne peut être atteinte qu'en utilisant des fonctionnelles d'échange-corrélation appelées (hybrides) par référence aux autres catégories de fonctionnelles présentées jusqu'ici (LDA, GGA, méta-GGA) qui constituent des fonctionnelles DFT. Le terme hybride fait référence à l'utilisation combinée de l'énergie d'échange exacte du modèle Hartree-Fock et de l'énergie d'échange-corrélation au niveau DFT. Ces fonctionnelles sont décrites dans le paragraphe suivant.

C. Fonctionnelles hybrides (H-GGA)

Les fonctionnelles hybrides sont des méthodes qui combinent, à l'énergie d'échange-corrélation sortie d'une méthode GGA convenue, un certain pourcentage d'échange de Hartree-Fock.

En 1993, Becke a montré que si une fraction d'énergie d'échange de Hartree Fock (HF) exacte était réintroduite [36], il y avait une amélioration significative de la précision des résultats DFT, en particulier la prévision des énergies de dissociation était améliorée.

Becke a employé la théorie de la connexion adiabatique pour appuyer son approche. Dans ce cadre il a montré que la fonctionnelle d'échange-corrélation peut être corrigée par une combinaison linéaire d'un système de référence Kohn-Sham purement non interagissant avec un système réel totalement interagissant.

Becke a donc choisi d'utiliser différemment l'échange exact en incluant seulement une partie de celui-ci dans l'énergie d'échange-corrélation. Il a proposé à cet effet une expression à trois paramètres qui sera désignée par B3 [37]:

$$E_{xc} = E_{xc}^{LDA} + a_0 \left(E_x^{exact} - E_x^{LDA} \right) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c \Delta E_c^{PW91} \quad (41)$$

Où les coefficients, a_0 , a_x et a_c sont déterminés de manière semi-empirique par ajustement sur les données expérimentales.

E_x^{exact} représente ici l'énergie d'échange exact obtenue à partir d'un calcul Hartree-Fock.

Dans le premier terme correctif, la valeur du coefficient a_0 peut être reliée au caractère « particules indépendantes » du système. Les deux termes suivants permettent d'optimiser des corrections de gradient, à la fois pour l'échange et pour la corrélation. A ce titre, l'équation ci-dessus représente la manière la plus simple de prendre en compte l'échange exact et de trouver la limite du gaz d'électrons uniforme.

Grace à cette approximation, la précision sur l'énergie est encore meilleure que lorsque l'on utilise les corrections de gradient généralisées.

La fonctionnelle hybride la plus connue et la plus utilisée par les chimistes est la B3LYP qui contient des fractions de l'énergie d'échange de LDA, HF et B(Becke 1988) ainsi que l'énergie de corrélation de LDA et de GGA (LYP), le tout modulé par trois paramètres empiriques.

$$E_{xc}^{\text{B3LYP}} = a_0 E_x^{\text{LDA}} + (1 - a_0) E_x^{\text{exact}} + a_1 E_x^{\text{B88}} + E_c^{\text{LDA}} + a_2 (E_c^{\text{LYP}} + E_c^{\text{LDA}}) \quad (42)$$

Où $a_0 = 0,80$, $a_1 = 0,72$ et $a_2 = 0,81$

Les paramètres a_0 , a_1 , et a_2 sont obtenus par un ajustage sur des données énergiques d'un ensemble d'atomes et de molécules [38]. Cette fonctionnelle donne des résultats remarquablement précis pour un grand nombre de systèmes [39]. Il a également été démontré qu'elle permet, contrairement aux GGA, de décrire correctement les propriétés magnétiques de composés moléculaires des métaux de transition. Cependant, elle est loin de mettre un point final aux problèmes liés à l'échange et à la corrélation en DFT [40,41]. Les fonctionnelles hybrides se sont révélée jusqu'à présent relativement efficace pour traiter la plupart des systèmes moléculaires, cette puissance expliquant la très grande popularité de la méthode (plus de 80 % des calculs de DFT de par le monde utilisent B3LYP).

D'autres fonctionnelles ont également été développées par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) sur la base purement théorique. Leurs performances sont tout à fait comparables à celles des fonctionnelles semi-empiriques actuellement utilisées et semblent très prometteuses pour l'étude des propriétés magnétiques. Les développements actuels visent à corriger une bonne fois pour tout le problème de self-interaction [42] et considèrent des termes d'ordre plus élevé dans le développement du gradient de la densité électronique, constituant ainsi une étape

nouvelle à la suite des GGA. De leur côté, Hamprecht, Cohen, Tozer et Handu (HCTH) [43] ont mis au point une fonctionnelle n'utilisant pas une fraction de l'échange exact mais qui donne de meilleurs résultats que B3LYP pour de nombreux systèmes, concernant aussi bien le calcul des énergies que l'optimisation de la géométrie. Elle est basée sur la reparamétrisation d'une fonctionnelle proposée par Becke (B97) et continue d'être améliorée pour élargir son domaine d'application. Bien entendu, des fonctionnelles hybrides peuvent être construites à partir de fonctionnelles GGA et méta-GGA. On parle alors de fonctionnelle hybride GGA comme B3LYP, de fonctionnelle hybride méta-GGA comme M06-2X.

D'autres fonctionnelles existent pour calculer la contribution énergétique associée à l'échange et à la corrélation, citons à titre d'exemples [44-47]:

D. Les fonctionnelles à séparation de portée (longue portée, courte portée)

On distingue deux types de fonctionnelles à séparation de portée ou bien dénommées fonctionnelles atténuées, la première famille est celle des fonctionnelles d'échange-corrélation de longue portée. La deuxième famille est celle des fonctionnelles d'échange-corrélation de courte portée. Et chacune sa propre relation de définition. Ce type de fonctionnelles portent le nom sr-DFT ou bien Ir-DFT, les premiers sont les fonctionnelles de courte portée, les deuxièmes sont les fonctionnelles de longue portée.

E. Les fonctionnelles doubles hybrides (DH)

Les fonctionnelles "doubles hybrides", dites à deux paramètres, ont été initialement proposées par Grimme, dans lesquelles les fractions d'énergie d'échange exacte a_x et d'énergie de corrélation MP2 a_c sont indépendantes. C'est une généralisation du travail de Sharkas et al. Dans lequel la première formulation rigoureuse des fonctionnelles "doubles hybrides" a été donnée dans le cas particulier où $a_c = a_x^2$. Ces développements reposent essentiellement sur les DFPTs (DFT perturbatif). Le lien entre les "doubles hybrides" à séparation de portée et les "doubles hybrides" standard est réalisé en substituant à la séparation de portée de la répulsion électronique une séparation linéaire.

Les fonctionnelles doubles hybrides standard portent le nom DEPT, mais celles à séparation de portée soit ils sont dénommées MC-sr-DEPT (multi-configuration short-range DFT) c'est-à-dire une combinaison entre la méthode post-HF MC-SCF avec une fonctionnelles de courte portée, en plus on peut trouver MP2-srDFT dont on mit à la place du MCSCF la méthode MP2, ou bien MP2-IrDFT c'est à- dire une combinaison entre la méthode MP2 et une

fonctionnelle de longue portée, ces fonctionnelles (DH) sont récents et très efficace du fait de la réduction du temps de calcul fait par les méthode post-HF.

Nous avons décrit jusqu'ici, les fonctionnelles les plus utilisées mais le développement de nouvelles fonctionnelles continue à progresser. Les fonctionnelles les plus fréquemment rencontrées dans la littérature [48] sont regroupées dans le **tableau I.1**.

Tableau I-1: Les fonctionnelles les plus usuelles de la littérature avec leurs années d'apparition et leurs termes d'échange et de corrélation

Fonctionnelles	Année	Terme d'échange			Terme de corrélation	
		$\rho, \nabla\rho$	τ	% XHF	$\rho, \nabla\rho$	τ
BLYP	1988	B88	Non	0	LYP	Non
B3LYP	1994	B88	Non	20	LYP	Non
PBE	1996	PBE	Non	0	PBE	Non
B98	1998	B98	Non	21,98	B98	Non
VSXC	1998	VSXC	Oui	0	VSXC	Oui
PBEO	1999	PBE	Non	25	PBE	Non
HFLYP	2002	Aucun	Non	100	LYP	Non
TPSSH	2003	TPSS	Oui	10	TPSS	Oui
BMK	2004	BMK	Oui	42	BMK	Non
B97-3	2005	B97-3	Non	26,93	B97-3	Non
M05	2005	M05	Oui	28	M05	Oui
M05-2X	2005	M05-2X	Oui	56	M05-2X	Oui
M06-L	2006	M06-L	Oui	0	M06-L	Oui
M06-HF	2006	M06-HF	Oui	100	M06-HF	Oui
M06	2007	M06	Oui	27	M06	Oui
M06-2X	2007	M06-2X	Oui	54	M06-2X	Oui
Fonctionnelles atténuées avec correction à longue portée						
CAM-B3LYP	2004	CAM-B88	-	19-65	LYP	-
wPBE	2004	PBE	-	0	PBE	-
wB97XD	2008	B97	-	0,22	B97	-
Fonctionnelles doubles hybrides (DH)						
mPW2PLYP	-	mPW, MP2	-	0,55	LYP, MP2	-
PBE0-2	-	PBE, MP2	-	0,79	PBE, MP2	-

I.5.5. Le choix des fonctionnelles dans la DFT

Le choix des fonctionnelles d'échange-corrélation dans la DFT dépend des propriétés que nous recherchons. Le **tableau I.2** résume les différentes fonctionnelles selon la nature des propriétés visées.

Tableau I-2: Les différentes fonctionnelles selon la nature des propriétés visées.

Les fonctionnelles	Propriétés recherchées
PBE0, B3LYP	L'énergie d'excitation verticale en valence locale.
wB97XD, CAM-B3LYP	L'énergie d'excitation pour les gros systèmes conjugués, transfert de charge, haut ordre de valence, excitation verticale de Rydberg.
M06-2X	L'énergie d'excitation de l'état triplet.
wB97XD, M06-2X	Le calcul des différents types d'énergie d'excitation.
wB97, τ HCTH. PBE38	La polarisabilité et l'hyperpolarisabilité.
B97-2	RMN.
B3LYP	La vibration moléculaire.
CAM-B3LYP	L'absorption à deux photons.
B3LYP, PBE0	Le dichroïsme circulaire électronique (ECD).
PBE0, M06-2X	Les paramètres de la structure pour les molécules organiques.
HSE06, B3PW91	Le gap énergétique.
M06-2X	Les données thermodynamiques pour les systèmes organiques.
M06, BP86, B3LYP, MN15L	Les transitions dans les complexes métalliques.
PW6B95-D, suivi par M06-2X-D3, wb97XD	Les interactions faibles.
M06-2X, la base d'OA 3-zêta + dispersion	Les liaisons halogène.
B3LYP, TPSSh	L'étude des clusters de carbone.
PBE, BP86 (sans hybridation).	Calcul des composants des métaux bi-nucléaires.
PBE0	Le moment dipolaire et la distribution de la densité électronique.
M06-2X	L'énergie d'ionisation verticale pour les systèmes organiques.
wB97X	L'affinité électronique verticale pour les systèmes organiques et le gap énergétique à l'état fondamental.

I.5.6. Les bases d'orbitales atomiques utilisées dans les calculs

En plus des approches entreprises pour la construction du terme d'échange corrélation, il est nécessaire de présenter également les types de bases d'orbitales atomiques utilisées dans les calculs faisant appel à la DFT. Ainsi, les deux types d'orbitales atomiques sont :

- Les orbitales de type Slater ou STO [49]
- Les orbitales de type Gaussienne ou GTO [50]

L'expression des orbitales de type Slater en coordonnées sphériques est la suivante :

$$\chi^{\text{STO}}(\mathbf{r}, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (43)$$

Où N est le facteur de normalisation, n , l et m sont les nombres quantiques principal, secondaire et magnétique, respectivement, ζ est l'exposant de Slater qui détermine la taille de l'orbitale, $Y_{l,m}$ sont les harmoniques sphériques décrivant la partie angulaire de la fonction. A cause de la complexité des calculs d'intégrales moléculaires sur une base STO, ce type de fonctions n'est pas fréquemment employé dans les programmes de calcul.

La deuxième classe de bases d'orbitales atomiques, sont les fonctions Gaussiennes (GTO) proposées par Boys [51] et qui s'expriment comme suit :

$$g(\alpha, \vec{r}) = C x^n y^l z^m \exp(-\alpha r^2) \quad (44)$$

α étant la constante qui détermine la taille de la fonction et les valeurs de n , l et m définissent la nature de l'orbitale atomique.

Les fonctions Gaussiennes sont plus répandues dans les calculs théoriques. Ceci est probablement dû à une propriété mathématique qui permet de faciliter d'une façon considérable le calcul d'intégrales moléculaires multicentriques en remplaçant le produit de deux gaussiennes centrées en deux points A et B par une autre gaussienne centrée au point C.

Les orbitales atomiques de Slater sont en pratique, approchées en combinant plusieurs orbitales atomiques de type gaussienne. La plus simple étant la base STO-nG encore appelée base minimale dans laquelle, les orbitales de type Slater sont représentées par n gaussiennes primitives.

Cette base donne une assez bonne description de la densité électronique aux distances éloignées du noyau ($r \rightarrow \infty$), mais la description du comportement de la fonction d'onde exacte au voisinage du noyau ($r \rightarrow 0$), est assez mauvaise. C'est pourquoi, plusieurs bases gaussiennes

étendues ont été élaborées et qui se distinguent par le nombre de fonctions contractées et par les coefficients de contraction. Rappelons qu'une fonction gaussienne contractée (CGTO) est une combinaison linéaire de gaussiennes primitives (PGTO) et qui se présente sous la forme suivante :

$$G^{CGTO} = \sum_{\lambda=1}^k d_{\lambda} g_{\lambda}^{PGTO} \quad (45)$$

d_{λ} est le coefficient de contraction de la gaussienne primitive g_{λ} .

k est le degré de contraction.

Ainsi, nous pouvons avoir les bases suivantes :

- La base simple- ξ , ou SZ (simple zêta), pour une seule contraction.
- La base double- ξ , ou DZ (double zêta), pour deux contractions.
- La base triple- ξ , ou TZ (triple zêta), pour trois contractions.

La DZ, par exemple, est construite en doublant le nombre de fonctions de la base minimale pour décrire la fonction d'onde avec plus de précision. Les fonctions de polarisations, sont utilisées notamment pour l'étude des propriétés magnétiques et optiques. Elles peuvent être aussi ajoutées pour améliorer la qualité des résultats et décrire la forme du nuage électronique par rapport à la symétrie sphérique de l'atome.

Un autre type de bases introduites par Pople en 1971 [52,53], sont caractérisées par les symboles:

- n-ijG pour les bases DZ.
- n-ijkG pour les bases TZ.

n étant le nombre de primitives pour les orbitales internes alors que i , j et k sont les nombres de primitives pour les orbitales de valence. Pour montrer la polarisation des orbitales nous ajoutons deux astérisques à la notation précédente (n-ijG**).

I.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT)

Pour les études concernant les états excités (énergie d'excitation, la polarisabilité et les propriétés optiques), nous faisons appel à la TD-DFT. Dans ce cas, les équations de Kohn-Sham deviennent:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}_1, t) = H \varphi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}_1, t) = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}[\rho](\mathbf{r}_1, t) \right) \varphi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}_1, t) \quad (46)$$

$$\rho(\mathbf{r}_1, t) = \sum_{i=1}^n \left| \varphi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}_1, t) \right|^2 \quad (47)$$

Le potentiel effectif (V_{eff}) s'écrit ainsi en fonction du temps :

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_1, t) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_1, t) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1, t) \rho(\mathbf{r}_2, t)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}_1, t) \quad (48)$$

L'objectif étant de prédire l'évolution de la densité électronique lorsque le potentiel externe varie. La variation de la densité ainsi obtenue constitue la réponse du système.

Dans ce cadre, le développement la densité se fait sous forme de séries de Taylor. Plusieurs propriétés comme la polarisabilité, l'énergie d'excitation, nécessitent uniquement le développement au premier ordre et dépendent donc de la variation de la densité au premier ordre. Cette dernière dépend alors de la fonction χ qui représente la réponse linéaire. Après une transformation de Fourier nous pouvons convertir les équations dépendantes du temps en équations dépendantes de la fréquence :

$$\delta \rho_1(\mathbf{r}_1, \omega) = \int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \omega) \delta V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_2, \omega) d\mathbf{r}_2 \quad (49)$$

Kohn et Sham formulent leurs équations dépendantes du temps, en remplaçant la fonction exacte de la réponse linéaire χ par une fonction χ_s d'un système sans interactions appelé alors « système de Kohn et Sham non interagissant ». Le potentiel est ainsi substitué par un potentiel effectif de Kohn et Sham tel que :

$$\chi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) = \sum_{ij} (n_j - n_i) \frac{\varphi_i(\mathbf{r}_1) \varphi_j^*(\mathbf{r}_1) \varphi_i(\mathbf{r}_2) \varphi_j^*(\mathbf{r}_2)}{\omega - (\varepsilon_i - \varepsilon_j) + i\eta} \quad (50)$$

La réponse d'un système de Kohn-Sham non interagissant (décrit par une fonction mono électronique) est donné par :

$$\delta \rho = \chi_s \delta V_{\text{eff}} \quad (51)$$

La variation du potentiel effectif δV_{eff} étant la somme des trois termes suivants :

- le terme de coulomb : $\int \frac{\delta \rho(\mathbf{r}_1, \omega) \delta \rho(\mathbf{r}_2, \omega)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$

- le terme externe : $\delta V_{\text{ext}}(r_1, \omega)$

- le terme d'échange-corrélation : $\delta V_{\text{xc}}(r_1, \omega)$

Tel que :
$$\delta V_{\text{eff}} = \int \frac{\delta \rho(r_1, \omega) \delta \rho(r_2, \omega)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + \delta_{\text{ext}}(r_1, \omega) + \delta_{\text{xc}}(r_1, \omega) \quad (52)$$

Le dernier terme n'est autre que la dérivée de la fonctionnelle du potentiel d'échange-corrélation dépendant du temps :

$$\delta V_{\text{xc}}(r_1, \omega) = \int f_{\text{xc}}(r_1, r_2, \omega) \delta \rho(r_2, \omega) dr_2 \quad (53)$$

$$f_{\text{xc}} = \frac{d^2}{d\rho^2} (\rho \varepsilon_{\text{xc}}[\rho])_{\rho=\rho_0} \quad (54)$$

Où : ε_{xc} est la fonctionnelle d'échange-corrélation.

I.7. Conclusion

Dans ce chapitre, les différentes méthodes d'approximation nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger ont été étalées. Nous nous sommes principalement intéressés à la théorie de la fonctionnelle de la densité avec une attention particulière à l'interprétation de ses fondements. Nous avons montré que la difficulté essentielle provient de la formulation de la fonctionnelle d'échange-corrélation qui a engendré plusieurs types d'approximations.

Références bibliographiques

- [1] J.A. Pople, D. P. Santry, G.A. Segal. *Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. I. Invariant Procedures*. J. Chem. Phys. 43, (1965), S129.
- [2] J.A. Pople, G.A. Segal. *Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. II. Calculations with Complete Neglect of Differential Overlap*. J. Chem. Phys. 43, (1965). S136.
- [3] N.C. Baird, M.J.S. Dewar. *Ground States of σ -Bonded Molecules. IV. The MINDO Method and Its Application to Hydrocarbons*. J. Chem. Phys. 50, (1969), 1262.
- [4] R.C. Bingham, M.J.S. Dewar, H. Lo. *Ground states of molecules. XXV. MINDO/3. Improved version of the MINDO semiempirical SCF-MO method*. J. Am. Chem. Soc. 97, (1975), 1285.
- [5] (a) R.G. Parr, W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, (1989).
- (b) L. J. Bartolotti, K. Flurchick, *An Introduction to Density Functional Theory*. Reviews in Computational Chemistry, K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd, Eds., VCH Publishers, Vol. 7, pp. 187 (1996).
- (c) A. St-Amant. *Density Functional Methods in Biomolecular Modeling*. Reviews in Computational Chemistry, K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd, Eds., VCH Publishers, New York, Vol. 7, pp. 217 (1996).
- (d) T. Ziegler. *Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics*. Chem. Rev. 91, (1991), 651.
- (e) E.J. Baerends, O.V. Gritsenko. *A Quantum Chemical View of Density Functional Theory*. J. Phys. Chem. 101, (1997), 5383.
- [6] P. Hohenberg, W. Kohn. *Inhomogeneous Electron Gas*. Phys. Rev. 136, (1964), B846.
- [7] W. Kohn, L.J. Sham. *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Phys. Rev. 140, (1965), 1133.
- [8] P.A.M. Dirac. *Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom*. Math. Proc. Camb. Phil. Soc. 26, (1930), 376.
- [9] S.J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair. *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis*. Can. J. Phys. 58, (1980), 1200.
- [10] D.M. Ceperley, B.J. Alder. *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*. Phys. Rev. Lett. 45, (1980), 566.

- [11] J.P. Perdew, A. Zunger. *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*. Physical Review B.23(10), (1981), 5048.
- [12] G. Ortiz, P. Ballone. *Correlation energy, structure factor, radial distribution function, and momentum distribution of the spin-polarized uniform electron gas*. Physical Review B. 50(3), (1994), 1391.
- [13] P.A. Cazade. *Interactions chromophore-substrat dans les matériaux hybrides : approche spectroscopique expérimentale et théorique*. Université de Pau et des pays de l'Adour, (2008).
- [14] W. Kohn. *Nobel Lecture: Electronic structure of matter - wave functions and density functionals*. Rev. Mod. Phys 71, (1999), 1253.
- [15] C. Hajlaoui, *Etude des propriétés structurales et électroniques des nanofils semiconducteurs III-V*. INSA Rennes, (2014).
- [16] D. Bagayoko. *Understanding density functional theory (DFT) and completing it in practice*. AIP Advances. 4, (2014), 127104.
- [17] A. Dal Corso, A. Pasquarello, A. Baldereschi, R. Car. *Generalized gradient approximations to density-functional theory: A comparative study for atoms and solids*. Physical Review B.53 (3), (1996), 1180.
- [18] Betranhandy, thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, (2005).
- [19] K. Capelle. *A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory*. Brazilian Journal of Physics, vol. 36, no. 4A, December, (2006).
- [20] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Generalized gradient approximation made simple*. Physical Review Letters, 78, (1997), 1396.
- [21] J.P. Perdew. *Accurate Density Functional for the Energy: Real-Space Cutoff of the Gradient Expansion for the Exchange Hole*. Physical Review Letters. 55, (1985), 2370.
- [22] J.P. Perdew, W. Yue. *Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation*. Physical Review B. 33, (1986), 8800.
- [23] A.D. Becke. *Correlation energy of an inhomogeneous electron gas: A coordinate-space model*. Journal of Chemical Physics. 88, (1988), 1053.
- [24] A.D. Becke. *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour*. Physical Review A. 38, (1988), 3098.
- [25] J.P. Perdew, Y. Wang. *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*. Phys. Rev. B.45, (1992), 13244.

- [26] A.D. Becke. *Density functional calculations of molecular bond energies*. J. Chem. Phys. 84, (1986), 4524.
- [27] V. Tschinke, T. Ziegler. *On the shape of spherically averaged Fermi-hole correlation functions in density functional theory. I. Atomic systems*. Can. J. Chem. 67, (1989), 460.
- [28] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha. *Accurate Density Functional with Correct Formal Properties: A Step Beyond the Generalized Gradient Approximation*. Phys. Rev. Lett. 82, (1999), 5179.
- [29] L.A.E. Leal. *Theoretical Description of the Optical Properties of Nanostructures Within Time Dependent Density Functional Theory*. University of the Basque Country, (2013).
- [30] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, L.A. Constantin, J. Sun. *Workhorse semilocal density functional for condensed matter physics and quantum chemistry*. Phys. Rev. Lett. 106, (2011) 179902.
- [31] J. Tao, J.P. Perdew, V.N. Staroverov, G.E. Scuseria. *Climbing the density functional ladder: Non-empirical metageneralized gradient approximation designed for molecules and solids*. Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 146401.
- [32] Becke. A. D., J. Chem. Phys., 112, (2000), 4020.
- [33] A.D. Becke, K.E. Edgecombe. *A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems*. J. Chem. Phys. 92, (1990), 5397.
- [34] C. Admo, M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, *The meta-GGA functional: Thermochemistry with a kinetic energy density dependent exchange-correlation functional*. J. Chem. Phys. 112, (2000), 2643.
- [35] S. Kurth, J.P. Perdew, P. Blaha, *Molecular and solid-state tests of density functional approximations: LSD, GGAs, and meta-GGAs*. Int. J. Quant. Chem. 75, (1999), 889.
- [36] A.D. Becke. *A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories*. J. Chem. Phys. 98, (1993), 1372.
- [37] A.D. Becke. *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*. J. Chem. Phys. 98, (1993), 5648.
- [38] C. Cramer. *Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models*. Second ed. Chichester, (2004).

- [39] V. Barone. *Inclusion of Hartree-Fock exchange in the density functional approach. Benchmark computations for diatomic molecules containing H, B, C, N, O, and F atoms.* Chem. Phys. Lett. 226, (1994), 392.
- [40] M. D. Wodrich, C. Corminboeuf, P. von Ragué Schleyer. *Systematic Errors in Computed Alkane Energies Using B3LYP and Other Popular DFT Functionals.* Org. Lett. 8, (2006), 3631.
- [41] E.M. Sproviero, J.A. Gascon, J.P. McEvoy, G.W. Brudvig, V.S. Batista. *Characterization of synthetic oxomanganese complexes and the inorganic core of the O₂-evolving complex in photosystem II: Evaluation of the DFT/B3LYP level of theory.* J. Inorg. vBiochem. 100, (2006), 786.
- [42] E. Ruiz, S. Alvarez. *About the calculation of exchange coupling constants using density-functional theory: The role of the self-interaction error.* J. Chem. Phys. 123, (2005), 164110.
- [43] F.A. Hamprecht. A.J. Cohen. D.J. Tozer, N.C. Handy. *Development and assessment of new exchange-correlation functionals.* J. Chem. Phys. 109, (1998), 6264.
- [44] R. Gruber. *Étude théorique de réactions de Heck intramoléculaires.* Université de Lyon, (2014).
- [45] J. Toulouse. *Extension multidéterminantale de la méthode de Kohn-Sham en théorie de la fonctionnelle de la densité par décomposition de l'interaction électronique en contributions de longue portée et de courte portée.* Université Paris 6, (2005),
- [46] E. Fromager. *Développements de méthodes en chimie quantique : théorie de la fonctionnelle de la densité multi-déterminantale pour l'état fondamental et les états excités.* Université de Strasbourg, (2013).
- [47] E.A. Miloud. *Etude quantique des clusters de molécules pushpull. Structures et propriétés physiques.* Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès, (2017).
- [48] Y. Zhao, D.G. Truhlar. *The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals.* Chem Account, 120, (2008), 215.
- [49] J.C. Slater. *Atomic Shielding Constants.* Phys. Rev. 36, (1930), 57.
- [50] A.D. Becke. *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour.* Phys. Rev. A. 38, (1988), 3098.

[51] S.F.Boys. *Electronic wavefunctions. I. A general method of calculation for stationary states of any molecular system.*Proc. Roy. Soc.A200, (1950), 542.

[52] R. Ditchfield, W.J.Hehre, J.A.Pople.*Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules.* J. Chem. Phys. 54, (1971), 724.

[53] W.J. Hehre, R,Ditchfield, J.A. Pople. *Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules.*J. Chem. Phys., 56, (1972), 2257.

**Chapitre II: Synthèse, caractérisations structurale et spectrale
de nouveaux ligands et de leurs complexes de
nickel(II) et de cuivre (II).**

II.1. Introduction

La taille du ligand et sa configuration joue un rôle très important dans les réactions de complexation ; il est nécessaire de procéder à une étude structurale de chaque ligand afin de déterminer son mode de coordination et sa capacité de se lier avec un ou plusieurs centres métalliques.

Le but de ce chapitre est de présenter les méthodes de synthèse de nos ligands et de leurs complexes, ainsi que leurs caractérisations par les différentes méthodes d'analyses structurales courantes.

II.2. Synthèses des ligands

Les deux bases de Schiff utilisées dans ce travail, à savoir le (E)-2-((9-ethyl-9H-carbazol-3-ylimino)methyl)phenol (**SIC**), le (E)-1-((9-ethyl-9H-carbazol-3-ylimino)methyl)naphthalen-2-ol (**NIC**), ont été synthétisées par condensation directe entre la 9-ethyl-9H-carbazol-3-amine et l'aldéhyde (le salicylaldehyde et le 2-hydroxy-1-naphthaldehyde, respectivement) [1], comme illustré dans le schéma II.1. Leurs structures sont représentées dans la figure II.1.

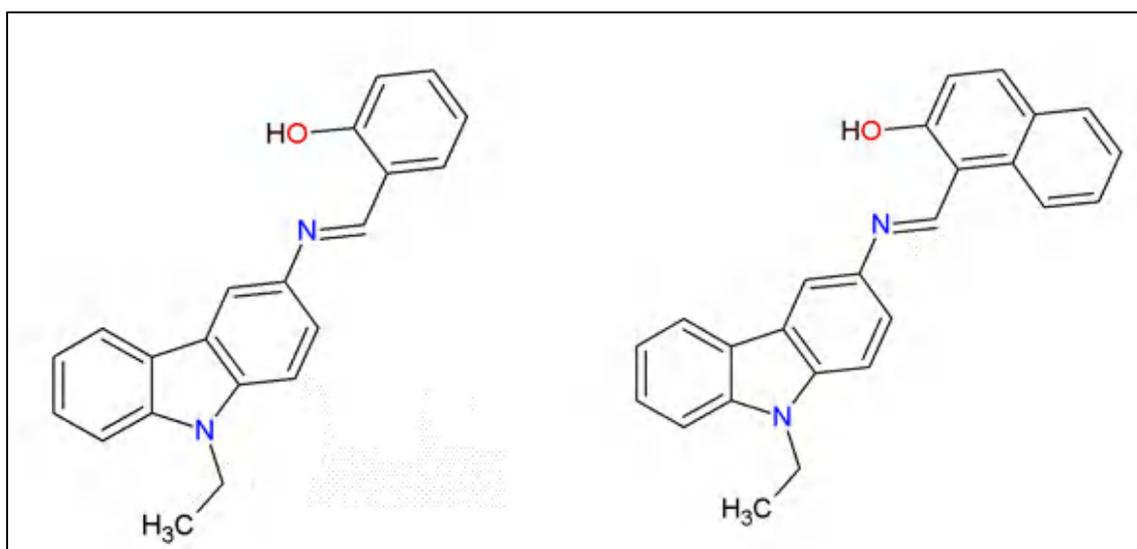


Figure II-1: Structures des deux bases de Schiff synthétisées.

II.2.1. Synthèse du (E)-2-((9-ethyl-9H-carbazol-3-ylimino)methyl)phenol (SIC)

Dans un bicol de 100 ml surmonté d'un réfrigérant muni d'une agitation magnétique, on place 5,2 mmol de 9-ethyl-9H-carbazol-3-amine (1,1 g) et 5,2 mmol de salicylaldehyde (0,63 g) dans 12 ml d'éthanol. Le mélange est porté à reflux pendant 1 h.

Après refroidissement, le précipité obtenu est filtré puis lavé sous vide par l'éthanol froid. Le produit récupéré sous forme de poudre jaune a été purifié par recristallisation dans l'éthanol.

II.2.2. Synthèse du (E)-1-((9-ethyl-9H-carbazol-3-ylimino)methyl)naphthalen-2-ol (NIC).

Le NIC a été synthétisé de la même manière que le SIC. Dans un bicol de 100 ml surmonté d'un réfrigérant muni d'une agitation magnétique, on place 5,2 mmol de 9-ethyl-9H-carbazol-3-amine (1,1 g) et 5,2 mmol de 2-hydroxy-1-naphthaldehyde dans 12 ml d'éthanol. Le mélange est porté à reflux pendant 1 h. Après refroidissement, le précipité obtenu est filtré puis lavé sous vide par l'éthanol froid. Le produit récupéré, poudre orange, a été purifié par recristallisation dans l'éthanol.

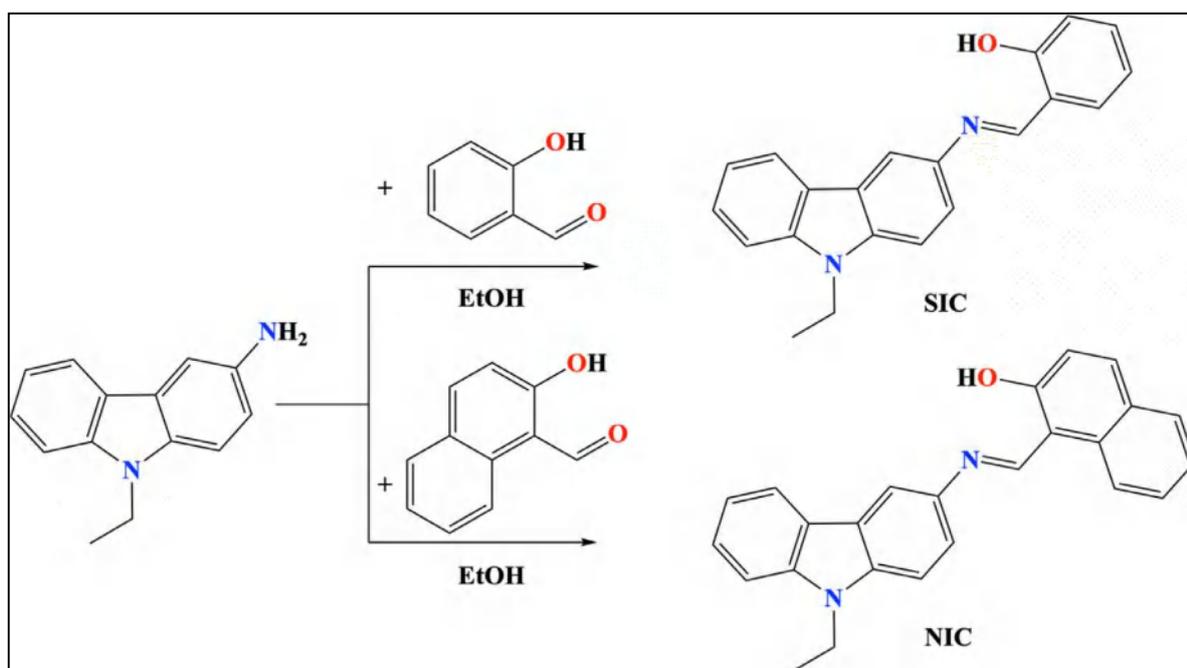


Schéma II-1: Séquence réactionnelle pour la synthèse des deux ligands bidentates SIC et NIC.

Chapitre II: Synthèse, caractérisations structurale et spectrale

de nouveaux ligands et de leurs complexes de nickel(II) et de cuivre (II).

L'ensemble des caractéristiques physico-chimiques des deux ligands synthétisés sont résumées dans le **tableau II.1**. Leurs structures ont été explorées par différentes méthodes d'analyses dont, la RMN du proton, les spectroscopies infrarouge et UV-visible et la voltamétrie cyclique.

Tableau II-1: Caractéristiques physico-chimiques des deux ligands synthétisés.

Base de Schiff	Rendement(%)	Aspect	T° de fusion (°C)	Mode de purification
SIC	65	Poudre jaune	114	Recristallisation dans l'éthanol
NIC	80	Poudre orange	184	Recristallisation dans l'éthanol

II.3. Caractérisations structurales des ligands synthétisés

Les deux ligands ont été caractérisés par RMN ^1H , spectroscopie infrarouge, UV-Visible et voltammétrie cyclique.

II.3.1. Résonance magnétique nucléaire du proton

Les spectres RMN ^1H des ligands ont été enregistrés dans le chloroforme deutéré. Le tétraméthylsilane est utilisé comme référence.

II.3.1.1. Le ligand SIC

Le spectre RMN ^1H du SIC donne un signal sous forme de triplet avec un déplacement chimique de 1,47 ppm qui correspond aux trois protons du groupement CH_3 lié à un CH_2 et un quadruplet enregistré à 4,42 ppm correspondant aux deux protons du groupement CH_2 lié au CH_3 . Le singulet situé à 8,80 ppm correspond au proton du groupement azométhine ($-\text{CH}=\text{N}$). Le singulet enregistré à 11,75 ppm est dû au proton du groupement OH. Tous les autres pics entre 6,98 et 8,22 ppm sont dus aux protons aromatiques.

Poudre jaune obtenue avec un rendement de 65 %. P.f. 114 °C. ^1H RMN (CDCl_3 , 250 MHz): 11,75 (s, 1H, -OH); 8,8 (s, 1H, -CH = N-); 8,22 (d, 1H, J = 7,77 Hz); 8,09 (d, 1H, J =

Chapitre II: Synthèse, caractérisations structurale et spectrale

de nouveaux ligands et de leurs complexes de nickel(II) et de cuivre (II).

1,93 Hz); 7,56-7,43 (m, 4H); 7,37 (d; 1H, J = 8,5 Hz); 7,28 (t, 1H, J 1 = 8,11 Hz, J 2 = 6,57 Hz); 7,09 (d, 1H, J = 7,97 Hz); 6,98 (t, 1H, J 1 = 7,36 Hz; J 2 = 7,46 Hz); 4,42 (q, 2H, CH₂); 1,47(t, 3H, CH₃).

II.3.1.2. Le ligand NIC

Le spectre RMN ¹H du composé NIC montre un triplet à 1,46 ppm qui correspond aux trois protons du groupement CH₃ lié à un CH₂ et un quadruplet enregistré à 4,39 ppm correspondant aux deux protons du groupement CH₂ lié au CH₃. Le singulet situé à 9,47 ppm, correspond au proton du groupement azométhine (-CH=N). Le singulet enregistré à 15,98 ppm est dû au proton du groupement OH. Les protons aromatiques donnent un multiplet enregistré entre 7,13 et 8,18 ppm.

Poudre orange obtenue avec un rendement de 80 %. P.f. 184 °C. ¹H RMN (CDCl₃, 250 MHz): 15,98 (s, 1H, -OH); 9,47 (s, 1H, -CH = N-); 8,18 (d, 1H, J = 8,4 Hz); 8,14 (d, 1H, J = 7,6 Hz); 8,10 (d, 1H, J = 2 Hz); 7,79 (d, 1H, J = 9,2 Hz); 7,72 (d, 1H, J = 7,2 Hz); 7,48-7,56 (m, 3H); 7,44 (t, 2H, J = 8,4 Hz); 7,33 (t, 1H, J = 7,6 Hz); 7,27 (t, 1H, J = 12 Hz); 7,13 (d, 1H, J = 9,2 Hz); 4,39 (q, 2H, CH₂); 1,46 (t, 3H, CH₃).

II.3.2. Spectroscopie infrarouge

Les analyses en infrarouge ont été menées à température ambiante sur un spectrophotomètre IR à transformée de Fourier de type JASCO (FT/IR-6300). Les spectres sont tracés entre 500 et 4000 cm⁻¹ (**figure II.2**).

Nous remarquons que les modes des principales bandes de vibration des différents groupes des ligands (**tableau II.2**) sont soit des vibrations d'élongation ou de déformation.

Les deux spectres IR contiennent une bande située à 3300 cm⁻¹ correspondant à la vibration des groupements hydroxyles O-H. Une autre bande d'absorption située à 1613 cm⁻¹ qui est attribuée à la fonction azométhine C=N confirmant la formation de la base de Schiff, est aussi observée pour les deux ligands. Nous observons également une bande à 1146 cm⁻¹ pour SIC et à 1144 cm⁻¹ pour NIC, qui est attribuée à la fonction C-N. Des bandes larges situées à 1453 cm⁻¹ et 1443 cm⁻¹ pour les ligands SIC et NIC, respectivement, correspondent à la vibration des groupements CH₃.

Outre ces bandes, les vibrations correspondant aux groupements NC-H aliphatiques, sont repérées à 3053 et 3051 cm⁻¹ pour SIC et NIC, respectivement.

Chapitre II: Synthèse, caractérisations structurale et spectrale

de nouveaux ligands et de leurs complexes de nickel(II) et de cuivre (II).

Les vibrations d'élongations de la liaison C-O sont caractérisées par des bandes dans la région 1330-1340 cm^{-1} . La formation de nos bases de Schiff se confirme par l'absence de bandes correspondant aux fonctions aldéhyde, devant apparaître à environ 1720 cm^{-1} [2, 3].

Tableau II-2: Les principales bandes de vibration des spectres IR des deux ligands (SIC et NIC).

Modes de vibrations	SIC	NIC
$\nu(\text{N-C})$ (élong.)	1146	1144
$\nu(\text{N=C})$ (élong.)	1613	1613
$\nu(\text{NC-H})$ (élong.)	3053	3051
$\nu(\text{CH}_3)$ (élong-sym.)	2964	2964
$\nu(\text{C=C})$ (élong.)	1607	1605
$\nu(\text{CH}_3)$ (déform.)	1453	1443
$\nu(\text{C-O})$ (élong.)	1330	1340
$\nu(\text{O-H})$ (élong.)	3300	3300

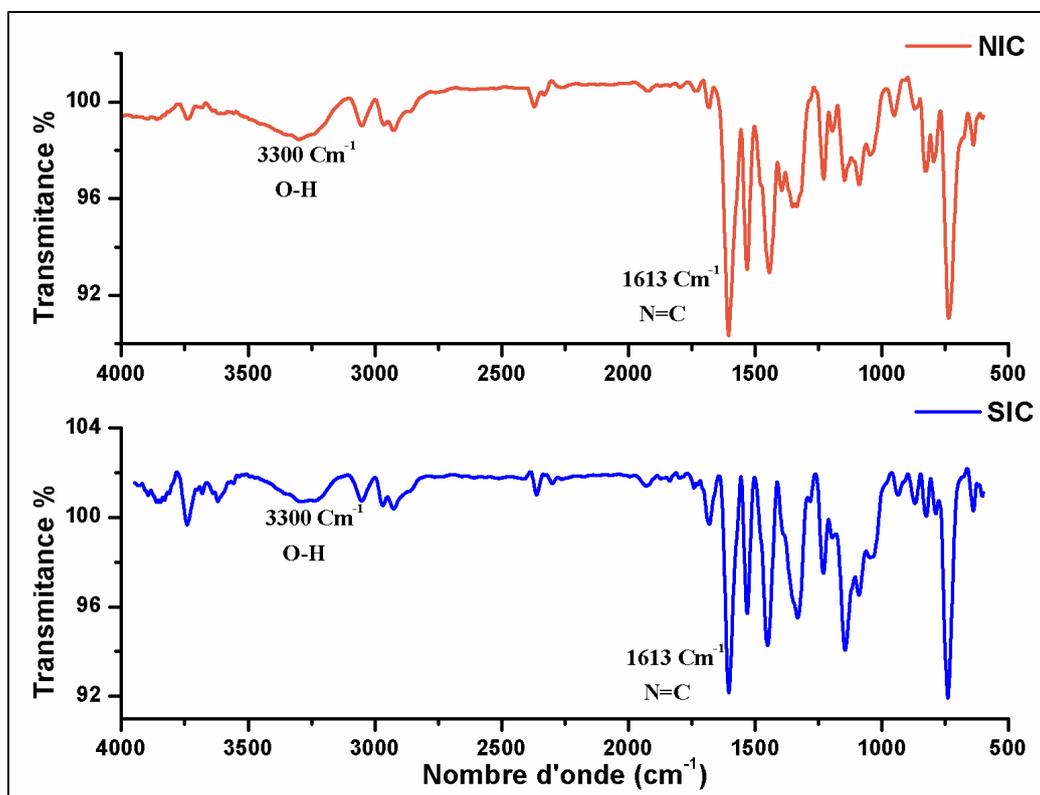


Figure II-2: Spectres IR des deux ligands (SIC et NIC).

II.3.3. Spectroscopie électronique

Les analyses de l'absorption UV-Vis ont été menées sur un spectrophotomètre JASCO V-660 avec une cuve en quartz de 1 cm de trajet optique, dans l'intervalle de 200 à 800 nm. Le solvant utilisé est le DMF (10^{-5} mol/L). L'influence du solvant sur la configuration des bases de Schiff est importante, à cause de l'équilibre céto-énolique. Il sera donc difficile de les caractériser. Les bases de Schiff de type anilinesalicylidène sont susceptibles d'exister, dans les solvants ayant des caractères polaires et protiques, sous deux formes tautomères en équilibre, une forme énolique majoritaire et une autre cétonique minoritaire [4]. L'étude d'un semblable équilibre montre la présence, d'une structure cétonique dont le pourcentage dépend de la nature du milieu et des substituants [5]. La configuration cétonique est d'autant plus dominante dans le cas d'un solvant polaire protique et des substituants à effet électronique donneur.

Il a été en outre observé empiriquement que la structure énolique se caractérise par des bandes en deçà de 400 nm et la forme cétonique par des bandes au-delà de cette fréquence [6].

Les résultats des données des spectres sont résumés dans le **tableau II-3**.

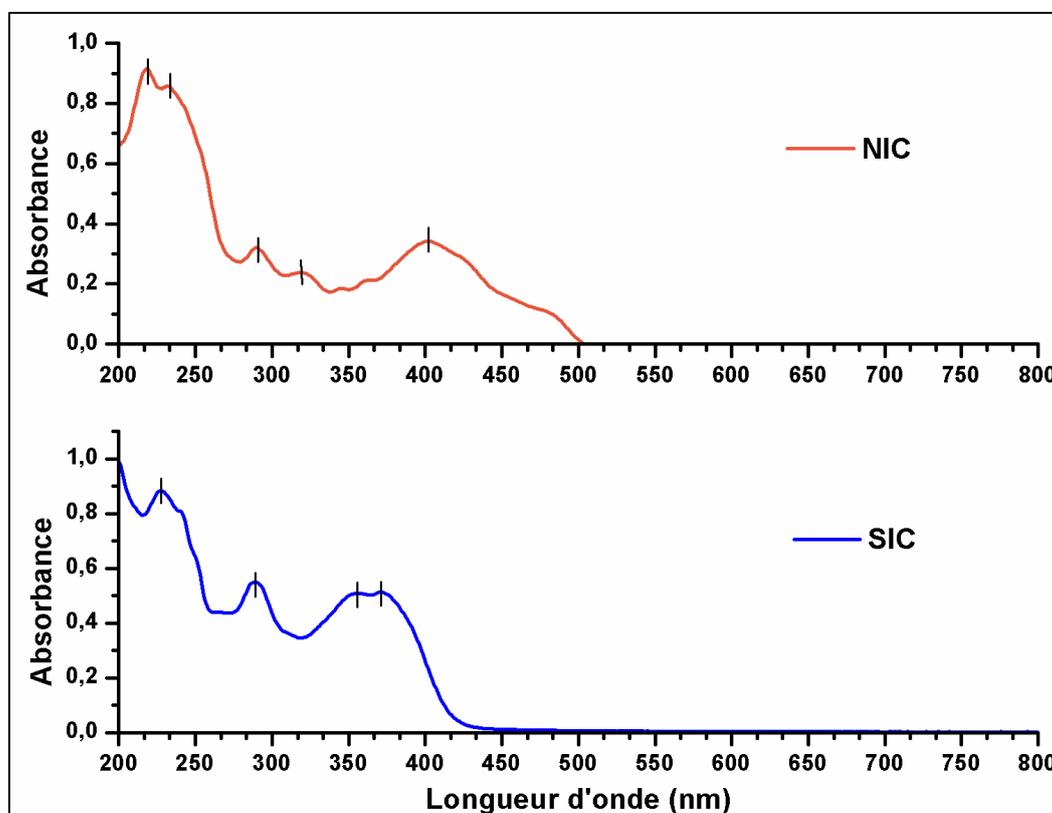


Figure II-3: Spectres UV-Vis des deux ligands (SIC et NIC) réalisés dans du DMF (10^{-5} mol/L).

Chapitre II: Synthèse, caractérisations structurale et spectrale

de nouveaux ligands et de leurs complexes de nickel(II) et de cuivre (II).

L'analyse des spectres UV-Visible obtenus pour nos bases de Schiff dans le DMF (**figure II-3**) a montré l'existence des bandes d'absorption à 227 et 288 nm pour le ligand SIC, et à 218, 232 et 288 nm pour le NIC. Ces bandes sont affectées à l'excitation des électrons π du système aromatique [7].

Les bandes à 355 et 370 nm pour le SIC et à 318 nm pour le NIC, sont attribuées au transfert de charge et aux interactions intramoléculaires [8,9]. Toutes ces bandes se trouvent en deçà de 400 nm. Elles caractérisent donc la seule forme tautomérique énole-imine. La stabilité de cette forme est due à la formation de la liaison hydrogène intramoléculaire, entre le doublet non liante de l'azote et la fonction hydroxyle (**figure II.4**).

Néanmoins, le spectre de NIC présente une bande d'absorption au-delà de 400 nm (à 402 plus exactement). Ceci est dû à la présence d'un autre cycle aromatique attracteur d'électrons qui favorise la formation de la forme tautomérique céto-imine. La stabilité de cette forme est assurée par des interactions soluté-solvant, de type de liaisons hydrogène intermoléculaires [10] (**figure II.5**).

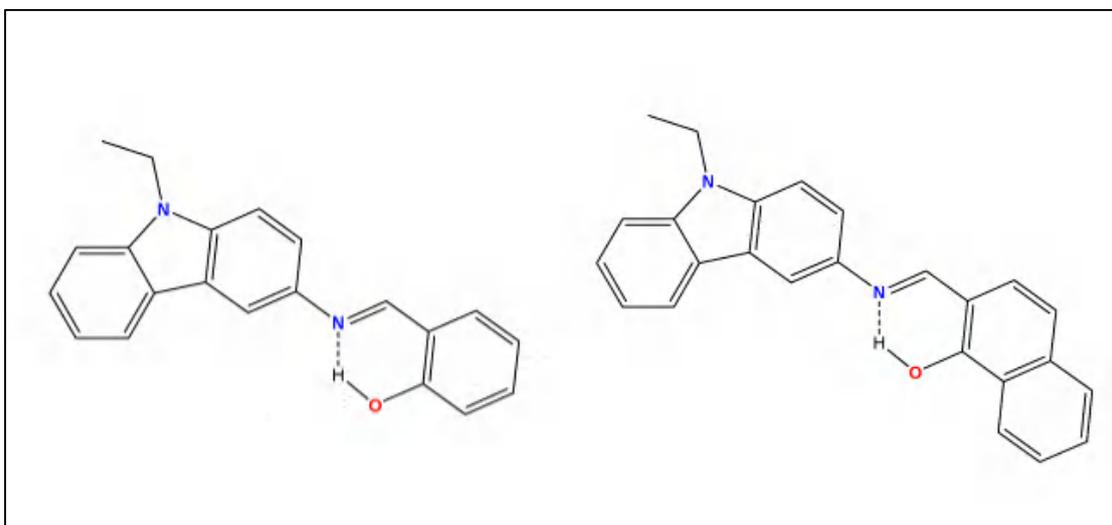


Figure II-4: Les liaisons hydrogène intramoléculaires, pour le SIC (à gauche) et le NIC (à droite).

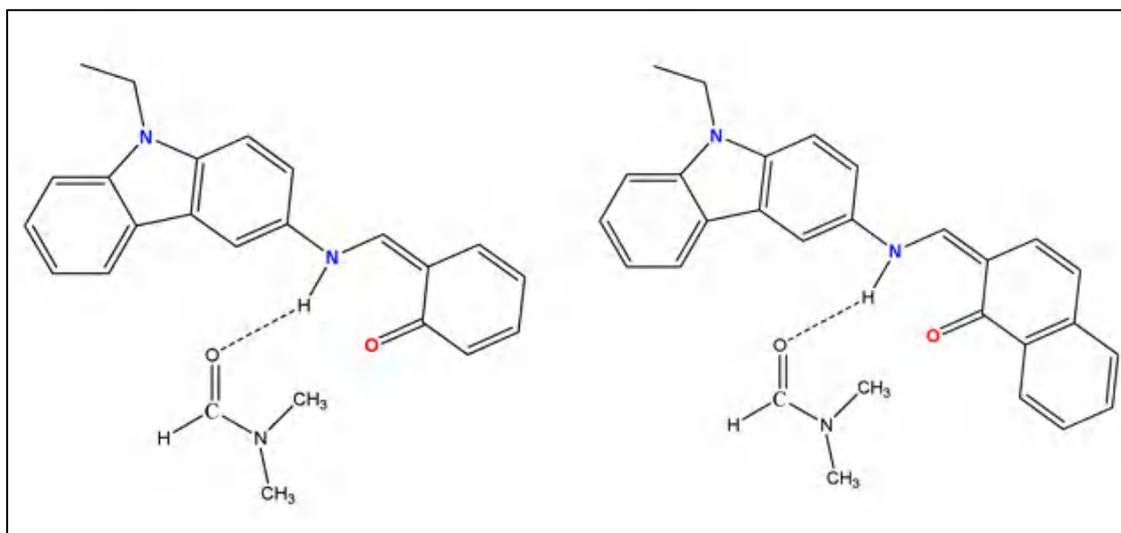


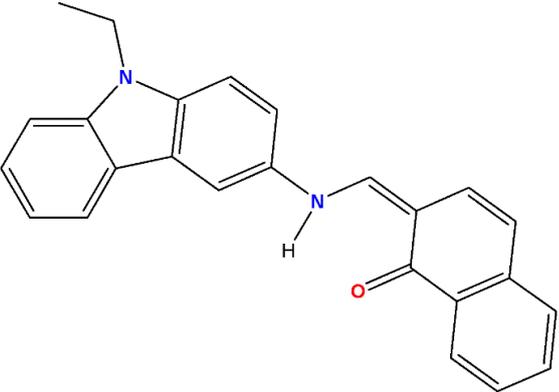
Figure II-5: Les liaisons hydrogène intermoléculaires, pour le SIC (à gauche) et le NIC (à droite).

Tableau II-3: Les bandes d'absorption électronique des deux ligands (SIC et NIC) avec leur structure d'équilibre céto-énolique.

Base de Schiff	λ (nm) Absorbance)	Configuration (céto-énole)
SIC	227 (0,87) 288 (0,54) 355 (0,50) 370 (0,50)	
NIC	218 (0,90) 232 (0,85) 288 (0,31) 318 (0,24)	

Chapitre II: Synthèse, caractérisations structurale et spectrale

de nouveaux ligands et de leurs complexes de nickel(II) et de cuivre (II).

	4020,34)	
--	----------	--

II.4. Synthèse des complexes métalliques

Les quatre complexes ont été synthétisés selon le mode opératoire général décrit dans la littérature [1]. La synthèse des quatre complexes est représentée à travers le schéma réactionnel (schéma II-2).

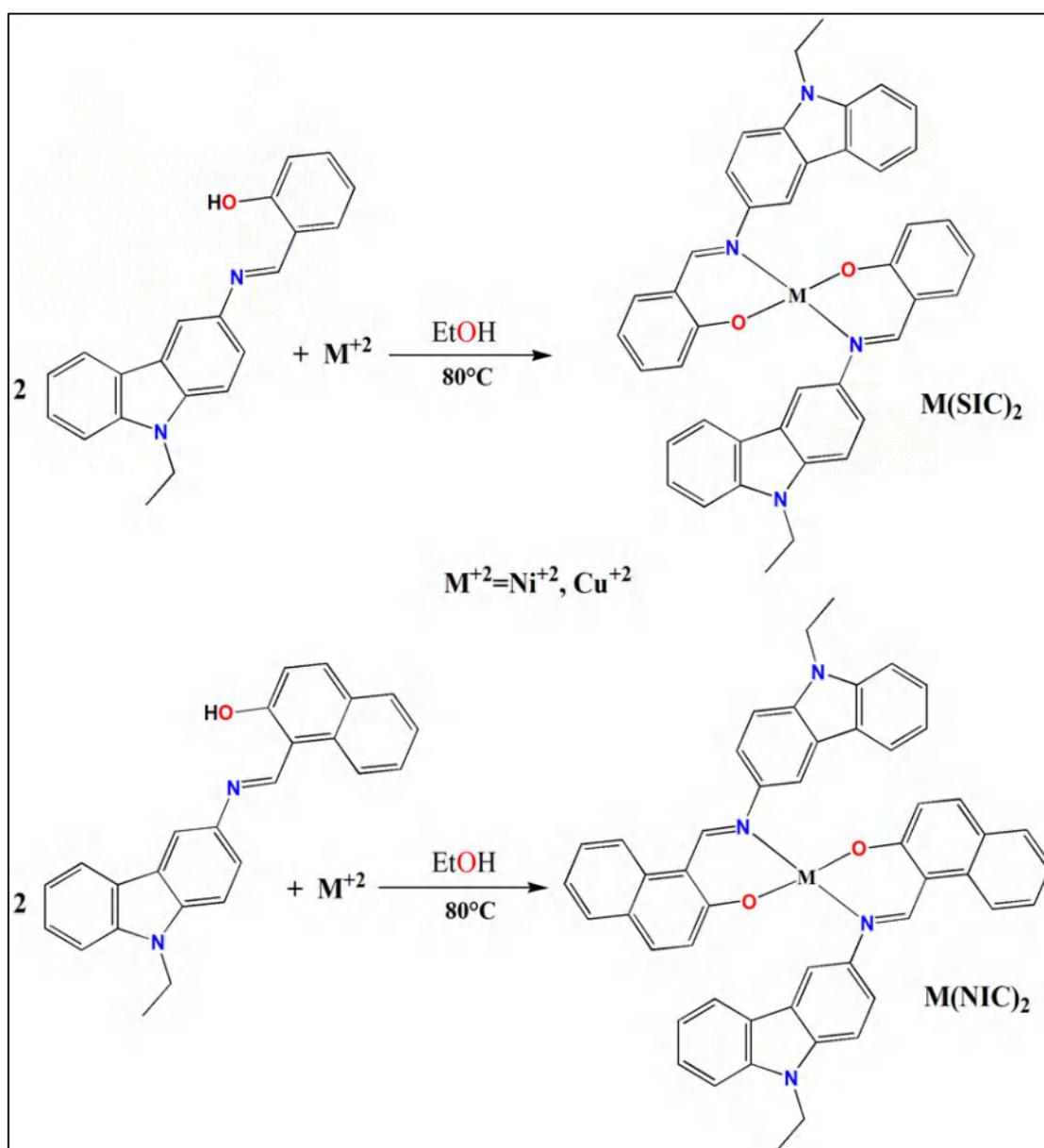


Schéma II-2: Séquence réactionnelle de la synthèse des quatre complexes.

Chapitre II: Synthèse, caractérisations structurale et spectrale

de nouveaux ligands et de leurs complexes de nickel(II) et de cuivre (II).

II.4.1. Synthèse des complexes Ni (SIC)₂ et Ni (NIC)₂

Dans un ballon bicol de 100 ml surmonté d'un réfrigérant muni d'une agitation magnétique, on introduit 0,37 g (1,2 mmol) de SIC (ou 0,43 g (1,2 mmol) de NIC, et 0,14 g (0,6 mmol) de sel métallique NiCl₂.6H₂O, dans 10 ml d'éthanol. Le mélange réactionnel a été porté à reflux (80°C) pendant 1 heure, sous agitation constante.

Après refroidissement, les précipités obtenus ont été filtrés puis lavés sous vide par l'éthanol froid. Les produits récupérés ont été purifiés par recristallisation dans un mélange éthanol/DMF (1/1).

II.4.2. Synthèse des complexes Cu (SIC)₂ et Cu (NIC)₂

Les complexes du cuivre (II) ont été synthétisés de la même manière que ceux du nickel. 0,6 mmol de CuCl₂.H₂O (0,1 g) et 1,2 mmol, 0,37 g de SIC (1,2 mmol, 0,43 g de NIC, selon le cas) dans 10 ml d'éthanol sont placés dans un ballon bicol de 100 ml surmonté d'un réfrigérant et muni d'une agitation magnétique. Le mélange a été porté à reflux pendant 1 heure. Après refroidissement, les précipités obtenus ont été filtrés puis lavés sous vide par l'éthanol froid. Les produits récupérés ont été purifiés par recristallisation dans du DMF.

II.5. Caractérisation structurale des complexes des bases de Schiff synthétisés

Après la synthèse des quatre complexes Ni(SIC)₂, Ni(NIC)₂, Cu(SIC)₂ et Cu(NIC)₂, nous avons entrepris l'étude de leurs structures et leurs modes de coordination par IR, UV-visible, voltamétrie cyclique et DRX. Les caractéristiques physico-chimiques des quatre complexes synthétisés sont résumées dans le **tableau II.4**.

Chapitre II: Synthèse, caractérisations structurale et spectrale
de nouveaux ligands et de leurs complexes de nickel(II) et de cuivre (II).

Tableau II-4: Caractéristiques physico-chimiques des quatre complexes synthétisés.

Complexes	Rendement (%)	Aspect	T° de fusion (°C)	Mode de purification
Ni(SIC) ₂	75	Cristaux verts	> 260	recristallisation dans l'éthanol/DMF (1/1)
Ni(NIC) ₂	70	Cristaux verts	> 260	recristallisation dans l'éthanol/DMF (1/1)
Cu(SIC) ₂	80	Cristaux marron	> 260	recristallisation dans DMF
Cu(NIC) ₂	65	Cristaux marron	> 260	recristallisation dans DMF

II.5.1. Spectroscopie infrarouge

Les spectres IR de deux complexes Ni(SIC)₂ et Ni(NIC)₂ fournissent des renseignements très précieux relatifs à la nature du groupe fonctionnel lié à l'ion métallique. Leurs analyses nous ont permis d'assigner des modes de vibration aux bandes les plus importantes (**tableau II.5**).

II.5.1.1. Les complexes du nickel (II) : Ni(SIC)₂ et Ni(NIC)₂

Les deux spectres IR des ligands SIC et NIC ont présenté des fréquences d'élongation à 1330 cm⁻¹ et à 1340 cm⁻¹ attribuées à leurs groupes C-O phénolique, respectivement. Dans les spectres des complexes en **figureII-6**, ces fréquences se sont déplacées vers les hautes fréquences; 1335 cm⁻¹ et 1399 cm⁻¹, successivement (un déplacement hypsochrome). Ce déplacement soutient la coordination de l'atome d'oxygène du ligand vers l'ion métallique [11]. Par ailleurs, la fréquence de vibration d'élongation de la liaison C=N est décalée vers les fréquences inférieures (un déplacement bathochrome) ; de 1613 cm⁻¹ à 1604 cm⁻¹ et 1600 cm⁻¹ en passant du SIC ou du NIC à leurs complexes, respectivement. Cela suggère une coordination de l'azote imine du ligand vers l'ion métallique [12,13].

Les pics à 1444 cm⁻¹ pour le complexe Ni(SIC)₂ et à 1428 cm⁻¹ pour le complexe Ni(NIC)₂, correspondent à la vibration des groupements CH₃. Les modes de vibration de la liaison C-H aliphatique des complexes apparaissent aux mêmes fréquences que la liaison C-H aliphatique des ligands.

Chapitre II: Synthèse, caractérisations structurale et spectrale

de nouveaux ligands et de leurs complexes de nickel(II) et de cuivre (II).

Il semble important de signaler l'absence de la large bande autour de 3300 cm^{-1} , dans les spectres des complexes, qui était attribuée à la vibration de O-H dans le groupe phénolique des ligands [12].

D'autre part, de nouvelles bandes dans l'intervalle $450\text{-}750\text{ cm}^{-1}$, sont apparues et qui sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons Ni-O et Ni-N [14].

Tableau II-5: Les principales bandes de vibration des spectres IR des complexes Ni(SIC)₂ et Ni(NIC)₂.

Modes de vibrations	Ni(SIC) ₂	Ni(NIC) ₂
$\nu(\text{N-C})$ (élong.)	1148	1194
$\nu(\text{N=C})$ (élong.)	1604	1600
$\nu(\text{NC-H})$ (élong.)	3053	3051
$\nu(\text{CH}_3)$ (élong-sym.)	2966	2970
$\nu(\text{C=C})$ (élong.)	1532	1573
$\nu(\text{CH}_3)$ (déform.)	1444	1428
$\nu(\text{C-O})$ (élong.)	1335	1399
$\nu(\text{Ni-O})$ (élong.)	450-750	450-750
$\nu(\text{Ni-N})$ (élong.)	450-750	450-750

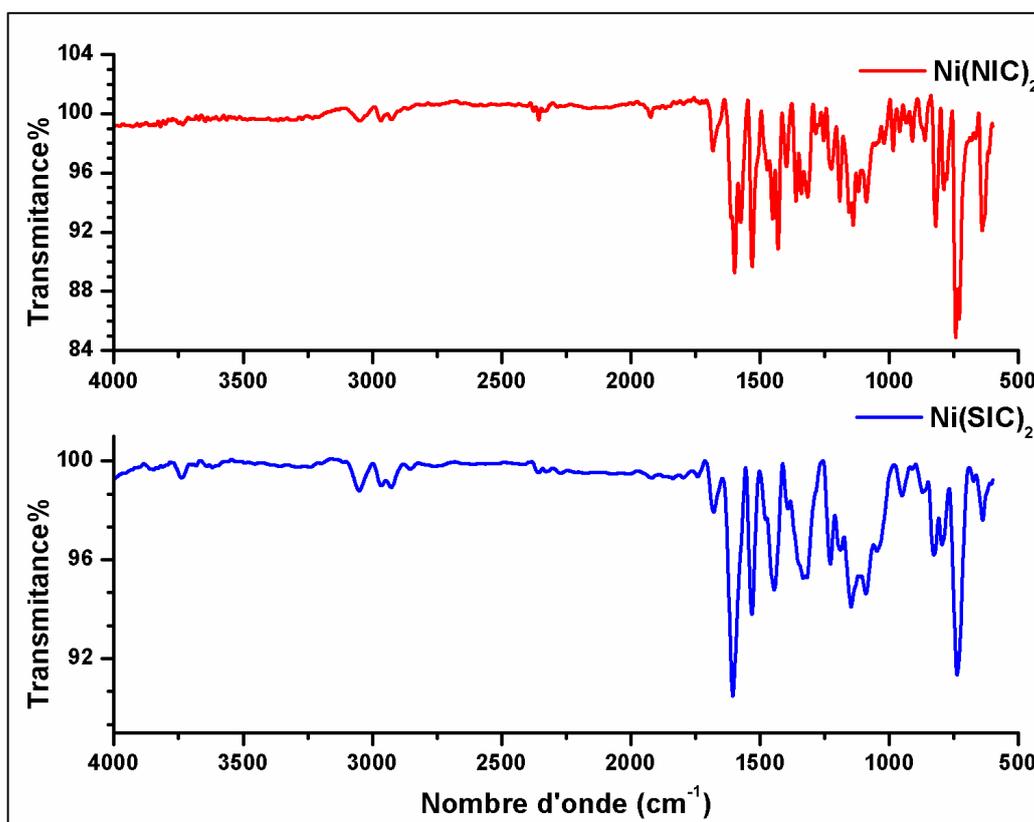


Figure II-6 : Spectres IR des complexes Ni(SIC)₂ et Ni(NIC)₂.

II.5.1.2. Les complexes du cuivre (II) : Cu(SIC)₂ et Cu (NIC)₂

Nous observons là encore, un déplacement bathochrome de la bande des groupements imines C=N, de 1613 cm⁻¹ à 1600 cm⁻¹ caractérisant le passage des ligands aux complexes et un déplacement hypsochrome de la bande des groupements C-O. Ce dernier déplacement fait passer la bande du SIC et du NIC de 1330 cm⁻¹ vers 1332 cm⁻¹ et de 1340 cm⁻¹ à 1400 cm⁻¹, respectivement, lors de la complexation (**tableau II.6**). Les deux déplacements confirment la coordination des deux hétéroatomes (N, O) au métal [11-13].

Les spectres IR des deux complexes en **figure II.7** présentent également des pics à 1444 cm⁻¹ (Cu(SIC)₂) et à 1436 cm⁻¹ (Cu(NIC)₂), correspondant à la vibration des groupements CH₃. Alors que les vibrations de la liaison C-H aliphatique apparaissent à 3053 cm⁻¹, pour les deux complexes.

Nous remarquons aussi que la bande à 3300 cm⁻¹ présente dans les spectres infrarouges des ligands et qui est attribuée à la vibration de O-H dans le groupe phénolique, disparaît dans les

Chapitre II: Synthèse, caractérisations structurale et spectrale

de nouveaux ligands et de leurs complexes de nickel(II) et de cuivre (II).

spectres des complexes [11]. Tandis que de nouvelles bandes dans l'intervalle $450-750\text{ cm}^{-1}$ apparaissent et sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons Cu-O et Cu-N [14].

Tableau II-6: Les principales bandes de vibration des spectres IR des complexes $\text{Cu}(\text{SIC})_2$ et $\text{Cu}(\text{NIC})_2$.

Modes de vibration	$\text{Cu}(\text{SIC})_2$	$\text{Cu}(\text{NIC})_2$
$\nu(\text{N-C})$ (élong.)	1138	1226
$\nu(\text{N=C})$ (élong.)	1600	1600
$\nu(\text{NC-H})$ (élong.)	3053	3053
$\nu(\text{CH}_3)$ (élong-sym.)	2960	2957
$\nu(\text{C=C})$ (élong.)	1525	1531
$\nu(\text{CH}_3)$ (déform.)	1444	1436
$\nu(\text{C-O})$ (élong.)	1332	1400
$\nu(\text{Cu-O})$ (élong.)	450-750	450-750
$\nu(\text{Cu-N})$ (élong.)	450-750	450-750

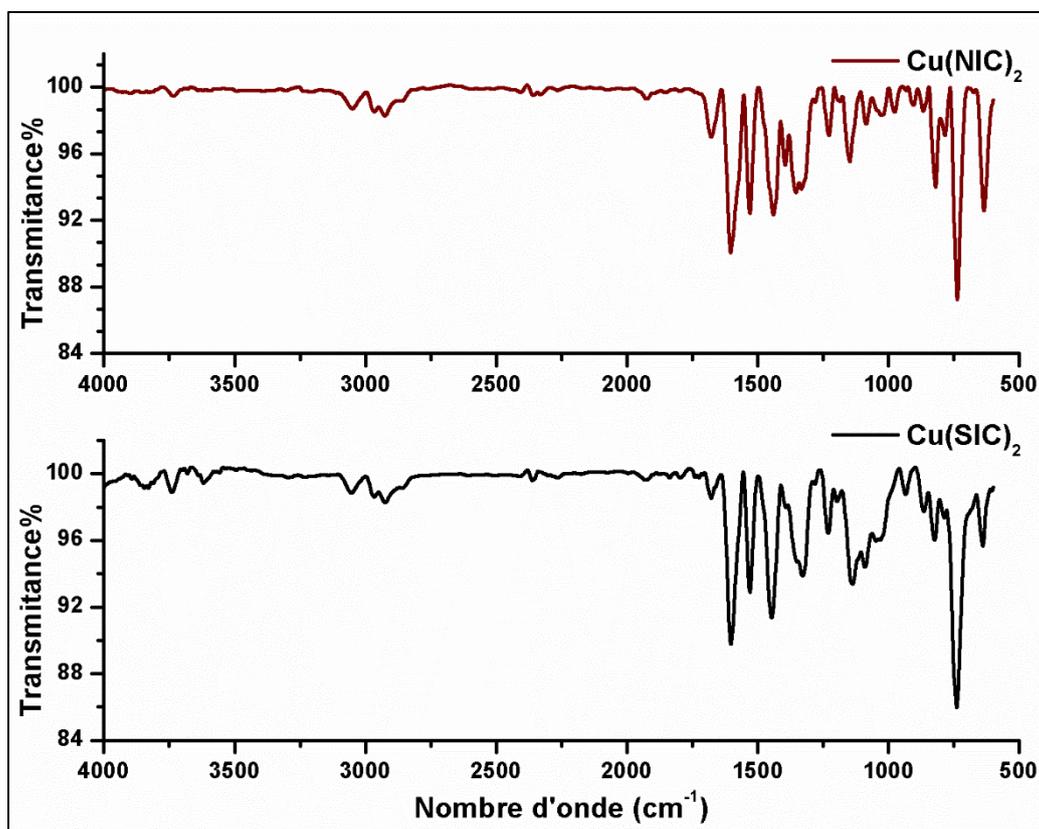


Figure II-7: Spectres IR des complexes $\text{Cu}(\text{SIC})_2$ et $\text{Cu}(\text{NIC})_2$.

II.5.2. La voltamétrie cyclique

L'ensemble de nos expériences électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat (Voltalab PGZ 301) relié à un micro-ordinateur doté d'un logiciel Voltmaster.

Les caractéristiques électrochimiques de nos composés ont été étudiées par voltamétrie cyclique dans les conditions suivantes. Une cellule à trois électrodes a été utilisée. L'électrode de travail est en carbone vitreux. Toutes les valeurs du potentiel sont mesurées par rapport à une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$; $E_{\text{cal}} = 0,244\text{V}/\text{ENH}$ à 25°C). Un fil de platine a été utilisé comme une contre électrode. Une solution de DMSO contenant 0,1 M de tétrafluoroborate de téra-butylammonium Bu_4NBF_4 comme électrolyte support a été utilisée.

Les comportements électrochimiques des ligands SIC, NIC et de leurs complexes $\text{Ni}(\text{SIC})_2$, $\text{Ni}(\text{NIC})_2$, $\text{Cu}(\text{SIC})_2$ et $\text{Cu}(\text{NIC})_2$ ont été étudiés en gardant les mêmes conditions dans le DMSO avec une vitesse de balayage de 100 mV/s.

Le voltamogramme cyclique du ligand SIC (**figure II.8**) présente un pic anodique à 1,1 V qui est attribué à l'oxydation du groupement 2-phénol, et trois pics cathodiques à - 0,25, - 0,60 et à 0,75 V, qui sont attribués à la réduction du groupe azométhine. Pour le ligand NIC, le voltamogramme (**figure II.8**) présente également un pic d'oxydation à 1,116 V, qui est attribué à l'oxydation de la fraction 2-naphtol. Les pics cathodiques qui sont liées à la réduction du groupement azométhine se situent à - 0,15, - 0,23 et à - 0,75 V.

Le voltamogramme du complexe $\text{Ni}(\text{SIC})_2$ en **figure II.8** montre une nouvelle réponse redox avec un pic anodique à 0,48 V et un pic cathodique associé à 0,18 V.

Le voltamogramme du complexe $\text{Ni}(\text{NIC})_2$ en **figure II.8** montre quant à lui une nouvelle réponse redox avec un pic anodique à 0,5 V et un pic cathodique associé à 0,15 V. Le nouveau pic redox enregistré pour chaque complexe correspond au couple redox ($\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$).

Le voltamogramme du complexe $\text{Cu}(\text{SIC})_2$ en **figure II.9** montre trois vagues d'oxydation. La première se situe à - 0,58 V qui caractérise la réoxydation du Cu(I) en Cu(II). La deuxième enregistrée à 0,54 V montre l'oxydation du Cu(II) en Cu(III) et la troisième, enregistrée à 1,04 V, est attribuée au ligand. En ce qui concerne le balayage retour, on note la présence de deux pics de réduction situés à 0,126 et - 0,758 V. Ces pics sont dus à la réduction de l'espèce Cu(III) en Cu(II) et de Cu(II) en Cu(I), respectivement. Le premier pic de réduction

de nouveaux ligands et de leurs complexes de nickel(II) et de cuivre (II).

enregistré sur le voltamogramme du SIC à 0,25 V a été déplacé à la valeur de 0,185 V, ce qui confirme la participation du groupe azométhine à la coordination.

Un comportement très similaire a été observé avec le complexe Cu(NIC)₂ en **figure II.9**. Un pic d'oxydation se situe à 0,546 V qui caractérise la réoxydation du Cu(I) en Cu(II). Le second enregistré à 0,632 V est attribué à l'oxydation du Cu(II) en Cu(III) et le troisième qui est enregistré à 1,03 V est associé au ligand.

En balayage retour, trois pics de réduction localisés à - 0,126, - 0,169 et - 0,81 V sont enregistrés. Le premier est dû à la réduction du Cu(III) en Cu(II), tandis que le troisième est attribué à la réduction de l'espèce Cu(II) en Cu(I). Le second pic est le même que celui enregistré sur le voltamogramme du ligand NIC à 0,23 V et qui s'est déplacé vers la valeur anodique du fait de la participation du groupement azométhine à la coordination.

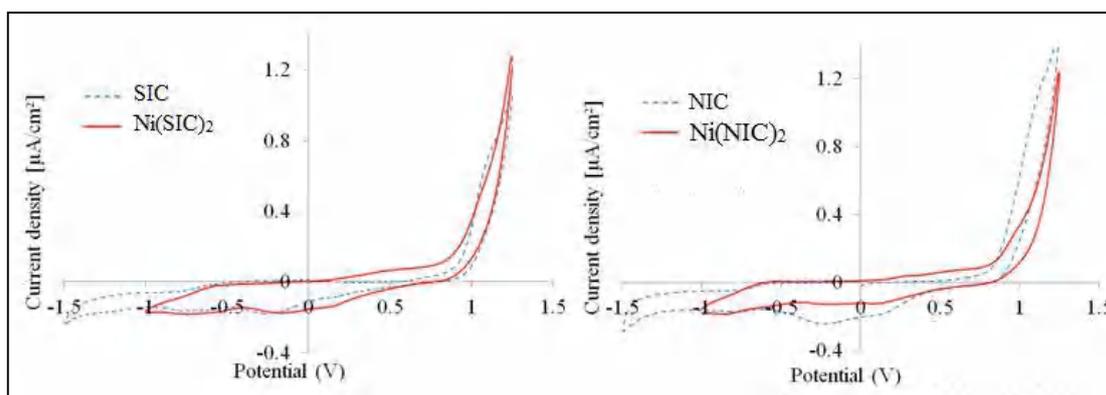


Figure II-8: Voltamogramme cyclique des ligands SIC, NIC et des complexes Ni(SIC)₂, Ni(NIC)₂ à 10⁻³ M, dans une solution Bu₄NBF₄ (0,1 M)/DMSO, v = 100 mV/s.

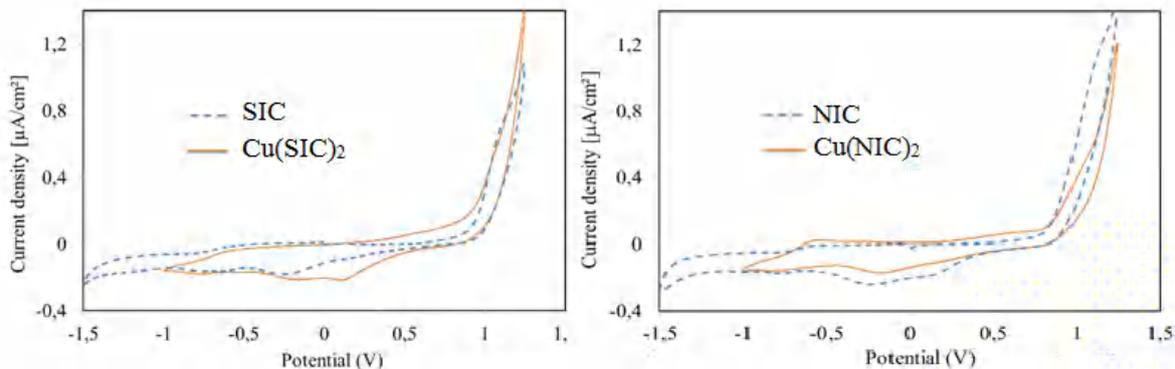


Figure II-9: Voltamogramme cyclique des ligands SIC, NIC et des complexes Cu(SIC)₂, Cu(NIC)₂ à 10⁻³ M, dans une solution Bu₄NBF₄ (0,1 M)/DMSO, v = 100 mV/s.

II.5.3. Spectroscopie électronique

Les analyses en absorption UV-Vis des complexes ont été menées aussi sur un spectrophotomètre JASCO V-660. La cuve en quartz, est de 1 cm d'épaisseur, le solvant utilisé pour cette étude est le DMF (10^{-5} mol/L). Les spectres électroniques des quatre complexes ont été tracés dans l'intervalle de 200 à 800 nm.

II.5.3.1. les complexes du nickel (II) : Ni(SIC)₂, Ni(NIC)₂

Les spectres UV-Vis des complexes Ni(SIC)₂ et Ni(NIC)₂ dans le DMF ont été réalisés à température ambiante et sont montrés en **figure II-10**. Le spectre du Ni(SIC)₂ présente quatre bandes d'absorption à 381 nm (0,67), 355 nm (0,61), 291 nm (0,86) et à 269 nm (0,90). Quant au spectre du Ni(NIC)₂, six bandes d'absorption sont observées : à 431 nm, 365 nm, 348 nm, 325 nm, 292 nm et à 260 nm. Ces différentes bandes d'absorption électronique des deux complexes sont énumérées dans **tableau II.7**.

Tableau II-7: Les bandes d'absorption électronique des complexes Ni(SIC)₂ et Ni(NIC)₂.

Complexes	λ (nm)	Absorbance
Ni(SIC) ₂	269	0,90
	291	0,86
	355	0,61
	381	0,67
Ni(NIC) ₂	260	0,93
	292	0,61
	325	0,27
	348	0,19
	365	0,20
	431	0,32

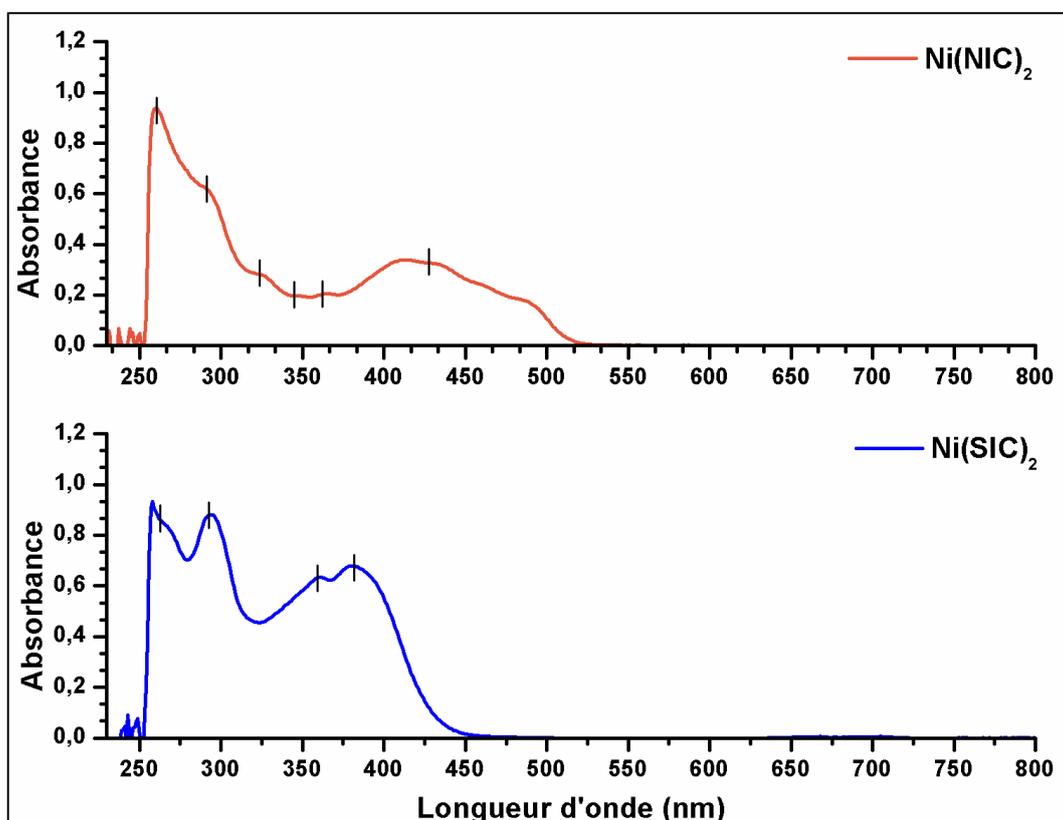


Figure II-10: Spectres UV-Vis des complexes Ni(SIC)₂ et Ni(NIC)₂ dans le DMF (10^{-5} mol/L).

II.5.3.2. Les complexes du cuivre (II) : Cu(SIC)₂, Cu (NIC)₂

L'analyse UV-Vis des complexes Cu(SIC)₂ et Cu(NIC)₂ a été réalisée dans le DMF à température ambiante. Comme montré en **figure II.11**. Le spectre du Cu(SIC)₂ présente quatre bandes d'absorption à 379 nm, 353 nm, 289 nm et à 269 nm. Alors que pour Cu(NIC)₂, nous avons observé six bandes d'absorption à 433 nm, 412 nm, 362 nm, 320 nm, 297 nm et à 260 nm. Ces différentes bandes d'absorption électronique des deux complexes sont énumérées dans le **tableau II-8**.

Enfin, nous notons que pour l'ensemble des quatre complexes étudiés, les bandes d'absorption sont attribuées soit aux transitions $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ ou aux phénomènes de transfert de charge (Ligand-Metal Charge Transfert (LMCT), Metal-Ligand Charge Transfert (MLCT)) [15-19].

Tableau II-8: Les bandes d'absorption électronique des complexes Cu(SIC)₂ et Cu(NIC)₂.

complexes	λ (nm)	Absorbance
Cu(SIC) ₂	269	0,90
	289	0,98
	353	0,67
	379	0,70
Cu (NIC) ₂	260	0,97
	297	0,61
	320	0,45
	362	0,26
	412	0,44
	433	0,40

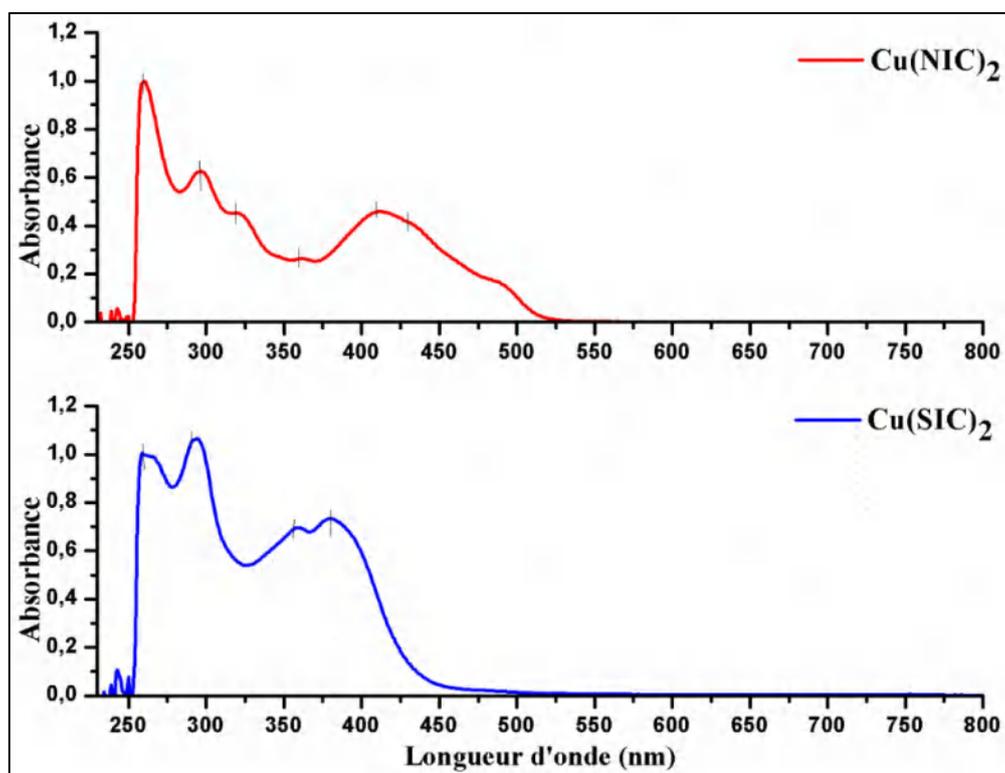


Figure II-11: Spectres UV-Vis des complexes Cu(SIC)₂ et Cu(NIC)₂ dans le DMF (10⁻⁵ mol/L).

II.5.4. Etude cristallographique des complexes

La diffraction des rayons X est la technique expérimentale la plus efficace pour caractériser et déterminer la structure cristallographique tridimensionnelle d'un composé à l'état cristallin.

II.5.4.1. Enregistrement des intensités et affinement de la structure

Les cristaux des quatre complexes ont été analysés à l'aide d'un diffractomètre automatique X Calibur, en utilisant un détecteur bidimensionnel CCD Bruker-AXS APEX II, muni d'une anticathode en molybdène ($\lambda K\alpha = 0,71073\text{\AA}$) et d'un monochromateur à lame de graphite selon le mode de balayage $\omega/2\theta$ à 100 K. Le logiciel APEX2 [20] a été utilisé pour traiter les données et la polarisation de Lorentz. Toutes les structures ont été résolues par les méthodes directes, puis affinées par les méthodes des moindres carrés à matrice complète sur $|F|^2$ à l'aide du programme SHELXL-2018/3 [21]. Tous les atomes non-hydrogène ont été affinés avec une approximation anisotrope. Les positions des atomes d'hydrogène ont été localisées à partir de la carte différentielle de Fourier. Les structures moléculaires ont été modélisées avec le programme Mercury [22]. Les calculs géométriques ont été effectués avec Platon [23].

II.5.4.2. Etude structurale des complexes

A. Description structurale des complexes de nickel (II) : Ni(SIC)₂ et Ni(NIC)₂

Les résultats des affinements structuraux et les conditions d'enregistrement pour les deux complexes sont résumés sur le **tableau II-9**. La structure moléculaire du complexe Ni(SIC)₂ et du complexe Ni(NIC)₂, y compris les schémas de numérotation des atomes, sont illustrés sur les **figures II.12** et **II.13**, respectivement.

L'analyse par diffraction des rayons X a montré que les deux complexes [Ni(SIC)₂] et [Ni(NIC)₂] cristallisent dans le système monoclinique avec les groupes spatiaux P2₁/n et P2₁/c, respectivement. Dans ces deux complexes, l'unité asymétrique est constituée d'un demi-ligand SIC (ou NIC) et d'un ion métallique de nickel localisé dans une position spéciale (1, 0,5, 0) pour Ni(SIC)₂ et à (0,5, 0, 0,5) pour Ni(NIC)₂. Les ions Ni(II) sont tétracoordonnés, se liant à deux atomes d'oxygène phénolate et deux atomes d'azote imine, issus des deux ligands bidentés déprotonés, dans une configuration énolate. Une géométrie de coordination plane carrée [NiN₂O₂] [24] est formée par un mode de pontage η^2 dans l'arrangement trans habituel avec une

Chapitre II: Synthèse, caractérisations structurale et spectrale

de nouveaux ligands et de leurs complexes de nickel(II) et de cuivre (II).

légère déviation, en raison de l'angle O1–Ni–N1 qui est de 92,74° dans Ni(SIC)₂ et 92,20° dans Ni(NIC)₂. Ces valeurs sont comparables à celles trouvées dans la base de données CSD où l'angle N-Ni-O est d'environ 92° et sont reportées dans le **tableau II-10** [25–30].

Tableau II-9: Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement des complexes Ni(SIC)₂ et Ni(NIC)₂.

	Ni(SIC) ₂	Ni(NIC) ₂
Formule chimique	C ₄₂ H ₃₄ N ₄ NiO ₂	C ₅₀ H ₃₈ N ₄ NiO ₂
Masse molaire	685,44	785,55
Température/K	100	100
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
a/Å	7,9722(14)	14,8346(6)
b/Å	11,8560(19)	5,7053(2)
c/Å	17,386(3)	22,8686(9)
α/°	90	90
β/°	102,520(11)	104,273(2)
γ/°	90	90
Volume/Å ³	1604,2(5)	1875,76(13)
Z	2	2
ρ _{calc} (g/cm ³)	1,419	1,391
μ (mm ⁻¹)	0,650	0,566
F(000)	716,0	820,0
Taille du cristal/mm ³	0,17 × 0,12 × 0,08	0,2 × 0,14 × 0,06
Radiation	MoKα (λ = 0,71073)	MoKα (λ = 0,71073)
2θ range for data collection/°	6,214 to 50,106	8,214 to 60,25
Ranges index	-8 ≤ h ≤ 9 -14 ≤ k ≤ 14 -19 ≤ l ≤ 20	-20 ≤ h ≤ 20 -7 ≤ k ≤ 7 -31 ≤ l ≤ 32
Réflexions Collectées	11136	20557
Réflexions indépendantes	2767 [R _{int} = 0,0626, R _{sigma} = 0,0674]	5450 [R _{int} = 0,0317, R _{sigma} = 0,0357]
Data / Restraints / Parameters	2767/0/224	5450/0/260
La qualité de l'ajustement F ²	1,052	1,025
Indice final R [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0,0502, wR ₂ = 0,1067	R ₁ = 0,0386, wR ₂ = 0,0927
Indice final R [Toutes les données]	R ₁ = 0,0752, wR ₂ = 0,1205	R ₁ = 0,0575, wR ₂ = 0,1029
Plus grand diff. Pic et trou e Å ⁻³	0,34/-0,59	0,47/-0,36

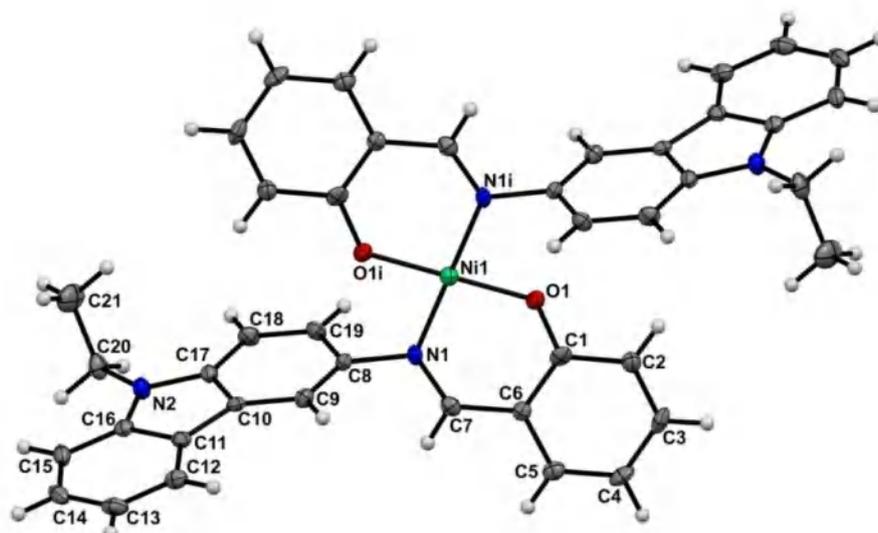


Figure II-11: Représentation de la structure moléculaire du complexe Ni(SIC)₂ avec la numérotation atomique. (Couleurs des atomes : hydrogène (blanc); azote (bleu); oxygène (rouge); nickel (vert); carbone (gris)). Code de symétrie : (i) 1-x,1-y,1-z.

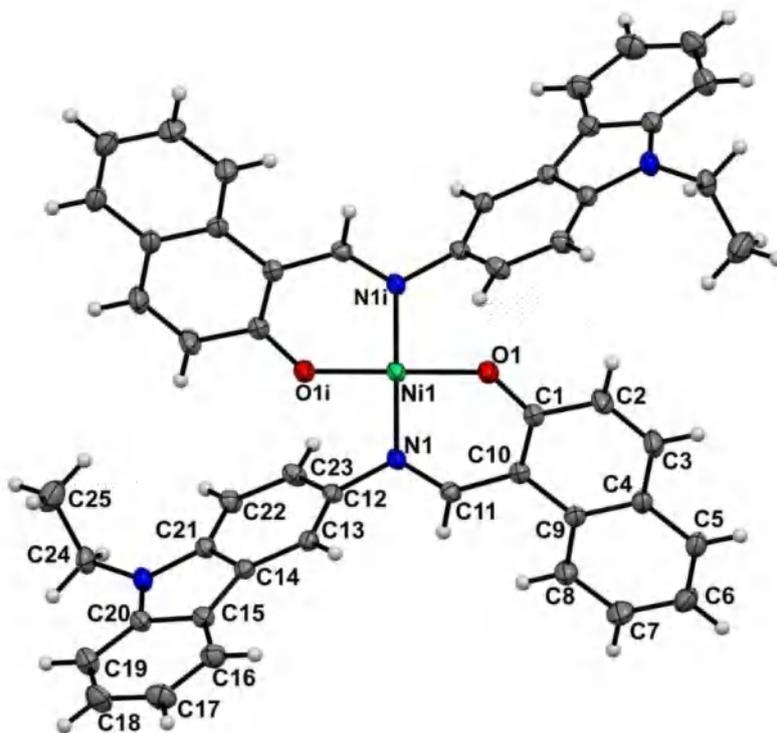


Figure II-12: Représentation de la structure moléculaire du complexe Ni(NIC)₂ avec la numérotation atomique. (Couleurs des atomes : hydrogène (blanc); azote (bleu); oxygène (rouge); nickel (vert); carbone (gris)). Code de symétrie : (i) 1-x,1-y,1-z.

Chapitre II: Synthèse, caractérisations structurale et spectrale

de nouveaux ligands et de leurs complexes de nickel(II) et de cuivre (II).

Tableau II-10: Comparaison de certaines longueurs et angles de liaison des complexes Ni(SIC)₂ et Ni(NIC)₂ avec leurs analogues dans la littérature.

Ni-O (Å)	Ni-N (Å)	N-Ni-O	CCDC Ref code	Référence
1,814(2)	1,922(3)	92,74(11)	-	Ce travail (Ni(SIC) ₂)
1,817(11)	1,909(11)	92,20(5)	-	Ce travail (Ni(NIC) ₂)
1,825	1,896	91,98	UNOJOX	[25]
1,816	1,891	92,66	ZEQKOY	[26]
1,814	1,892	92,40	MOQKOT	[27]
1,834	1,904	92,72	EMOPOO	[28]
1,824	1,905	91,84	ESAYA	[29]
1,836	1,91	92,48	ETORIQ	[30]

Les longueurs de liaison autour de l'ion métallique ont été analysées à l'aide du programme MOGUL de la base de données CSD 2020.3 (mise à jour de mai 2021) [31]. Des histogrammes comparant les longueurs des liaisons Ni-N et Ni-O dans nos complexes avec ce qui leur correspond dans des complexes analogues sont réalisés (**figures II-14 et II-15**). Leur analyse a montré que nos valeurs se situent dans un intervalle normal par rapport à celles trouvées dans la littérature.

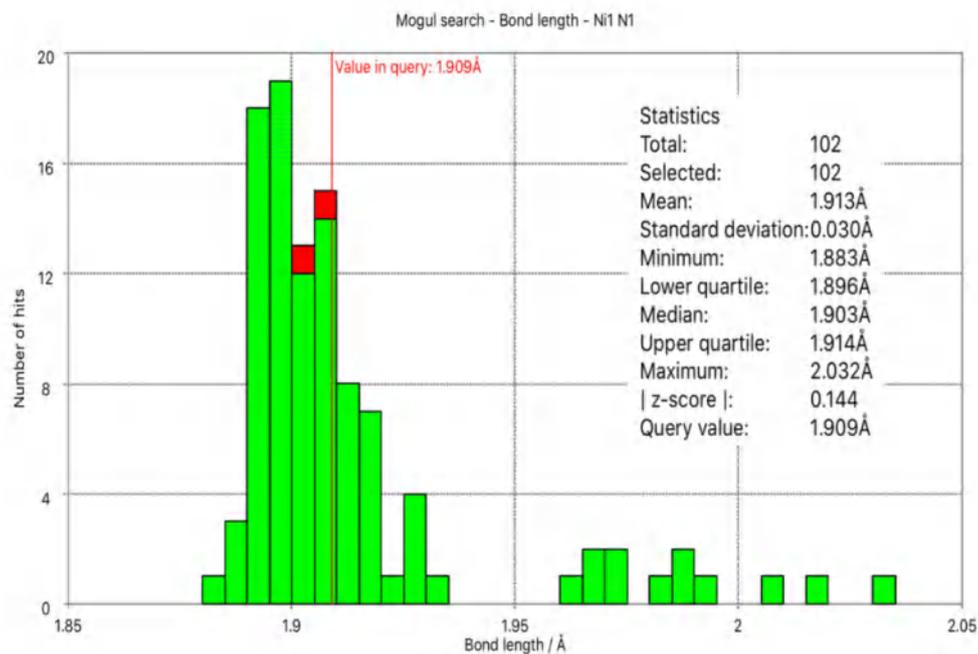


Figure II-13: Histogrammes comparant la distance de liaison Ni1-N1 dans les deux complexes de nickel avec celles d'autres complexes similaires trouvés dans la base de données CSD par le programme MOGUL

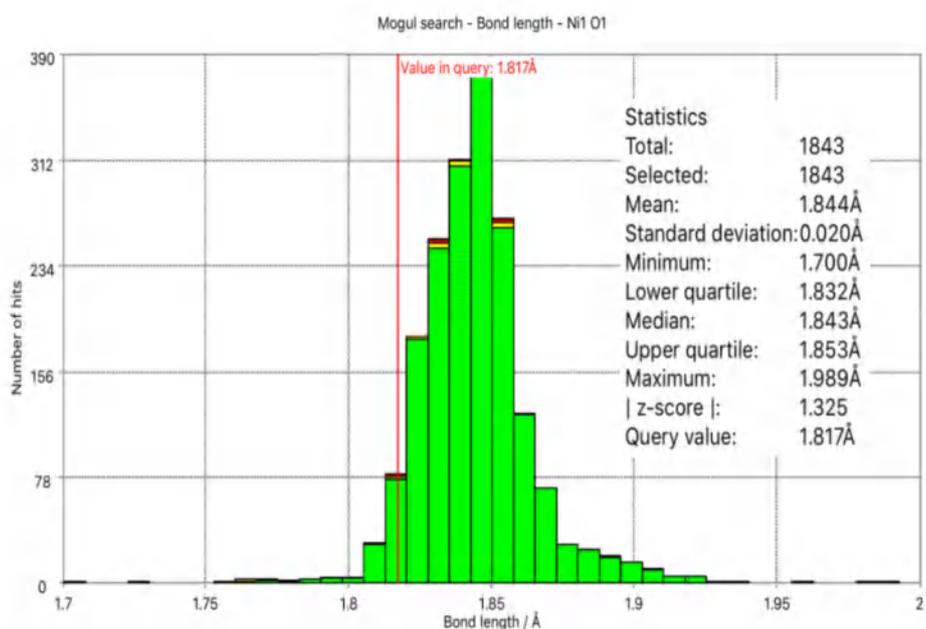


Figure II-14: Histogrammes comparant la distance de liaison Ni1-O1 dans les deux complexes de nickel avec celles d'autres complexes similaires trouvés dans la base de données CSD par le programme MOGUL.

Chapitre II: Synthèse, caractérisations structurale et spectrale

de nouveaux ligands et de leurs complexes de nickel(II) et de cuivre (II).

A partir des paramètres structuraux des deux complexes de nickel, nous avons pu confirmer d'avantage leurs géométries plan-carrées à travers notamment des angles de liaisons (O1-Ni-O1i, N1-Ni-N1i) plats ($180,00^\circ$ ($\tau_4 = 0^\circ$)) autour des ions Ni(II) [32] (**tableau II.11**). Les longueurs des liaisons chélates ; (Ni-N) et (Ni-O) sont de $1,922(3) \text{ \AA}$ et $1,814(2) \text{ \AA}$, dans le complexe Ni(SIC)₂ et de $1,909(11) \text{ \AA}$ et $1,817(11) \text{ \AA}$, dans le complexe Ni(NIC)₂. Ces valeurs sont proches et se situent dans un intervalle commun, par rapport à leurs complexes de Ni (II) analogues, typiquement plans carrés [33–35]. Les différences entre les longueurs des liaisons C–O et C–N ne dépassaient pas $0,01 \text{ \AA}$, dans les deux complexes. Toutes les autres longueurs de liaison et les angles dans les ligands ont montré des valeurs normales [36]. La longueur de liaison N(1)-C(7) de $1,300(4) \text{ \AA}$ et N(1)-C(11) de $1,305(19) \text{ \AA}$ dans Ni(SIC)₂ et Ni(NIC)₂, respectivement, ce qui correspond à des liaisons doubles C=N. La somme des angles de liaison autour de l'atome N(1) est de $360,0^\circ$ dans Ni(SIC)₂ et de $359,98^\circ$ dans Ni(NIC)₂ révélant une hybridation sp^2 , pour l'azote.

Tableau II-11: Les valeurs les plus importantes des longueurs de liaisons (\AA) et des angles ($^\circ$) pour les complexes Ni(SIC)₂ et Ni(NIC)₂

Liaisons (\AA)	Ni(SIC) ₂	Ni(NIC) ₂	Angles ($^\circ$)	Ni(SIC) ₂	Ni(NIC) ₂
Ni1-N1	1,922(3)	1,909(11)	N1-Ni1-N1i	180,00	180,00
Ni1-O1	1,814(2)	1,817(11)	O1-Ni1-O1i	180,00(16)	180,00
O1-C1	1,312(4)	1,300(18)	N1-Ni1-O1i	87,26(11)	87,80(5)
N1-C7	1,300(4)	-	N1-Ni1-O1	92,74(11)	92,20(5)
N1-C8	1,452(4)	-	Ni1-N1-C7	125,10(2)	-
N1-C11	-	1,305(19)	Ni1-N1-C8	120,40(2)	-
N1-C12	-	1,449(19)	Ni1-O1-C1	130,60(2)	130,90(10)
			Ni1-N1-C11	-	125,49(10)
			Ni1-N1-C12	-	119,57(9)

L'angle dièdre entre le cycle chélate à six chaînons et le plan carbazole était de $78,71(10)^\circ$ dans Ni(SIC)₂ et de $81,41(5)^\circ$ dans Ni(NIC)₂. Alors que pour la partie des ligands, les angles dièdres entre le plan du cycle de coordination et le plan du cycle benzénique dans Ni(SIC)₂ et du naphthalène dans le Ni(NIC)₂ étaient de $4,26(15)^\circ$ et $8,08(6)^\circ$, respectivement.

En comparant les paramètres de la géométrie de coordination plan-carrée $[\text{NiN}_2\text{O}_2]$ de $\text{Ni}(\text{SIC})_2$ et $\text{Ni}(\text{NIC})_2$ à ceux d'un complexe de Ni récemment étudié [37] soient Ni-N1 (1,864 Å), Ni-O1 (1,861 Å), Ni-N2 (1,875 Å), Ni-O2 (1,868 Å), O1-Ni-N2 (163,2°), O2-Ni-N1 (164,9°), O1-Ni-N1 (93,9°), N1-Ni-N2 (91,1°), on trouve que nos complexes sont plus proches d'une configuration plan-carrée idéale.

Un examen attentif de ces structures cristallines a montré que les molécules sont interconnectées en chaînes parallèles à la direction b dans $\text{Ni}(\text{SIC})_2$ et selon la direction c dans $\text{Ni}(\text{NIC})_2$.

En utilisant le programme PLATON [23], nous avons trouvé que pour $\text{Ni}(\text{SIC})_2$, les molécules sont reliées par trois liaisons hydrogène de type C–H... π : C18-H18...Cg1, C20-H20A...Cg1 et C4-H4...Cg2 avec [(Cg1 : C1-C2-C3-C4-C5-C6), (Cg2 : C11-C12-C13-C14-C15-C16)], comme représentées en **figures II.16** et **tableau II.12**.

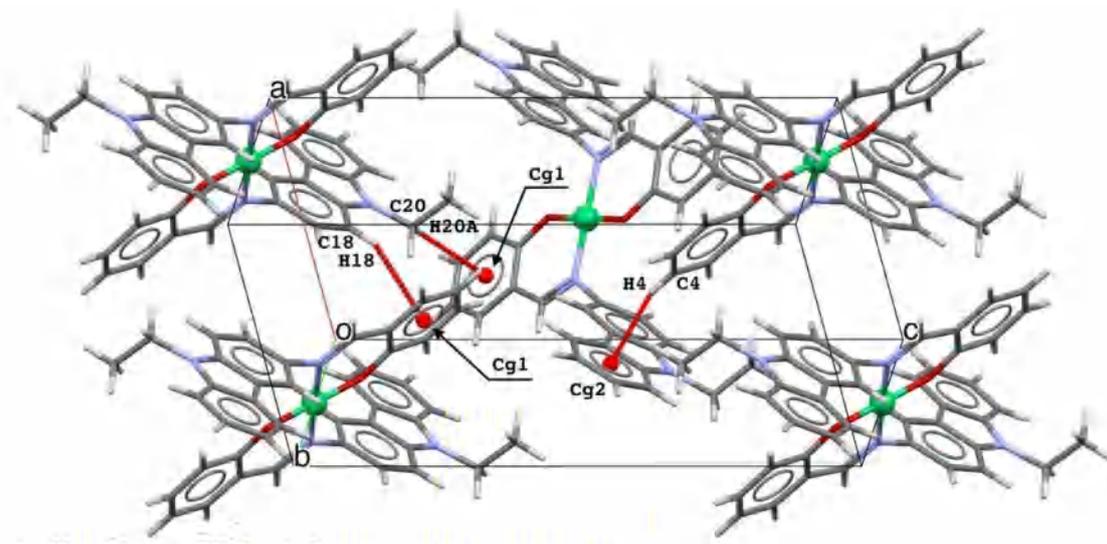


Figure II-15: Les interactions C–H... π dans le complexe $\text{Ni}(\text{SIC})_2$.

Une liaison hydrogène intermoléculaire faible entre l'atome de carbone aromatique C(13) et l'oxygène phénolique coordonné (O1) d'une molécule sous-adjacente renforce la cohésion de la structure cristalline, comme montrée en **figures II-17** et dans le **tableau II-12**.

**Chapitre II: Synthèse, caractérisations structurale et spectrale
de nouveaux ligands et de leurs complexes de nickel(II) et de cuivre (II).**

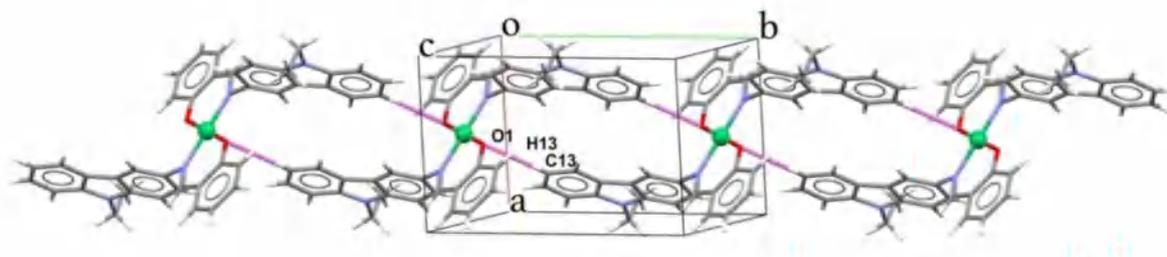


Figure II-16: Liaisons hydrogène de type C—H...O dans le complexe Ni(SIC)₂.

Tableau II-12: Distances (Å) et angles (°) de liaisons hydrogène dans Ni(SIC)₂.

D-H...A	d(D-H) / Å	d (H...A) / Å	d (D-A) / Å	D – H – A / °	Symétrie
C13-H13...O1	0,93	2,51	3,426(4)	171	x,-1+y, z

Concernant le complexe Ni(NIC)₂, les molécules adjacentes sont reliées en chaînes le long de la direction [001], uniquement par une liaison hydrogène de type C–H... π : C6–H6...Cg1, (Cg1 : C12–C13–C14–C21–C22–C23), comme représenté en **figures II.18** et dans le **tableau II.13**. Aucune interaction significative d'empilement π ... π n'a été observée dans les deux structures.

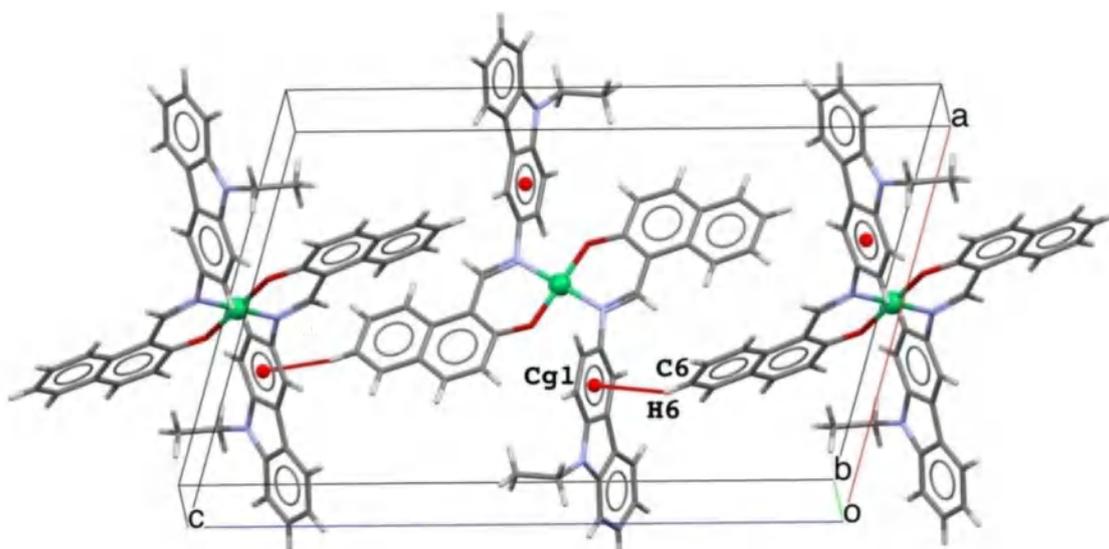


Figure II-17: Les interactions C–H... π dans le complexe Ni(NIC)₂.

Chapitre II: Synthèse, caractérisations structurale et spectrale

de nouveaux ligands et de leurs complexes de nickel(II) et de cuivre (II).

Tableau II-13: Les interactions intermoléculaires et intramoléculaires C-H...Cg (C-H... π ; Å, °) dans les complexes Ni(SIC)₂ et Ni(NIC)₂.

	C-H...Cg	d(C-H)	d(H...Cg) / Å	d(C-Cg) / Å	C-H-Cg/ °	Symétrie
Ni(SIC) ₂	C18-H18...Cg1	0,930	2,85	3,708(4)	155	2-x,1-y,1-z
	C20-H20A...Cg1	0,970	2,80	3,558(4)	135	1/2+x,1/2-y,-1/2+z
	C4-H4...Cg2	0,930	2,66	3,555(4)	161	1/2+x,1/2-y,1/2+z
Ni(NIC) ₂	C6-H6...Cg1	0,930	2,73	3,523(19)	144	1-x,-1/2+y,3/2-z

B. Description structurale des complexes de Cuivre (II) : Cu(SIC)₂, Cu(NIC)₂

L'analyse par diffraction des rayons X a montré que les deux complexes de formule générale C₄₂H₃₄CuN₄O₂ pour Cu(SIC)₂ et C₅₀H₃₈CuN₄O₂ pour Cu(NIC)₂ cristallisent dans le système monoclinique avec les groupes spatiaux P2₁/n et P2₁/c Cette analyse nous a permis aussi de déterminer d'autres paramètres géométriques tels que le volume de la maille unitaire et ses paramètres (**tableau II.14**).

Tableau II-14: Données cristallographiques et conditions d'enregistrement des complexes Cu(SIC)₂ et Cu(NIC)₂.

	Cu(SIC) ₂	Cu(NIC) ₂
Formule chimique	C ₄₂ H ₃₄ CuN ₄ O ₂	C ₅₀ H ₃₈ CuN ₄ O ₂
Masse molaire	690,27	790,38
Température/K	100(2)	100(2)
Système cristallin	monoclinique	monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
a [Å]	8,0172(3)	14,9497(6)
b [Å]	11,8670(5)	5,5540(2)
c [Å]	17,3720(7)	23,2842(10)
α [°]	90	90
β [°]	101,946(2)	102,869(2)
γ [°]	90	90
Volume [Å ³]	1616,98(11)	1884,74(13)
Z	2	2
ρ_{calc} [gcm ⁻³]	1,418	1,393
μ [mm ⁻¹]	0,721	0,628
F(000)	718	822
Taille du cristal [mm ³]	0,17×0,1×0,07	0,2×0,13×0,07
Radiation	MoK α ($\lambda=0,71073$ Å)	MoK α ($\lambda=0,71073$ Å)
2 θ range [°]	6,27 à 52,74 (0,80 Å)	7,85 à 52,74 (0,80 Å)

Chapitre II: Synthèse, caractérisations structurale et spectrale

de nouveaux ligands et de leurs complexes de nickel(II) et de cuivre (II).

Plages d'index	-10 ≤ h ≤ 10 -14 ≤ k ≤ 9 -21 ≤ l ≤ 21	-18 ≤ h ≤ 18 -4 ≤ k ≤ 6 -29 ≤ l ≤ 29
Réflexions recueillies	13777	17042
Réflexions indépendantes	3273 Rint = 0,0177 Rsigma = 0,0155	3807 Rint = 0,0393 Rsigma = 0,0332
Data / Restraints / Parameters	3273/0/224	3807/0/260
La qualité de l'ajustement F2	1,049	1,039
Indice final R [$I \geq 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0264 wR2 = 0,0702	R1 = 0,0358 wR2 = 0,0872
Indice final R [Toutes les données]	R1 = 0,0298 wR2 = 0,0731	R1 = 0,0490 wR2 = 0,0949
Plus grand diff. Pic et trou	0,32/-0,27	0,28/-0,41

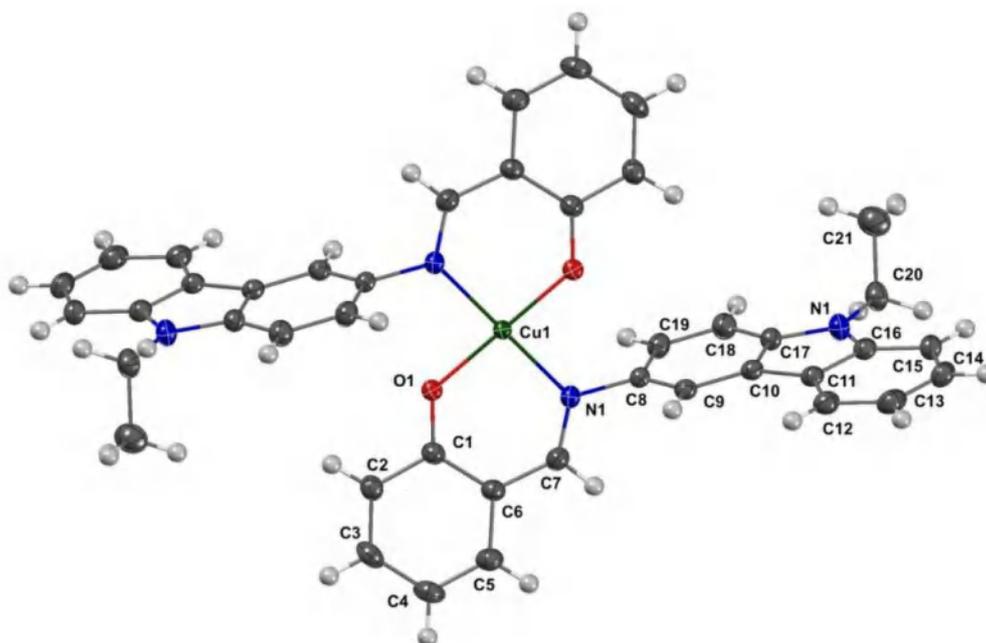


Figure II-18: Structure moléculaire du complexe Cu(SIC)₂, avec la numérotation de ses atomes. (Couleurs: blanc (hydrogène) ; bleu (azote) ; rouge (oxygène) ; vert (nickel) ; gris (carbone)). Code de symétrie : (i) 1-x,1-y,1-z.

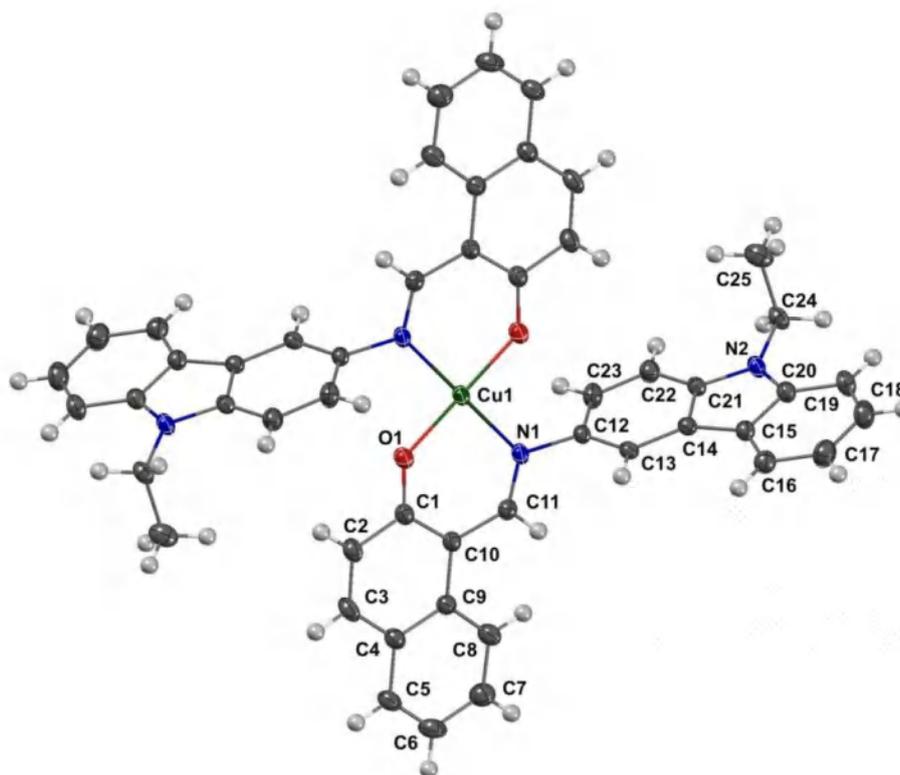


Figure II-19: Structure moléculaire du complexe $\text{Cu}(\text{NIC})_2$, avec la numérotation de ses atomes. (Couleur : blanc (hydrogène) ; bleu (azote) ; rouge (oxygène) ; vert (nickel) ; gris (carbone)). Code de symétrie : (i) 1-x,1-y,1-z.

Les structures moléculaires des deux complexes (**figures II-19 et II-20**) montrent que l'unité asymétrique est encore constituée d'un demi-ligand SIC ou NIC, respectivement et d'un ion de cuivre localisé dans une position spéciale (0,5, 0,5, 0,5) pour $\text{Cu}(\text{SIC})_2$ et (0,5, 1, 0,5) pour $\text{Cu}(\text{NIC})_2$.

Les ions $\text{Cu}(\text{II})$ sont tétracoordonnés, se liant à deux atomes d'oxygène phénolate et deux atomes d'azote imines, issus des deux ligands bidentés déprotonés dans une configuration énolate. Une géométrie de coordination plane carrée $[\text{CuN}_2\text{O}_2]$ [38] est formée par un mode de pontage η^2 dans l'arrangement trans habituel avec une légère déviation, Les valeurs des angles entre le cuivre et les deux atomes d'oxygène et d'azote sont respectivement, $87,678^\circ$ et $90,749^\circ$, $92,239^\circ$, $91,429^\circ$ pour $\text{Cu}(\text{SIC})_2$ et $87,678^\circ$ et $90,749^\circ$, $92,239^\circ$, $91,429^\circ$ pour $\text{Cu}(\text{NIC})_2$. Ces valeurs indiquent que la géométrie de la sphère de coordination est un plan carré et elles sont comparables à celles trouvées dans la base de données CSD où l'angle N-Cu-O est d'environ 92° (**tableau II.15**) [28,39-42].

Chapitre II: Synthèse, caractérisations structurale et spectrale

de nouveaux ligands et de leurs complexes de nickel(II) et de cuivre (II).

Tableau II-15: Comparaison des longueurs des liaisons Cu-O et Cu-N (Å) et des angles de liaison N- Cu -O dans les complexes Cu(SIC)₂ et Cu (NIC)₂ avec leurs analogues dans la littérature.

Cu-O (Å)	Cu -N (Å)	N- Cu -O	CCDC Ref code	référence
1,8783(10)	1,9951(12)	91,70(5)	-	Ce travail (Cu(SIC) ₂)
1,8764(15)	1,9916(16)	90,46(7)	-	Ce travail (Cu(NIC) ₂)
1,881	1,98	90,65	BOQBOA	[39]
1,883	2,010	90,53	BUPZAQ	[40]
1,908	2,025	89,75	CERXUV	[41]
1,878	1,984	92,19	EMOPII	[42]
1,887	2,040	91,45	IHARIS	[28]

Les longueurs des liaisons autour de l'ion métallique ont été analysées à l'aide du programme MOGUL de la base de données CSD 2020.3 (mise à jour de mai 2021) [31]. La comparaison des longueurs des liaisons Cu-N et Cu-O avec celles correspondantes dans des complexes similaires via des histogrammes (**figures II.21 et II.22**) a montré que nos valeurs se situent dans le même intervalle que celles trouvées dans la littérature.

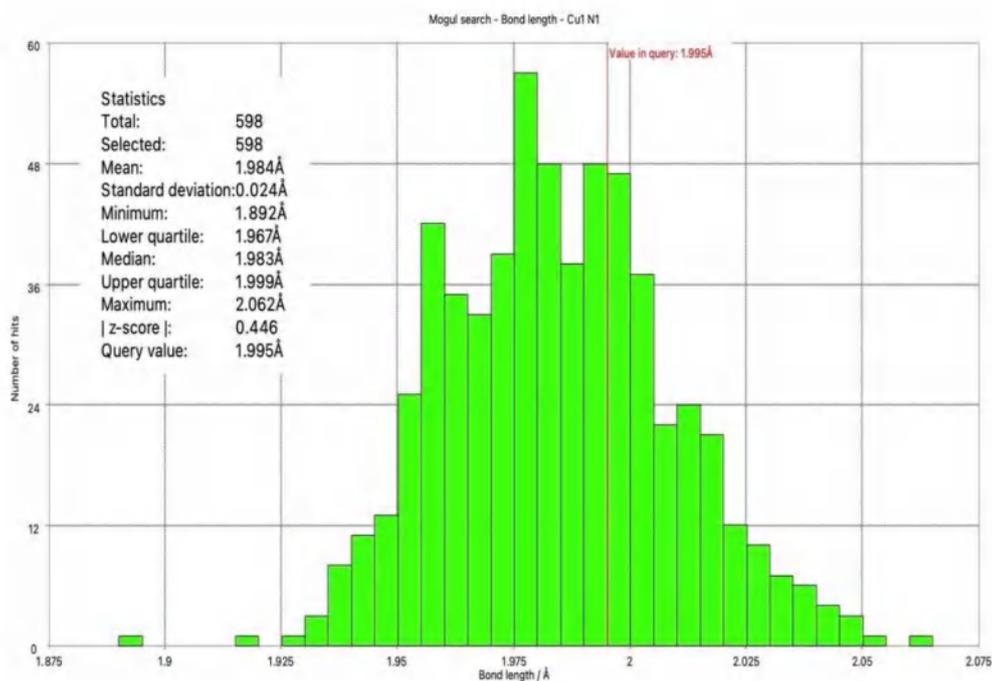


Figure II-20: Histogrammes comparant la longueur de la liaison Cu1-N1 dans les deux complexes de cuivre avec leurs correspondantes dans des composés similaires trouvés dans la base de données CSD par le programme MOGUL.

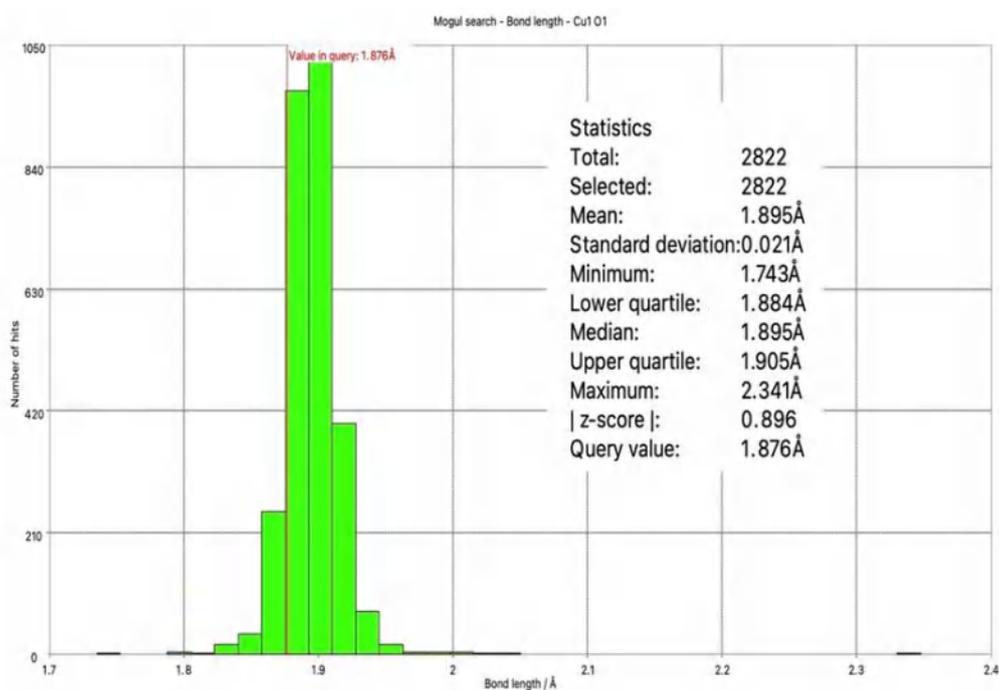


Figure II-21: Histogrammes comparant la longueur de la liaison Cu1-O1 dans les deux complexes avec celle correspondante dans des composés similaires trouvés dans la base de données CSD par le programme MOGUL.

Chapitre II: Synthèse, caractérisations structurale et spectrale

de nouveaux ligands et de leurs complexes de nickel(II) et de cuivre (II).

La somme des angles de liaison autour de l'atome N(1) est de 360,0° dans Cu(SIC)₂ et de 359,98° dans Cu(NIC)₂ révélant une hybridation sp² pour l'atome d'azote. Une sélection de longueurs et d'angles de liaison est donnée dans le **tableau II.16**.

Tableau II-16: Valeurs des longueurs de liaison (Å) et des angles (°) les plus importantes pour Cu(SIC)₂ et Cu(NIC)₂.

Liaisons (Å)	Cu(SIC) ₂	Cu(NIC) ₂	Angles (°)	Cu(SIC) ₂	Cu(NIC) ₂
Cu1-N1	1,9951(12)	1,9916(16)	N1-Cu1-N1i	180,00	180,00
Cu1-O1	1,8783(10)	1,8764(15)	O1-Cu1-O1i	180,00	180,00
O1-C1	1,3007(17)	1,2960(2)	N1-Cu1-O1i	88,30(5)	89,54(7)
N1-C7	1,2895(18)	-	N1-Cu1-O1	91,70(5)	90,46(7)
N1-C8	1,4437(18)	-	Cu1-N1-C7	124,12(10)	-
N1-C11	-	1,301(3)	Cu1-N1-C8	120,06(9)	-
N1-C12	-	1,441(3)	Cu1-O1-C1	130,34(10)	131,30(14)
			Cu1-N1-C11	-	124,95(14)
			Cu1-N1-C12	-	119,16(12)

Un examen attentif de ces structures cristallines a montré que les molécules sont interconnectées par des interactions intermoléculaires en chaînes parallèles à la direction b dans Cu(SIC)₂ et à la direction c dans Cu(NIC)₂. L'utilisation du programme PLATON [23], nous a permis de montrer que pour Cu(SIC)₂, les molécules sont reliées par trois liaisons hydrogène, C-H...π; C18-H18...Cg1, C20-H20A...Cg1 et C4-H4...Cg2 avec [(Cg1 : C1-C2-C3-C4-C5-C6), (Cg2 : C11-C12-C13-C14-C15-C16)] (**figure II.23**) et (**tableau II.18**).

**Chapitre II: Synthèse, caractérisations structurale et spectrale
de nouveaux ligands et de leurs complexes de nickel(II) et de cuivre (II).**

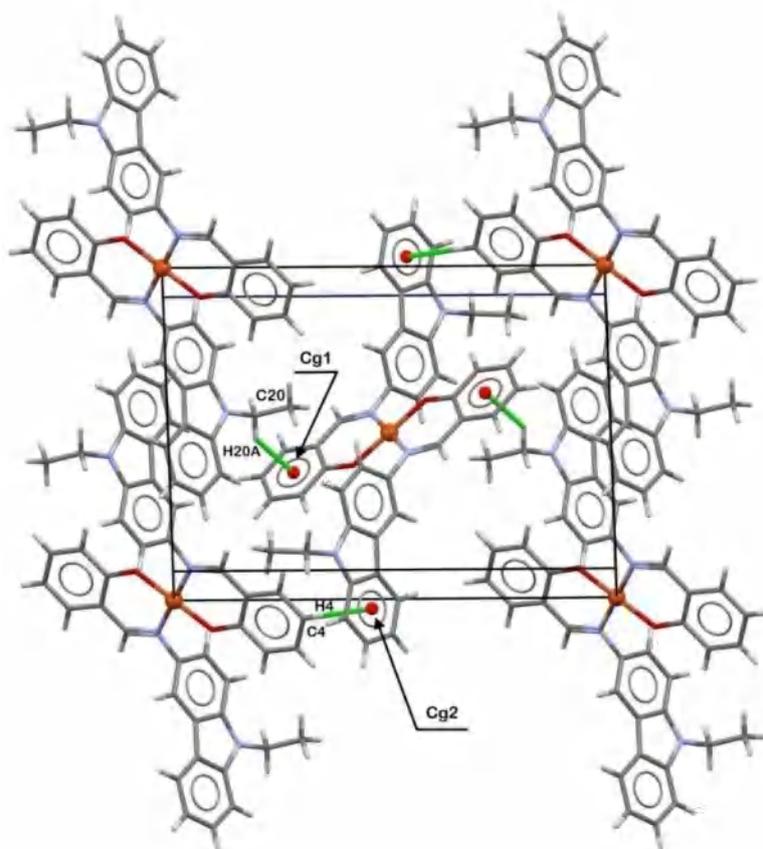


Figure II-22: Les interactions C–H... π dans le complexe Cu(SIC)₂.

Une liaison hydrogène intermoléculaire faible entre l'atome de carbone aromatique C(13) et l'oxygène phénolique coordonné (O1) d'une molécule sous-adjacente renforce la cohésion de la structure cristalline (**figure II-24**) et (**tableau II-17**).

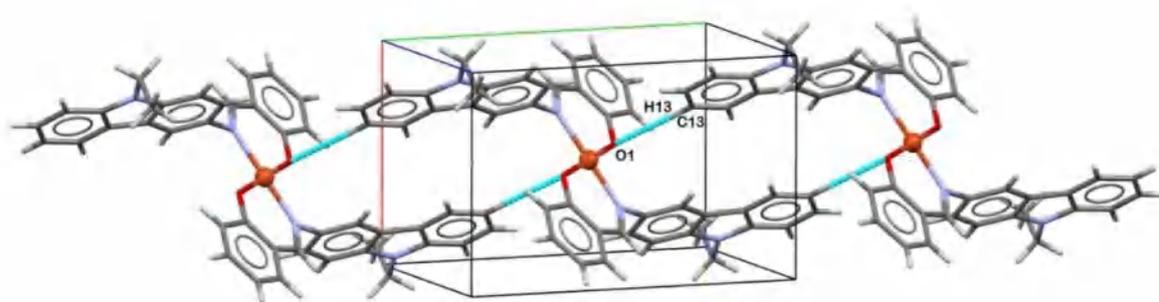


Figure II-23: Représentation des liaisons hydrogène de type C—H...O dans le complexe Cu(SIC)₂.

Chapitre II: Synthèse, caractérisations structurale et spectrale

de nouveaux ligands et de leurs complexes de nickel(II) et de cuivre (II).

Tableau II-17: Distances (Å) et angles (°) de liaisons hydrogène dans Cu(SIC)₂.

D-H...A	d (D-H) / Å	d (H...A) / Å	d (D-A) / Å	D – H – A / °	Symétrie
C13-H13...O1	0,93	2,50	3,425(2)	172	x,-1+y,z

Concernant le complexe Cu(NIC)₂, les molécules adjacentes sont reliées en chaînes le long de la direction [001], uniquement par une liaison hydrogène C–H... π ; C6–H6...Cg1, (Cg1 : C12-C13-C14-C21-C22-C23) (**figure II.25**) et (**tableau II.18**). Aucune interaction significative d'empilement π ... π n'a été observée dans les deux structures.

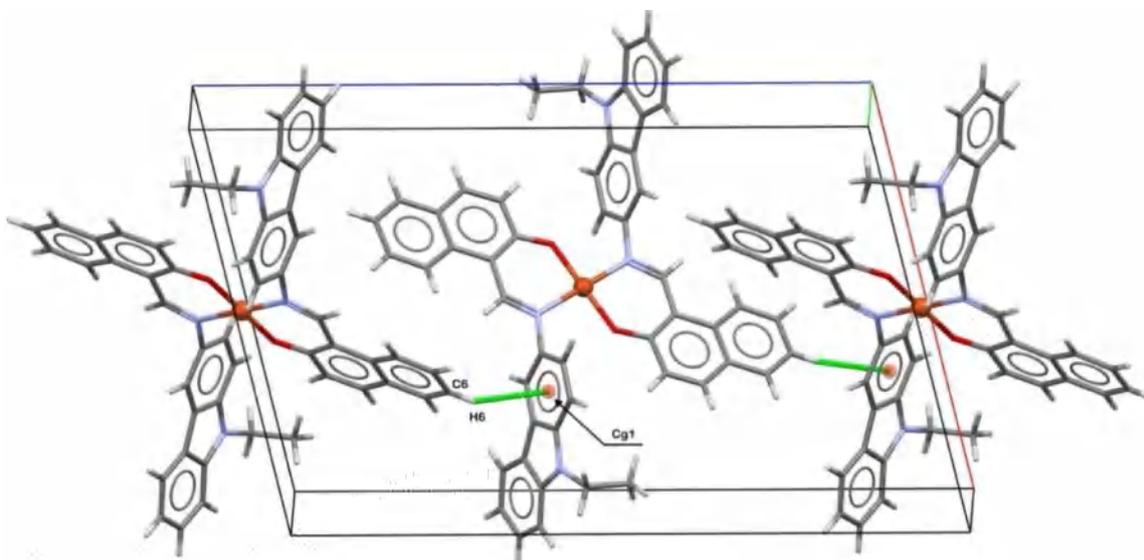


Figure II-24: Les interactions C–H... π dans le complexe Cu(NIC)₂.

Tableau II-18: Les interactions intermoléculaires et intramoléculaires C–H...Cg (C–H... π ; Å, °) dans les complexes Cu(SIC)₂ et Cu(NIC)₂.

C-H...Cg	d(C-H)	d (H...Cg) / Å	d (C-Cg) / Å	C-H-Cg/ °	Symétrie	
Cu (SIC) ₂	C18-H18...Cg1	0,930	2,83	3,6908(17)	155	-1/2+X,1/2-Y,-1/2+Z
	C20-H20A...Cg1	0,970	2,80	3,5463(18)	134	-1/2+X,1/2-Y,1/2+Z
	C4-H4...Cg2	0,930	2,66	3,5601(17)	163	-1/2+X,1/2-Y,-1/2+Z
Cu(NIC) ₂	C6-H6...Cg1	0,930	2,82	3,602(2)	143	1-X,1/2+Y,1/2-Z

II.6. Conclusion

Après la synthèse des deux ligands (E)-2-((9-ethyl-9H-carbazol-3-ylimino)methyl)phenol (SIC) et (E)-1-((9-ethyl-9H-carbazol-3-ylimino)methyl)naphthalen-2-ol (NIC), nous avons synthétisé les complexes suivants : Ni(SIC)₂, Cu(SIC)₂, Ni(NIC)₂ et Cu(NIC)₂. Les composés élaborés ont été caractérisés par plusieurs méthodes d'analyses physico-chimiques (IR et UV- visible, RMN ¹H, VC et DRX).

L'analyse par DRX a montré que les quatre complexes sont constitués de deux ligands bidentates coordonnés au métal correspondant avec une symétrie plane carrée confirmée par les paramètres structuraux observés autour de ce dernier.

Dans les spectres IR, on remarque des déplacements bathochromiques des bandes des groupements imines C=N et des déplacements hypsochromiques des bandes correspondant aux liaisons C-O, lors de la complexation, confirmant ainsi la coordination des deux hétéroatomes (N et O) au métal.

Les spectres UV-Visible obtenus montrent que SIC présente une seule forme tautomérique énole-imine caractérisée par des bandes en deçà de 400 nm, tandis que NIC présente deux formes tautomériques énole-imine et céto-imine confirmées par des bandes en deçà et au-delà de 400 nm, respectivement. Sachant que les bandes d'absorption des quatre complexes correspondent soit à une transition $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ ou à un transfert de charge (Ligand-Metal Charge Transfert (LMCT), Metal-Ligand Charge Transfert (MLCT)).

A travers l'étude du comportement électrochimique des ligands et de leurs complexes par voltamétrie cyclique, nous avons observé un déplacement des pics cathodiques et anodiques et l'apparition de nouveaux pics accompagnant le processus de la complexation.

Références bibliographiques

- [1] K.H. Chjo, B.G. Jeong, J.H. Kim, s. Jeon, C.P. Rim, Y.K. Choi. *Synthesis and electrochemical Studies of Cu (II) and Ni (II) complexes with tetradentate schiff base ligands*. *bull.Korean. Chem. Soc.*, 18 (8), (1997), 850.
- [2] M. M. Abd-El Zaher. *Spectroscopic characterization of some tetradentate Schiff bases and their complexes with nickel, copper and zinc*. *J. Chin. Chem. Soc.* 48, (2001), 153.
- [3] Z. Khouba. *Synthèse et caractérisation des bases de Schiff pentadentées et de leurs complexes métalliques. Etude de leurs propriétés physicochimiques dans des milieux isotropes et anisotropes*. *Thèse de doctorat*, Université Mohamed Boudiaf. Oran, (2012).
- [4] H. Reffas. *Thèse de doctorat, Synthèse de bases de Schiff polydentées. Etude de leurs propriétés complexantes et extractantes en présence de tensioactifs, vis-à-vis du nickel(II), cuivre(II) et fer(III)*. Université Mohamed Boudiaf. Oran, (2015).
- [5] L. Antonov, W.M.F. Fabian, D. Nedeltcheva, F.S. Kamounah. *Tautomerism of 2-hydroxynaphthaldehyde Schiff bases*. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (2000), 1173.
- [6] S.R. Selman, S.H. Shawkat, G.M. Al-obeidi. *Tautomerism in Chlorinated O-Hydroxyschiff Bases: Effect of Chlorine Atom Substitution*. *Spectrosc. Lett.* 22(10), (1989), 1265.
- [7] A.A. Gabr. *Spectrophotometric Studies on Some Schiff Bases derived from Benzidine*. *Spectrochimica Acta. Part A*, 46(12), (1990), 1751.
- [8] M. Yildiz, A. Kiraz, B. Dulger. *Synthesis and antimicrobial activity of new crown ethers of Schiff base type*. *Journal of Serbian Chemical Society*, 72(3), (2007), 215.
- [9] F.N. Ejiah, T.M. Fasina, O.B. Familoni, F.T. Ogunsola. *Substituent effect on spectral and antimicrobial activity of Schiff bases derived from aminobenzoic acids*. *Advances in Biological Chemistry*. 3, (2013), 475.
- [10] S.R. Salman, J.C. Lindon. R.D. Farrant, T.A. Carpenter. *Tautomerism in 2-hydroxy-1-naphthaldehyde Schiff bases in solution and the solid state investigated using ^{13}C NMR spectroscopy*. *Magn. Reson. Chem.* 31(11), (1993), 991.
- [11] E. Pahontu, V. Fala, A. Gulea, D. Poirier, V. Tapcov, T. Rosu. *Synthesis and characterization of some new Cu(II), Ni(II) and Zn(II) complexes with Salicylidene Thiosemicarbazones:*

Chapitre II: Synthèse, caractérisations structurale et spectrale

de nouveaux ligands et de leurs complexes de nickel(II) et de cuivre (II).

antibacterial, antifungal and in vitro anti-leukemia activity. *Molecules*. 18, (2013), 8812. doi: 10.3390/molecules18088812.

[12] I.P. Ejidike. P.A. Ajibade. *Synthesis, characterization and biological studies of metal (II) complexes of (3E)-3-[(2-[(E)-[1-(2, 4-dihydroxyphenyl) ethylidene] amino} ethyl) imino]-1-phenylbutan-1-one*. *Molecules*. 20, (2015), 9788. doi: 10.3390/molecules20069788.

[13] R. Taherlo, M. Salehi. *Synthesis, crystal structures, electrochemically studies and antibacterial properties of three new mono-nuclear and one very rare bi-nuclear cobalt(III) Schiff-base complexes*. *Inorg. Chim. Acta*. 418, (2014), 180. doi: 10.1016/j.ica.2014.04.028.

[14] M.Y. Belghit. *Synthèse, structure et étude du comportement des orthohydroxy bases de schiff en phase liquide-liquide*. Université Mohamed Khider, Biskra, (2017).

[15] A. Golcu, M. Tumer, H. Demirelli, R.A. Wheatley. *Cd (II) and Cu (II) complexes of polydentate Schiffbase ligands: synthesis, characterization, properties and biological activity*. *Inorg. Chim. Acta*. 358, (2005), 1785. doi: 10.1016/j.ica. 2004.11.026.

[16] M. Tumer. *Synthesis and spectral characterization of metal complexes containing tetra- and pentadentate Schiffbaseligands*. *Synth. React.Inorg.Met.Chem.* 30, (2000), 1139. doi: 10.1080/00945710009351825.

[17] A.B.P. Lever. *Studies in Physical and Theoretical Chemistry*. Inorganic Electronic Spectroscopy, 2nd ed., Elsevier, New York, (1984). doi:10.1002/bbpc.19850890122.

[189] J.G. Sole, L.E. Bausa, D. Jaque. *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. John Wiley & Sons, New York, (2005). doi: 10.1002/ 0470016043.

[19] D.K. Mishra, U.K. Singha, A. Das, S. Dutta, P. Kar, A. Chakraborty, A. Sen, B. Sinha. *D.N.A. binding, amelioration of oxidative stress, and molecular docking study of Zn(II) metal complex of a new Schiff-base ligand*. *J. Coord. Chem.* 71, (2018), 2165–2182, doi:10.1080/00958972.2018.1476687.

[20] Bruker (2012). Program name(s). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

[21] G. M. Sheldrick. *Crystal structure refinement with SHELXL*. *Acta Cryst. C*71, (2015), 3-8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.

Chapitre II: Synthèse, caractérisations structurale et spectrale

de nouveaux ligands et de leurs complexes de nickel(II) et de cuivre (II).

- [22] C.F. Macrae, P.R. Edgington, P.McCabe, E. Pidcock, G.P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek. *Mercury: visualization and analysis of crystal structures*. J. Appl. Cryst. 39, (2006), 453. <https://doi.org/10.1107/S002188980600731X>.
- [23] A.L. Spek. *Structure validation in chemical crystallography*. Acta Cryst. D65, (2009), 148. <https://doi.org/10.1107/S090744490804362X>.
- [24] E.L. Muetterties, L.J. Guggenberger. *Idealized polytopal forms. Description of real molecules referenced to idealized polygons or polyhedra in geometric reaction path form*. J. Am. Chem. Soc. 96, (1974), 1748. <https://doi.org/10.1021/ja00813a017>.
- [25] Q. Wang, J. Jiang, P. Zhu. *Bis{1-[(4-methyl-phen-yl)imino-meth-yl]-2-naphtholato-κ²N,O}nickel(II)*. Acta Crystallogr. Sect. E. 67 (2011) m470. <https://doi.org/10.1107/S1600536811010087>.
- [26] V. Nemeč, L. Fotović, T. Frišćić, D. Cinčić. *A large family of halogen-bonded cocrystals involving metal–organic building blocks with open coordination sites*. Cryst. Growth Des. 17, (2017), 6169. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01325>
- [27] Y.-J. Hu, H. H. Zou, M.-H. Zeng, N. S. Weng. *Two bis-[1-(aryliminomethyleny)-2-oxynaphthalen] nickel catalysts for the polymerization of methyl methacrylate*. J. Organomet. Chem. 694, (2009), 366. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2008.11.006>
- [28] G. Lupașcu, E. Pahonțu, S. Shova, Ștefania F. Bărbuceanu, M. Badea, C. Paraschivescu, J. Neamțu, M. Dinu, R.V. Ancuceanu, D. Drăgănescu, C.E. Dinu-Pîrvu. *Co (II), Cu (II), Mn (II), Ni (II), Pd (II), and Pt (II) complexes of bidentate Schiff base ligand: Synthesis, crystal structure, and acute toxicity evaluation*. Appl. Organomet. Chem. 35, (2021), e6149. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aoc.6149>.
- [29] M. Srinivas, T.O. Shrunghesh Kumar, K.M. Mahadevan, S. Naveen, G.R. Vijayakumar, H. Nagabhushana, M.N. Kumara, N.K. Lokanath. *Synthesis, crystal structure and photoluminescence study of green light emitting bis(1[(4-butylphenyl)imino]methyl naphthalen-2-ol) Ni(II) complex*. J. Sci. Adv. Mater. Devices. 1 (2016) 324. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2016.07.002>.
- [30] A.A. Dehghani-Firouzabadi, M. Sobhani, B. Notash. *Synthesis and characterization of metal complexes with NOS unsymmetrical tridentate Schiff base ligand. X-ray crystal structures*

Chapitre II: Synthèse, caractérisations structurale et spectrale

de nouveaux ligands et de leurs complexes de nickel(II) et de cuivre (II).

determination of nickel(II) and copper(II) complexes. *Polyhedron*. 119, (2016), 49. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.08.021>.

[31] I.J. Bruno, J.C. Cole, M. Kessler, J. Luo, W.D.S. Motherwell, L.H. Purkis, B.R. Smith, R. Taylor, R.I. Cooper, S.E. Harris, A.G. Orpen. *Retrieval of Crystallographically-Derived Molecular Geometry Information*. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 44, (2004), 2133. <https://doi.org/10.1021/ci049780b>.

[32] L. Yang, D. Powell, R. Houser. *Structural variation in copper(I) complexes with pyridylmethylamide ligands: Structural analysis with a new four-coordinate geometry index, tau4*. *Dalton Trans.* 9, (2007), 955. <https://doi.org/10.1039/b617136b>.

[33] P. Sarkar, S. Ghorai, G. Chandra Paul, M. Khannam, S. Barman, C. Mukherjee. *Synthesis, characterization and study on the dissimilar reactivity of a Ni(II)-bis(iminosemiquinone) complex core to ligand-appended hemilabile $-CH_2OH$ and $-CH_2NH_2$ units*. *Inorg. Chim. Acta*. 502, (2020), 119340. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119340>.

[34] H. Bahron, A.M. Tajuddin, W.N.W. Ibrahim, H.-K. Fun, S. Chantrapromma. *Crystal structure of bis{2-[(E)-(4-methoxybenzyl)iminomethyl]phenolato- κ^2N,O^1 }nickel(II)*. *Acta Cryst. Section E*. 70, (2014), 104. <https://doi.org/10.1107/S160053681401650X>.

[35] M.E. Slater-Parry, J.P. Durrant, J.M. Howells, M.B. Pitak, P.N. Horton, W.T. Klooster, S.J. Coles, H.M. O'Connor, E.K. Brechin, A.-L. Barra, L.F. Jones. *Crowding out: ligand modifications and their structure directing effects on brucite-like $\{Mx(\mu_3-OH)_y\}$ ($M = Co(ii), Ni(ii)$) core growth within polymetallic cages*. *Dalton Trans.* 48, (2019), 1477. <https://doi.org/10.1039/C8DT04229B>.

[36] F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen, R. Taylor. *Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds*. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 2, (1987), S1-S19. <https://doi.org/10.1039/P298700000S1>.

[37] D. Majumdar, T.K. Pal, S.A. Sakib, S. Das, K. Bankura, D. Mishra. *Synthesis, spectroscopic characterization, and SC-XRD study of one privileged heteronuclear Ni(II)/Hg(II)-Salen complex: an exclusive DFT outlook*. *Inorg. Chem. Commun.* 128, (2021), 108609. doi: 10.1016/j.inoche.2021.108609.

Chapitre II: Synthèse, caractérisations structurale et spectrale

de nouveaux ligands et de leurs complexes de nickel(II) et de cuivre (II).

- [38] X. Shang, X. Xue, Y. Chen, C. Li, H. Chen, T. Wang. *Design, synthesis, crystal structure and cytotoxicity studies of colorimetric fluorescent “OFF-ON” probes for rapid detection of hydrogen sulfide based on Cu(II) complex*. Inorg. Chem. Commu. 99(1), (2019), 1139. doi:10.1016/j.inoche.2018.10.030.
- [39] D.Cincic, T. Friscic. *Synthesis of an extended halogen-bonded metal–organic structure in a one-pot mechanochemical reaction that combines covalent bonding, coordination chemistry and supramolecular synthesis*. CrystEngComm. 16, (2014), 10169. doi:10.1039/C4CE01815J.
- [40] J.Sanmartin-Matalobos, A.Garcia-Deibe, M.Zarepour-Jevinani, M.Aboal-Somoza, P.Bermejo-Barrera, M.Fondo. *Exploring the Chelating Potential of an Easily Synthesized Schiff Base for Copper Sensing*. Crystals. 10, (2020), 235. doi:10.3390/cryst10030235.
- [41] T.Thirunavukkarasu, H.A.Sparkes, C.Balachandran, S.Awale, K. Natarajan. *Bis(μ -chloro) bridged 1D CuI and CuII coordination polymer complex and mononuclear CuII complex: Synthesis, crystal structure and biological properties*. J.Photochem.Photobiol.,B, 181, (2018), 59. doi:10.1016/j.jphotobiol.2018.02.013.
- [42] Q. Han, F. Jian, L. Lu, X. Yang, X. Wang. *Structure and characterization of bis(N-p-chlorophenyl-salicylideneamine) Schiff base copper(II) complex: Cu[N-p-Cl-Ph-Sal]₂*. J.Chem.Cryst. (2001), 31, 247, doi:10.1023/A:1014366326391.

Chapitre III: Etude théorique de la structure électronique et des propriétés optiques des ligands et de leurs complexes.

III.1. Introduction

Il existe plusieurs méthodes permettant de faire des calculs de modélisation moléculaire, soit des méthodes qui utilisent la fonction d'onde comme variable dans leur formalisme comme les méthodes ab-initio, soit des méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui utilise dans leur formalisme la densité électronique. Dans notre travail nous avons utilisé cette dernière, qu'elle constitue le meilleur choix pour les calculs de la structure électronique et la spectroscopie des complexes à base des métaux de transition. Ces méthodes avec un choix judicieux des fonctionnelles et de la base d'orbitales atomiques donnent, avec des temps de calcul relativement raisonnables, des résultats convenables.

Au cours de ce travail, nous avons effectué des calculs théoriques sur les quatre complexes synthétisés en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les fonctionnelles testées sont B3LYP, B3LYP-D3, PBE0, PBE0-D3, CAM-B3LYP, CAM-B3LYP-D3, M06-2X, M06-2X-D3, (avec ou sans inclusion de la correction de dispersion de Grime (D3)) [1], combinées avec les pseudo-potentiel SDD ou LANL2DZ.

Ce travail vise à sélectionner les meilleures fonctionnelles adaptées pour la description de nos complexes. A travers la comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux théoriques, nous avons établi que la fonctionnelle B3LYP combinée avec le pseudo-potentiel SDD pour les complexes de nickel (couche fermée) et la fonctionnelle PBE0 combinée avec le même pseudo-potentiel pour les complexes du cuivre (couche ouverte) donnent des résultats en excellent accord avec ceux trouvés expérimentalement, ce sont donc ces fonctionnelles validées pour chaque complexe.

III.2. Détails des calculs

Les géométries de l'état fondamental des complexes ont donc été optimisées au niveau de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), avec la fonctionnelle d'échange-corrélation B3LYP (Becke's three parameter hybrid functional using the LYP correlation functional) [2], pour les complexes à base de nickel et la fonctionnelle PBE0 (Perdew-Burke-Ernzerhof) [3], pour les complexes à base de cuivre. Le programme de calcul Gaussian 09 version E.01 et le programme de visualisation GaussView 5.0.9 ont été utilisés [4,5]. Les complexes de nickel ont été traités comme un système à couche fermée (spin-restricted), par contre les complexes de cuivre ont été traités comme un système à couche ouverte (spin-unrestricted). Les atomes de Ni et de Cu ont été décrits par le pseudo-potentiel généré par Stuttgart-Dresden noté SDD [6]. La

Chapitre III: Etude théorique de la structure électronique et des propriétés optiques des ligands et de leurs complexes.

base d'orbitales atomiques 6-31g+(d) est utilisée pour décrire les atomes non métalliques (C, H, N, O) [7]. Les calculs des propriétés électroniques et optiques ont été effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT)[8,9]. Tous les calculs sont effectués en phase gazeuse.

III.3. Résultats et discussion

III.3.1. Cas des ligands

III.3.1.1. Optimisation de la géométrie

Les calculs d'optimisation de la géométrie des ligands SIC et NIC ont été effectués par DFT avec la fonctionnelle B3LYP et la base d'orbitales atomiques 6-31+G (d,p). La **figure III.1** représente les structures optimisées des deux ligands. Les paramètres géométriques des ligands (**tableau III.1**) sont en bon accord avec ceux de la littérature.

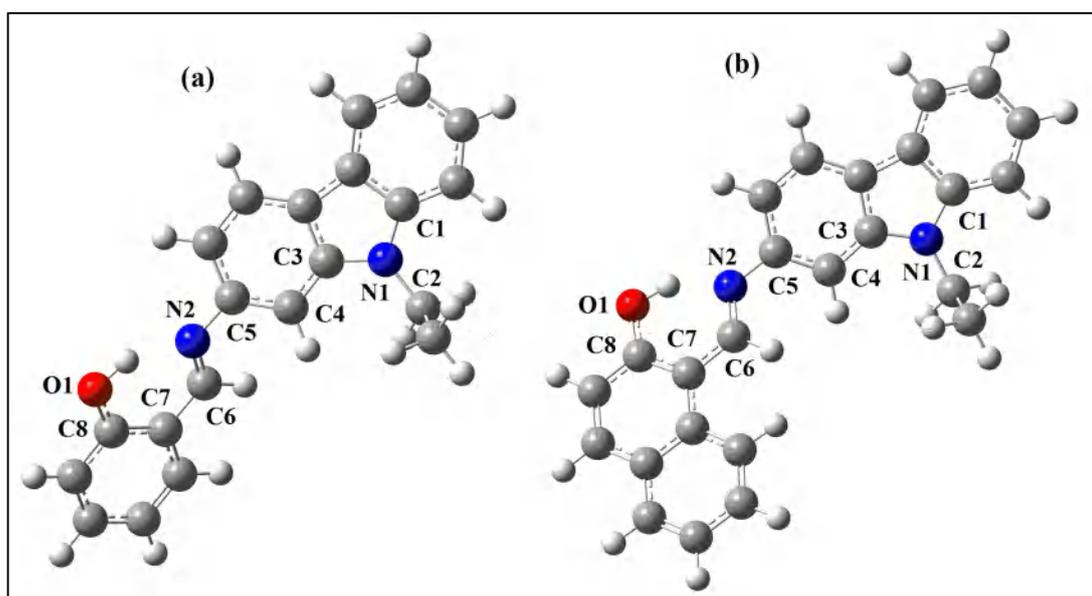


Figure III-1: Structures optimisées de SIC (a) et NIC (b).

Chapitre III: Etude théorique de la structure électronique et des propriétés optiques des ligands et de leurs complexes.

Tableau III-1: Les paramètres géométriques des ligands calculés au niveau de la théorie DFT/B3LYP/6-31+G(d,p).

	SIC	NIC
Liaisons (Å)		
N1-C1	1,392	1,392
N1-C2	1,454	1,453
N1-C3	1,390	1,390
C3-C4	1,395	1,395
C4-C5	1,403	1,403
C5-N2	1,407	1,406
N2=C6	1,293	1,298
C6-C7	1,448	1,445
C7-C8	1,424	1,413
C8-O1	1,339	1,332
Angles (°)		
C1-N1-C2	125,59	125,57
C2-N1-C3	125,69	125,70
N1-C3-C4	129,07	129,07
C3-C4-C5	118,03	118,06
C4-C5-N2	122,54	122,55
C5-N2-C6	121,61	121,63
N2-C6-C7	122,24	122,25
C6-C7-C8	121,10	119,08
C7-C8-O1	121,85	122,49

1. Analyse des orbitales moléculaires frontières (OMFs)

L'analyse des orbitales moléculaires impliquées dans les excitations des spectres UV-Vis calculés des ligands, représentée en **figure III.2**, montre que toutes les orbitales occupées ont un caractère π , à l'exception de HOMO-6 pour le NIC qui a un caractère non-liant dû à la paire libre de l'atome d'azote. D'autre part, les orbitales inoccupées possèdent un caractère π^* anti-liant.

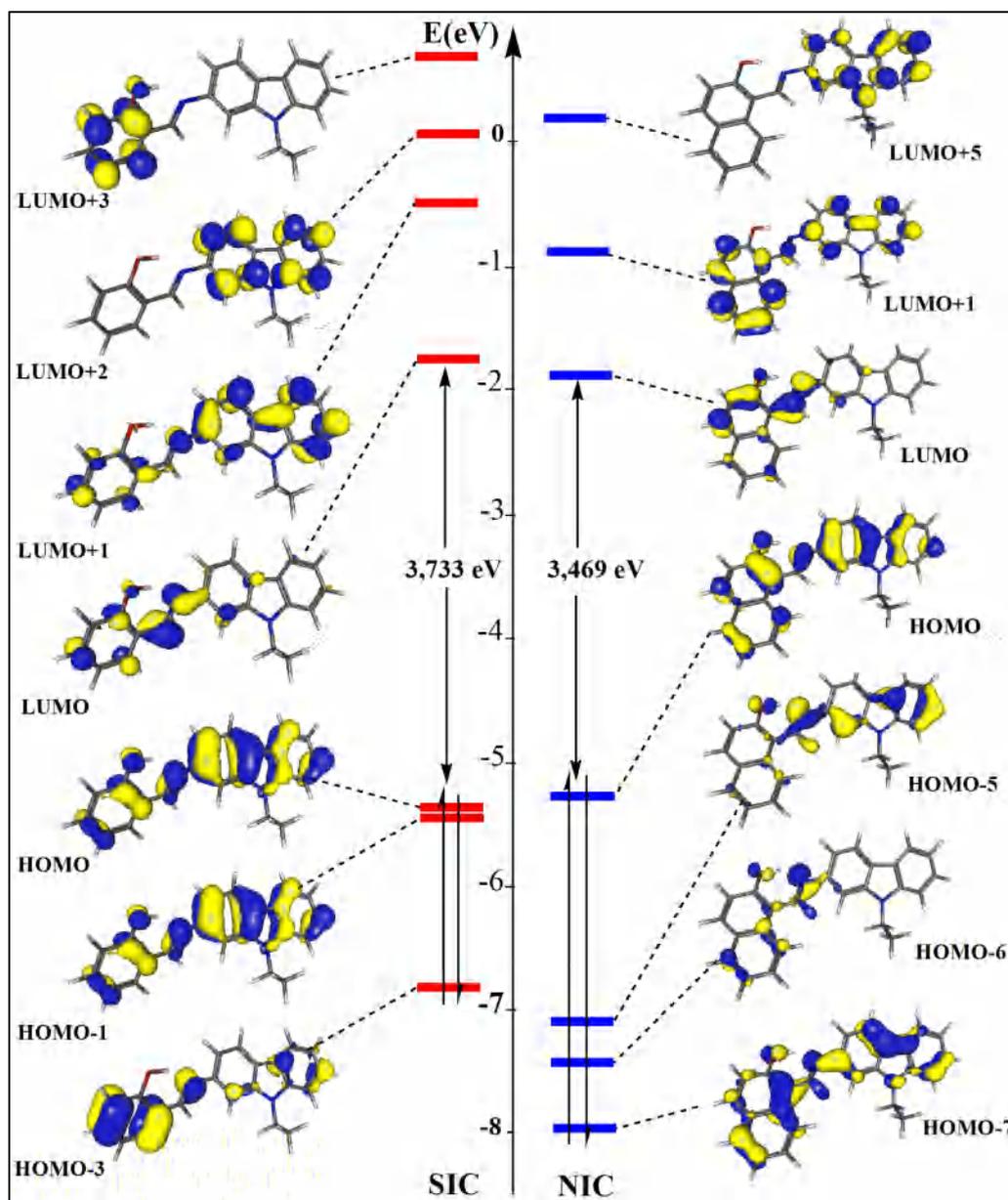


Figure III-2: diagramme énergétique et surfaces d'isodensité électronique des orbitales moléculaires impliquées dans les excitations des spectres UV-vis calculés du SIC et NIC.

2. Les indices de la réactivité globale

Plusieurs indices de la réactivité chimique globale existent. Nous allons nous intéresser aux plus importants.

A. Le gap énergétique

C'est un indice de la réactivité chimique et de la stabilité des molécules. Plus sa valeur est faible plus la molécule est polaire et chimiquement réactive et par conséquent moins stable.

Chapitre III: Etude théorique de la structure électronique et des propriétés optiques des ligands et de leurs complexes.

Le gap énergétique correspond à la différence d'énergie entre les deux orbitales frontières HOMO et LUMO.

B. Le potentiel chimique (μ)

Le potentiel chimique est un autre indice de la réactivité globale d'une molécule qui nous renseigne sur le caractère donneur ou accepteur d'électrons. Sa valeur est toujours négative net elle est obtenue grâce à la relation (R1). Ainsi, lors de la comparaison entre deux molécules, celle possédant le potentiel chimique le plus grand (plus proche de zéro) correspond au donneur d'électrons.

$$\mu = -\frac{I + A}{2} \dots (R1)$$

C. La dureté chimique (η) :

Donnée par la relation (R2), la dureté chimique exprime la résistance aux transferts de charges.

$$\left(\eta = \frac{I - A}{2}\right) \text{ ou } (\eta = (I - A)) \dots (R2)$$

Où : I est l'énergie d'ionisation et A représente l'affinité électronique

D. La mollesse chimique (S)

Elle donne une idée sur la capacité d'une molécule à conserver une charge acquise. Elle est exprimée par la relation suivante (R3) :

$$S = \frac{1}{2} \eta \dots (R3)$$

Les valeurs calculées du gap et des autres indices de réactivité chimique globale pour les deux ligands (**tableau III.2**) montrent que le ligand SIC possède les plus grandes valeurs de gap (3,733 eV) et de la dureté globale (η) (3,733), avec les plus petites valeurs de la mollesse (S) (0,267) et du potentiel chimique (μ) (-3,589) suggérant ainsi qu'il est le moins réactif, le moins polaire et le plus stable des deux ligands.

Chapitre III: Etude théorique de la structure électronique et des propriétés optiques des ligands et de leurs complexes.

Tableau III-2: Les énergies des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO), le gap énergétique, le potentiel chimique (μ), la dureté globale (η), la Mollesse chimique (S) des ligands (SIC et NIC).

	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	Gap (eV)	Pot. Chi. (μ)	Dureté (η)	Mollesse (S)
SIC	-5,456	-1,723	3,733	-3,589	3,733	0,267
NIC	-5,302	-1,833	3,469	-3,567	3,469	0,288

III.3.1.2. Etude des propriétés vibrationnelles

Les spectres IR des deux composés ont été enregistrés dans la région $500\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$. Ils ont été comparés aux spectres théoriques obtenus par un calcul DFT utilisant les paramètres B3LYP/6-31+G(d,p). La **figure III.3** montre les spectres expérimentaux et théoriques des deux ligands. Les principales bandes de vibration des différents groupes au niveau des structures en **tableau III.3** indiquent qu'aucune fréquence négative n'a été trouvée ce qui confirme que les géométries optimisées des deux ligands sont situées dans un minimum local sur la surface d'énergie potentielle.

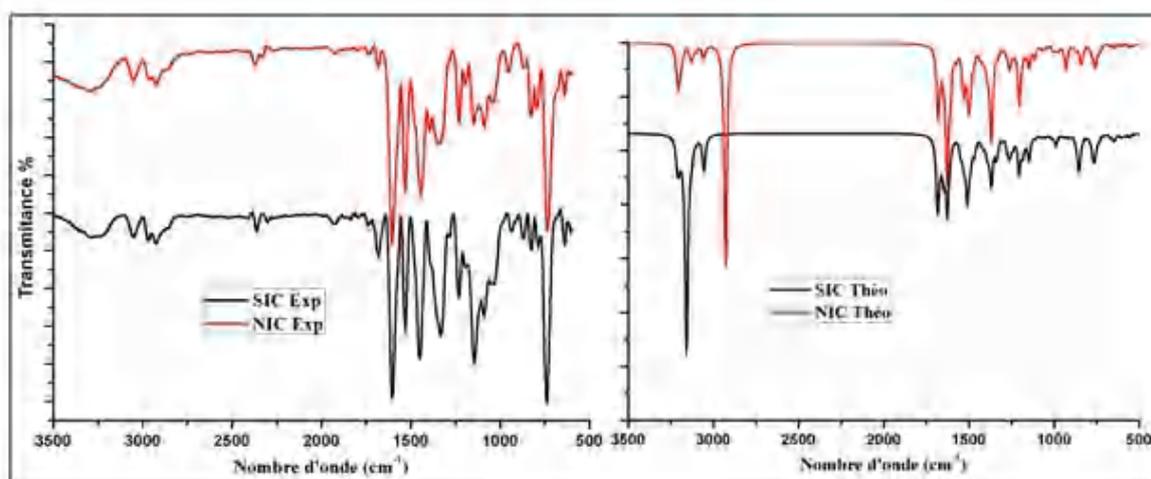


Figure III-3: Assignement de modes de vibrations aux bandes caractéristiques de la région $500 - 3500\text{ cm}^{-1}$ des spectres IR expérimentaux et théoriques calculés par la méthode DFT/B3LYP/6-31+G(d,p), pour les deux ligands (SIC et NIC).

Chapitre III: Etude théorique de la structure électronique et des propriétés optiques des ligands et de leurs complexes.

Tableau III-3: Fréquences expérimentales et calculées des ligands SIC et NIC.

Modes de vibrations	SIC		NIC	
	Expérimentale	Calculée	Expérimentale	Calculée
v(N-C) (élong.)	1146	1205	1144	1203
v(N=C) (élong.)	1613	1684	1613	1630
v(NC-H) (élong.)	3053	3055	3051	3104
v(CH ₃) (élong-sym.)	2964	3052	2964	3052
v(C=C) (élong.)	1607	1626	1605	1626
v(CH ₃) (déform.)	1453	1426	1443	1426
v(C-O) (élong.)	1330	1339	1340	1333
v(O-H) (élong.)	3300	3158	3300	2929

Dans le spectre FT-IR des ligands, la bande observée à 3300 cm⁻¹ pour les deux ligands correspond à la vibration d'élongation O-H qui a été calculée théoriquement à 3158 cm⁻¹ pour le SIC et à 2929 cm⁻¹ pour NIC. Les valeurs calculées à 3055 et 3104 cm⁻¹ pour le SIC et le NIC respectivement, sont attribuées aux vibrations d'élongation symétrique C-H. Les vibrations d'élongation des liaisons aromatiques C=C ont été calculées théoriquement à 1626 cm⁻¹ pour les deux ligands. L'apparition de la bande à 1613 cm⁻¹ dans les spectres IR des deux ligands qui a été calculée théoriquement à 1684, 1630 cm⁻¹ pour SIC et NIC, respectivement, est assignée à l'élongation de la liaison C=N. Ces observations, montrent que les résultats théoriques et ceux obtenus expérimentalement, sont généralement en bonne cohérence.

III.3.1.3. Etude des propriétés optiques (UV-vis)

Afin de déterminer la nature des transitions électroniques au sein de deux ligands, des calculs en TD-DFT avec la fonctionnelle B3LYP en phase gazeuse sont effectués. Ainsi, les spectres calculés et expérimentaux en **figure III-4** avec les différentes transitions électroniques exprimées en **tableau III-4** ont été analysées.

Chapitre III: Etude théorique de la structure électronique et des propriétés optiques des ligands et de leurs complexes.

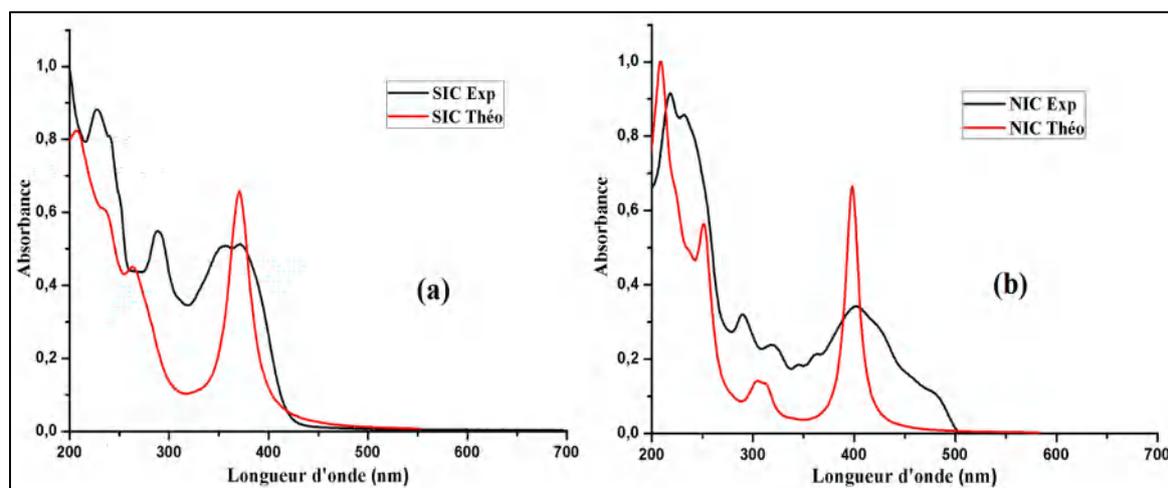


Figure III-4: Spectres d'absorptions électroniques expérimentaux et théoriques du SIC (a) et du NIC (b).

Tableau III-4: Comparaison des bandes caractéristiques des spectres UV-vis expérimentaux et calculés, avec leurs énergies (eV) et leurs forces d'oscillateurs (f) en plus de la détermination de la nature de leurs transitions dominantes (contributions majoritaires), pour les deux ligands.

	λ_{exp}	λ_{cal}	E(eV)	Force d'oscillateur (f)	Contribution majoritaire (%)	Caractère
SIC						
Bande I	372	370	3,34	0,78	H → L (92,48 %)	$\pi \rightarrow \pi^*$
Bande II	352	327	3,79	0,015	H-1 → L+1 (79,38 %)	$\pi \rightarrow \pi^*$
Bande III	288	280	4,42	0,11	H → L+1 (58,32%)	$\pi \rightarrow \pi^*$
Bande VI	226	238	5,20	0,32	H-1 → L+2 (40,50 %) H → L+3 (16,82 %)	$\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$
NIC						
Bande I	402	398	3,11	0,78	H → L (98 %)	$\pi \rightarrow \pi^*$
Bande II	318	313	3,95	0,08	H → L+1 (81,92 %)	$\pi \rightarrow \pi^*$
Bande III	288	280	4,41	0,01	H-6 → L (32 %) H-5 → L (50 %)	$n \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$
Bande IV	232	252	4,91	0,40	H-6 → L (50 %) H-5 → L (19,22 %)	$n \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$
Bande V	217	224	5,52	0,14	H-7 → L (24,5 %) H → L+5 (13,52 %)	$\pi \rightarrow \pi^*$

Chapitre III: Etude théorique de la structure électronique et des propriétés optiques des ligands et de leurs complexes.

A partir du spectre d'absorption calculé pour ligand SIC, nous avons observé quatre bandes, situées à 370, 327, 280 et à 238 nm qui sont principalement associées aux transitions HOMO \rightarrow LUMO (92,48 %), HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (79,38 %), HOMO \rightarrow LUMO+1 (58,32 %) et HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 (40,50 %), HOMO \rightarrow LUMO+3 (16,82 %), respectivement. Toutes ces transitions sont de type $\pi \rightarrow \pi^*$.

Le spectre d'absorption du ligand NIC montre quant à lui, cinq bandes qui sont situées à 398, 313, 280, 252 et à 224 nm. L'ensemble des transitions associées à ces bandes sont de type $\pi \rightarrow \pi^*$, à l'exception de la transition HOMO-6 \rightarrow LUMO pour les bandes à 280 et 252 nm qui est de type $n \rightarrow \pi^*$. Nous remarquons là encore, la cohérence des résultats expérimentaux et calculés.

III.3.2. Les complexes

III.3.2.1. Optimisation de la géométrie

Les structures optimisées des quatre complexes Ni(SIC)₂, Ni(NIC)₂, Cu(SIC)₂ et Cu(NIC)₂ ont été déterminées au niveau de la théorie DFT en utilisant les méthodes B3LYP/SDD pour les complexes de nickel et UPBE0/SDD pour les complexes de cuivre en phase gazeuse et sont données en **figure III.5**. Les principaux paramètres géométriques calculés sont comparés à ceux trouvés expérimentalement et sont résumés dans les **tableaux III-5** et **III-6**, respectivement pour les deux complexes de nickel et pour les deux complexes de cuivre. La totalité des fréquences harmoniques sont regroupées en annexe.

Les valeurs calculées sont en bon accord avec celles de l'expérience. La longueur de liaison optimisée M-N dans les complexes Ni(SIC)₂, Ni(NIC)₂, Cu(SIC)₂ et Cu(NIC)₂, par exemple, est respectivement égale à 1,937 Å, 1,921 Å, 2,022 Å et 1,994 Å, par rapport aux valeurs respectives expérimentales de 1,922(3) Å, 1,909(11) Å, 1,995(12) Å et 1,992(16) Å. De même, la distance calculée M-O est de 1,846 Å, 1,844 Å, 1,896 Å et 1,902 Å, respectivement, contre des valeurs expérimentales de 1,814(2) Å, 1,817(11) Å, 1,878 (10) Å et 1,876(14) Å. Par conséquent, les longueurs de liaisons calculées sont presque similaires aux celles expérimentales avec une erreur relative moyenne de 0,05.

Le calcul des angles de liaisons (N1-M-N1i, O1-M-O1i, N1-M-O1i et N1-M-O1) autour du centre métallique est très comparable aux valeurs expérimentales correspondantes. Les valeurs calculées indiquent que la géométrie de la sphère de coordination (MN₂O₂) constitue un plan carré presque parfait avec une légère déformation. Par conséquent, les calculs

Chapitre III: Etude théorique de la structure électronique et des propriétés optiques des ligands et de leurs complexes.

théoriques des angles de liaisons pour les quatre complexes sont très similaires à l'expérience avec une légère déviation.

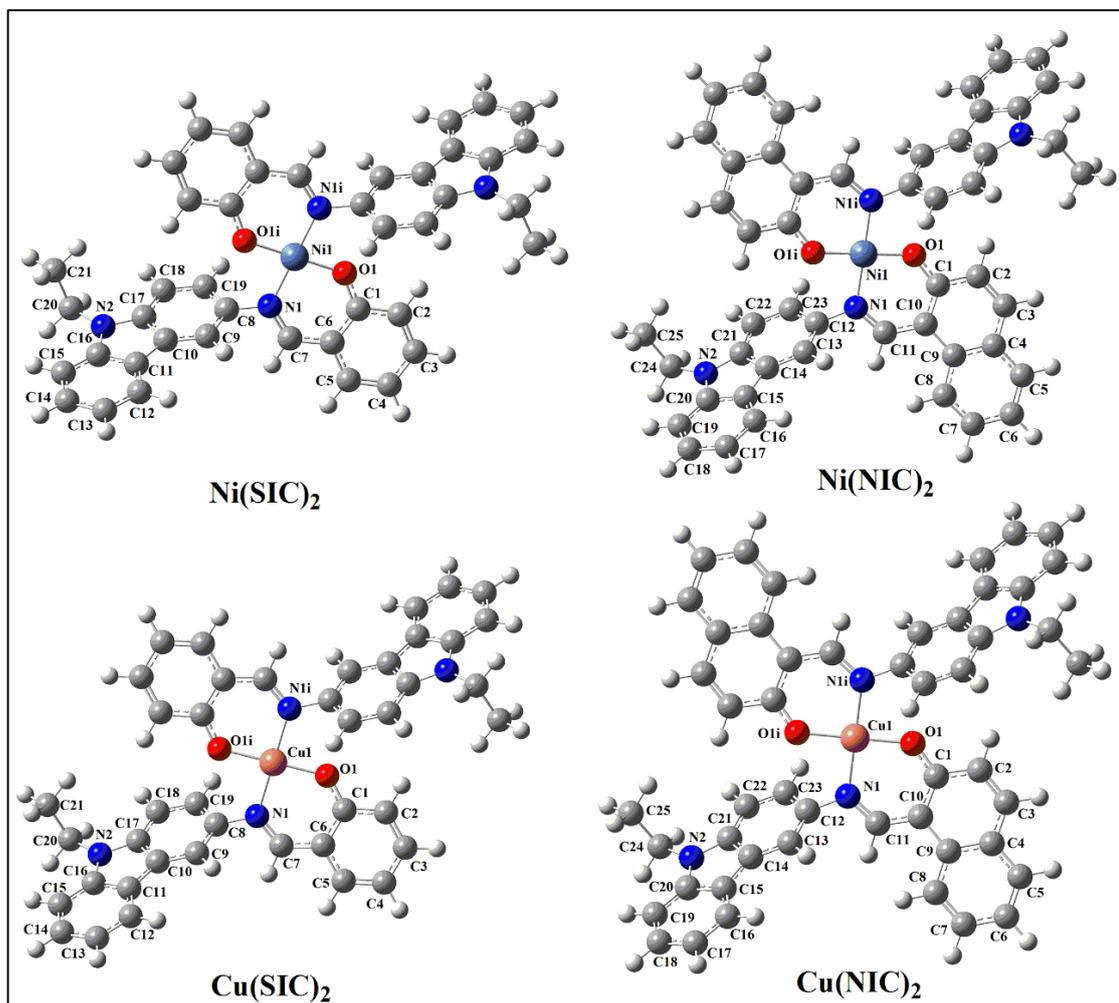


Figure III-5: Structures optimisées des quatre complexes.

Tableau III-5: Paramètres géométriques calculés (B3LYP/SDD) et expérimentaux pour Ni(SIC)₂ et Ni(NIC)₂.

	Ni(SIC) ₂		Ni(NIC) ₂	
	Expérimentale	B3LYP/Gen	Expérimentale	B3LYP/Gen
Liaisons (Å)				
Ni1-N1	1,922(3)	1,937	1,909(11)	1,921
Ni1-O1	1,814(2)	1,846	1,817(11)	1,844
O1-C1	1,312(4)	1,327	1,300(18)	1,322
N1-C7	1,300(4)	1,317	-	-

Chapitre III: Etude théorique de la structure électronique et des propriétés optiques des ligands et de leurs complexes.

N1-C8	1,452(4)	1,450	-	-
N1-C11	-	-	1,305(19)	1,322
N1-C12	-	-	1,449(19)	1,447
Angles (°)				
N1-Ni1-N1i	180,00	180,00	180,00	179,99
O1-Ni1-O1i	180,00(16)	180,00	180,00	179,99
N1-Ni1-O1i	87,26(11)	87,52	87,80(5)	88,72
N1-Ni1-O1	92,74(11)	92,47	92,20(5)	91,27
Ni1-N1-C7	125,10(2)	124,12	-	-
Ni1-N1-C8	120,40(2)	120,19	-	-
Ni1-O1-C1	130,60(2)	130,39	130,90(10)	129,75
Ni1-N1-C11	-	-	125,49(10)	124,14
Ni1-N1-C12	-	-	119,57(9)	119,70

Tableau III-6: Paramètres géométriques calculés (UPBE0/SDD) et expérimentaux pour Cu(SIC)₂ et Cu(NIC)₂.

	Cu(SIC) ₂		Cu(NIC) ₂	
	Experimental	UPBE0/Gen	Experimental	UPBE0/Gen
Liaisons (Å)				
Cu1-N1	1,995(12)	2,022	1,992(16)	1,994
Cu1-O1	1,878 (10)	1,896	1,876(14)	1,902
O1-C1	1,301(17)	1,319	1,296(2)	1,313
N1-C7	1,289(18)	1,312	-	-
N1-C8	1,444(18)	1,435	-	-
N1-C11	-	-	1,301(2)	1,317
N1-C12	-	-	1,441(2)	1,434
Angles (°)				
N1-Cu1-N1i	180,0	179,95	180,00	179,95
O1-Cu1-O1i	180,0	179,95	180,00	179,94
N1-Cu1-O1i	88,30 (5)	89,07	89,53 (6)	90,51
N1-Cu1-O1	91,70 (5)	90,93	90,47 (6)	89,49

Chapitre III: Etude théorique de la structure électronique et des propriétés optiques des ligands et de leurs complexes.

Cu1-N1-C7	124,12 (10)	123,18	-	-
Cu1-N1-C8	120,06 (9)	120,05	-	-
Cu1-O1-C1	130,34 (9)	130,88	131,29 (13)	130,53
Cu1-N1-C11	-	-	124,94 (14)	123,79
Cu1-N1-C12	-	-	119,16 (12)	119,30

III.3.2.2. Analyse des orbitales moléculaires frontières (OMFs)

L'écart d'énergie entre l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) et l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée (LUMO), est utilisé comme un signe de la stabilité cinétique [10], indicateur de la réactivité chimique et de la polarisabilité optique [11]. De plus, l'identification des caractères des orbitales moléculaires permet de déterminer le type de transfert de charge au sein du composé étudié.

A. Analyse des orbitales moléculaires frontières (OMFs) du Ni(SIC)₂ et du Ni(NIC)₂

Les diagrammes des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires à l'état fondamental des complexes Ni(SIC)₂ et Ni(NIC)₂ ont été réalisés au niveau de la théorie DFT en utilisant la fonctionnelle d'échange-corrélation B3LYP combiné avec le pseudo-potentiel SDD. Les orbitales frontières calculées à partir des géométries optimisées et les diagrammes énergétiques sont représentés sur **figure III.6**. L'analyse des orbitales moléculaires montrent que, les orbitales occupées (HOMO, HOMO-1, HOMO-3, HOMO-4 et HOMO-5) pour le complexe Ni(SIC)₂ et (HOMO, HOMO-1, HOMO-3 et HOMO-6) pour le complexe Ni(NIC)₂, ont un caractère π des orbitales du ligand avec une petite contribution des orbitales d du centre métallique Ni pour HOMO et HOMO-6 pour le complexe Ni(SIC)₂ et le complexe Ni(NIC)₂, respectivement. Elle est observée exceptionnellement pour le Ni(SIC)₂, HOMO-13 est composée principalement d'orbitales d du Ni avec une contribution négligeable des orbitales du ligand. De plus, les orbitales inoccupées (LUMO, LUMO+1, LUMO+3, LUMO+4 et LUMO+8) pour le complexe Ni(SIC)₂ et (LUMO, LUMO+1, LUMO+5 et LUMO+8) pour le complexe Ni(NIC)₂, ont un caractère π^* des orbitales du ligand. L'orbitale LUMO+2 pour les deux complexes a principalement un caractère d des orbitales du Ni avec une petite contribution des orbitales du ligand.

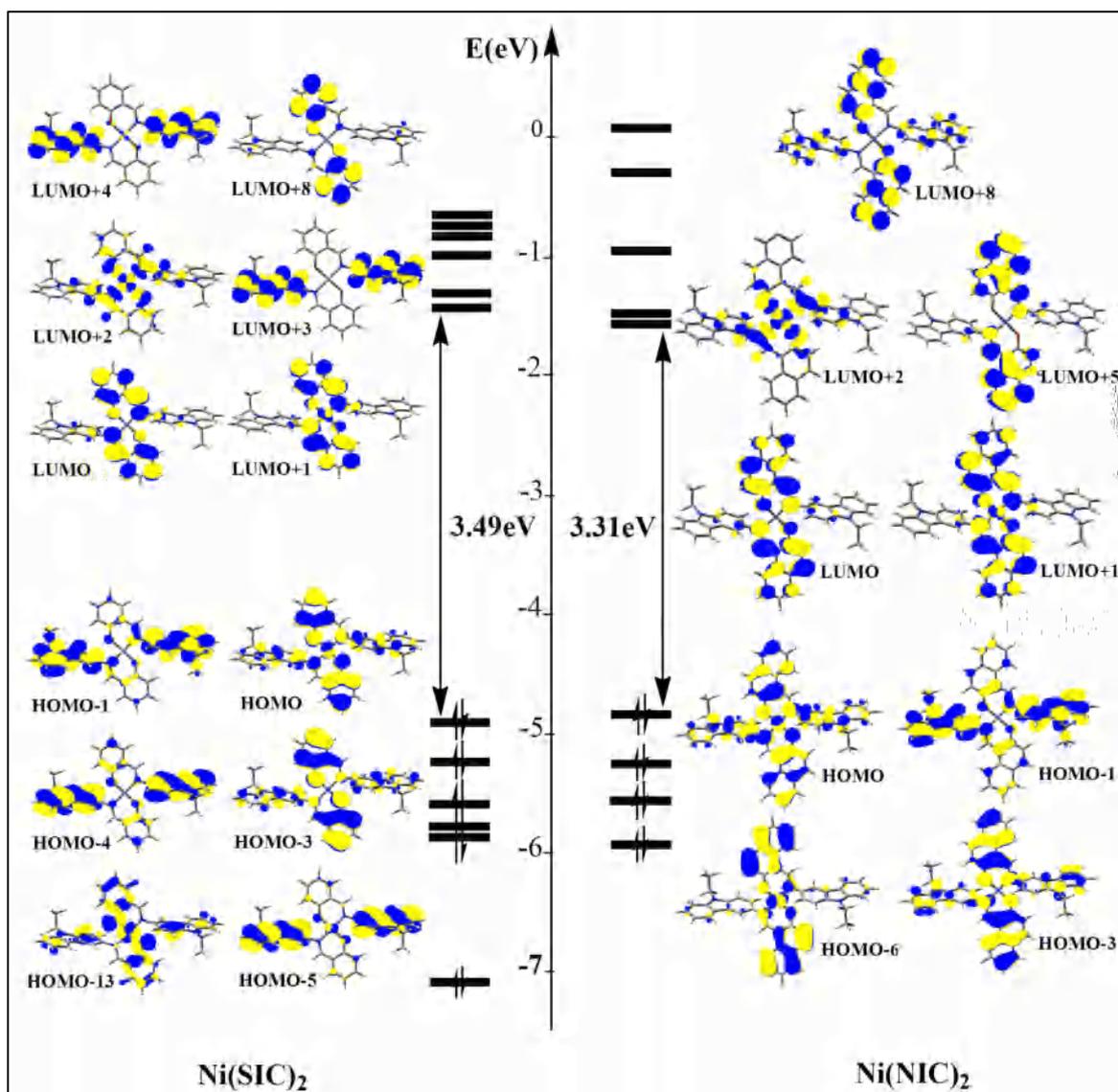


Figure III-6: Diagramme énergétique et surfaces d'isodensité électronique des orbitales moléculaires les plus impliquées dans les excitations calculées des spectres UV-Vis de $\text{Ni}(\text{SIC})_2$ et de $\text{Ni}(\text{NIC})_2$.

B. Analyse des orbitales moléculaires frontières (OMFs) du $\text{Cu}(\text{SIC})_2$, $\text{Cu}(\text{NIC})_2$

Les diagrammes des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires à l'état fondamental des complexes $\text{Cu}(\text{SIC})_2$ et $\text{Cu}(\text{NIC})_2$ ont été réalisés aussi au niveau de la théorie DFT en utilisant la fonctionnelle d'échange-corrélation UPBE0 combinée avec le pseudo-potential SDD. Les orbitales frontières calculées à partir des géométries optimisées et les diagrammes énergétiques sont représentés sur les **figures III.7** et **III.8**. L'analyse des orbitales moléculaires spécialement impliquées dans l'excitation calculée du spectre UV-Vis, montre que, dans les

Chapitre III: Etude théorique de la structure électronique et des propriétés optiques des ligands et de leurs complexes.

orbitales occupées (α - HOMO/-1/-4, β - HOMO/-1/-2/-7/-10) pour le complexe $\text{Cu}(\text{SIC})_2$ et (α - HOMO/-1/-2, β - HOMO/-1/-3/-6/-10) pour le complexe $\text{Cu}(\text{NIC})_2$, les électrons sont principalement localisés sur les deux ligands avec une contribution négligeable où nulle des orbitales d du centre métallique. Ces orbitales peuvent donc être décrites comme des orbitales π liantes du ligand. Pour les orbitales inoccupées (α - LUMO/+1/+2/+5, β - LUMO+1/+3) pour le $\text{Cu}(\text{SIC})_2$ et (α - LUMO/+1/+4/+7, β - LUMO+1/+8) pour le $\text{Cu}(\text{NIC})_2$, les électrons sont aussi localisés sur les ligands. Ces orbitales peuvent alors être considérées comme des orbitales π^* antiliantes du ligand. Exceptionnellement, les deux orbitales vacantes β -LUMO/+2 pour les deux complexes ont essentiellement un caractère d des orbitales du Cu avec une négligeable contribution des orbitales du ligand.

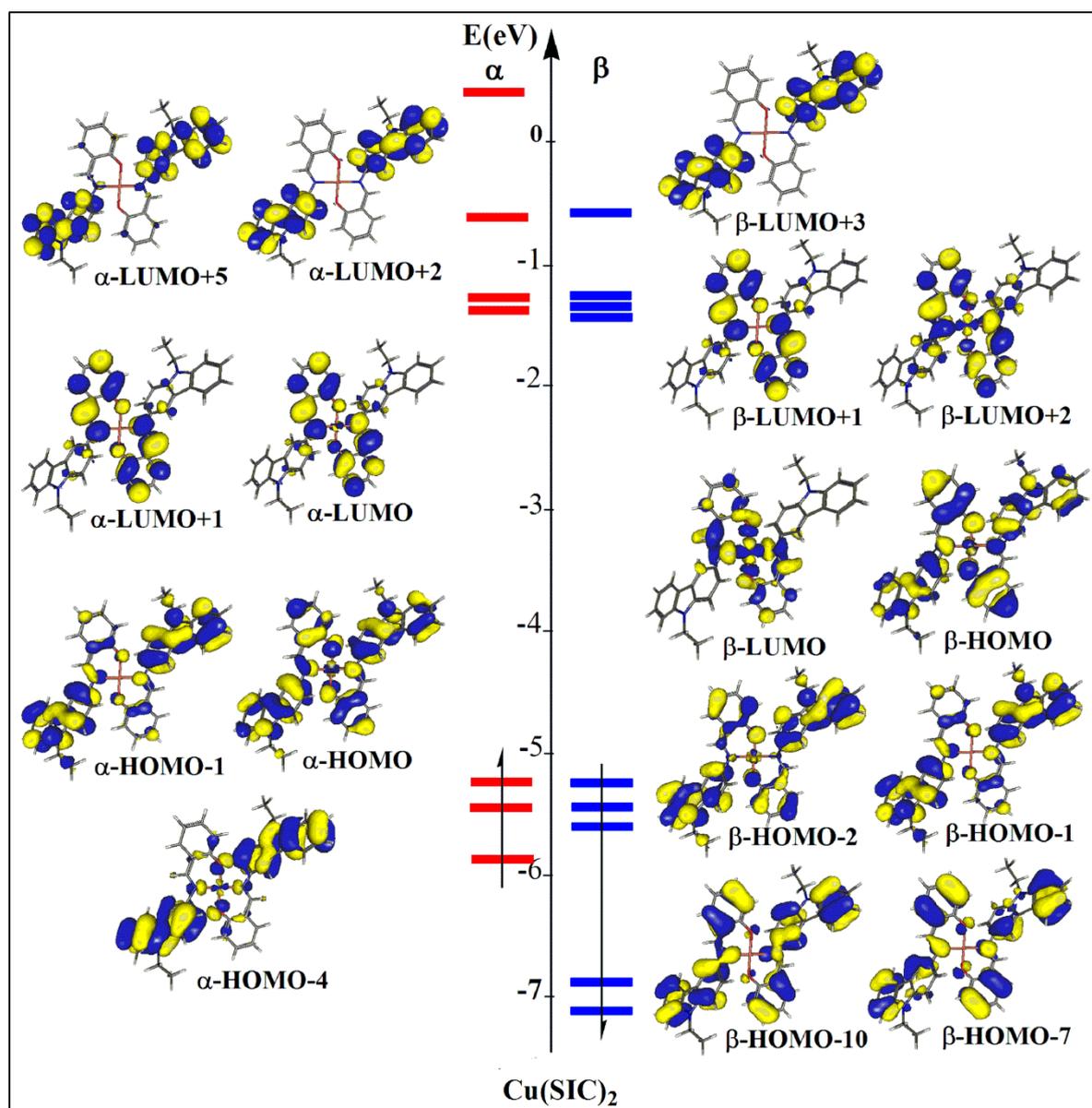


Figure III-7: Diagramme énergétique et surfaces d'isodensité électronique des orbitales moléculaires les plus impliquées dans les excitations calculées des spectres UV-Vis du Cu(SiC)₂.

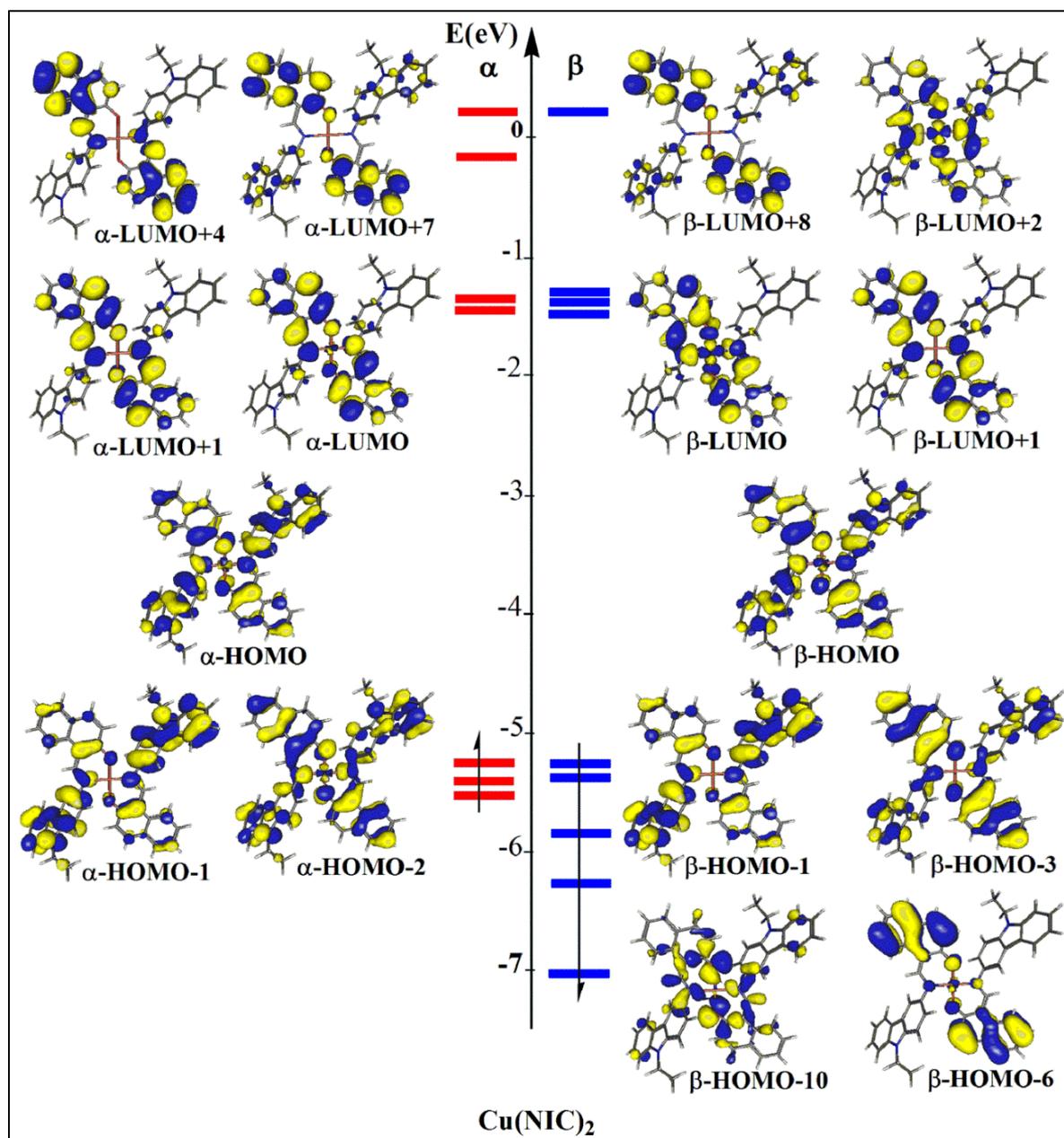


Figure III-8: Diagramme énergétique et surfaces d'isodensité électronique des orbitales moléculaires les plus impliquées dans les excitations calculées des spectres UV-Vis du $\text{Cu}(\text{NIC})_2$.

III.3.2.3. Le potentiel électrostatique moléculaire MEP

Pour déterminer les sites concernés par une attaque électrophile ou nucléophile pour nos complexes, le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) a été calculé sur les structures optimisées au niveau B3LYP/SDD et UPBE0/SDD pour les complexes de nickel et de cuivre, respectivement, en utilisant une valeur de 0,02 u.a pour l'isodensité.

Chapitre III: Etude théorique de la structure électronique et des propriétés optiques des ligands et de leurs complexes.

Les régions de couleur rouge du MEP sont liées aux réactivités électrophiles et sont représentative d'une charge négative, cependant les régions de couleur bleue font référence aux réactivités nucléophiles et correspondent à une charge positive. Les régions de couleur verte représentent la région neutre [12,13]. Le potentiel diminue selon l'ordre décroissant suivant : rouge < vert < bleu [14]. Selon la **figure III.9**, représentant les surfaces du MEP des quatre complexes, la couleur rouge (charge négative) est essentiellement localisée sur les atomes d'oxygènes (groupement accepteur), indiquant les sites concernés par une attaque électrophile. La couleur verte pour les charges neutres se trouve autour des atomes d'hydrogène. Ceci indique que la délocalisation électronique provoque un épuisement du groupement donneur et un enrichissement du groupe accepteur en charge négative.

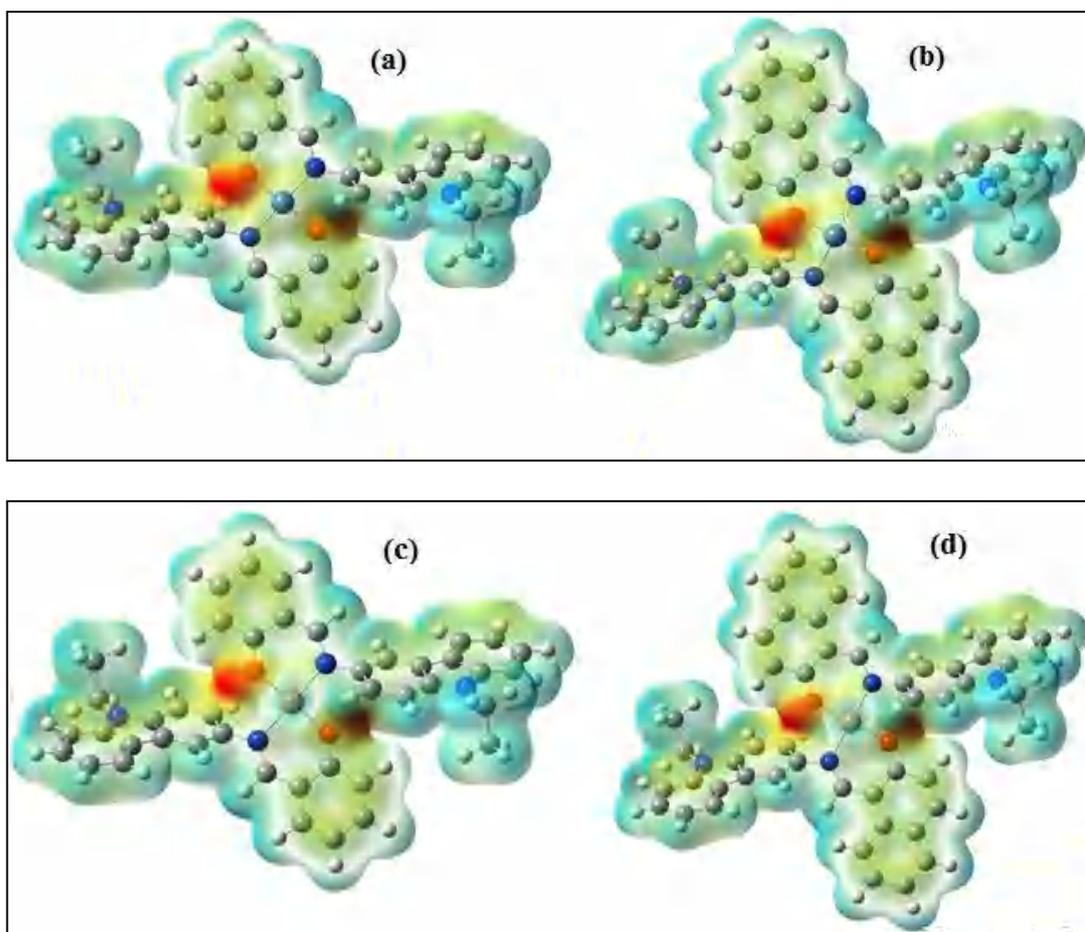


Figure III-9: Surfaces du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) pour (a) Ni(SIC)₂, (b) Ni(NIC)₂, (c) Cu(SIC)₂ et (d) Cu(NIC)₂.

III.3.2.4. L'analyse des charges atomiques

Les distributions des charges atomiques sur les atomes des complexes étudiés et des ligands libres ont été calculées par les mêmes fonctionnelles d'échange-corrélation et bases d'orbitales atomiques utilisées dans les calculs d'optimisation des géométries. Elles ont été estimées par l'analyse de population naturelle (NPA) en phase gazeuse et sont données dans **tableau III.7**.

Tableau III-7: Les distributions des charges atomiques sur les atomes des complexes étudiés et des ligands libres.

	Ni(SIC) ₂	Ni(NIC) ₂	Cu(SIC) ₂	Cu(NIC) ₂	SIC	NIC
M	0,70	0,70	0,81	0,81	-	-
N1	-0,47	-0,47	-0,22	-0,22	-0,53	-0,54
O1	-0,64	-0,62	-0,31	-0,30	-0,67	-0,66

Les résultats de la distribution de la charge atomique des centres métalliques et des atomes de leur voisinage, montrent que la densité électronique des atomes N et O augmente par rapport au ligand libre. Cependant, la densité électronique des ions métalliques diminue. La charge formelles du cuivre et du nickel est égale à +2. Lors de la complexation elle devient 0,71 pour les complexes Ni(SIC)₂ et Ni(NIC)₂ et 0,81 pour les complexes Cu(SIC)₂ et Cu(NIC)₂, indiquant un transfert de charge à partir des ligands vers les ions métalliques.

III.3.2.5. L'analyse vibrationnelle

Pour confirmer que les structures optimisées sont les plus stables et ne sont pas dans des états excités, pour aussi analyser les différents modes de vibration des groupements fonctionnels présents au sein de nos structures, un calcul de fréquences au niveau B3LYP/SDD et UPBE0/SDD pour les complexes du nickel et du cuivre, respectivement, est effectué. Aucune fréquence imaginaire n'a été trouvée ce qui confirme que les structures optimisées des nos complexes sont situées dans un minimum local dans la surface de l'énergie potentielle.

Les spectres FT-IR des complexes ont été enregistrés dans l'intervalle 500-4000 cm⁻¹. Les spectres IR expérimentaux et calculés des quatre complexes sont superposés et comparés sur la **figure III.10**. Les principales bandes de vibration et les fréquences correspondantes sont présentées dans le **tableau III.8**.

Chapitre III: Etude théorique de la structure électronique et des propriétés optiques des ligands et de leurs complexes.

Tableau III-8: Fréquences (cm^{-1}) expérimentales (calculées) des quatre complexes.

Mode de vibrations	Ni(SIC) ₂	Ni(NIC) ₂	Cu(SIC) ₂	Cu(NIC) ₂
$\nu(\text{N-C})$ (élong.)	1148 (1198)	1194 (1202)	1138 (1227)	1226 (1217)
$\nu(\text{N=C})$ (élong.)	1604 (1640)	1600 (1629)	1600 (1670)	1600 (1653)
$\nu(\text{NC-H})$ (élong.)	3053 (3134)	3051 (3170)	3053 (3126)	3053 (3170)
$\nu(\text{CH}_3)$ (élong-sym.)	2966 (3051)	2970 (3051)	2960 (3073)	2957 (3072)
$\nu(\text{C=C})$ (élong.)	1532 (1530)	1573 (1624)	1525 (1688)	1531 (1690)
$\nu(\text{CH}_3)$ (déform.)	1444 (1457)	1428 (1457)	1444 (1459)	1436 (1457)
$\nu(\text{C-O})$ (élong.)	1335 (1363)	1399 (1416)	1332 (1331)	1400 (1368)
$\nu(\text{M-O})$ (élong.)	450-750 (680)	450-750 (794)	450-750 (637)	450-750 (599)
$\nu(\text{M-N})$ (élong.)	450-750 (517)	450-750 (545)	450-750 (505)	450-750 (541)

Les bandes de vibration des liaisons C=N et C-H ont été calculées à 1640 cm^{-1} et à 3134 cm^{-1} pour le complexe Ni(SIC)₂ à 1629 cm^{-1} et 3170 cm^{-1} pour le complexe Ni(NIC)₂, à 1670 cm^{-1} et 3126 cm^{-1} pour le complexe Cu(SIC)₂ et à 1653 cm^{-1} et 3170 cm^{-1} pour le complexe Cu(NIC)₂. Les vibrations d'élongation de la liaison C-N ont été observées à 1198 cm^{-1} , 1202 cm^{-1} , 1227 cm^{-1} et à 1217 cm^{-1} pour les complexes Ni(SIC)₂, Ni(NIC)₂, Cu(SIC)₂ et Cu(NIC)₂, respectivement. Les pics à 1363 cm^{-1} , à 1416 cm^{-1} , à 1331 cm^{-1} et à 1368 cm^{-1} sont attribués à la fréquence de vibration d'élongation de la liaison C-O pour les quatre complexes Ni(SIC)₂, Ni(NIC)₂, Cu(SIC)₂ et Cu(NIC)₂, successivement. Dans les spectres théoriques de nos composés, les vibrations d'élongation de la liaison aromatique C=C ont été calculées à 1530 cm^{-1} pour Ni(SIC)₂ à 1624 cm^{-1} pour Ni(NIC)₂, à 1688 cm^{-1} pour Cu(SIC)₂ et à 1690 cm^{-1} pour Cu(NIC)₂. Nous constatons enfin, que les valeurs des fréquences théoriques sont généralement en bon accord avec celles observées expérimentalement.

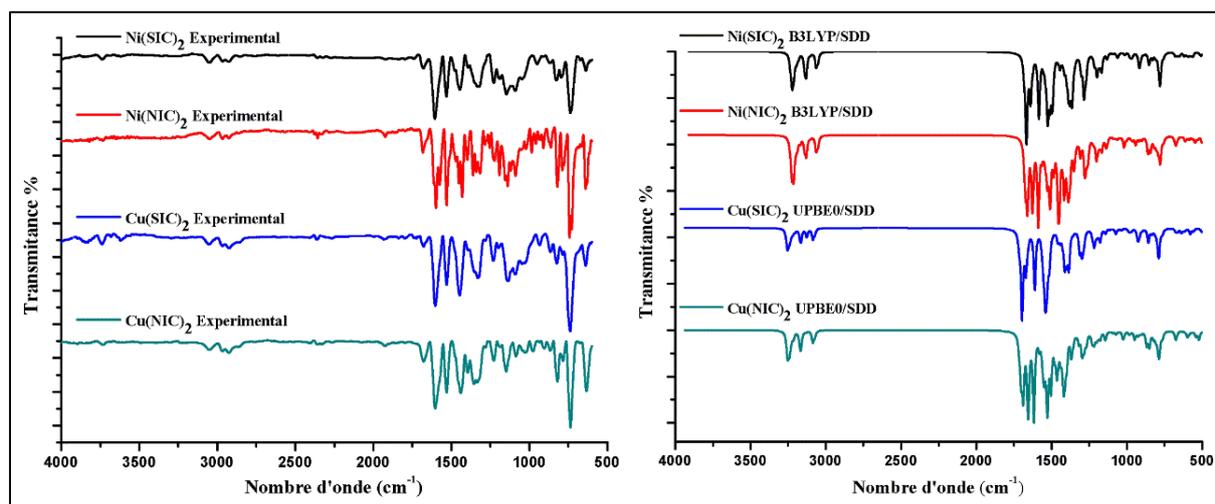


Figure III-10: Spectres IR expérimentaux et calculés des quatre complexes.

III.3.2.6. Etude des propriétés optiques (UV-Vis)

Afin de déduire le spectre UV-Visible avec les transitions électroniques caractérisant chaque bande d'absorption calculée, des calculs par la méthode de TD-DFT sont effectués en phase gazeuse. Nous avons gardé les mêmes fonctionnelles d'échange-corrélation, pseudo-potentiels et bases d'orbitales atomiques utilisés dans les calculs de DFT, pour chacun des complexes.

A. Les complexes Ni(SIC)₂ et Ni(NIC)₂

Le spectre d'absorption calculé pour le complexe Ni(SIC)₂ présente quatre bandes à 426, 329, 271 et à 242 nm avec une force d'oscillateur de 0,14, 0,33, 0,26 et 0,73, respectivement. Ces bandes d'absorption calculées ont été superposées et comparées aux bandes d'absorption expérimentales, comme représentées dans la **figure III.11**.

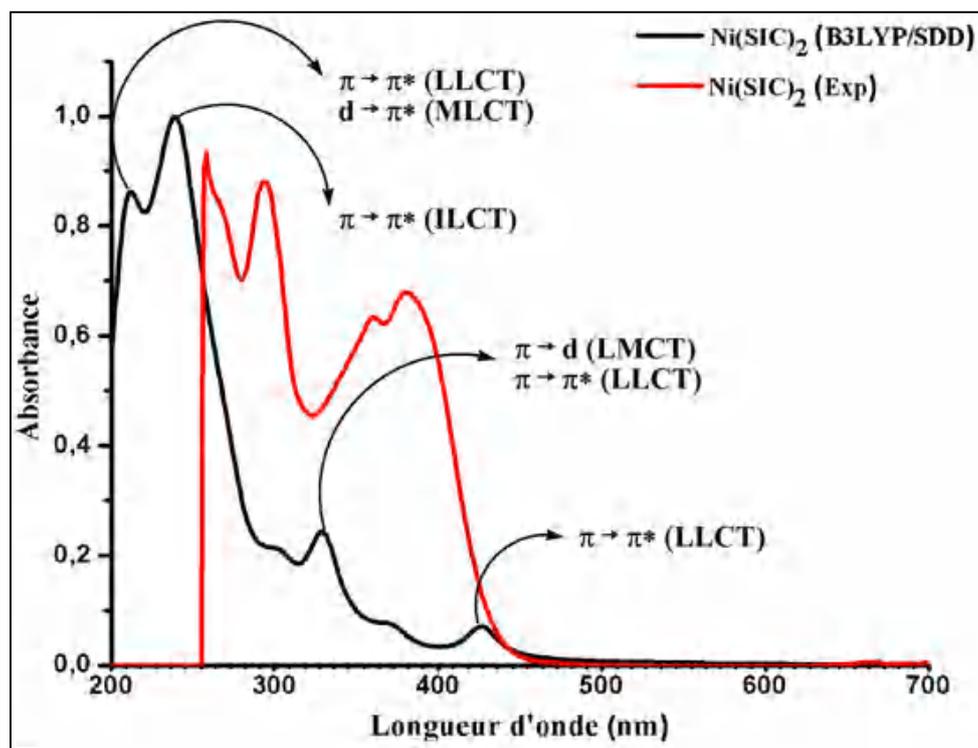


Figure III-11: Spectres d'absorptions électroniques expérimentaux et calculés de Ni(SiC)₂.

Afin d'identifier les types des transitions observées dans chaque bande calculée, nous avons procédé à l'analyse procédée suivante.

Pour la bande à 426 nm (0,14) qui provient totalement de la transition HOMO → LUMO (96%) (**tableau III.9**) et comme nous avons vu dans les analyses des orbitales moléculaires frontières en **figure III.6**, cette bande peut être attribuée à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de type « ligand-ligand charge transfert » (LLCT).

la bande à 329 nm (0,33) est essentiellement associée à deux transitions, HOMO-1 → LUMO+2 (36,48%) et HOMO-3 → LUMO+1 (25,75%). Ainsi, cette bande peut être raisonnablement attribuée à une transition de type $\pi \rightarrow d$ (dz^2 , dyz , dxy) « ligand-metal charge transfert » (LMCT, HOMO-1 → LUMO+2), combinée avec une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ « ligand-ligand charge transfert » (LLCT, HOMO-3 → LUMO+1).

De la même manière, la bande d'absorption calculée à 271 nm (0,26) résulte principalement de deux transitions importantes, HOMO-5 → LUMO+3 (35,13%) et HOMO-4 → LUMO+4 (31,08%). Cette bande peut être assignée à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de type « intra-ligand charge transfert » (ILCT).

Chapitre III: Etude théorique de la structure électronique et des propriétés optiques des ligands et de leurs complexes.

Enfin, la bande à 242 nm (0,73) est particulièrement associée aux transitions électroniques HOMO → LUMO+8 (23,72%) et HOMO-13 → LUMO (34,88%). En conséquence, la bande 242 nm peut être attribuée à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ « ligand-ligand charge transfert » (LLCT, HOMO → LUMO+8), mixée avec une transition d (dz^2 , dxz , dxy) → π^* du type « métal-ligand charge transfert » (MLCT, HOMO-13 → LUMO).

Tableau III-9: Longueur d'onde λ (nm) expérimentales et calculées, énergie d'excitation E (eV), force d'oscillateur f et attribution des états de transition principaux avec leurs contributions pour les complexes Ni(SIC)₂ et Ni(NIC)₂.

	λ_{exp}	λ_{cal}	E(eV)	Force d'oscillateur (f)	Contribution majeure (%)	Caractère
Ni(SIC)₂						
Bande I	381	426	2,90	0,14	H → L (96,16%)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (LLCT)
Bande II	355	329	3,76	0,26	H-1 → L+2 (36,48%) H-3 → L+1 (25,75%)	$\pi \rightarrow d$ (LMCT) $\pi \rightarrow \pi^*$ (LLCT)
Bande III	291	271	4,56	0,26	H-5 → L+3 (35,13%) H-4 → L+4 (31,08%)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (ILCT) $\pi \rightarrow \pi^*$ (ILCT)
Bande VI	269	242	5,12	0,73	H → L+8 (23,72%) H-13 → L (34,88%)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (LLCT) d → π^* (MLCT)
Ni(NIC)₂						
Bande I	431	442	2,80	0,16	H → L (96,55%)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (LLCT)
Bande II	365	383	3,23	0,11	H-1 → L (93,377 %)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (LLCT)
Bande III	348	333	3,71	0,34	H-3 → L+1 (49,65%) H-1 → L+2 (33,08%)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (LLCT) $\pi \rightarrow d$ (LMCT)
Bande IV	325	323	3,83	0,23	H-6 → L (68,72%)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (ILCT)
Bande V	292	304	4,08	0,17	H → L+5 (80,72%)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (LLCT)
Bande VI	260	268	4,60	0,41	H → L+8 (54,50%)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (ILCT)

Le calcul par la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) pour le complexe Ni(NIC)₂ donne un spectre UV-Visible qui présente six bandes d'absorption à 442, 383, 333, 323, 304 et à 242 nm avec une force d'oscillateur de 0,16, 0,11, 0,34, 0,23, 0,17 et 0,41, respectivement. Ces bandes d'absorption calculées sont également comparées aux bandes d'absorption expérimentales, représentées en **figure III.12**. Il a été remarqué que les bandes à 442 nm (0,16), à 383 nm (0,11) et à 304 nm (0,17) sont principalement associées aux transitions suivantes : HOMO → LUMO (96,55%), HOMO-1 → LUMO (93,37%) et HOMO → LUMO+5 (80,72%), respectivement, comme reportées dans le **tableau III.9**. Les analyses

Chapitre III: Etude théorique de la structure électronique et des propriétés optiques des ligands et de leurs complexes.

des orbitales moléculaires frontières en **figure III.6**, montre qu'une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de type « ligand-ligand charge transfert » (LLCT) convient aux trois bandes.

Les bandes à 323 nm (0,23) et à 268 nm (0,41) proviennent particulièrement de la transition HOMO-6 \rightarrow LUMO (68,72%) pour la première bande, et à la transition HOMO \rightarrow LUMO+8 (54,50%) pour la deuxième. Ces deux bandes sont considérées comme $\pi \rightarrow \pi^*$ « intra-ligand charge transfert transition » (ILCT).

La dernière bande d'absorption calculée pour le complexe Ni(NIC)₂, qui est située à 333 nm (0,34) est principalement liée aux transitions : HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (49,65%) et HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 (33,08%). Par conséquent, une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de type « ligand-ligand charge transfert » (LLCT, HOMO-3 \rightarrow LUMO+1), mélangée avec une transition $\pi \rightarrow d$ (d_{xy}, d_{xz}) de type « ligand-métal charge transfert » (LMCT, HOMO-1 \rightarrow LUMO+2) semble être le type de transition approprié pour cette bande.

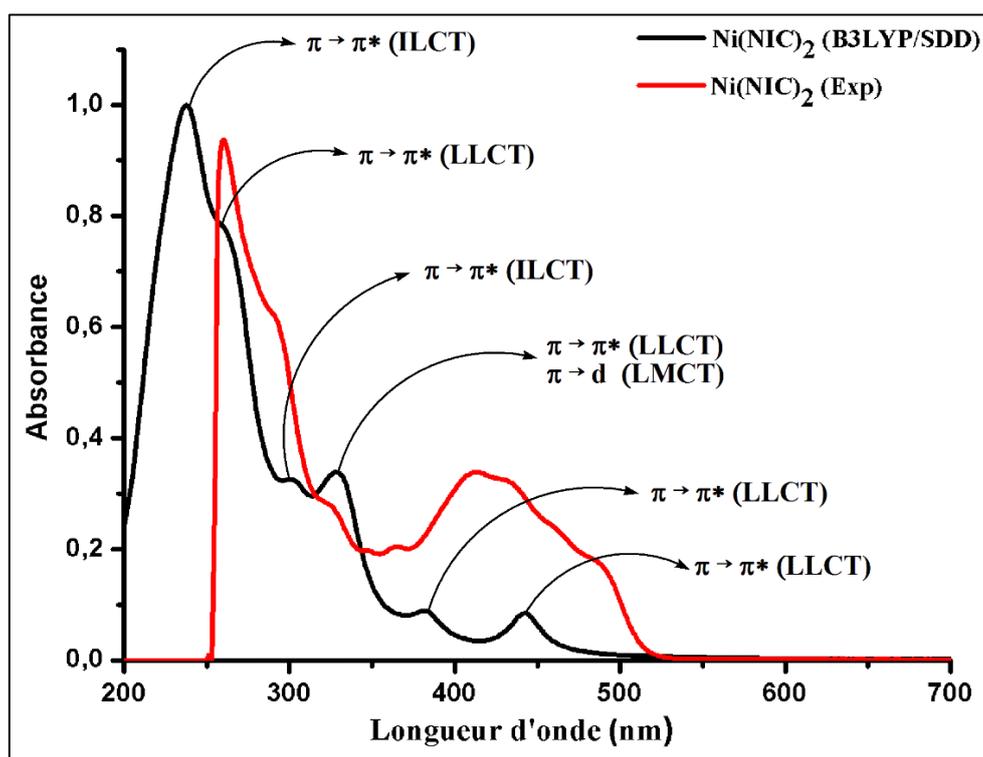


Figure III-12: Spectres d'absorptions électroniques expérimentaux et calculés de Ni(NIC)₂.

B. Les complexes Cu(SIC)₂ et Cu(NIC)₂

Le spectre d'absorption calculé pour le complexe Cu(SIC)₂ montre quatre bandes à 383, 348, 267 et à 246 nm avec une force d'oscillateur de 0,16, 0,32, 0,23 et 0,37, respectivement. Ces bandes d'absorption calculées ont été superposées et comparées aux bandes d'absorption expérimentales et sont reportées en **figure III.13**. Afin d'identifier les types des transitions observées dans chaque bande calculée, l'analyse suivante a été réalisée et est résumée dans le **tableau III.10**.

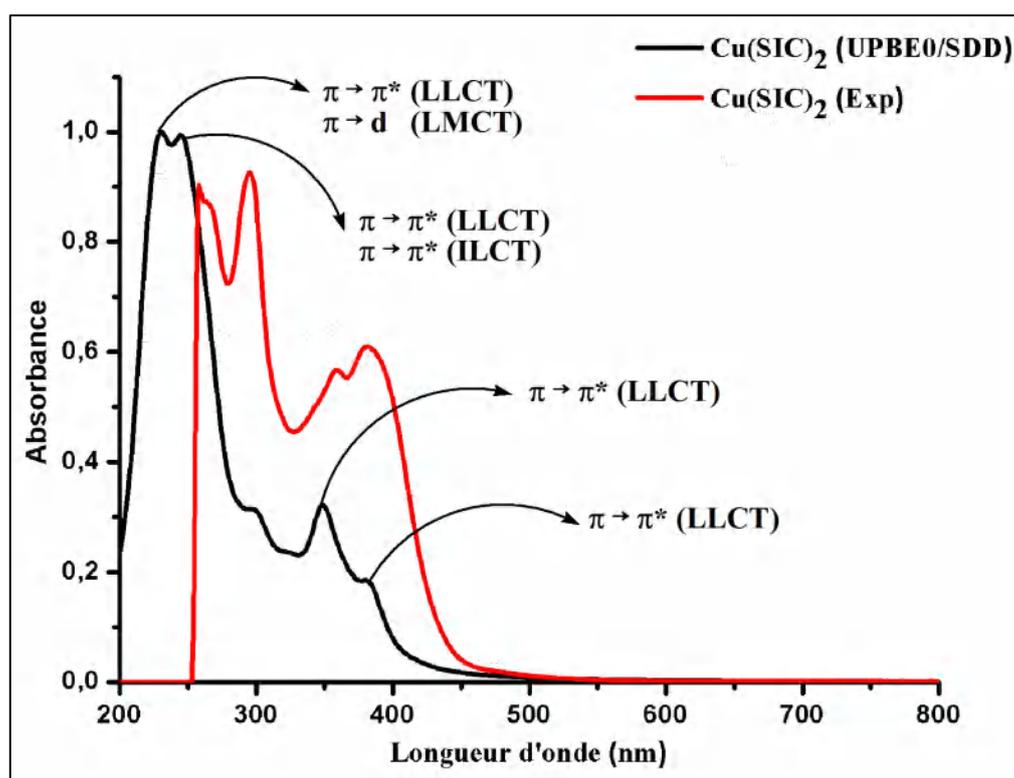


Figure III-13: Spectres d'absorptions électroniques expérimentaux et calculés de Cu(SIC)₂.

Les deux bandes calculées à 383 nm (0,16) et à 348 nm (0,32) sont principalement associées aux transitions : α - HOMO \rightarrow α - LUMO+1 (42,38%) et β - HOMO \rightarrow β - LUMO+1 (14,44%) pour la bande à 383 nm, α - HOMO-1 \rightarrow α - LUMO (17,64%) et β - HOMO-1 \rightarrow β - LUMO+2 (60,84%) pour la bande à 348 nm. Les analyses des orbitales moléculaires frontières, en **figure III.7**, montrent qu'une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de type « ligand-ligand charge transfert » (LLCT) est la mieux adaptée aux deux bandes. La bande à 267 nm (0,23) qui provient des transitions α - HOMO-4 \rightarrow α - LUMO+2 (17,80%) et β - HOMO-2 \rightarrow β - LUMO+3 (11,02%), peut être attribuée à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de type « ligand-ligand charge transfert » (LLCT, α - HOMO-4 \rightarrow α - LUMO+2), mélangée avec une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de type « intra-ligand charge

Chapitre III: Etude théorique de la structure électronique et des propriétés optiques des ligands et de leurs complexes.

transfert » (ILCT, β - HOMO-2 \rightarrow β - LUMO+3). Enfin, la bande à 246 nm (0,37) est particulièrement associée aux transitions : α - HOMO \rightarrow α - LUMO+5 (9,60%), β - HOMO-10 \rightarrow β - LUMO (20,88%) et β - HOMO-7 \rightarrow β - LUMO+2 (15,13%). En conséquence, cette bande 246 nm peut être attribuée à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de type « ligand-ligand charge transfert » (LLCT, α - HOMO \rightarrow α - LUMO+5 et β - HOMO-7 \rightarrow β - LUMO+2), mixée avec une transition $\pi \rightarrow d$ de type « ligand-métal charge transfert » (LMCT, β - HOMO-10 \rightarrow β - LUMO).

Tableau III-10: Longueur d'onde λ (nm) expérimentales et calculées, énergie d'excitation E (eV), force d'oscillateur f et attribution des états de transition principaux avec leurs contributions pour les complexes Cu(SIC)₂ et Cu (NIC)₂

	E(eV)	Force d'oscillateur (f)	Contribution majeure (%)	Caractère
Cu(SIC)₂				
Bande I	3,23	0,16	α - H \rightarrow α - L+1 (42,38%) β - H \rightarrow β - L+1 (14,44%)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (LLCT) $\pi \rightarrow \pi^*$ (LLCT)
Bande II	3,56	0,32	α - H-1 \rightarrow α - L (17,64%) β -H-1 \rightarrow β - L+2 (60,84%)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (LLCT) $\pi \rightarrow \pi^*$ (LLCT)
Bande III	4,64	0,23	α -H-4 \rightarrow α - L+2 (17,80%) β -H-2 \rightarrow β - L+3 (11,02%)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (ILCT) $\pi \rightarrow \pi^*$ (LLCT)
Bande VI	5,02	0,37	α - H \rightarrow α - L+5 (9,60%) β - H-10 \rightarrow β - L (20,88%) β -H-7 \rightarrow β - L+2 (15,13%)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (LLCT) $\pi \rightarrow d$ (LMCT) $\pi \rightarrow \pi^*$ (LLCT)
Cu(NIC)₂				
Bande I	3,12	0,13	α -H \rightarrow α - L+1 (34,11%) β -H \rightarrow β - L+1 (10,30%)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (LLCT) $\pi \rightarrow \pi^*$ (LLCT)
Bande II	3,39	0,17	α - H-1 \rightarrow α - L (40,32%) β -H-1 \rightarrow β - L (24,35%) β -H-1 \rightarrow β - L+2 (16,81%)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (LLCT) $\pi \rightarrow d$ (LMCT) $\pi \rightarrow d$ (LMCT)
Bande III	3,55	0,21	β - H-3 \rightarrow β - L (25,34%) β -H-3 \rightarrow β - L+2 (25,56%) β -H-1 \rightarrow β - L+2 (25,08%)	$\pi \rightarrow d$ (LMCT) $\pi \rightarrow d$ (LMCT) $\pi \rightarrow d$ (LMCT)
Bande IV	4,09	0,47	β - H-10 \rightarrow β - L (17,14%) β - H-10 \rightarrow β - L+2 (09,6%) β - H-6 \rightarrow β - L+1 (10,37%)	$\pi \rightarrow d$ (LMCT) $\pi \rightarrow d$ (LMCT) $\pi \rightarrow \pi^*$ (ILCT)
Bande V	4,39	0,22	α - H \rightarrow α - L+4 (27,68%) β -H-10 \rightarrow β -L+2 (25,40%)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (LLCT) $\pi \rightarrow d$ (LMCT)
Bande VI	4,95	0,20	α -H-2 \rightarrow α - L (9,12%) α -H \rightarrow α - L+7 (11,56%) β -H \rightarrow β - L+8 (10,36%)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (LLCT) $\pi \rightarrow \pi^*$ (LLCT) $\pi \rightarrow \pi^*$ (LLCT)

Chapitre III: Etude théorique de la structure électronique et des propriétés optiques des ligands et de leurs complexes.

Le calcul en TD-DFT pour le complexe $\text{Cu}(\text{NIC})_2$ donne un spectre UV-Visible qui présente six bandes d'absorption à 397, 365, 348, 303, 282 et à 250 nm. Les forces d'oscillateur correspondantes sont égales à 0,13, 0,17, 0,21, 0,47, 0,22 et 0,20, respectivement. Ces bandes d'absorption calculées sont également comparées aux bandes d'absorption expérimentales et sont reportées en **figure III.14**.

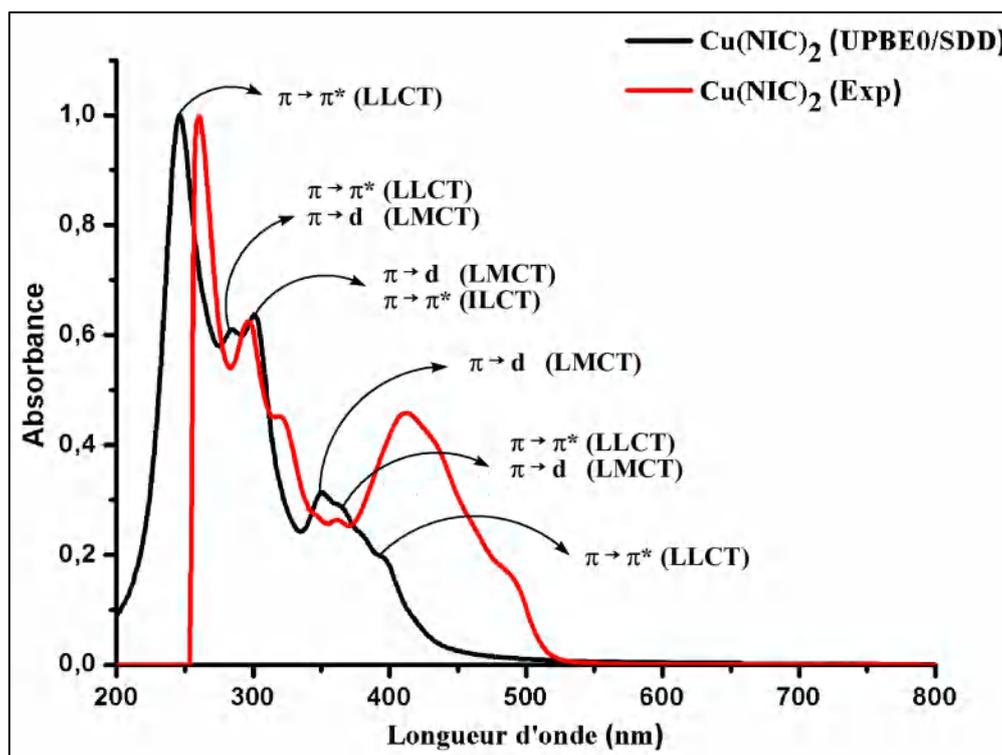


Figure III-14: Spectres d'absorptions électroniques expérimentaux et calculés de $\text{Cu}(\text{NIC})_2$.

Il a été remarqué que les bandes à 397 nm (0,13) et à 250 nm (0,20) sont principalement associées aux transitions : α - HOMO \rightarrow α - LUMO+1 (34,11%) et de β - HOMO \rightarrow β - LUMO+1 (10,30%) pour la première bande, de α - HOMO-2 \rightarrow α - LUMO (9,12%), α - HOMO \rightarrow α - LUMO+7 (11,56%) et de β - HOMO \rightarrow β - LUMO+8 (10,36%) pour la deuxième bande. Ces deux bandes sont considérées comme transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de type « ligand-ligand charge transfert » (LLCT).

Les bande situées à 365 nm (0,17) et à 282 nm (0,22) proviennent particulièrement des transitions α - HOMO-1 \rightarrow α - LUMO (40,32%), β - HOMO-1 \rightarrow β - LUMO (24,35%) et β - HOMO-1 \rightarrow β - LUMO+2 (16,81%) pour la bande à 365 nm, et aux transitions α - HOMO \rightarrow α - LUMO+4 (27,68%) et β - HOMO-10 \rightarrow β - LUMO+2 (25,40%) pour la bande à 282 nm. Ces

Chapitre III: Etude théorique de la structure électronique et des propriétés optiques des ligands et de leurs complexes.

deux bandes sont vues comme une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de type « ligand-ligand charge transfert » (LLCT, α - HOMO-1 \rightarrow α - LUMO, α - HOMO \rightarrow α - LUMO+4), mixée à une transition $\pi \rightarrow d$ de type « ligand-métal charge transfert » (MLCT, β - HOMO-1 \rightarrow β - LUMO, β - HOMO-1 \rightarrow β - LUMO+2 et β - HOMO-10 \rightarrow β - LUMO+2).

La bande d'absorption calculée pour le complexe Cu(NIC)₂, qui est située à 348 nm (0,21) est principalement liée aux trois transitions : β - HOMO-3 \rightarrow β - LUMO (25,34%), β - HOMO-3 \rightarrow β - LUMO+2 (25,56%) et β - HOMO-1 \rightarrow β - LUMO+2 (25,08%). Une transition donc, $\pi \rightarrow d$ de type « ligand-métal charge transfert » (LMCT) semble être le type de transition le mieux adapté pour cette bande.

Les trois transitions β - HOMO-10 \rightarrow β - LUMO (17,14%), β - HOMO-10 \rightarrow β - LUMO+2 (9,6%) et β - HOMO-6 \rightarrow β - LUMO+1 (10,37%) correspondent à la dernière bande d'absorption calculée à 303 nm (0,47). Cette bande est considérée comme une transition $\pi \rightarrow d$ de type « ligand-métal charge transfert » (LMCT, β - HOMO-10 \rightarrow β - LUMO et β - HOMO-10 \rightarrow β - LUMO+2) mélangée à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de type « intra-ligand charge transfert » (ILCT, β - HOMO-6 \rightarrow β - LUMO+1).

Après avoir déterminé les diagrammes énergétiques des ligands et de leurs complexes, nous nous sommes intéressés plus spécialement aux valeurs d'énergie de leurs orbitales frontières (HOMO et LUMO) afin d'évaluer leur concordance pour une application photovoltaïque. Les LUMO de tous ces composés, ligands et complexes, sont au-dessus de la bande de conduction du ZnO et TiO₂ comme illustré en **figure III.15**. Parallèlement, leurs HOMO se situent en-dessous de cette bande. Ceci traduit leur susceptibilité à être utilisés comme colorant « dye sensitizers » et de jouer par conséquent, le rôle de transporteurs de charge dans les cellules photovoltaïques par exemple.

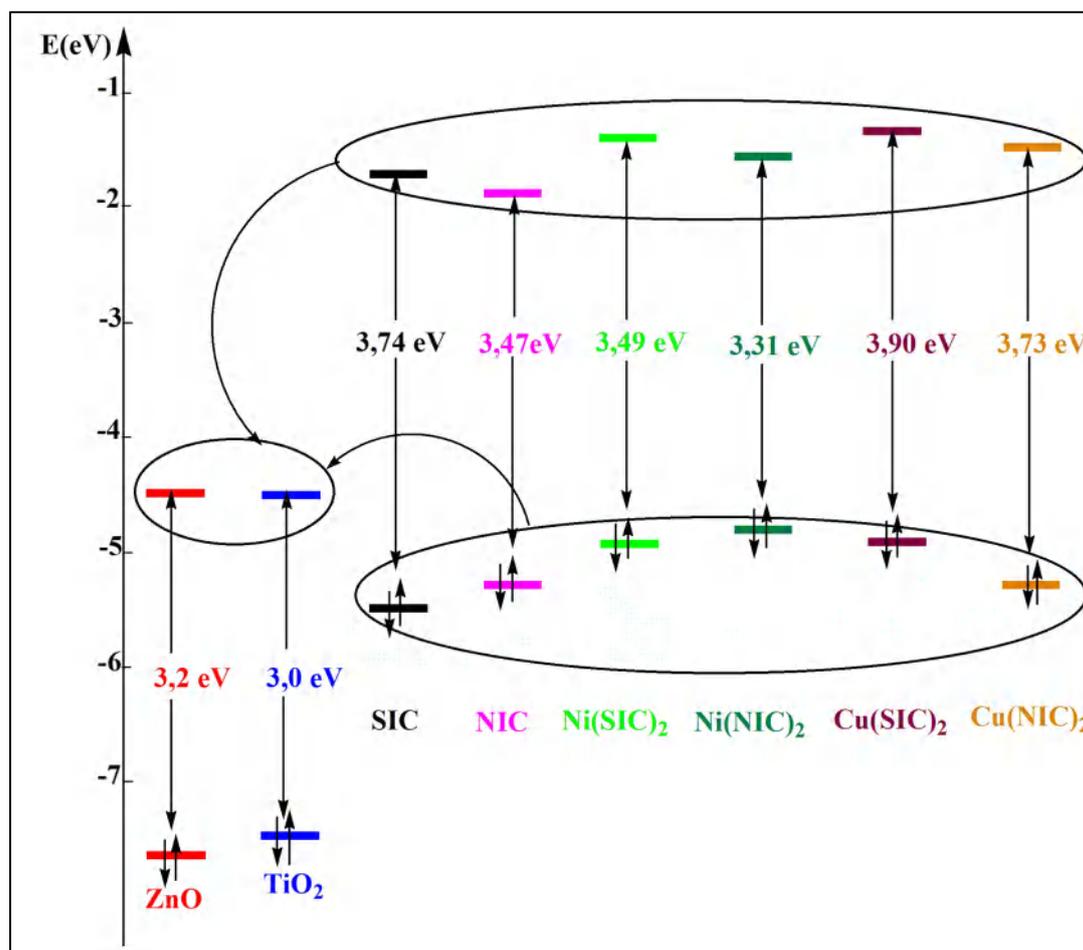


Figure III-15: Positions de la bande interdite des semi-conducteurs ZnO et TiO₂ avec les valeurs d'énergie des orbitales frontières (HOMO et LUMO) des deux ligands (SIC et NIC) et de leurs complexes de nickel et de cuivre

III.4. Conclusion

Nous avons mené une étude théorique, dans le cadre des méthodes DFT et TD-DFT, sur les ligands SIC et NIC et sur leurs quatre complexes synthétisés afin d'en déterminer les propriétés structurales et spectroscopiques. La comparaison entre résultats théoriques et résultats expérimentaux a révélé une bonne cohérence.

Les valeurs calculées du gap et des indices de réactivité chimique globale pour les deux ligands montrent que SIC est moins réactif, moins polaire et plus stable que NIC.

Les longueurs des liaisons autour du métal augmentent, comme attendu, avec son numéro atomique.

Chapitre III: Etude théorique de la structure électronique et des propriétés optiques des ligands et de leurs complexes.

La distribution de la charge atomique des centres métalliques et de leurs atomes voisins, indique un transfert de charge à partir des ligands vers les ions métalliques.

Nos composés (ligands et complexes) pourraient bien servir comme «dye sensitizer» dans les cellules photovoltaïques, ceci étant liée aux valeurs d'énergie de leurs orbitales frontières par rapport à celles des semi-conducteurs habituellement utilisés (TiO_2 et ZnO), d'une part et aux transferts de charges au sein des quatre complexes dont le type (LLCT, MLCT et LMCT) a été déterminé par le calculs de TD-DFT, d'une autre part.

Références bibliographiques

- [1] (a) S. Grimme. *Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation*. J. Chem. Phys. 124, (2006), 034108; (b) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg. *A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu*. J. Chem. Phys. 132, (2010), 154104.
- [2] A.D. Becke. *A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories*. J. Chem. Phys. 98, (1993), 1372. doi: 10.1063/1.464304.
- [3] C. Adamo, V. Barone. *Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: the PBE0 model*. J. Chem. Phys. 110, (1999), 6158.
- [4] Gaussian 09, Revision E.02. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H.P. Hratchian, J.V. Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V.G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J.B. Foresman, and D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [5] GaussView, Version 5.0.9, R. Dennington, T.A. Keith, J.M. Millam, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.
- [6] A. Alkauskas, A. Baratoff, C. Bruder. *Gaussian form of effective core potential and response function basis set derived from Troullier-martins pseudo-potential: results for Ag and Au*. J. Phys. Chem. A. 108, (2004), 6863. doi:10.1021/jp037648t.
- [7] A.E. Reed, F. Weinhold. *Natural bond orbital analysis of near-Hartree–Fock water dimer*. J. Chem. Phys. 78, (1983), 4066–4073, doi:10.1063/1.445134.
- [8] M.E. Casida. *Time-dependent density-functional response theory for molecules*, in: D.P. Chong (Ed.), Recent Advances in Density Functional Methods. Part 1, World Scientific, Singapore, (1995), doi: 10.1142/9789812830586_0005.

Chapitre III: Etude théorique de la structure électronique et des propriétés optiques des ligands et de leurs complexes.

- [9] R. van Leeuwen. *Key concepts in time-dependent density-functional theory*. Int. J. Mod. Phys. B. 15, (2001), 1969. doi:10.1142/S021797920100499X.
- [10] K.H. Kim, Y.K. Han, J. Jung. *Basis set effects on relative energies and HOMO–LUMO energy gaps of fullerene C₃₆*. Theor. Chem. Acc. 113, (2005), 233. doi: 10.1007/s00214-005-0630-7.
- [11] A.M. Asiri, M. Karabacak, M. Kurt, K.A. Alamry. *Synthesis, molecular conformation, vibrational and electronic transition, isometric chemical shift, polarizability and hyperpolarizability analysis of 3-(4-Methoxy-phenyl)-2-(4-nitro-phenyl)-acrylonitrile: a combined experimental and theoretical analysis*. Spectrochim. Acta, A. 82, (2011), 444. doi: 10.1016/j.saa.2011.07.076.
- [12] M. Karnan, V. Balachandran, M. Murugan, M.K. Murali, A. Nataraj. *Vibrational (FT-IR and FTRaman) spectra, NBO, HOMO–LUMO, Molecular electrostatic potential surface and computational analysis of 4-(trifluoromethyl)benzylbromide*. Spectrochim. Acta A.116, (2013), 84.
- [13] L. Michielan, M. Bacilieri, C. Kaseda, S. Moro. *Prediction of the aqueous solvation free energy of organic compounds by using autocorrelation of molecular electrostatic potential surface properties combined with response surface analysis*. Bioorg. Med. Chem. 16, (2008), 5733.
- [14] N. Prabavathi, A. Nilufer. *Vibrational spectroscopic (FT-IR and FT-Raman) studies, natural bondorbital analysis and molecular electrostatic potential surface of Isoxanthopterin*. Spectrochim. Acta A.114, (2013), 101.

**Chapitre IV: Etude théorique des complexes hypothétiques :
M(SIC)₂ et M(NIC)₂ avec M = Zn, Pd et Cd.**

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous étudions les propriétés structurales, électroniques et optiques des six complexes, ainsi que les changements de ces propriétés lorsque le cuivre et le nickel sont remplacés par un autre métal de transition. Nous avons donc choisi le zinc, le palladium et le cadmium qui forment tous des complexes à couches électroniques fermées avec nos ligands et qui sont des proches voisins de Cu et Ni dans le tableau périodique. Les complexes ainsi obtenus sont $(\text{Zn}(\text{SIC})_2)$, $(\text{Zn}(\text{NIC})_2)$, $(\text{Pd}(\text{SIC})_2)$, $(\text{Pd}(\text{NIC})_2)$, $(\text{Cd}(\text{SIC})_2)$ et $(\text{Cd}(\text{NIC})_2)$. Dans le cadre de la DFT et de la TD-DFT, nous avons réalisé des calculs d'optimisation de la géométrie, à l'état fondamentale et puis à des états excités, ainsi que des calculs de fréquences vibrationnelles sur les six complexes hypothétiques. Ceci nous a permis de prédire leurs paramètres géométriques et leurs spectres infrarouge et UV-Vis.

IV.2. Optimisation de la géométrie

Les calculs sont menés uniquement dans un formalisme restreint de la DFT avec les mêmes paramètres utilisés dans le chapitre précédent (la fonctionnelle d'échange-corrélation B3LYP, le pseudo-potentiel SDD pour les atomes métalliques et la base d'orbitales atomiques 6-31g+(d) pour décrire les atomes non métalliques (C, H, N, O)). Un calcul de fréquences vibrationnelles pour toutes les structures optimisées de tous les complexes, représentées en **figure IV.1**, est effectué. Aucune fréquence imaginaire n'a été trouvée ce qui confirme que les structures optimisées des six complexes hypothétiques sont dans un minimum local sur la surface d'énergie potentielle.

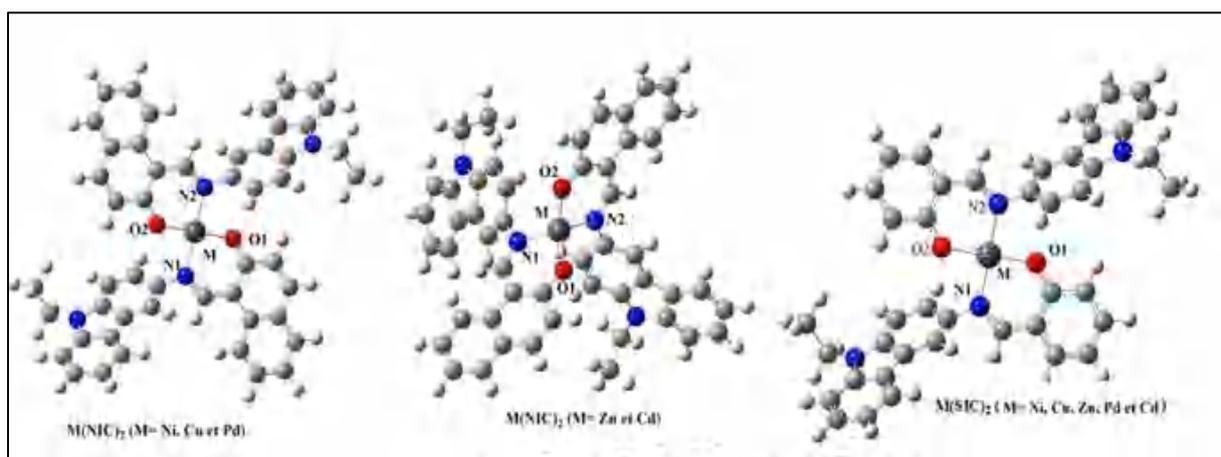


Figure IV-1: Structures optimisées des complexes.

Chapitre IV: Etude théorique des complexes hypothétiques : M(SIC)₂ et M(NIC)₂ avec M = Zn, Pd et Cd.

La comparaison des paramètres structuraux calculés est résumée dans le **tableau IV.1** pour les différents complexes montre, comme attendu, que les distances M-O et M-N varient proportionnellement avec le nombre atomique de chaque métal suivant l'ordre Ni < Cu < Zn < Pd < Cd. Les valeurs des angles autour des centres métalliques (N1-M-N2, O1-M-O2, N1-M-O1 et O1-M-N2) indiquent que la configuration du complexe Zn(SIC)₂ est plus proche d'une géométrie plane carrée idéale tandis que les complexes Zn(NIC)₂ et Cd(NIC)₂ semblent avoir des géométries tétraédriques.

Tableau IV-1: Les valeurs des paramètres géométriques les plus importants, calculées au niveau DFT/B3LYP/6-31G+(d)/SDD, pour les complexes étudiés.

Liaisons (Å)	Ni(SIC) ₂	Cu(SIC) ₂	Zn(SIC) ₂	Pd(SIC) ₂	Cd(SIC) ₂
M-O	1,846	1,895	1,92385	2,01227	2,136
M-N	1,937	2,021	2,15246	2,06439	2,327
Angles (°)					
N1-M-N2	180,00	179,95	180,00	180,00	180,00
O1-M-O2	180,00	179,95	180,00	180,00	180,00
N1-M-O1	87,52	89,07	90,60	88,56	95,38
O1-M-N2	92,47	90,93	89,39	91,43	84,61
Liaisons (Å)	Ni(NIC) ₂	Cu(NIC) ₂	Zn(NIC) ₂	Pd(NIC) ₂	Cd(NIC) ₂
M-O	1,844	1,902	1,940	2,008	2,136
M-N	1,921	1,994	2,014	2,051	2,149
Angles (°)					
N1-M-N2	179,99	179,94	125,01	179,99	127,57
O1-M-O2	179,99	179,94	120,08	179,98	125,92
N1-M-O1	91,27	89,49	114,11	89,91	117,74
O1-M-N2	88,72	90,49	93,24	90,07	85,45

IV.3. Distribution de charges atomiques

Les distributions des charges atomiques sur les atomes des complexes étudiés et des ligands libres estimées par l'analyse de population naturelle (NPA) en phase gazeuse sont représentées sur le **tableau IV.2**.

Tableau IV-2: La distribution des charges atomiques sur les atomes métalliques et les atomes N1 et O1 pour les complexes étudiés et leurs ligands libres. Calculs réalisés au niveau B3LYP/6-31G+(d) ou SDD, de la théorie.

	Ni(SIC) ₂	Cu(SIC) ₂	Zn(SIC) ₂	Pd(SIC) ₂	Cd(SIC) ₂	SIC
M	0,70	0,81	1,26	0,62	1,27	-
N1	-0,47	-0,22	-0,57	-0,45	-0,57	-0,53
O1	-0,64	-0,31	-0,79	-0,62	-0,78	-0,67
	Ni(NIC) ₂	Cu(NIC) ₂	Zn(NIC) ₂	Pd(NIC) ₂	Cd(NIC) ₂	NIC
M	0,70	0,81	1,24	0,63	1,26	-
N1	-0,47	-0,22	-0,60	-0,46	-0,60	-0,54
O1	-0,62	-0,30	-0,76	-0,61	-0,75	-0,66

Les résultats montrent que les densités électroniques des atomes N1 et O1 augmentent par rapport à leurs valeurs dans le ligand libre, pour les complexes (Ni(SIC)₂, Cu(SIC)₂, Pd(SIC)₂, Ni(NIC)₂, Cu(NIC)₂ et Pd(NIC)₂). Au départ, la charge formelle des ions métalliques était égale à +2 et elle a diminué, lors de la complexation, indiquant un transfert de charge à partir des ligands vers les ions métalliques. Dans les complexes (Zn(SIC)₂, Cd(SIC)₂, Zn(NIC)₂ et Cd(NIC)₂), un transfert de charges des atomes non-coordonnés au métal vers N1, O1 et M dont les densités électroniques diminuent par rapport au ligand libre.

IV.4. Analyse vibrationnelle

Pour garantir que les structures optimisées sont les plus stables, un calcul de fréquences est réalisé. Aucune fréquence négative n'a été observée confirmant que les géométries obtenues sont situées sur des minima globaux de la surface d'énergie potentielle. Ces calculs nous ont permis de prédire les spectres IR donnés en **figure IV.2** des six complexes hypothétiques. Ces spectres présentent des formes similaires et sont quasiment superposables, confirmant leur mode de coordination analogue.

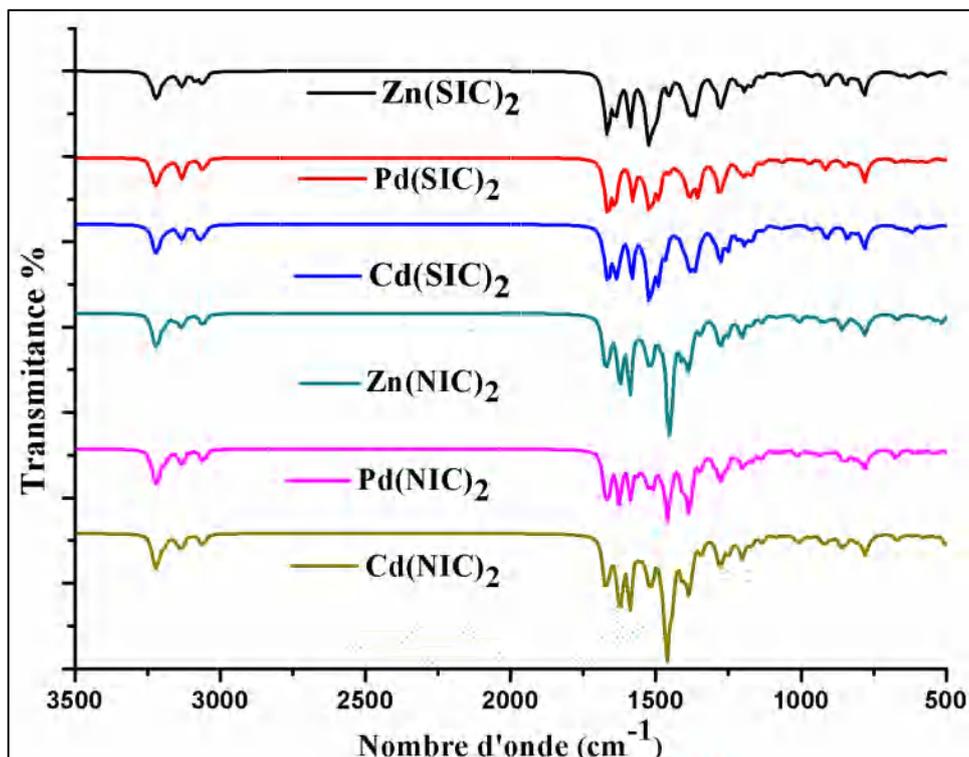


Figure IV-2: Spectres IR théoriques des complexes hypothétiques.

IV.5. Comparaison de la stabilité des complexes

IV.5.1. L'énergie totale

Dans le but d'étudier la stabilité relative de ces complexes nous avons calculé leurs énergies totales portées sur le **tableau IV.3**).

Tableau IV-3: Energie totale de liaisons (u.a) des complexes étudiés, calculées au niveau B3LYP/6-31G+(d)/SDD, de la théorie.

Energie totale de liaisons (u.a)				
Ni(SIC) ₂	Cu(SIC) ₂	Zn(SIC) ₂	Pd(SIC) ₂	Cd(SIC) ₂
-2161,02	-2185,01	-2217,19	-2117,96	-2157,80
Ni(NIC) ₂	Cu(NIC) ₂	Zn(NIC) ₂	Pd(NIC) ₂	Cd(NIC) ₂
-2468,23	-2491,88	-2524,43	-2425,18	-2465,03

Chapitre IV: Etude théorique des complexes hypothétiques : M(SIC)₂ et M(NIC)₂ avec M = Zn, Pd et Cd.

A partir des résultats des énergies totale, on remarque que les complexes Zn(SIC)₂ et Zn(NIC)₂ sont plus stables, par ce qu'ils adoptent une géométrie plan-carrée presque idéale et une géométrie quasi-tétraédrique, respectivement.

IV.5.2. Les indices de la réactivité globale

Les indices de la réactivité globale des six complexes hypothétiques ont été calculés à partir des résultats des calculs d'optimisation de la géométrie et sont résumés dans le **tableau IV.4**. Ils ont été par la suite comparés à ceux des complexes synthétisés.

Tableau IV-4: Comparaison des indices de la réactivité globale des six complexes hypothétiques et des quatre complexes synthétisés.

Indices de la réactivité	Ni(SIC) ₂	Zn(SIC) ₂	Pd(SIC) ₂	Cd(SIC) ₂
E _{HOMO} (eV)	-4,93	-5,08	-4,93	-5,07
E _{LUMO} (eV)	-1,44	-1,47	-1,51	-1,47
Potentiel Chimique (μ)	-3,18	-3,27	-3,22	-3,27
Dureté (η)	3,49	3,61	3,42	3,60
Mollesse (S)	0,28	0,27	0,29	0,27
	Ni(NIC) ₂	Zn(NIC) ₂	Pd(NIC) ₂	Cd(NIC) ₂
E _{HOMO} (eV)	-4,88	-5,07	-4,89	-5,05
E _{LUMO} (eV)	-1,56	-1,68	-1,62	-1,64
Pot. Chi. (μ)	-3,22	-3,37	-3,25	-3,34
Dureté (η)	3,32	3,39	3,27	3,41
Mollesse (S)	0,30	0,29	0,30	0,29

La plus petite valeur de la mollesse (S) et du potentiel chimique (μ) ainsi que la plus grande valeur de la dureté globale (η) sont associées aux complexes du zinc et du cadmium. Ceci indique qu'ils sont les moins réactifs, les moins polaires et les plus stables.

IV.6. Analyse des premières transitions électroniques

Les calculs TD-DFT réalisés sur les géométries optimisées nous ont permis de prédire les spectres UV-visibles et identifier assez clairement la position spectrale et la nature des différentes transitions électroniques.

Chapitre IV: Etude théorique des complexes hypothétiques : M(SIC)₂ et M(NIC)₂ avec M = Zn, Pd et Cd.

Les spectres électroniques théoriques de tous les complexes en **figure IV.3** présentent des formes similaires avec quelques différences au niveau des positions des bandes et de leurs largeurs.

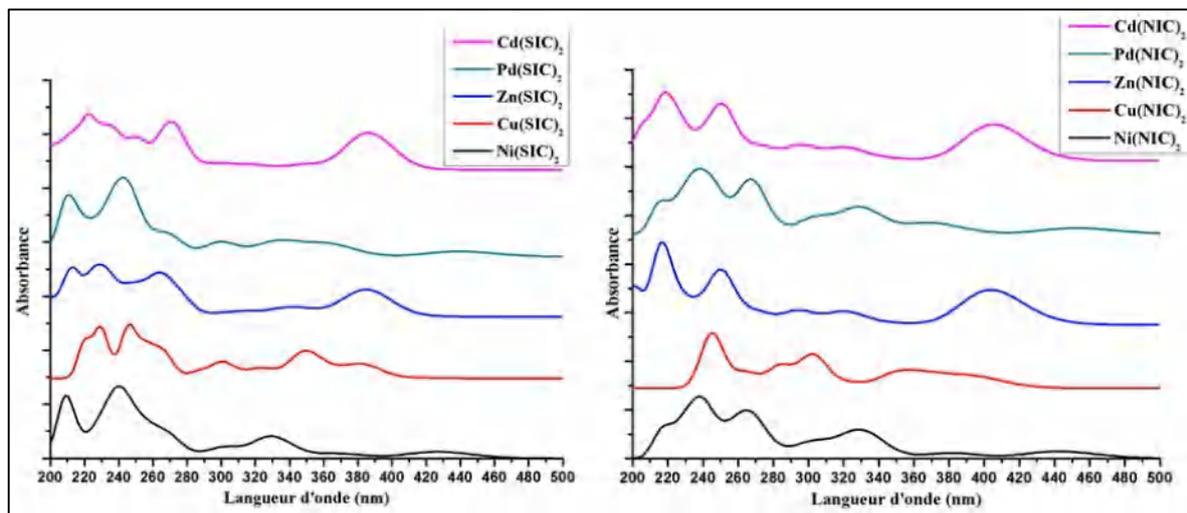


Figure IV-3: Spectres UV-visibles théoriques des complexes hypothétiques.

Tous les spectres d'absorption théoriques des complexes hypothétiques du ligand SIC présentent quatre bandes absorption et sont reportés dans le **tableau IV-5**. Ces bandes d'absorption ont été superposées et comparées aux bandes d'absorption calculées des complexes synthétisés Ni(SIC)₂ et Cu(SIC)₂. D'autre part, les spectres d'absorption des complexes hypothétiques du ligand NIC montrent quant à eux, six bandes résumées dans le **tableau IV-6** ; celles-ci qui sont également comparées aux bandes d'absorption des complexes synthétisés Ni(NIC)₂ et Cu(NIC)₂. Nous présentons également, pour l'ensemble des transitions associées à chaque bande calculée, l'énergie, la force d'oscillateur (f), la contribution majeure (%) et ses caractères.

**Chapitre IV: Etude théorique des complexes hypothétiques : M(SIC)₂ et M(NIC)₂ avec
M = Zn, Pd et Cd.**

Tableau IV-5: Longueur d'onde λ (nm) calculées, énergie d'excitation E (eV), force d'oscillateur f et attribution des états de transition principaux avec leurs contributions pour les complexes M(SIC)₂ (M = Zn, Pd et Cd).

	λ_{cal}	E(eV)	Force d'oscillateur (f)	Contribution majeure (%)	Caractère
Zn(SIC)₂					
Bande I	388	2,19	0,34	H → L+1 (89,78%)	$\pi \rightarrow \pi^*(LLCT)$
Bande II	377	3,34	0,17	H-1 → L+1 (92,48%)	$\pi \rightarrow \pi^*(LLCT)$
Bande III	276	4,48	0,26	H-4 → L+3 (36,98%) H-3 → L+2 (28,88%)	$\pi \rightarrow \pi^*(ILCT)$ $\pi \rightarrow \pi^*(LLCT)$
Bande VI	253	4,85	0,37	H-2 → L+4 (79,38%)	$\pi \rightarrow d(LMCT)$
Pd(SIC)₂					
Bande I	439	2,82	0,11	H → L (95,22%)	$d \rightarrow \pi^*(MLCT)$
Bande II	365	3,38	0,16	H-2 → L (62,72 %) H-1 → L (20,48%)	$\pi \rightarrow \pi^*(LLCT)$ $\pi \rightarrow \pi^*(LLCT)$
Bande III	297	4,17	0,19	H-7 → L (87,12%)	$d \rightarrow \pi^*(MLCT)$
Bande IV	246	5,04	0,64	H-1 → L+5 (52,02%)	$\pi \rightarrow d(LMCT)$
Cd(SIC)₂					
Bande I	391	3,16	0,39	H → L+1 (92,40%)	$\pi \rightarrow \pi^*(LLCT)$
Bande II	379	3,27	0,28	H-1 → L (92,48%)	$\pi \rightarrow \pi^*(LLCT)$
Bande III	273	4,52	0,27	H-4 → L+3 (25,77%) H-3 → L+2 (26,93%)	$d \rightarrow \pi^*(MLCT)$ $\pi \rightarrow \pi^*(LLCT)$
Bande VI	251	4,92	0,35	H → L+6 (25,48%) H-11 → L (20,48%)	$\pi \rightarrow d(LMCT)$ $\pi \rightarrow \pi^*(LLCT)$

Tableau IV-6: Longueur d'onde λ (nm) calculées, énergie d'excitation E (eV), force d'oscillateur f et attribution des états de transition principaux avec leurs contributions pour les complexes M(NIC)₂ (M = Zn, Pd et Cd).

	λ_{cal}	E(eV)	Force d'oscillateur (f)	Contribution majeure (%)	Caractère
Zn(NIC)₂					
Bande I	404	3,06	0,31	H → L+1 (62,72%) H-1 → L (19,2 %)	$\pi \rightarrow \pi^*(LLCT)$ $\pi \rightarrow \pi^*(LLCT)$
Bande II	400	3,09	0,41	H-1 → L+1 (69,62 %)	$\pi \rightarrow \pi^*(ILCT)$
Bande III	353	3,50	0,01	H-3 → L (87,12%)	$\pi \rightarrow \pi^*(LLCT)$
Bande IV	326	3,79	0,04	H-5 → L (52,02%) H → L+2 (30,42%)	$\pi \rightarrow \pi^*(LLCT)$ $\pi \rightarrow \pi^*(LLCT)$
Bande V	320	3,87	0,11	H-6 → L (27,38%) H → L+3 (23,12%)	$\pi \rightarrow \pi^*(LLCT)$ $\pi \rightarrow \pi^*(LLCT)$
Bande VI	294	4,20	0,17	H-3 → L+2 (42,32%) H → L+5 (25,92%)	$\pi \rightarrow \pi^*(LLCT)$ $\pi \rightarrow \pi^*(LLCT)$
Pd(NIC)₂					
Bande I	452	2,72	0,14	H → L (95,22%)	$d \rightarrow \pi^*(MLCT)$
Bande II	381	3,24	0,08	H-1 → L+1 (76,88 %)	$\pi \rightarrow \pi^*(LLCT)$

**Chapitre IV: Etude théorique des complexes hypothétiques : M(SIC)₂ et M(NIC)₂ avec
M = Zn, Pd et Cd.**

Bande III	364	3,40	0,16	H-1 → L+1 (19,22%) H-1 → L+2 (56,18%)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (LLCT) $\pi \rightarrow d$ (LMCT)
Bande IV	334	3,70	0,12	H-3 → L+1 (87,12%)	$\pi \rightarrow d$ (LMCT)
Bande V	331	3,74	0,18	H-3 → L+2 (67,28%)	$\pi \rightarrow d$ (LMCT)
Bande VI	323	3,83	0,20	H-6 → L (52,02%) H-4 → L+1 (27,38%)	$d \rightarrow \pi^*$ (MLCT) $\pi \rightarrow \pi^*$ (LLCT)
Cd(NIC)₂					
Bande I	415	2,98	0,02	H → L (79,38%)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (LLCT)
Bande II	406	3,04	0,35	H-1 → L (56,18 %) H → L+1 (28,88 %)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (LLCT) $\pi \rightarrow \pi^*$ (ILCT)
Bande III	402	3,08	0,38	H-1 → L+1 (74,42%)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (LLCT)
Bande IV	321	3,86	0,18	H-6 → L+1 (36,98%) H-5 → L+1 (13,52%)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (ILCT) $\pi \rightarrow \pi^*$ (LLCT)
Bande V	296	4,18	0,16	H → L+5(50%) H-3 → L+2 (21,78%)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (LLCT) $\pi \rightarrow \pi^*$ (LLCT)
Bande VI	274	4,52	0,13	H-5 → L+2(56,18%)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (ILCT)

Pour une éventuelle application photovoltaïque, nous nous sommes particulièrement intéressés à la bande la plus basse en énergie (LEB : The Lowest Energy band) qui est généralement associée à une transition de la HOMO vers la LUMO. Toutefois, dans certains cas, cette bande peut correspondre à d'autres types de transitions.

D'après la **figure IV-4** représentant les isosurfaces des orbitales frontières de transition de la bande de plus basse énergie (LEB) des complexes étudiés, nous remarquons que la HOMO dans les complexes Zn(SIC)₂, Zn(NIC)₂ et Cd(NIC)₂ ont un caractère π des orbitales du ligand avec une contribution négligeable ou nulle des orbitales d du centre métallique. Tandis que dans les complexes Cd(SIC)₂ et Pd(NIC)₂, elle est composée d'orbitales d du métal et des orbitales du ligand. Par ailleurs, les orbitales inoccupées (LUMO, LUMO+1) pour tous les complexes, ont un caractère π^* dû aux orbitales du ligand.

Par conséquent, dans le premier cas, une transition de type LLCT, semble être le type de transfert de charge approprié pour la LEB. Cette dernière peut être raisonnablement attribuée à une transition de type MLCT, dans le second cas.

Nous constatons aussi que les énergies des orbitales frontières (HOMO, LUMO, LUMO+1) de tous les complexes hypothétiques sont comparables à celles des complexes synthétisés. Ceci suggère leur utilisation comme colorants photovoltaïques et leur capacité à jouer le rôle d'injecteurs d'électrons dans la bande de conduction des semi-conducteurs utilisés (ZnO et TiO₂).

Chapitre IV: Etude théorique des complexes hypothétiques : M(SIC)₂ et M(NIC)₂ avec M = Zn, Pd et Cd.

La représentation des orbitales moléculaires impliquées dans les transitions des autres bandes est rapportée dans l'annexe.

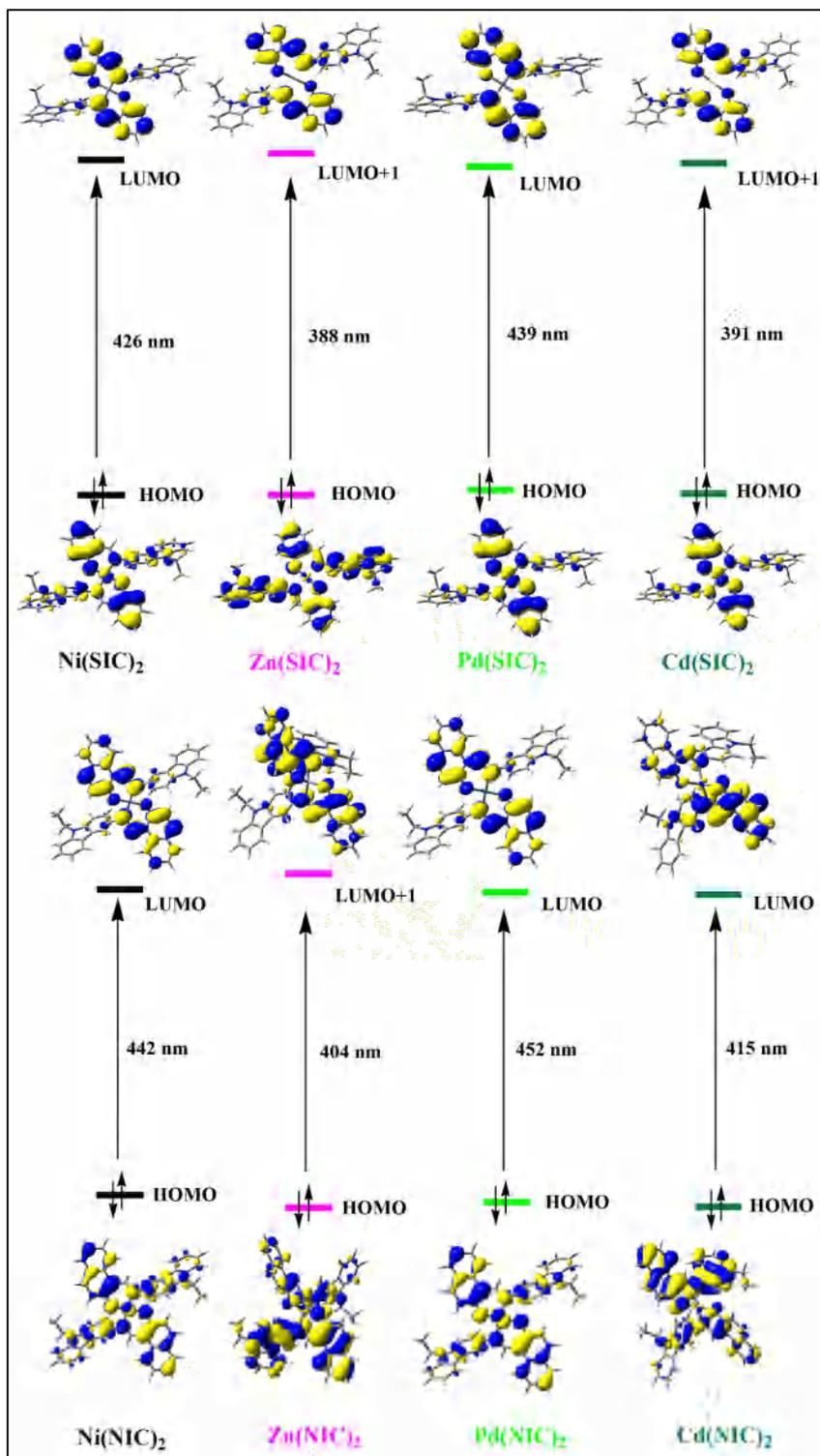


Figure IV-4: Isosurfaces des orbitales frontières de la transition de la bande de plus basse énergie (LEB) des complexes étudiés.

IV.7. Conclusion

Nous avons étudié théoriquement la structure, la stabilité ainsi que les propriétés spectroscopiques des complexes hypothétiques M(SIC)₂ et M(NIC)₂ avec M = Zn, Pd et Cd. Les paramètres structuraux calculés des différents complexes montrent que les distances M-O et M-N autour du métal augmentent avec son numéro atomique.

La distribution des charges sur les atomes des ligands libres et de leurs complexes indique un transfert de charges à partir des ligands vers les ions métalliques dans les complexes Pd(SIC)₂ et Pd(NIC)₂ et un transfert de charges des atomes non-coordonnés au métal vers N1, O1 et M dont les densités électroniques diminuent par rapport au ligand libre dans les complexes Zn(SIC)₂, Cd(SIC)₂, Zn(NIC)₂ et Cd(NIC)₂.

Les résultats des énergies totales et des indices de la réactivité chimique montrent que, les complexes Zn(SIC)₂ et Zn(NIC)₂ sont les plus stables des six complexes hypothétiques étudiés. Notons également que la bande de plus basse énergie, du spectre UV-visible, correspond à des transitions de type LLCT/MLCT.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de notre travail est la synthèse, la caractérisation et l'étude expérimentale et théorique des propriétés optiques et électroniques des complexes des métaux de transition ayant des bases de Schiff comme ligands. Ainsi, les deux ligands SIC et NIC ont été synthétisés et caractérisés par des méthodes spectroscopiques courantes (RMN ^1H , IR et UV-Visible). Ensuite, ils ont été utilisés pour former, avec le cuivre (II) et le nickel (II), quatre nouveaux complexes ($\text{Ni}(\text{SIC})_2$, $\text{Ni}(\text{NIC})_2$, $\text{Cu}(\text{SIC})_2$ et $\text{Cu}(\text{NIC})_2$). Leur analyse par DRX montre qu'ils se cristallisent dans le système monoclinique. Les ions métalliques M (II) y sont tétracoordonnés aux deux atomes d'oxygène phénolate et aux deux atomes d'azote imine des deux ligands bidentés déprotonés (SIC ou NIC), dans une configuration énolate. Ceci donne lieu à une géométrie de coordination plane carrée $[\text{MN}_2\text{O}_2]$.

Les géométries des quatre complexes ont été optimisées dans le cadre de la DFT en utilisant les fonctionnelles B3LYP/SDD pour les complexes de nickel et UPBE0/SDD pour les complexes de cuivre. Ces fonctionnelles sont adéquates aux systèmes à couches fermées et ouvertes, respectivement. Il apparaît clairement que les résultats obtenus sont en bon accord avec les données expérimentales (structurales et électroniques), avec un coût de calcul optimal.

Grâce à l'analyse de la distribution de la charge atomique, des transitions optiques (TD-DFT) et des orbitales frontières responsables des transitions électroniques, nous avons constaté que nos complexes sont des systèmes à transfert de charge de type LLCT, MLCT et LMCT. De ce fait, ils peuvent être proposés comme « dye sensitizer » dans les cellules photovoltaïques.

L'étude théorique des complexes hypothétiques $\text{M}(\text{SIC})_2$ et $\text{M}(\text{NIC})_2$ avec $\text{M} = \text{Zn}, \text{Pd}$ et Cd , indique un transfert de charges à partir des ligands vers les ions métalliques dans les complexes $\text{Pd}(\text{SIC})_2$ et $\text{Pd}(\text{NIC})_2$ et un transfert de charges des atomes non-coordonnés au métal vers N1, O1 et M pour les complexes $\text{Zn}(\text{SIC})_2$, $\text{Cd}(\text{SIC})_2$, $\text{Zn}(\text{NIC})_2$ et $\text{Cd}(\text{NIC})_2$. Notons aussi que parmi les six complexes hypothétiques explorés, $\text{Zn}(\text{SIC})_2$ et $\text{Zn}(\text{NIC})_2$ sont les plus stables. Des transitions mixtes de type LLCT/MLCT sont assignées à la bande de plus basse énergie du spectre UV-visible.

En perspectives, nous envisageons de synthétiser d'autres complexes analogues avec le même type de ligands et étudier leurs propriétés magnétiques et optiques non-linéaire. Parallèlement, nous comptons aussi investiguer d'autres champs d'application encore plus prometteurs pour nos complexes, tels que l'industrie pharmaceutique et le domaine de la catalyse.

Annexes

Annexe 1 :
Longueurs de liaisons, angles de liaisons et de torsions
obtenus par DRX.
Paramètres du déplacement anisotrope.

Tableau A: 1. Longueurs de liaisons en (Å), angles de liaisons et torsions du Ni(SIC)₂ trouvés par la diffraction des rayons X.

Ni1—O1i	1.814 (2)	C19—H19	0.9300
Ni1—O1	1.814 (2)	C19—C18	1.381 (5)
Ni1—N1	1.922 (3)	C18—H18	0.9300
Ni1—N1i	1.922 (3)	C18—C17	1.394 (5)
O1—C1	1.312 (4)	C17—C10	1.413 (5)
N1—C7	1.300 (4)	C20—H20A	0.9700
N1—C8	1.452 (4)	C20—H20B	0.9700
N2—C17	1.386 (4)	C20—C21	1.508 (5)
N2—C20	1.451 (4)	C21—H21A	0.9600
N2—C16	1.387 (4)	C21—H21B	0.9600
C7—H7	0.9300	C21—H21C	0.9600
C7—C6	1.429 (5)	C16—C11	1.415 (5)
C6—C5	1.415 (5)	C16—C15	1.397 (5)
C6—C1	1.411 (5)	C11—C12	1.397 (5)
C5—H5	0.9300	C11—C10	1.454 (5)
C5—C4	1.367 (5)	C12—H12	0.9300
C4—H4	0.9300	C12—C13	1.381 (5)
C4—C3	1.402 (5)	C13—H13	0.9300
C3—H3	0.9300	C13—C14	1.396 (5)
C3—C2	1.375 (5)	C14—H14	0.9300
C2—H2	0.9300	C14—C15	1.380 (5)
C2—C1	1.413 (5)	C15—H15	0.9300
C8—C19	1.409 (5)	C10—C9	1.394 (5)
C8—C9	1.377 (5)	C9—H9	0.9300
O1i—Ni1—O1	180.0(16)	C19—C18—C17	117.9 (3)
O1i—Ni1—N1i	92.74 (11)	C17—C18—H18	121.1
O1i—Ni1—N1	87.26 (11)	N2—C17—C18	129.2 (3)
O1—Ni1—N1i	87.26 (11)	N2—C17—C10	109.3 (3)
O1—Ni1—N1	92.74 (11)	C18—C17—C10	121.5 (3)
N1—Ni1—N1i	180.0	N2—C20—H20A	109.2
C1—O1—Ni1	130.6 (2)	N2—C20—H20B	109.2

C7—N1—Ni1	125.1 (2)	N2—C20—C21	111.9 (3)
C7—N1—C8	114.5 (3)	H20A—C20—H20B	107.9
C8—N1—Ni1	120.4 (2)	C21—C20—H20A	109.2
C17—N2—C20	124.7 (3)	C21—C20—H20B	109.2
C17—N2—C16	108.7 (3)	C20—C21—H21A	109.5
C16—N2—C20	126.6 (3)	C20—C21—H21B	109.5
N1—C7—H7	116.9	C20—C21—H21C	109.5
N1—C7—C6	126.2 (3)	H21A—C21—H21B	109.5
C6—C7—H7	116.9	H21A—C21—H21C	109.5
C5—C6—C7	119.7 (3)	H21B—C21—H21C	109.5
C1—C6—C7	120.6 (3)	N2—C16—C11	109.2 (3)
C1—C6—C5	119.6 (3)	N2—C16—C15	129.5 (3)
C6—C5—H5	119.4	C15—C16—C11	121.3 (3)
C4—C5—C6	121.2 (3)	C16—C11—C10	106.4 (3)
C4—C5—H5	119.4	C12—C11—C16	119.8 (3)
C5—C4—H4	120.5	C12—C11—C10	133.9 (3)
C5—C4—C3	118.9 (3)	C11—C12—H12	120.6
C3—C4—H4	120.5	C13—C12—C11	118.9 (3)
C4—C3—H3	119.3	C13—C12—H12	120.6
C2—C3—C4	121.5 (3)	C12—C13—H13	119.7
C2—C3—H3	119.3	C12—C13—C14	120.5 (3)
C3—C2—H2	119.8	C14—C13—H13	119.7
C3—C2—C1	120.5 (3)	C13—C14—H14	118.9
C1—C2—H2	119.8	C15—C14—C13	122.2 (3)
O1—C1—C6	123.5 (3)	C15—C14—H14	118.9
O1—C1—C2	118.2 (3)	C16—C15—H15	121.4
C6—C1—C2	118.2 (3)	C14—C15—C16	117.3 (3)
C19—C8—N1	118.5 (3)	C14—C15—H15	121.4
C9—C8—N1	120.4 (3)	C17—C10—C11	106.4 (3)
C9—C8—C19	121.2 (3)	C9—C10—C17	119.7 (3)
C8—C19—H19	119.5	C9—C10—C11	133.8 (3)
C18—C19—C8	121.0 (3)	C8—C9—C10	118.8 (3)
C18—C19—H19	119.5	C8—C9—H9	120.6
C19—C18—H18	121.1	C10—C9—H9	120.6
Ni1—O1—C1-C6	4.9 (5)	C19—C8—C9—C10	0.9 (5)
Ni1—O1—C1-C2	-175.7 (2)	C19—C18—C17-N2	-177.7(3)

Ni1—N1—C7—C6	-6.1 (5)	C19—C18—C17—C10	0.8 (5)
Ni1—N1—C8—C19	80.7 (4)	C18—C17—C10—C11	-178.7 (3)
Ni1—N1—C8—C9	-98.8 (3)	C18—C17—C10—C9	-0.9 (5)
Ni1—Ni1—O1—C1	169.1 (3)	C17—N2—C20—C21	-85.1 (4)
N1—Ni1—O1—C1	-10.9 (3)	C17—N2—C16—C11	-0.6 (4)
N1—C7—C6—C5	179.3 (3)	C17—N2—C16—C15	-179.7 (3)
N1—C7—C6—C1	-3.7 (5)	C17—C10—C9—C8	0.0 (5)
N1—C8—C19—C18	179.5 (3)	C20—N2—C17—C18	0.0 (6)
N1—C8—C9—C10	-179.6 (3)	C20—N2—C17—C10	-178.7 (3)
N2—C17—C10—C11	0.0 (4)	C20—N2—C16—C11	178.4 (3)
N2—C17—C10—C9	177.9 (3)	C20—N2—C16—C15	-0.7 (6)
N2—C16—C11—C12	-178.9 (3)	C16—N2—C17—C18	179.0 (3)
N2—C16—C11—C10	0.6 (4)	C16—N2—C17—C10	0.4 (4)
N2—C16—C15—C14	178.2 (3)	C16—N2—C20—C21	96.1 (4)
C7—N1—C8—C19	-101.7 (4)	C16—C11—C12—C13	0.1 (5)
C7—N1—C8—C9	78.8 (4)	C16—C11—C10—C17	-0.4 (4)
C7—C6—C5—C4	175.7 (3)	C16—C11—C10—C9	-177.8 (4)
C7—C6—C1—O1	4.8 (5)	C11—C16—C15—C14	-0.7 (5)
C7—C6—C1—C2	-174.6 (3)	C11—C12—C13—C14	0.0 (5)
C6—C5—C4—C3	-0.6 (5)	C11—C10—C9—C8	177.2 (3)
C5—C6—C1—O1	-178.2 (3)	C12—C11—C10—C17	179.0 (4)
C5—C6—C1—C2	2.4 (5)	C12—C11—C10—C9	1.6 (7)
C5—C4—C3—C2	1.5 (5)	C12—C13—C14—C15	-0.5 (5)
C4—C3—C2—C1	-0.4 (5)	C13—C14—C15—C16	0.8 (5)
C3—C2—C1—O1	179.0 (3)	C15—C16—C11—C12	0.3 (5)
C3—C2—C1—C6	-1.6 (5)	C15—C16—C11—C10	179.7 (3)
C1—C6—C5—C4	-1.3 (5)	C10—C11—C12—C13	-179.2 (3)
C8—N1—C7—C6	176.4 (3)	C9—C8—C19—C18	-1.0 (5)
C8—C19—C18—C17	0.2 (5)		

Tableau A: 2. Paramètres du déplacement anisotrope (\AA^2) pour Ni(SiC)₂.

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ni1	0.0195 (4)	0.0148 (3)	0.0154 (4)	-0.0020 (3)	0.0009 (3)	0.0015 (3)
O1	0.0258 (14)	0.0163 (13)	0.0159 (13)	-0.0019 (11)	-0.0034 (11)	0.0022 (11)

N1	0.0247 (17)	0.0102 (14)	0.0155 (16)	-0.0005 (13)	0.0052 (13)	0.0029 (13)
N2	0.0195 (16)	0.0158 (15)	0.0178 (16)	-0.0019 (13)	0.0084 (13)	0.0020 (13)
C7	0.0175 (19)	0.0135 (18)	0.020 (2)	0.0014 (15)	0.0058 (16)	-0.0018 (16)
C6	0.0153 (17)	0.0142 (18)	0.0140 (18)	0.0023 (15)	0.0040 (14)	0.0002 (15)
C5	0.0184 (19)	0.020 (2)	0.0167 (19)	0.0010 (16)	0.0034 (15)	-0.0017 (16)
C4	0.019 (2)	0.030 (2)	0.0131 (19)	0.0056 (17)	-0.0022 (15)	0.0013 (17)
C3	0.029 (2)	0.024 (2)	0.014 (2)	0.0068 (18)	0.0068 (16)	0.0079 (17)
C2	0.024 (2)	0.0159 (18)	0.0180 (19)	-0.0010 (16)	0.0049 (16)	0.0015 (16)
C1	0.022 (2)	0.0154 (18)	0.0122 (18)	0.0065 (15)	0.0062 (15)	-0.0040 (15)
C8	0.0189 (19)	0.0156 (18)	0.0110 (18)	-0.0038 (15)	-0.0002 (15)	0.0032 (15)
C19	0.025 (2)	0.0127 (18)	0.019 (2)	-0.0007 (16)	0.0027 (16)	-0.0022 (16)
C18	0.021 (2)	0.0186 (19)	0.0172 (19)	-0.0011 (16)	0.0086 (15)	-0.0042 (16)
C17	0.0145 (18)	0.0159 (18)	0.0143 (19)	-0.0030 (15)	0.0015 (15)	0.0032 (15)
C20	0.024 (2)	0.022 (2)	0.026 (2)	-0.0030 (17)	0.0134 (17)	0.0038 (17)
C21	0.037 (3)	0.055 (3)	0.023 (2)	-0.014 (2)	0.0153 (19)	0.001 (2)
C16	0.0156 (18)	0.019 (2)	0.0142 (19)	-0.0016 (15)	-0.0009 (15)	0.0017 (15)
C11	0.0146 (17)	0.0145 (17)	0.0163 (18)	-0.0012 (15)	-0.0023 (14)	-0.0003 (16)
C12	0.019 (2)	0.0204 (19)	0.017 (2)	0.0016 (16)	0.0013 (15)	-0.0028 (16)
C13	0.022 (2)	0.0181 (19)	0.025 (2)	0.0029 (16)	-0.0028 (17)	-0.0074 (18)
C14	0.021 (2)	0.0134 (18)	0.029 (2)	-0.0032 (16)	-0.0059 (17)	0.0019 (17)
C15	0.020 (2)	0.0167 (19)	0.022 (2)	-0.0031 (16)	0.0018 (16)	0.0061 (17)
C10	0.0158 (19)	0.0153 (18)	0.0110 (18)	-0.0016 (15)	-0.0018 (15)	-0.0016 (15)
C9	0.0189 (19)	0.0173 (19)	0.0144 (19)	-0.0007 (15)	0.0049 (15)	0.0005 (16)

Tableau A: 3. Longueurs de liaisons (Å), angles de liaisons et de torsions du Ni(NiC)₂ trouvés par la diffraction des rayons X.

Ni1—O1i	1.8169 (11)	C1—C10	1.403 (2)
Ni1—O1	1.8170 (11)	C16—H16	0.9300
Ni1—N1	1.9090 (13)	C16—C17	1.386 (2)
Ni1—N1i	1.9091 (13)	C16—C15	1.396 (2)
O1—C1	1.3004 (18)	C6—H6	0.9300
N2—C24	1.457 (2)	C6—C7	1.397 (3)
N2—C21	1.3861 (19)	C6—C5	1.365 (3)
N2—C20	1.387 (2)	C19—H19	0.9300
N1—C12	1.4499 (19)	C19—C18	1.377 (3)
N1—C11	1.3053 (19)	C19—C20	1.398 (2)

C13—H13	0.9300	C10—C9	1.453 (2)
C13—C12	1.379 (2)	C18—H18	0.9300
C13—C14	1.403 (2)	C18—C17	1.399 (3)
C22—H22	0.9300	C17—H17	0.9300
C22—C23	1.383 (2)	C9—C8	1.409 (2)
C22—C21	1.390 (2)	C9—C4	1.418 (2)
C23—H23	0.9300	C15—C20	1.411 (2)
C23—C12	1.394 (2)	C7—H7	0.9300
C11—H11	0.9300	C7—C8	1.380 (2)
C11—C10	1.426 (2)	C8—H8	0.9300
C14—C21	1.412 (2)	C3—H3	0.9300
C14—C15	1.442 (2)	C3—C4	1.425 (2)
C2—H2	0.9300	C5—H5	0.9300
C2—C1	1.433 (2)	C5—C4	1.416 (2)
C2—C3	1.352 (2)	C25—H25A	0.9600
C24—H24A	0.9700	C25—H25B	0.9600
C24—H24B	0.9700	C25—H25C	0.9600
C24—C25	1.516 (3)		
O1i—Ni1—O1	180.0	C5—C6—H6	120.4
O1i—Ni1—N1	87.80 (5)	C5—C6—C7	119.15 (16)
O1—Ni1—N1i	87.80 (5)	C18—C19—H19	121.2
O1i—Ni1—N1i	92.20 (5)	C18—C19—C20	117.60 (17)
O1—Ni1—N1	92.20 (5)	C20—C19—H19	121.2
N1—Ni1—N1i	180.0	C11—C10—C9	120.52 (14)
C1—O1—Ni1	130.90 (10)	C1—C10—C11	119.51 (14)
C21—N2—C24	123.61 (14)	C1—C10—C9	119.60 (14)
C21—N2—C20	108.05 (13)	C19—C18—H18	119.0
C20—N2—C24	127.05 (13)	C19—C18—C17	121.93 (16)
C12—N1—Ni1	119.57 (9)	C17—C18—H18	119.0
C11—N1—Ni1	125.49 (10)	N2—C21—C22	128.70 (15)
C11—N1—C12	114.92 (13)	N2—C21—C14	109.54 (14)
C12—C13—H13	120.9	C22—C21—C14	121.76 (14)
C12—C13—C14	118.21 (15)	C16—C17—C18	120.48 (17)
C14—C13—H13	120.9	C16—C17—H17	119.8
C23—C22—H22	121.4	C18—C17—H17	119.8
C23—C22—C21	117.22 (15)	C8—C9—C10	123.47 (15)

C21—C22—H22	121.4	C8—C9—C4	117.59 (14)
C22—C23—H23	119.1	C4—C9—C10	118.94 (14)
C22—C23—C12	121.81 (15)	C16—C15—C14	133.76 (15)
C12—C23—H23	119.1	C16—C15—C20	119.59 (15)
C13—C12—N1	120.37 (14)	C20—C15—C14	106.63 (14)
C13—C12—C23	121.23 (14)	C6—C7—H7	119.4
C23—C12—N1	118.35 (14)	C8—C7—C6	121.22 (17)
N1—C11—H11	116.8	C8—C7—H7	119.4
N1—C11—C10	126.38 (14)	N2—C20—C19	129.23 (15)
C10—C11—H11	116.8	N2—C20—C15	109.35 (13)
C13—C14—C21	119.65 (14)	C19—C20—C15	121.42 (15)
C13—C14—C15	133.92 (15)	C9—C8—H8	119.5
C21—C14—C15	106.37 (13)	C7—C8—C9	120.98 (16)
C1—C2—H2	119.6	C7—C8—H8	119.5
C3—C2—H2	119.6	C2—C3—H3	119.2
C3—C2—C1	120.77 (16)	C2—C3—C4	121.67 (15)
N2—C24—H24A	109.0	C4—C3—H3	119.2
N2—C24—H24B	109.0	C6—C5—H5	119.4
N2—C24—C25	112.78 (15)	C6—C5—C4	121.11 (16)
H24A—C24—H24B	107.8	C4—C5—H5	119.4
C25—C24—H24A	109.0	C9—C4—C3	119.27 (15)
C25—C24—H24B	109.0	C5—C4—C9	119.90 (15)
O1—C1—C2	116.04 (14)	C5—C4—C3	120.83 (15)
O1—C1—C10	124.34 (14)	C24—C25—H25A	109.5
C10—C1—C2	119.62 (14)	C24—C25—H25B	109.5
C17—C16—H16	120.5	C24—C25—H25C	109.5
C17—C16—C15	118.96 (16)	H25A—C25—H25B	109.5
C15—C16—H16	120.5	H25A—C25—H25C	109.5
C7—C6—H6	120.4	H25B—C25—H25C	109.5

Tableau A: 4. Paramètres du déplacement anisotrope (\AA^2) pour Ni(NiC)₂.

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ni1	0.01642(13)	0.01830 (14)	0.01934 (14)	-0.00451 (10)	0.00500 (10)	-0.00293 (11)
O1	0.0261 (6)	0.0279 (6)	0.0233 (6)	-0.0110 (5)	0.0103 (5)	-0.0080 (5)
N2	0.0193 (6)	0.0232 (7)	0.0256 (7)	-0.0053 (5)	0.0069 (5)	0.0020 (5)

N1	0.0157 (6)	0.0186 (6)	0.0210 (6)	-0.0033 (5)	0.0047 (5)	-0.0010 (5)
C13	0.0212 (7)	0.0192 (7)	0.0178 (7)	-0.0026 (6)	0.0068 (6)	0.0000 (6)
C22	0.0234 (8)	0.0184 (7)	0.0237 (8)	-0.0040 (6)	0.0037 (6)	0.0012 (6)
C23	0.0194 (7)	0.0192 (8)	0.0264 (8)	-0.0018 (6)	0.0016 (6)	-0.0006 (6)
C12	0.0187 (7)	0.0195 (7)	0.0183 (7)	-0.0055 (5)	0.0052 (5)	-0.0046 (6)
C11	0.0203 (7)	0.0183 (7)	0.0192 (7)	-0.0040 (5)	0.0029 (6)	-0.0012 (6)
C14	0.0203 (7)	0.0192 (7)	0.0171 (7)	-0.0018 (6)	0.0059 (5)	-0.0016 (5)
C2	0.0285 (8)	0.0311 (9)	0.0315 (9)	-0.0147 (7)	0.0115 (7)	-0.0082 (7)
C24	0.0269 (8)	0.0248 (8)	0.0306 (9)	-0.0086 (7)	0.0111 (7)	0.0027 (7)
C1	0.0193 (7)	0.0231 (8)	0.0213 (7)	-0.0037 (6)	0.0056 (6)	-0.0002 (6)
C16	0.0263 (8)	0.0286 (9)	0.0256 (8)	-0.0007 (7)	0.0037 (6)	0.0020 (7)
C6	0.0300 (9)	0.0402 (10)	0.0221 (8)	0.0020 (7)	0.0110 (7)	0.0025 (7)
C19	0.0216 (8)	0.0355 (10)	0.0341 (9)	-0.0052 (7)	0.0075 (7)	-0.0011 (7)
C10	0.0186 (7)	0.0201 (7)	0.0191 (7)	-0.0021 (6)	0.0050 (5)	0.0001 (6)
C18	0.0186 (8)	0.0444 (11)	0.0375 (10)	-0.0002 (7)	0.0022 (7)	-0.0013 (8)
C21	0.0200 (7)	0.0198 (7)	0.0200 (7)	-0.0039 (6)	0.0068 (6)	-0.0026 (6)
C17	0.0270 (9)	0.0366 (10)	0.0322 (9)	0.0048 (7)	-0.0005 (7)	0.0026 (8)
C9	0.0188 (7)	0.0241 (8)	0.0187 (7)	-0.0004 (6)	0.0041 (6)	0.0019 (6)
C15	0.0200 (7)	0.0238 (8)	0.0209 (7)	-0.0026 (6)	0.0049 (6)	-0.0022 (6)
C7	0.0365 (10)	0.0386 (11)	0.0255 (9)	-0.0065 (8)	0.0108 (7)	-0.0085 (8)
C20	0.0187 (7)	0.0252 (8)	0.0218 (7)	-0.0036 (6)	0.0054 (6)	-0.0034 (6)
C8	0.0290 (8)	0.0318 (9)	0.0274 (8)	-0.0083 (7)	0.0112 (7)	-0.0051 (7)
C3	0.0271 (8)	0.0325 (9)	0.0344 (9)	-0.0121 (7)	0.0140 (7)	-0.0025 (7)
C5	0.0242 (8)	0.0340 (10)	0.0250 (8)	-0.0014 (7)	0.0105 (6)	0.0053 (7)
C4	0.0192 (7)	0.0265 (8)	0.0232 (7)	-0.0009 (6)	0.0068 (6)	0.0034 (6)
C25	0.0543 (13)	0.0522 (13)	0.0347 (10)	-0.0100 (11)	0.0219 (10)	0.0015 (10)

Tableau A: 5. Longueurs de liaisons (Å), angles de liaisons et de torsions du Cu(SiC)₂ trouvés par la diffraction des rayons X.

Cu1—O1	1.8782 (10)	C13—C14	1.398 (2)
Cu1—O1i	1.8783 (10)	C14—H14	0.9300
Cu1—N1i	1.9951 (12)	C14—C15	1.376 (2)
Cu1—N1	1.9951 (12)	C15—H15	0.9300
O1—C1	1.3007 (17)	C10—C9	1.397 (2)

N1—C8	1.4437 (18)	C9—H9	0.9300
N1—C7	1.2895 (18)	C20—H20A	0.9700
N2—C17	1.3821 (19)	C20—H20B	0.9700
N2—C16	1.384 (2)	C20—C21	1.508 (2)
N2—C20	1.4527 (19)	C21—H21A	0.9600
C8—C19	1.400 (2)	C21—H21B	0.9600
C8—C9	1.383 (2)	C21—H21C	0.9600
C19—H19	0.9300	C7—H7	0.9300
C19—C18	1.383 (2)	C7—C6	1.431 (2)
C18—H18	0.9300	C6—C1	1.418 (2)
C18—C17	1.393 (2)	C6—C5	1.415 (2)
C17—C10	1.413 (2)	C1—C2	1.416 (2)
C16—C11	1.414 (2)	C2—H2	0.9300
C16—C15	1.398 (2)	C2—C3	1.372 (2)
C11—C12	1.394 (2)	C3—H3	0.9300
C11—C10	1.444 (2)	C3—C4	1.399 (2)
C12—H12	0.9300	C4—H4	0.9300
C12—C13	1.384 (2)	C4—C5	1.371 (2)
C13—H13	0.9300	C5—H5	0.9300
O1—Cu1—O1i	180.0	C14—C15—C16	117.62 (15)
O1i—Cu1—N1i	91.70 (5)	C14—C15—H15	121.2
O1i—Cu1—N1	88.30 (5)	C17—C10—C11	106.76 (13)
O1—Cu1—N1i	88.30 (5)	C9—C10—C17	119.60 (14)
O1—Cu1—N1	91.70 (5)	C9—C10—C11	133.60 (14)
N1i—Cu1—N1	180.0	C8—C9—C10	118.55 (13)
C1—O1—Cu1	130.34 (9)	C8—C9—H9	120.7
C8—N1—Cu1	120.06 (9)	C10—C9—H9	120.7
C7—N1—Cu1	124.12 (10)	N2—C20—H20A	109.1
C7—N1—C8	115.76 (12)	N2—C20—H20B	109.1
C17—N2—C16	108.91 (12)	N2—C20—C21	112.33 (13)
C17—N2—C20	124.65 (13)	H20A—C20—H20B	107.9
C16—N2—C20	126.44 (13)	C21—C20—H20A	109.1
C19—C8—N1	118.33 (13)	C21—C20—H20B	109.1
C9—C8—N1	120.32 (12)	C20—C21—H21A	109.5
C9—C8—C19	121.35 (13)	C20—C21—H21B	109.5
C8—C19—H19	119.5	C20—C21—H21C	109.5

C18—C19—C8	121.02 (14)	H21A—C21—H21B	109.5
C18—C19—H19	119.5	H21A—C21—H21C	109.5
C19—C18—H18	121.1	H21B—C21—H21C	109.5
C19—C18—C17	117.89 (13)	N1—C7—H7	116.5
C17—C18—H18	121.1	N1—C7—C6	127.08 (13)
N2—C17—C18	129.51 (13)	C6—C7—H7	116.5
N2—C17—C10	108.90 (13)	C1—C6—C7	121.91 (13)
C18—C17—C10	121.57 (13)	C5—C6—C7	118.48 (13)
N2—C16—C11	109.02 (13)	C5—C6—C1	119.52 (13)
N2—C16—C15	129.71 (14)	O1—C1—C6	123.73 (13)
C15—C16—C11	121.27 (14)	O1—C1—C2	118.56 (13)
C16—C11—C10	106.41 (13)	C2—C1—C6	117.71 (13)
C12—C11—C16	119.62 (14)	C1—C2—H2	119.5
C12—C11—C10	133.96 (14)	C3—C2—C1	120.99 (15)
C11—C12—H12	120.5	C3—C2—H2	119.5
C13—C12—C11	119.01 (15)	C2—C3—H3	119.3
C13—C12—H12	120.5	C2—C3—C4	121.45 (14)
C12—C13—H13	119.7	C4—C3—H3	119.3
C12—C13—C14	120.50 (15)	C3—C4—H4	120.7
C14—C13—H13	119.7	C5—C4—C3	118.70 (14)
C13—C14—H14	119.0	C5—C4—H4	120.6
C15—C14—C13	121.96 (15)	C6—C5—H5	119.2
C15—C14—H14	119.0	C4—C5—C6	121.57 (15)
C16—C15—H15	121.2	C4—C5—H5	119.2
Cu1—O1—C1—C6	3.0 (2)	C16—C11—C12—C13	-0.1 (2)
Cu1—O1—C1—C2	-177.56 (10)	C16—C11—C10—C17	0.07 (16)
Cu1—N1—C8—C19	81.07 (14)	C16—C11—C10—C9	-177.59 (15)
Cu1—N1—C8—C9	-97.88 (14)	C11—C16—C15—C14	-0.9 (2)
Cu1—N1—C7—C6	-6.2 (2)	C11—C12—C13—C14	-0.1 (2)
O1—C1—C2—C3	178.93 (14)	C11—C10—C9—C8	177.50 (15)
N1—Cu1—O1—C1	-9.18 (13)	C12—C11—C10—C17	179.07 (16)
N1i—Cu1—O1—C1	170.81 (13)	C12—C11—C10—C9	1.4 (3)
N1—C8—C19—C18	179.85 (13)	C12—C13—C14—C15	-0.2 (2)
N1—C8—C9—C10	-179.99 (12)	C13—C14—C15—C16	0.7 (2)
N1—C7—C6—C1	-3.6 (2)	C15—C16—C11—C12	0.6 (2)
N1—C7—C6—C5	179.93 (14)	C15—C16—C11—C10	179.74 (13)

N2—C17—C10—C11	-0.32 (16)	C10—C11—C12—C13	-178.96 (16)
N2—C17—C10—C9	177.73 (12)	C9—C8—C19—C18	-1.2 (2)
N2—C16—C11—C12	-178.96 (13)	C20—N2—C17—C18	-0.6 (2)
N2—C16—C11—C10	0.20 (16)	C20—N2—C17—C10	-179.34 (13)
N2—C16—C15—C14	178.56 (14)	C20—N2—C16—C11	179.39 (13)
C8—N1—C7—C6	176.63 (13)	C20—N2—C16—C15	-0.1 (2)
C8—C19—C18—C17	0.1 (2)	C7—N1—C8—C19	-101.62 (15)
C19—C8—C9—C10	1.1 (2)	C7—N1—C8—C9	79.43 (17)
C19—C18—C17—N2	-177.59 (14)	C7—C6—C1—O1	5.7 (2)
C19—C18—C17—C10	1.0 (2)	C7—C6—C1—C2	-173.79 (13)
C18—C17—C10—C11	-179.20 (13)	C7—C6—C5—C4	175.00 (14)
C18—C17—C10—C9	-1.1 (2)	C6—C1—C2—C3	-1.6 (2)
C17—N2—C16—C11	-0.41 (16)	C1—C6—C5—C4	-1.6 (2)
C17—N2—C16—C15	-179.89 (15)	C1—C2—C3—C4	-0.7 (2)
C17—N2—C20—C21	-84.66 (19)	C2—C3—C4—C5	1.9 (2)
C17—C10—C9—C8	0.1 (2)	C3—C4—C5—C6	-0.7 (2)
C16—N2—C17—C18	179.22 (15)	C5—C6—C1—O1	-177.86 (13)
C16—N2—C17—C10	0.46 (16)	C5—C6—C1—C2	2.7 (2)
C16—N2—C20—C21	95.57 (19)		

Tableau A: 6. Paramètres du déplacement anisotrope (\AA^2) pour $\text{Cu}(\text{SIC})_2$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0.01797 (14)	0.01315 (14)	0.01384 (13)	-0.00211 (9)	0.00083 (9)	0.00117 (9)
O1	0.0250 (5)	0.0184 (5)	0.0188 (5)	-0.0051 (4)	-0.0021 (4)	0.0033 (4)
N1	0.0195 (6)	0.0144 (6)	0.0184 (6)	-0.0019 (5)	0.0033 (5)	0.0008 (5)
N2	0.0234 (6)	0.0181 (7)	0.0230 (6)	-0.0016 (5)	0.0080 (5)	0.0030 (5)
C8	0.0168 (6)	0.0178 (7)	0.0170 (6)	-0.0041 (5)	0.0007 (5)	0.0014 (5)
C19	0.0233 (7)	0.0161 (7)	0.0245 (7)	-0.0011 (6)	0.0053 (6)	-0.0017 (6)
C18	0.0241 (7)	0.0219 (8)	0.0220 (7)	-0.0005 (6)	0.0095 (6)	-0.0016 (6)
C17	0.0172 (6)	0.0190 (7)	0.0189 (7)	-0.0026 (5)	0.0033 (5)	0.0016 (5)
C16	0.0171 (7)	0.0199 (7)	0.0213 (7)	-0.0017 (6)	-0.0005 (5)	0.0013 (6)
C11	0.0172 (7)	0.0186 (7)	0.0190 (7)	-0.0011 (5)	-0.0009 (5)	0.0005 (5)
C12	0.0234 (7)	0.0212 (8)	0.0226 (7)	-0.0003 (6)	0.0015 (6)	-0.0024 (6)
C13	0.0266 (8)	0.0211 (8)	0.0296 (8)	0.0023 (6)	-0.0021 (6)	-0.0057 (6)
C14	0.0269 (8)	0.0163 (8)	0.0335 (8)	-0.0024 (6)	-0.0061 (6)	0.0023 (6)

C15	0.0224 (7)	0.0200 (8)	0.0266 (8)	-0.0038 (6)	-0.0002 (6)	0.0056 (6)
C10	0.0173 (6)	0.0180 (7)	0.0170 (6)	-0.0013 (5)	0.0009 (5)	-0.0006 (5)
C9	0.0184 (6)	0.0198 (7)	0.0151 (6)	-0.0017 (5)	0.0032 (5)	-0.0008 (5)
C20	0.0255 (8)	0.0255 (9)	0.0272 (8)	-0.0037 (6)	0.0121 (6)	0.0038 (6)
C21	0.0413 (10)	0.0565 (13)	0.0253 (9)	-0.0121 (9)	0.0114 (7)	0.0028 (8)
C7	0.0171 (6)	0.0171 (7)	0.0203 (7)	-0.0015 (5)	0.0039 (5)	-0.0023 (5)
C6	0.0178 (7)	0.0193 (7)	0.0159 (7)	0.0021 (5)	0.0037 (5)	-0.0006 (5)
C1	0.0203 (7)	0.0166 (7)	0.0159 (6)	0.0033 (5)	0.0044 (5)	-0.0005 (5)
C2	0.0283 (8)	0.0188 (7)	0.0212 (7)	-0.0010 (6)	0.0056 (6)	0.0020 (6)
C3	0.0315 (8)	0.0258 (8)	0.0188 (7)	0.0072 (6)	0.0067 (6)	0.0071 (6)
C4	0.0238 (7)	0.0343 (9)	0.0166 (7)	0.0059 (6)	-0.0001 (6)	0.0024 (6)
C5	0.0189 (7)	0.0273 (8)	0.0204 (7)	0.0002 (6)	0.0017 (6)	-0.0010 (6)

Tableau A: 7. Longueurs de liaisons (Å), angles de liaisons et de torsions du Cu(NIC)₂ trouvés par la diffraction des rayons X.

Cu1—O1	1.8763 (14)	C2—C1	1.436 (3)
Cu1—O1i	1.8764 (14)	C2—C3	1.348 (3)
Cu1—N1	1.9918 (16)	C14—C15	1.444 (3)
Cu1—N1i	1.9918 (16)	C24—H24A	0.9700
O1—C1	1.296 (2)	C24—H24B	0.9700
N2—C21	1.382 (2)	C24—C25	1.516 (3)
N2—C24	1.455 (3)	C10—C1	1.405 (3)
N2—C20	1.390 (3)	C7—H7	0.9300
N1—C11	1.301 (2)	C7—C6	1.394 (3)
N1—C12	1.441 (2)	C7—C8	1.375 (3)
C22—H22	0.9300	C15—C20	1.411 (3)
C22—C23	1.379 (3)	C6—H6	0.9300
C22—C21	1.393 (3)	C6—C5	1.359 (3)
C11—H11	0.9300	C18—H18	0.9300
C11—C10	1.427 (3)	C18—C17	1.398 (3)
C13—H13	0.9300	C18—C19	1.376 (3)
C13—C12	1.377 (3)	C17—H17	0.9300
C13—C14	1.405 (3)	C3—H3	0.9300
C23—H23	0.9300	C3—C4	1.425 (3)
C23—C12	1.396 (3)	C25—H25A	0.9600

C16—H16	0.9300	C25—H25B	0.9600
C16—C15	1.392 (3)	C25—H25C	0.9600
C16—C17	1.385 (3)	C8—H8	0.9300
C9—C10	1.457 (3)	C4—C5	1.413 (3)
C9—C8	1.404 (3)	C5—H5	0.9300
C9—C4	1.415 (3)	C19—H19	0.9300
C21—C14	1.409 (3)	C19—C20	1.394 (3)
C2—H2	0.9300		
O1—Cu1—O1i	180.0	C25—C24—H24A	109.0
O1i—Cu1—N1i	90.47 (6)	C25—C24—H24B	109.0
O1—Cu1—N1i	89.53 (6)	C11—C10—C9	119.58 (18)
O1—Cu1—N1	90.47 (6)	C1—C10—C11	120.52 (18)
O1i—Cu1—N1	89.53 (6)	C1—C10—C9	119.64 (18)
N1—Cu1—N1i	180.00 (6)	O1—C1—C2	116.08 (19)
C1—O1—Cu1	131.29 (13)	O1—C1—C10	124.68 (18)
C21—N2—C24	123.45 (18)	C10—C1—C2	119.23 (18)
C21—N2—C20	108.23 (17)	C6—C7—H7	119.3
C20—N2—C24	127.18 (17)	C8—C7—H7	119.3
C11—N1—Cu1	124.94 (14)	C8—C7—C6	121.4 (2)
C11—N1—C12	115.90 (16)	C16—C15—C14	133.75 (19)
C12—N1—Cu1	119.16 (12)	C16—C15—C20	119.63 (19)
C23—C22—H22	121.5	C20—C15—C14	106.59 (18)
C23—C22—C21	116.98 (19)	C7—C6—H6	120.5
C21—C22—H22	121.5	C5—C6—C7	118.9 (2)
N1—C11—H11	116.4	C5—C6—H6	120.5
N1—C11—C10	127.21 (19)	C17—C18—H18	119.0
C10—C11—H11	116.4	C19—C18—H18	119.0
C12—C13—H13	120.7	C19—C18—C17	121.9 (2)
C12—C13—C14	118.58 (19)	C16—C17—C18	120.4 (2)
C14—C13—H13	120.7	C16—C17—H17	119.8
C22—C23—H23	118.8	C18—C17—H17	119.8
C22—C23—C12	122.39 (19)	C2—C3—H3	119.0
C12—C23—H23	118.8	C2—C3—C4	121.9 (2)
C13—C12—N1	120.86 (18)	C4—C3—H3	119.0
C13—C12—C23	120.64 (18)	C24—C25—H25A	109.5
C23—C12—N1	118.39 (18)	C24—C25—H25B	109.5

C15—C16—H16	120.5	C24—C25—H25C	109.5
C17—C16—H16	120.5	H25A—C25—H25B	109.5
C17—C16—C15	119.0 (2)	H25A—C25—H25C	109.5
C8—C9—C10	123.63 (19)	H25B—C25—H25C	109.5
C8—C9—C4	117.33 (18)	C9—C8—H8	119.5
C4—C9—C10	119.04 (19)	C7—C8—C9	121.0 (2)
N2—C21—C22	128.66 (19)	C7—C8—H8	119.5
N2—C21—C14	109.55 (18)	C9—C4—C3	119.10 (19)
C22—C21—C14	121.79 (18)	C5—C4—C9	120.1 (2)
C1—C2—H2	119.5	C5—C4—C3	120.81 (19)
C3—C2—H2	119.5	C6—C5—C4	121.1 (2)
C3—C2—C1	120.9 (2)	C6—C5—H5	119.4
C13—C14—C21	119.58 (18)	C4—C5—H5	119.4
C13—C14—C15	133.89 (19)	C18—C19—H19	121.2
C21—C14—C15	106.47 (17)	C18—C19—C20	117.6 (2)
N2—C24—H24A	109.0	C20—C19—H19	121.2
N2—C24—H24B	109.0	N2—C20—C15	109.10 (17)
N2—C24—C25	112.8 (2)	N2—C20—C19	129.4 (2)
H24A—C24—H24B	107.8	C19—C20—C15	121.5 (2)
Cu1—O1—C1—C2	177.51 (15)	C2—C3—C4—C9	1.1 (3)
Cu1—O1—C1—C10	-1.7 (3)	C2—C3—C4—C5	-179.0 (2)
Cu1—N1—C11—C10	-5.2 (3)	C14—C13—C12—N1	-175.13 (17)
Cu1—N1—C12—C13	101.39 (19)	C14—C13—C12—C23	1.0 (3)
Cu1—N1—C12—C23	-74.8 (2)	C14—C15—C20—N2	-2.5 (2)
N2—C21—C14—C13	177.48 (17)	C14—C15—C20—C19	177.06 (19)
N2—C21—C14—C15	0.0 (2)	C24—N2—C21—C22	9.2 (3)
N1i—Cu1—O1—C1	174.60 (19)	C24—N2—C21—C14	-170.13 (18)
N1—Cu1—O1—C1	-5.40 (19)	C24—N2—C20—C15	170.58 (19)
N1—C11—C10—C9	-178.6 (2)	C24—N2—C20—C19	-9.0 (4)
N1—C11—C10—C1	-4.4 (3)	C10—C9—C8—C7	178.8 (2)
C22—C23—C12—N1	175.26 (18)	C10—C9—C4—C3	2.0 (3)
C22—C23—C12—C13	-1.0 (3)	C10—C9—C4—C5	-178.00 (19)
C22—C21—C14—C13	-1.9 (3)	C1—C2—C3—C4	-2.0 (4)
C22—C21—C14—C15	-179.43 (18)	C7—C6—C5—C4	-0.5 (3)
C11—N1—C12—C13	-78.5 (2)	C15—C16—C17—C18	-0.1 (3)
C11—N1—C12—C23	105.3 (2)	C6—C7—C8—C9	-0.2 (4)

C11—C10—C1—O1	8.2 (3)	C18—C19—C20—N2	180.0 (2)
C11—C10—C1—C2	-171.0 (2)	C18—C19—C20—C15	0.5 (3)
C13—C14—C15—C16	2.5 (4)	C17—C16—C15—C14	-176.7 (2)
C13—C14—C15—C20	-175.4 (2)	C17—C16—C15—C20	1.0 (3)
C23—C22—C21—N2	-177.33 (19)	C17—C18—C19—C20	0.4 (4)
C23—C22—C21—C14	2.0 (3)	C3—C2—C1—O1	-179.5 (2)
C12—N1—C11—C10	174.62 (19)	C3—C2—C1—C10	-0.2 (3)
C12—C13—C14—C21	0.4 (3)	C3—C4—C5—C6	178.6 (2)
C12—C13—C14—C15	177.1 (2)	C8—C9—C10—C11	-10.2 (3)
C16—C15—C20—N2	179.21 (18)	C8—C9—C10—C1	175.5 (2)
C16—C15—C20—C19	-1.2 (3)	C8—C9—C4—C3	-177.7 (2)
C9—C10—C1—O1	-177.53 (19)	C8—C9—C4—C5	2.4 (3)
C9—C10—C1—C2	3.3 (3)	C8—C7—C6—C5	1.3 (4)
C9—C4—C5—C6	-1.4 (3)	C4—C9—C10—C11	170.20 (19)
C21—N2—C24—C25	74.8 (3)	C4—C9—C10—C1	-4.1 (3)
C21—N2—C20—C15	2.6 (2)	C4—C9—C8—C7	-1.6 (3)
C21—N2—C20—C19	-177.0 (2)	C19—C18—C17—C16	-0.6 (4)
C21—C22—C23—C12	-0.5 (3)	C20—N2—C21—C22	177.8 (2)
C21—C14—C15—C16	179.4 (2)	C20—N2—C21—C14	-1.6 (2)
C21—C14—C15—C20	1.5 (2)	C20—N2—C24—C25	-91.5 (3)

Tableau A: 8. Paramètres du déplacement anisotrope (\AA^2) pour $\text{Cu}(\text{NIC})_2$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0.01748 (18)	0.0246 (2)	0.02375(19)	-0.00499(15)	0.00661(13)	-0.00509 (15)
O1	0.0262 (8)	0.0340 (9)	0.0277 (7)	-0.0109 (7)	0.0107 (6)	-0.0083 (7)
N2	0.0191 (8)	0.0253 (9)	0.0286 (9)	-0.0059 (7)	0.0071 (7)	0.0015 (8)
N1	0.0176 (8)	0.0234 (9)	0.0244 (8)	-0.0048 (7)	0.0054 (7)	-0.0034 (7)
C22	0.0243 (10)	0.0206 (10)	0.0280 (10)	-0.0022 (9)	0.0043 (8)	0.0006 (9)
C11	0.0202 (10)	0.0215 (10)	0.0220 (9)	-0.0016 (8)	0.0028 (8)	-0.0016 (8)
C13	0.0229 (10)	0.0211 (10)	0.0202 (9)	-0.0042 (8)	0.0080 (8)	-0.0005 (8)
C23	0.0201 (10)	0.0242 (11)	0.0309 (11)	-0.0008 (9)	0.0014 (8)	-0.0025 (9)
C12	0.0187 (9)	0.0223 (10)	0.0208 (9)	-0.0054 (8)	0.0064 (8)	-0.0061 (8)
C16	0.0279 (11)	0.0298 (12)	0.0277 (11)	-0.0033 (9)	0.0037 (9)	0.0013 (9)
C9	0.0197 (10)	0.0263 (11)	0.0214 (10)	0.0011 (9)	0.0035 (8)	0.0029 (9)
C21	0.0207 (10)	0.0214 (10)	0.0232 (10)	-0.0045 (8)	0.0090 (8)	-0.0053 (8)

C2	0.0290 (11)	0.0369 (13)	0.0344 (12)	-0.0156 (10)	0.0108 (9)	-0.0086 (10)
C14	0.0210 (10)	0.0227 (10)	0.0203 (9)	-0.0029 (8)	0.0071 (8)	-0.0023 (8)
C24	0.0258 (11)	0.0303 (12)	0.0333 (11)	-0.0093 (10)	0.0108 (9)	0.0031 (10)
C10	0.0184 (9)	0.0252 (10)	0.0218 (10)	-0.0019 (8)	0.0038 (8)	0.0013 (8)
C1	0.0195 (10)	0.0263 (11)	0.0252 (10)	-0.0017 (9)	0.0054 (8)	0.0005 (9)
C7	0.0400 (13)	0.0402 (14)	0.0311 (12)	-0.0056 (11)	0.0121 (10)	-0.0084 (11)
C15	0.0212 (10)	0.0259 (11)	0.0233 (10)	-0.0037 (9)	0.0058 (8)	-0.0040 (9)
C6	0.0361 (13)	0.0416 (14)	0.0272 (11)	0.0056 (11)	0.0160 (10)	0.0043 (10)
C18	0.0193 (11)	0.0458 (15)	0.0426 (13)	0.0003 (10)	0.0026 (9)	-0.0033 (12)
C17	0.0285 (12)	0.0366 (13)	0.0353 (12)	0.0028 (10)	-0.0014 (9)	0.0018 (11)
C3	0.0287 (12)	0.0378 (13)	0.0398 (13)	-0.0134 (10)	0.0154 (10)	-0.0008 (11)
C25	0.0485 (15)	0.0555 (17)	0.0389 (14)	-0.0122 (14)	0.0203 (12)	0.0008 (13)
C8	0.0329 (12)	0.0352 (13)	0.0313 (11)	-0.0087 (10)	0.0144 (10)	-0.0040 (10)
C4	0.0204 (10)	0.0311 (12)	0.0270 (10)	-0.0001 (9)	0.0070 (8)	0.0045 (9)
C5	0.0272 (11)	0.0346 (12)	0.0298 (11)	-0.0011 (10)	0.0128 (9)	0.0060 (10)
C19	0.0207 (10)	0.0376 (14)	0.0364 (12)	-0.0069 (10)	0.0074 (9)	-0.0010 (10)
C20	0.0201 (10)	0.0275 (11)	0.0254 (10)	-0.0025 (9)	0.0064 (8)	-0.0036 (9)

Annexe 2 :

**Les coordonnées optimisées des complexes
synthétisés (Ni(SIC)₂, Ni(NIC)₂, Cu(SIC)₂, Cu(NIC)₂).**

Tableau A: 9. Les coordonnées optimisées du Ni(SiC)₂.

Ni	0.00000000	0.00000000	0.00000000
O	-0.09121100	1.15414800	-1.43809300
N	-1.43777200	-1.10312200	-0.68668900
N	-3.75990800	-5.22865800	2.33189900
C	-1.89676500	-1.03564200	-1.91958100
H	-2.65476600	-1.76778700	-2.20353500
C	-1.54915500	-0.07863800	-2.91858600
C	-2.14042600	-0.17096900	-4.20648600
H	-2.80695000	-1.00459600	-4.41408400
C	-1.88503900	0.77725900	-5.18107400
H	-2.33850500	0.69700100	-6.16269700
C	-1.02908600	1.86236100	-4.87670000
H	-0.83118500	2.61451800	-5.63506800
C	-0.44161000	1.98428200	-3.62791100
H	0.21366300	2.81207000	-3.38390100
C	-0.67733400	1.01052500	-2.62056500
C	-2.02004700	-2.14143100	0.14194100
C	-2.77390500	-1.77187600	1.27447900
H	-2.85459000	-0.72069500	1.52475800
C	-3.39357600	-2.73203000	2.07184600
H	-3.96859600	-2.43046800	2.94030900
C	-3.24375600	-4.08031300	1.71969600
C	-4.55972200	-5.25390400	3.55473500
H	-5.23542400	-6.11417700	3.49709900
H	-5.19285600	-4.35972500	3.56199800
C	-3.71277000	-5.32171300	4.83530700
H	-3.05023400	-4.45303600	4.90956600
H	-3.09205200	-6.22374400	4.84363100
H	-4.35875000	-5.33894800	5.72080100
C	-3.31972400	-6.35134000	1.61968100
C	-2.52094200	-5.91632500	0.52080600
C	-1.97039500	-6.86523500	-0.35104100
H	-1.35881900	-6.55154300	-1.19152100
C	-2.21497200	-8.22107800	-0.12309500
H	-1.79254500	-8.96537700	-0.79004700
C	-3.00412300	-8.63503700	0.96842200
H	-3.17924000	-9.69428000	1.12856100
C	-3.56400500	-7.70984900	1.85355300
H	-4.16387600	-8.04380900	2.69339400
C	-2.47455400	-4.46701400	0.58549100
C	-1.86399700	-3.48460100	-0.20547500
H	-1.25591900	-3.75457200	-1.06272500
O	0.09121100	-1.15414800	1.43809300
N	1.43777200	1.10312200	0.68668900
N	3.75990800	5.22865800	-2.33189900

C	1.89676500	1.03564200	1.91958100
H	2.65476600	1.76778700	2.20353500
C	1.54915500	0.07863800	2.91858600
C	2.14042600	0.17096900	4.20648600
H	2.80695000	1.00459600	4.41408400
C	1.88503900	-0.77725900	5.18107400
H	2.33850500	-0.69700100	6.16269700
C	1.02908600	-1.86236100	4.87670000
H	0.83118500	-2.61451800	5.63506800
C	0.44161000	-1.98428200	3.62791100
H	-0.21366300	-2.81207000	3.38390100
C	0.67733400	-1.01052500	2.62056500
C	2.02004700	2.14143100	-0.14194100
C	2.77390500	1.77187600	-1.27447900
H	2.85459000	0.72069500	-1.52475800
C	3.39357600	2.73203000	-2.07184600
H	3.96859600	2.43046800	-2.94030900
C	3.24375600	4.08031300	-1.71969600
C	4.55972200	5.25390400	-3.55473500
H	5.23542400	6.11417700	-3.49709900
H	5.19285600	4.35972500	-3.56199800
C	3.71277000	5.32171300	-4.83530700
H	3.05023400	4.45303600	-4.90956600
H	3.09205200	6.22374400	-4.84363100
H	4.35875000	5.33894800	-5.72080100
C	3.31972400	6.35134000	-1.61968100
C	2.52094200	5.91632500	-0.52080600
C	1.97039500	6.86523500	0.35104100
H	1.35881900	6.55154300	1.19152100
C	2.21497200	8.22107800	0.12309500
H	1.79254500	8.96537700	0.79004700
C	3.00412300	8.63503700	-0.96842200
H	3.17924000	9.69428000	-1.12856100
C	3.56400500	7.70984900	-1.85355300
H	4.16387600	8.04380900	-2.69339400
C	2.47455400	4.46701400	-0.58549100
C	1.86399700	3.48460100	0.20547500
H	1.25591900	3.75457200	1.06272500

Tableau A: 10. Les coordonnées optimisées du Ni(NiC)₂.

Ni	0.00001200	0.00007300	0.00016800
O	-1.35042800	-1.18103500	0.42962000
N	6.72907700	0.08121400	1.08184200
N	1.33826900	-1.32333300	0.38504400
C	3.70681100	-1.33646900	-0.30843000
H	3.43841600	-1.92548500	-1.17936000
C	4.35209900	0.27456600	1.94576000
H	4.58205700	0.89331300	2.80606900
C	3.03770300	-0.11348800	1.69331100
H	2.23945500	0.20656400	2.35307700

C	2.71394300	-0.91688200	0.58005300
C	1.10587300	-2.62436300	0.42381500
H	1.97994500	-3.25316700	0.57847900
C	5.03474800	-0.95503900	-0.07538600
C	-2.61005600	-3.15819600	0.60323500
H	-3.48481500	-2.52566900	0.69462800
C	7.43563400	0.90220000	2.06290600
H	8.44543800	0.49370800	2.17873200
H	6.93552900	0.77694200	3.02965600
C	-1.34226400	-2.50323200	0.45181200
C	6.61974300	-1.90808500	-1.93638600
H	5.85311600	-2.41570100	-2.51385400
C	-0.52219700	-7.56713700	0.33337800
H	-0.61673300	-8.64791100	0.32934000
C	8.64512600	-0.57531400	-0.44144400
H	9.42411800	-0.06628100	0.11599600
C	-0.15696500	-3.27826300	0.36617600
C	8.95346600	-1.28774400	-1.60343000
H	9.98418800	-1.32960100	-1.94128700
C	5.34906600	-0.15359600	1.05914200
C	7.95424100	-1.94817800	-2.34572600
H	8.22694300	-2.49052900	-3.24501800
C	-0.24378600	-4.73040400	0.34645100
C	6.28319400	-1.20140500	-0.77405600
C	0.74502300	-6.96507900	0.18183300
H	1.62521800	-7.58776200	0.05454100
C	7.30681300	-0.54053600	-0.03206100
C	0.87986600	-5.58485600	0.18378700
H	1.86825500	-5.16443400	0.03743000
C	-2.69187100	-4.52201100	0.61967300
H	-3.65738600	-5.00822400	0.73195000
C	-1.63947600	-6.76309700	0.47670400
H	-2.62574100	-7.20641900	0.58493200
C	-1.52951500	-5.35026600	0.48336200
C	7.49867700	2.38920000	1.68018700
H	8.03534200	2.95947200	2.44728300
H	6.49163500	2.80790200	1.58154200
H	8.01737900	2.52300400	0.72512600
O	1.35042400	1.18124200	-0.42925800
N	-6.72873500	-0.08129700	-1.08339800
N	-1.33823600	1.32350100	-0.38471000
C	-3.70699600	1.33636500	0.30805000
H	-3.43891800	1.92524000	1.17917200
C	-4.35147800	-0.27431000	-1.94662900
H	-4.58112000	-0.89290800	-2.80712900
C	-3.03718700	0.11379200	-1.69370500
H	-2.23871500	-0.20607700	-2.35329000
C	-2.71382500	0.91700300	-0.58019800
C	-1.10588800	2.62454500	-0.42308200
H	-1.97994400	3.25337300	-0.57775500
C	-5.03483400	0.95488000	0.07452700

C	2.61002200	3.15849100	-0.60219700
H	3.48479000	2.52601400	-0.69383900
C	-7.43494000	-0.90216900	-2.06481000
H	-8.44470600	-0.49367100	-2.18094500
H	-6.93449400	-0.77678900	-3.03136600
C	1.34224600	2.50345100	-0.45097200
C	-6.62047100	1.90750300	1.93519900
H	-5.85406000	2.41508100	2.51298600
C	0.52209700	7.56729800	-0.33064700
H	0.61661100	8.64807100	-0.32619800
C	-8.64529700	0.57483200	0.43941200
H	-9.42407900	0.06583700	-0.11835600
C	0.15693900	3.27844200	-0.36506500
C	-8.95404700	1.28704600	1.60142000
H	-9.98487600	1.32877300	1.93896700
C	-5.34874800	0.15361300	-1.06023800
C	-7.95509900	1.94743000	2.34413500
H	-8.22811800	2.48961100	3.24343200
C	0.24374100	4.73057000	-0.34479400
C	-6.28351200	1.20103900	0.77285600
C	-0.74511100	6.96515900	-0.17930500
H	-1.62531300	7.58777700	-0.05175400
C	-7.30685500	0.54021900	0.03043700
C	-0.87992600	5.58493400	-0.18177800
H	-1.86829700	5.16442700	-0.03554000
C	2.69181900	4.52231500	-0.61813700
H	3.65732600	5.00858000	-0.73025700
C	1.63939100	6.76333600	-0.47429800
H	2.62564500	7.20671900	-0.58237300
C	1.52945700	5.35050500	-0.48149300
C	-7.49810600	-2.38921500	-1.68229400
H	-8.03449500	-2.95939900	-2.44964800
H	-6.49109600	-2.80792200	-1.58334200
H	-8.01714500	-2.52314100	-0.72743300

Tableau A: 11. Les coordonnées optimisées du Cu(SIC)₂.

Cu	0.00004800	-0.00086300	-0.00159400
O	-1.31653700	1.32077100	-0.34015500
N	1.46838300	1.27170800	-0.56009100
N	6.79288800	-0.36285700	-0.96701100
C	2.82115000	0.80457900	-0.66988400
C	3.12418000	-0.18842700	-1.61945300
H	2.31669000	-0.60367400	-2.21012000
C	4.42439600	-0.64337400	-1.79519900
H	4.63974500	-1.40945200	-2.53186300
C	5.42849200	-0.09222900	-0.99326800
C	7.38517900	0.41907600	0.02068300
C	6.38547500	1.22437800	0.63123200
C	6.74210800	2.10861400	1.65302600
H	5.99109800	2.73008500	2.13068800
C	8.07378800	2.17883500	2.05367600

H	8.36346000	2.85945500	2.84704500
C	9.04966100	1.37290300	1.44272300
H	10.08092100	1.44178700	1.77355700
C	8.72094600	0.48274500	0.42262500
H	9.48318000	-0.13865900	-0.03516600
C	5.13543200	0.89723800	-0.01947200
C	3.82157900	1.34685800	0.13517400
H	3.56869600	2.08544500	0.88961800
C	7.47009500	-1.36059700	-1.77489100
H	8.49193700	-1.01017400	-1.95670400
H	6.97623700	-1.39581400	-2.75222000
C	7.48270100	-2.74502600	-1.12854400
H	7.98999500	-2.71507400	-0.15912900
H	8.00355900	-3.46491600	-1.76899300
H	6.46205500	-3.10547200	-0.96497600
C	1.28212400	2.56144300	-0.70952400
H	2.16969100	3.16671300	-0.91745300
C	0.05007900	3.27831000	-0.67429900
C	-1.20662500	2.62396200	-0.51859800
C	-2.38285000	3.41402000	-0.56733800
H	-3.33109900	2.90054300	-0.45699600
C	-2.31078900	4.78258300	-0.74372400
H	-3.22654600	5.36579300	-0.77417300
C	-1.06849600	5.43481600	-0.88873000
H	-1.02592200	6.50887600	-1.02833300
C	0.08783900	4.68224600	-0.85841800
H	1.05586300	5.16252000	-0.98103700
O	1.31640800	-1.32306000	0.33559400
N	-1.46824700	-1.27281200	0.55836600
N	-6.79141100	0.36489000	0.96998200
C	-2.82065800	-0.80499500	0.66939500
C	-3.12217400	0.18855000	1.61888500
H	-2.31385700	0.60355300	2.20860300
C	-4.42194500	0.64433200	1.79574100
H	-4.63611900	1.41084400	2.53229300
C	-5.42715200	0.09345200	0.99502000
C	-7.38513000	-0.41707600	-0.01682900
C	-6.38650200	-1.22321600	-0.62803200
C	-6.74465000	-2.10763700	-1.64913400
H	-5.99447400	-2.72974400	-2.12728000
C	-8.07675800	-2.17722100	-2.04846800
H	-8.36760300	-2.85797900	-2.84129100
C	-9.05155800	-1.37046900	-1.43688500
H	-10.08317900	-1.43886800	-1.76669200
C	-8.72132400	-0.48011000	-0.41745300
H	-9.48274700	0.14192200	0.04083500
C	-5.13563000	-0.89657000	0.02132500
C	-3.82219600	-1.34701200	-0.13445500
H	-3.57047800	-2.08599900	-0.88889600
C	-7.46722300	1.36335900	1.77812900
H	-8.48914100	1.01369200	1.96095500

H	-6.97248300	1.39856000	2.75501300
C	-7.47944700	2.74758900	1.13134600
H	-7.98762800	2.71768100	0.16239300
H	-7.99923800	3.46804200	1.77202800
H	-6.45869800	3.10728000	0.96675900
C	-1.28241900	-2.56261400	0.70770500
H	-2.17003900	-3.16748600	0.91656900
C	-0.05071700	-3.28000800	0.67124600
C	1.20610100	-2.62620600	0.51418200
C	2.38203200	-3.41677100	0.56173100
H	3.33038700	-2.90370500	0.45038900
C	2.30957100	-4.78529700	0.73825000
H	3.22510900	-5.36889900	0.76776000
C	1.06715200	-5.43698700	0.88459700
H	1.02426100	-6.51102200	1.02429100
C	-0.08888800	-4.68391800	0.85547200
H	-1.05699000	-5.16376700	0.97912900

Tableau A: 12. Les coordonnées optimisées du Cu(NIC)₂.

Cu	-0.00025700	0.00108700	-0.00159500
O	1.31170900	-1.32300200	-0.38047700
N	-1.43171300	-1.31953500	-0.43139000
N	-6.73450900	0.33318900	-1.01805300
C	-2.78061100	-0.86283100	-0.59857800
C	-3.79493800	-1.32527000	0.23881900
H	-3.55676000	-2.00042900	1.05493300
C	-5.10140400	-0.87277600	0.03723400
C	-6.36012600	-1.12850600	0.70329000
C	-7.34402700	-0.35911700	0.02440200
C	-7.39075700	1.27521500	-1.90598500
H	-8.41766400	0.92899500	-2.06586700
H	-6.89189900	1.22522800	-2.88010800
C	-7.38222800	2.70610900	-1.37004300
H	-7.89622700	2.76061200	-0.40523000
H	-7.88580700	3.38293700	-2.06861600
H	-6.35594800	3.05973200	-1.22765600
C	-5.37405500	0.04109300	-1.01361700
C	-4.35722500	0.51287500	-1.84889100
H	-4.55675100	1.22110900	-2.64549500
C	-3.06516200	0.05411700	-1.62771100
H	-2.24911400	0.40624800	-2.24801700
C	-8.68259200	-0.37027200	0.42215800
H	-9.43303900	0.22394000	-0.08820900
C	-9.03001200	-1.17114700	1.50794000
H	-10.06380600	-1.19763100	1.83698600
C	-8.06996100	-1.94079400	2.18697900
H	-8.37417400	-2.55142700	3.03028700
C	-6.73550600	-1.92320400	1.78990500
H	-5.99669900	-2.51620500	2.31992200

C	-1.24119800	-2.62287400	-0.46122900
H	-2.13763800	-3.22105300	-0.62403300
C	-0.01321700	-3.33309900	-0.37508900
C	-0.01478900	-4.78514900	-0.36020800
C	-1.19004400	-5.57080100	-0.25511800
H	-2.15971900	-5.09719300	-0.15406400
C	-1.13861700	-6.95302500	-0.25417800
H	-2.06018300	-7.52053300	-0.17189800
C	0.09149600	-7.62920600	-0.34904600
H	0.12088800	-8.71334900	-0.34678700
C	1.25622300	-6.89392900	-0.43489000
H	2.21921700	-7.39317200	-0.49929200
C	1.23002900	-5.48114400	-0.43885900
C	2.44423700	-4.73056300	-0.51418100
H	3.38100700	-5.27751700	-0.58208100
C	2.44586000	-3.36845400	-0.49536900
H	3.36001200	-2.78828100	-0.54158600
C	1.21966800	-2.63307600	-0.40602700
O	-1.31200400	1.32588500	0.37552800
N	1.43132000	1.32098200	0.42990300
N	6.73211500	-0.33620900	1.02190100
C	2.77969800	0.86334500	0.59855300
C	3.79531800	1.32518500	-0.23759600
H	3.55858800	2.00072300	-1.05381700
C	5.10117700	0.87152200	-0.03472600
C	6.36081900	1.12633800	-0.69938900
C	7.34333000	0.35586900	-0.01971600
C	7.38657000	-1.27919400	1.91013900
H	8.41366900	-0.93405400	2.07111200
H	6.88684100	-1.22904000	2.88380600
C	7.37710400	-2.70989300	1.37368900
H	7.89197600	-2.76457000	0.40935100
H	7.87933100	-3.38747500	2.07250500
H	6.35060200	-3.06242800	1.23019800
C	5.37192600	-0.04289900	1.01613800
C	4.35380000	-0.51404600	1.85019000
H	4.55185000	-1.22269200	2.64679500
C	3.06237000	-0.05412300	1.62774300
H	2.24535900	-0.40572500	2.24709400
C	8.68231300	0.36595000	-0.41609300
H	9.43170600	-0.22907900	0.09487000
C	9.03156400	1.16683400	-1.50128100
H	10.06571900	1.19249300	-1.82925600
C	8.07289900	1.93753900	-2.18107900
H	8.37852500	2.54815000	-3.02389200
C	6.73802300	1.92102500	-1.78538000
H	6.00029200	2.51485000	-2.31597400
C	1.24153700	2.62441600	0.45958100
H	2.13811900	3.22208200	0.62348300
C	0.01403900	3.33529500	0.37198500
C	0.01640300	4.78734400	0.35724600

C	1.19221500	5.57237400	0.25375000
H	2.16176800	5.09825900	0.15390600
C	1.14153400	6.95462500	0.25287900
H	2.06351000	7.52164600	0.17184100
C	-0.08833600	7.63146100	0.34622600
H	-0.11714100	8.71561900	0.34403200
C	-1.25356700	6.89680300	0.43049600
H	-2.21637400	7.39655800	0.49370100
C	-1.22813700	5.48400200	0.43436400
C	-2.44283700	4.73406300	0.50806100
H	-3.37940200	5.28151000	0.57480900
C	-2.44515900	3.37195600	0.48913300
H	-3.35967700	2.79226300	0.53414400
C	-1.21925500	2.63591900	0.40128600

Annexe 3 :

**Les fréquences harmoniques des complexes
synthétisés (Ni(SIC)₂, Ni(NIC)₂, Cu(SIC)₂, Cu(NIC)₂).**

Tableau A: 13. Fréquences harmoniques du complexe Ni(SiC)₂.

1	4.7955	0.1195	82	769.4186	0	163	1377.4732	0
2	12.4578	0.0109	83	769.8653	1.6923	164	1387.5205	164.5652
3	17.4586	0	84	775.6033	0	165	1387.6382	0
4	20.0095	0.4813	85	779.2814	59.6962	166	1399.058	81.7019
5	26.1976	0	86	779.5041	0	167	1399.6678	0
6	32.1048	2.2118	87	780.9044	0	168	1414.3767	68.4598
7	33.1885	0	88	780.9502	109.3975	169	1415.9841	0
8	48.8487	1.01	89	781.1814	11.086	170	1424.229	0
9	52.8254	0	90	791.4312	32.4393	171	1424.2808	13.4075
10	56.064	0.1278	91	791.4424	0	172	1430.5768	0
11	68.0297	0	92	809.5648	0	173	1430.6784	9.7256
12	76.6665	0.426	93	809.5682	21.6744	174	1443.8805	0
13	81.1347	0	94	829.5172	0	175	1443.8823	66.452
14	86.2715	0.6493	95	830.0121	32.3959	176	1457.6256	15.5868
15	96.8468	0	96	852.3961	0	177	1457.6311	0
16	104.3864	0	97	853.4561	68.1596	178	1488.2673	39.7202
17	108.0186	0.4972	98	882.6964	0	179	1488.4876	0
18	126.3798	2.8243	99	882.7087	0.1486	180	1494.0948	0
19	127.6385	0	100	889.1381	0	181	1495.3225	241.0873
20	148.2007	0	101	889.4983	6.6193	182	1510.1957	210.5975
21	150.9961	0.3764	102	908.0925	0	183	1510.2338	0
22	181.5562	3.4287	103	908.4856	17.5679	184	1525.2286	294.396
23	191.3165	0	104	916.4092	0	185	1525.5615	0
24	191.8888	0.0203	105	917.4114	66.8883	186	1530.333	0
25	203.686	0	106	921.0483	0	187	1530.5851	41.6791
26	208.1506	0	107	921.8623	19.0136	188	1535.774	0
27	208.6402	0.879	108	959.0647	0	189	1535.7778	20.6942
28	214.4645	3.785	109	959.0662	2.349	190	1541.1359	31.2788
29	240.514	0.355	110	962.4616	0	191	1541.208	0
30	243.47	0	111	962.5177	3.1113	192	1542.0784	0
31	256.1721	0	112	966.7602	0	193	1542.1565	18.2431
32	264.3762	0	113	967.5036	15.4329	194	1554.1118	39.1299
33	280.9343	0.7271	114	970.1023	0	195	1554.1329	0
34	295.207	0	115	970.5182	9.8653	196	1584.432	352.2409
35	295.5454	0.0633	116	978.1221	0	197	1584.6723	0
36	307.56	0	117	980.1054	23.1647	198	1625.8289	0
37	308.9686	0.9301	118	1003.8155	0	199	1625.9454	34.8823
38	335.3139	20.266	119	1003.8169	0.0364	200	1634.3995	0
39	346.1483	0	120	1014.8141	0	201	1634.4277	20.7555
40	347.0848	4.9766	121	1015.0682	11.3393	202	1640.5631	229.3487

41	358.0838	0	122	1019.2625	0	203	1641.2613	0
42	360.8502	2.7874	123	1019.2995	3.2026	204	1658.998	0
43	375.4871	5.9756	124	1049.1192	0	205	1659.1673	44.5606
44	420.4947	0	125	1049.1571	2.8361	206	1667.6841	457.441
45	431.0354	9.9859	126	1060.7936	0	207	1671.3119	0
46	445.249	0	127	1060.9629	15.1238	208	1682.1205	75.725
47	446.4049	4.4201	128	1065.0283	16.11	209	1682.169	0
48	446.8383	0	129	1065.0674	0	210	3051.784	0
49	453.0852	16.5653	130	1091.7971	0	211	3051.7847	45.181
50	463.6451	0	131	1091.8037	7.5083	212	3063.9934	76.5199
51	465.6881	3.9484	132	1132.5065	0	213	3064.0093	0
52	473.7106	0	133	1132.5157	32.504	214	3102.9996	8.5527
53	481.3304	13.6653	134	1167.4308	71.8361	215	3103.0005	0
54	491.5063	0	135	1167.9639	0	216	3129.4965	96.2067
55	506.4807	17.7812	136	1170.9674	26.9403	217	3129.5155	0
56	506.9783	0	137	1171.7746	0	218	3134.8825	42.1851
57	517.8862	6.6264	138	1182.7663	40.226	219	3135.1044	0
58	555.4739	0	139	1182.8641	0	220	3141.1881	55.6272
59	562.346	23.4405	140	1194.5923	0	221	3141.1928	0
60	568.5683	0	141	1194.6183	17.0132	222	3180.9026	20.8556
61	573.1381	0.6867	142	1198.3517	0	223	3180.9461	0
62	573.7578	0	143	1199.4575	102.4505	224	3191.6235	0.6384
63	574.432	0	144	1214.9264	0	225	3191.6235	0
64	577.0853	16.1451	145	1215.2609	47.4549	226	3192.8973	32.3109
65	593.6908	19.9729	146	1219.5568	0	227	3192.9016	0
66	603.7692	0	147	1219.6743	8.9013	228	3200.004	15.1077
67	605.2257	7.9133	148	1269.771	0	229	3200.0052	0
68	617.505	0	149	1270.0905	74.3745	230	3209.8465	0
69	620.2431	19.8958	150	1276.0629	0	231	3209.8543	13.1782
70	635.0093	0	151	1276.519	53.6883	232	3211.6436	13.9913
71	649.7392	17.2097	152	1284.5296	0	233	3211.6568	0
72	656.4059	0	153	1285.3707	208.9136	234	3213.5312	0
73	663.2477	0	154	1303.776	83.3678	235	3213.5392	78.9344
74	663.7182	15.2385	155	1305.4232	0	236	3222.5281	74.3206
75	674.6775	0	156	1334.6457	0	237	3222.59	0
76	674.78	5.0404	157	1334.7096	2.8342	238	3224.8826	84.5552
77	680.3048	16.1191	158	1345.7632	0	239	3224.9176	0
78	742.8384	0	159	1346.3267	22.1888	240	3233.7459	0
79	744.414	2.4991	160	1363.024	241.1553	241	3233.8094	19.2934
80	756.9293	0	161	1365.8659	0	242	3235.9324	35.442
81	757.3766	17.3129	162	1377.0711	164.5642	243	3235.9669	0

Tableau A: 14. Fréquences harmoniques du complexe Ni(NiC)₂.

1	4.0868	0.0486	94	758.2623	0	187	1376.5648	136.8835
2	9.9169	0.0485	95	759.2792	6.2047	188	1385.8605	148.6905
3	12.6091	0	96	778.4168	0.0001	189	1386.9921	0
4	12.9717	0.2359	97	778.5288	46.294	190	1392.1473	0.0026
5	17.6159	0	98	779.3461	0.0003	191	1392.182	135.9667
6	23.5952	1.4279	99	779.5109	83.9433	192	1399.2143	64.6165
7	28.5124	0	100	786.8815	0	193	1399.4122	0.0001
8	38.1895	0.6066	101	791.2077	33.6248	194	1416.1773	259.8428
9	47.616	0	102	791.2802	0.0048	195	1417.5646	0
10	50.0354	0.0906	103	794.124	18.6831	196	1423.1754	2.2497
11	52.4236	0.1665	104	802.4974	0.0001	197	1423.4975	0
12	57.7793	0	105	802.7526	24.5687	198	1430.1043	26.2422
13	70.4104	0	106	808.5699	21.4637	199	1430.2855	0
14	77.5208	1.1081	107	808.5853	0.0081	200	1447.3983	0.0006
15	84.6289	0	108	818.7762	0	201	1447.9557	235.3519
16	97.3443	0	109	820.2353	37.6468	202	1455.8689	278.7452
17	97.8247	0.0771	110	844.3218	0.086	203	1456.3828	0.0392
18	113.8993	1.1752	111	844.3842	69.7578	204	1457.0416	12.4079
19	117.659	0	112	860.3439	0.0003	205	1457.0669	0.0329
20	121.2718	0.6608	113	860.8544	80.1084	206	1484.5139	0
21	127.0072	0	114	882.4866	0.15	207	1485.2233	116.1339
22	141.7204	1.6914	115	882.4978	0.0008	208	1488.5581	0.0002
23	142.2524	0	116	899.665	7.8546	209	1488.9104	27.5992
24	154.7242	0	117	899.7508	0.0001	210	1508.8376	0.0001
25	162.6544	1.4006	118	901.8982	0	211	1509.0703	258.2577
26	184.4329	0	119	902.5251	9.2245	212	1514.0387	0.0074
27	187.0403	1.3569	120	909.4123	2.927	213	1514.2135	82.3891
28	203.7293	0	121	909.4572	0.0002	214	1528.03	177.6451
29	207.2808	0.3865	122	920.0809	0	215	1528.0866	0.003
30	207.7226	0	123	921.0624	19.2418	216	1535.9678	14.9637
31	214.8145	0.2034	124	939.7974	0	217	1535.9701	6.6996
32	223.6464	0.0213	125	942.4269	43.5031	218	1541.0266	34.2408
33	223.6815	4.6351	126	959.1578	0.002	219	1541.0873	0
34	239.5484	1.3744	127	959.1615	2.2302	220	1541.6841	0.0209
35	249.4122	0	128	963.8773	0	221	1541.7172	23.0789
36	270.3188	4.8181	129	963.9135	16.0876	222	1552.5198	35.0563
37	290.7557	0	130	972.9633	6.9449	223	1552.5352	0.0243
38	293.3134	1.7041	131	973.0238	0.012	224	1564.6485	0.0004
39	294.4316	0	132	974.6274	0.0005	225	1564.8497	67.5275
40	303.4671	1.5928	133	974.6707	3.8929	226	1588.5885	448.5514
41	311.3313	0	134	1001.3122	0	227	1589.0177	0.0033
42	323.0268	2.075	135	1001.8621	14.7035	228	1624.1732	0.0013
43	332.9979	6.2923	136	1003.9253	0.0014	229	1624.3557	158.8825

44	337.6641	0	137	1003.9279	0.0775	230	1629.0718	230.925
45	361.4563	0	138	1011.8729	0.8341	231	1630.555	0.0001
46	363.07	3.585	139	1011.9168	0.0013	232	1634.4644	4.9636
47	366.6119	2.0754	140	1019.283	0.0002	233	1634.6773	0
48	400.6934	0	141	1019.3647	43.1515	234	1657.9681	101.373
49	418.6007	0	142	1020.8562	15.4314	235	1658.2721	0.0001
50	420.4348	20.0502	143	1021.0673	0.0001	236	1661.3035	241.5298
51	427.6421	0.9606	144	1048.9037	0	237	1662.955	0.0001
52	438.7486	0	145	1048.9835	4.6349	238	1673.2939	205.3195
53	442.8363	12.8379	146	1064.4901	15.766	239	1674.8404	0
54	445.1794	0	147	1064.5129	0.0132	240	1681.7912	0.0172
55	446.5555	0	148	1080.054	0.0049	241	1681.8036	57.0127
56	448.1044	8.4741	149	1080.1054	7.6724	242	3051.6691	0.4909
57	454.5253	17.0266	150	1091.7907	0.003	243	3051.6709	43.5755
58	462.6946	0	151	1091.8187	7.6514	244	3063.988	75.3392
59	464.7645	3.8975	152	1132.5623	0.0031	245	3064.0027	0.7534
60	478.7963	0	153	1132.5779	30.488	246	3102.9913	5.8785
61	481.4635	0	154	1139.933	39.1744	247	3102.993	2.232
62	493.6412	23.88	155	1140.1481	0.0002	248	3129.5224	95
63	503.1656	24.4331	156	1166.9991	68.4408	249	3129.5395	0.0044
64	518.5674	0	157	1167.2442	0.0007	250	3140.9516	54.0849
65	529.2106	15.4101	158	1181.8503	34.0927	251	3140.9557	1.3402
66	535.3706	0	159	1181.8775	0.003	252	3170.1399	27.5111
67	545.7805	25.58	160	1193.5408	0.0084	253	3170.309	0.0992
68	547.9816	0	161	1193.5768	22.4077	254	3184.6295	2.3168
69	551.056	9.23	162	1196.8455	0.0012	255	3184.6301	0.056
70	562.7124	0	163	1196.8674	9.1709	256	3188.8305	37.6331
71	563.8633	4.0436	164	1202.3578	0	257	3188.8524	0.0285
72	565.7576	0	165	1203.1985	104.0503	258	3191.6644	0.4537
73	567.8266	6.3568	166	1219.896	0	259	3191.6659	0.3635
74	581.239	0	167	1220.097	12.5833	260	3196.2444	1.4751
75	585.7765	17.074	168	1225.9884	12.1564	261	3196.2454	14.5592
76	595.6555	0	169	1226.0437	0.0074	262	3199.8578	9.709
77	603.2883	8.9138	170	1257.8212	0	263	3199.8605	4.3877
78	606.4499	0	171	1258.9033	104.9638	264	3208.8459	28.1382
79	613.9838	25.5228	172	1269.864	0.0004	265	3208.8632	0.4605
80	623.1143	0	173	1270.0078	42.7177	266	3209.8283	0.0196
81	640.1656	3.9455	174	1272.4906	1.1037	267	3209.8399	2.0939
82	662.3655	0	175	1272.4925	44.1552	268	3212.8922	5.5169
83	663.2706	9.6212	176	1280.0271	0.0061	269	3212.902	74.8513
84	671.177	0	177	1280.1398	155.0801	270	3215.5721	85.989
85	674.6242	44.5094	178	1308.999	0.1032	271	3215.5764	1.6379
86	674.9291	0	179	1309.0371	86.9981	272	3224.6197	86.2311
87	684.9564	12.4341	180	1333.5184	0	273	3224.6464	0.0637

88	709.9797	0	181	1333.5781	9.3103	274	3226.3868	69.7862
89	710.8132	0.8051	182	1346.1972	0.0035	275	3226.4203	0.0027
90	729.855	0	183	1346.2997	46.1752	276	3230.102	0.1958
91	736.0105	1.1701	184	1352.6603	116.0366	277	3230.1514	17.9869
92	754.2944	0	185	1354.2014	0	278	3238.1063	13.1168
93	755.701	19.1965	186	1376.4823	0.0026	279	3238.1158	9.8193

Tableau A: 15. Fréquences harmoniques du complexe Cu(SIC)₂.

1	-8.4551	0.4956	82	775.9793	0	163	1399.9489	0.0053
2	12.7148	0.0127	83	776.3472	3.7705	164	1412.8404	0.1153
3	14.1654	0.1631	84	779.5845	0	165	1412.9686	233.0916
4	19.093	0	85	780.6985	4.9922	166	1426.1155	43.338
5	25.9377	0	86	788.2622	0.004	167	1426.5485	0.0193
6	31.3513	2.6361	87	788.4182	45.0658	168	1429.0418	10.7454
7	33.6415	0	88	788.9001	0.0005	169	1430.0747	0
8	42.2256	0.9482	89	788.9451	149.2584	170	1443.2445	56.024
9	52.8013	0	90	797.6925	42.4545	171	1443.6639	0.0006
10	56.0763	0.0511	91	797.7297	0.0397	172	1454.8345	0.0415
11	66.2648	0	92	812.9483	2.9328	173	1454.9337	27.1653
12	71.6651	0.0748	93	812.9685	19.6948	174	1459.0098	4.9823
13	80.5652	0	94	834.2237	0	175	1459.023	25.263
14	85.687	1.1763	95	834.8728	29.7365	176	1459.7828	0.0015
15	92.6392	0	96	857.03	0.0009	177	1459.9639	18.5631
16	104.8822	0	97	857.9188	98.6826	178	1505.4294	20.3824
17	105.9157	0.2589	98	891.1179	0.0034	179	1505.4651	0.0019
18	123.035	2.9652	99	891.1271	0.269	180	1512.5515	0
19	124.6759	0	100	899.5584	0.0014	181	1515.5295	208.6922
20	148.6843	0	101	899.8994	7.7111	182	1529.8012	156.6495
21	152.0185	0.3177	102	916.8421	0.0005	183	1529.8108	92.6914
22	163.8845	3.5199	103	917.0029	34.1034	184	1535.3821	66.2853
23	176.7171	1.828	104	925.7807	0.0024	185	1535.3954	0.2657
24	182.8116	0	105	925.9175	69.206	186	1540.1191	0.0006
25	201.7995	0.0001	106	930.8565	0.0009	187	1540.4117	318.2012
26	203.5949	2.8337	107	930.9481	17.5884	188	1543.3964	0.0009
27	208.2234	0	108	968.9247	0	189	1544.2769	82.4645
28	211.1056	0.2746	109	971.16	14.7217	190	1549.7357	0.0062
29	233.721	0	110	972.593	0.3482	191	1549.959	97.0867
30	237.5892	5.141	111	972.6064	2.2223	192	1553.7562	0.4349
31	244.3542	0	112	980.8853	5.9909	193	1553.7929	67.2236
32	260.9548	0	113	981.0208	0.0013	194	1560.8038	102.8056
33	263.302	2.8554	114	984.2051	9.2149	195	1560.8297	0.4098
34	280.5129	51.0719	115	984.3614	0.0002	196	1610.2874	0.0016
35	296.4036	0.0001	116	986.6297	0.0001	197	1611.9366	429.0276

36	296.6853	0.8609	117	987.8792	12.0187	198	1655.6446	0.0019
37	309.1342	0.0002	118	1018.3732	0.0142	199	1655.6664	48.2936
38	310.0212	2.0747	119	1018.3773	0.021	200	1662.3281	17.0812
39	332.2968	6.622	120	1030.4329	0.0002	201	1662.333	2.7215
40	343.8748	0	121	1030.4707	3.4953	202	1670.6552	270.0729
41	359.7349	5.3726	122	1038.113	0.0195	203	1671.0997	0.0524
42	360.4951	0	123	1038.1679	9.2385	204	1688.5154	0.4506
43	362.5007	7.9091	124	1059.4153	0.003	205	1688.5237	65.8385
44	409.6774	0	125	1059.4465	2.7172	206	1696.9512	607.0182
45	422.4806	26.7569	126	1073.4385	22.3808	207	1701.6702	0.0003
46	444.5796	0	127	1073.4637	0.0131	208	1715.5968	0.1031
47	447.3557	1.9103	128	1074.8045	0.0054	209	1715.6177	97.0102
48	447.9627	0.0001	129	1074.9181	15.3858	210	3073.3542	13.1988
49	448.7154	10.3547	130	1111.6333	0.4866	211	3073.3589	24.5583
50	465.3315	0	131	1111.6429	4.0011	212	3086.2359	73.3585
51	466.6453	9.3311	132	1142.1857	4.6992	213	3086.2508	0.4471
52	468.9097	0	133	1142.1955	27.7473	214	3126.4906	55.2246
53	473.5759	15.5981	134	1177.8129	57.7895	215	3126.7803	0.0388
54	490.3752	0	135	1178.8689	0.0082	216	3132.2682	5.1722
55	497.4802	18.3973	136	1179.2355	28.6502	217	3132.2703	2.2941
56	498.5761	0	137	1179.409	0.0144	218	3164.7195	77.4908
57	505.3248	15.3534	138	1191.8403	24.6591	219	3164.737	0.9784
58	551.4304	0	139	1191.9106	0.0012	220	3172.4376	27.7018
59	556.7996	17.6947	140	1202.0148	2.157	221	3172.4415	13.6968
60	559.8654	0	141	1202.0353	28.8375	222	3204.9352	18.6138
61	571.1008	0	142	1215.1668	0.0001	223	3204.9706	0.0296
62	571.2851	4.6702	143	1215.6928	48.2209	224	3219.8177	22.771
63	578.4911	30.3808	144	1217.6095	0.0001	225	3219.8231	0.2493
64	579.9442	0.0001	145	1218.1864	68.9835	226	3219.914	1.8844
65	580.8974	8.165	146	1226.8574	0	227	3219.9167	0.2293
66	609.9966	0.0009	147	1227.4993	38.376	228	3227.4949	4.417
67	610.126	7.2786	148	1283.5316	0	229	3227.4955	3.0226
68	620.4163	0.0001	149	1284.6023	70.4661	230	3230.8589	4.1118
69	621.0363	16.5432	150	1290.1582	0.572	231	3230.8873	9.8175
70	627.6103	0	151	1290.1926	45.657	232	3237.0589	14.637
71	637.8356	30.3422	152	1297.5397	0.0004	233	3237.0725	0.2264
72	654.5715	0	153	1298.3667	144.1428	234	3240.5879	7.4106
73	661.0391	10.1105	154	1313.0301	0.0048	235	3240.5928	49.5241
74	664.8797	0.0002	155	1313.2444	145.7043	236	3250.6045	42.293
75	665.3799	13.7361	156	1338.2055	0.0029	237	3250.6222	1.1556
76	675.6774	0.0011	157	1338.3839	2.0911	238	3253.3361	65.8841
77	676.4889	21.232	158	1355.5345	0	239	3253.361	0.2495
78	749.1512	0	159	1356.2157	14.4543	240	3258.8983	42.4665
79	749.8411	1.3798	160	1384.1198	0.0074	241	3258.9271	0.872

80	764.289	0.0001	161	1384.9789	257.5142	242	3262.5072	3.2636
81	764.5858	31.7371	162	1399.4658	168.4711	243	3262.5842	12.8174

Tableau A: 16. Fréquences harmoniques du complexe Cu(NIC)₂.

1	-4.4476	0.1986	94	765.1932	0.0695	187	1399.4564	0.0049
2	6.2119	0.013	95	765.3306	26.9548	188	1411.1492	168.066
3	10.357	0.009	96	782.9719	0.0089	189	1411.4692	0.0465
4	14.7871	0	97	783.2491	72.5646	190	1418.895	0.0152
5	16.9455	0	98	786.0967	0	191	1419.6054	247.5356
6	24.1032	1.5599	99	788.1138	77.2819	192	1426.8578	67.6927
7	28.367	0	100	788.5954	0.0004	193	1426.9428	0.5676
8	34.2589	0.6037	101	791.3721	34.8673	194	1430.3177	25.1656
9	45.6223	0	102	797.4659	0.0975	195	1431.03	0.0001
10	46.6448	0.115	103	797.516	30.4393	196	1440.8167	111.6472
11	49.3139	0.0145	104	807.7263	8.9097	197	1441.2405	0.0445
12	55.0356	0	105	807.7323	18.9087	198	1454.8822	54.3563
13	68.4283	0	106	812.1711	19.5595	199	1454.9175	0.4452
14	78.362	1.0765	107	812.1951	0.0015	200	1457.7425	24.6353
15	83.3581	0	108	823.8239	0.0003	201	1457.7468	1.4259
16	93.186	0.5351	109	824.692	33.7997	202	1463.725	0.0005
17	95.4854	0	110	851.0657	81.1364	203	1464.9077	215.7474
18	111.2248	0.2765	111	851.0814	16.5143	204	1479.6676	100.9867
19	112.7216	0	112	868.7316	0.002	205	1479.7604	0.0849
20	113.562	1.3616	113	869.2672	88.6324	206	1500.5929	0
21	124.075	0	114	891.0827	0.1882	207	1503.8093	227.9673
22	143.1627	1.1652	115	891.0916	0.0038	208	1505.6443	0.001
23	143.5058	0.0011	116	906.5418	8.3599	209	1506.4988	116.2678
24	151.1134	0	117	906.5783	0.0142	210	1525.3527	0.0069
25	159.8273	3.0939	118	906.7524	0.0004	211	1526.7034	371.8772
26	175.9108	0	119	907.054	8.1926	212	1531.0167	0.003
27	181.0515	0.6633	120	918.4663	0.0988	213	1531.6597	125.8185
28	184.0178	1.9915	121	918.4817	7.7439	214	1535.8391	2.14
29	203.1639	0	122	928.1364	0.039	215	1535.8625	25.6833
30	208.4455	4.9081	123	928.3602	25.9189	216	1543.1832	0.001
31	209.7414	0.0012	124	947.4615	0.0003	217	1543.4234	31.968
32	216.8774	2.1716	125	948.9896	53.6504	218	1549.3876	159.5671
33	223.4668	0	126	972.9331	0.7409	219	1549.4691	0.2861
34	232.6269	0.799	127	972.9423	1.4933	220	1553.3158	0.1329
35	243.5902	0	128	981.0078	0.0052	221	1553.3546	67.6773
36	249.09	25.6808	129	981.0783	10.3763	222	1560.2854	103.3526
37	285.4635	0	130	984.3493	9.0343	223	1560.3168	0.3346
38	293.417	4.0027	131	984.5682	0.005	224	1581.5801	0.4128
39	294.3659	0.0001	132	986.4991	0.0028	225	1581.6061	71.1162

40	297.6036	13.2664	133	986.6042	4.651	226	1616.8237	0.0044
41	304.0065	4.6548	134	1017.0986	0.3843	227	1617.9471	561.7548
42	310.4537	0	135	1017.1381	13.04	228	1653.4038	309.4983
43	318.2819	10.5849	136	1018.7864	0.0539	229	1653.7698	0.0164
44	329.7816	0	137	1018.7912	0.1028	230	1658.7495	265.26
45	350.5498	4.3318	138	1024.1307	5.5943	231	1660.2593	0.0041
46	360.1482	0	139	1024.4164	0.0003	232	1662.6021	13.66
47	363.1949	3.8939	140	1026.3954	44.0288	233	1662.9485	0.0007
48	390.8362	0	141	1026.7921	0.006	234	1686.6631	200.8981
49	403.962	30.9177	142	1033.979	1.6224	235	1687.6286	0.0001
50	413.8195	0	143	1033.9961	0.0139	236	1690.3585	203.6791
51	423.7637	9.1802	144	1058.9961	0.0048	237	1691.7581	0.0008
52	433.6582	0	145	1059.0739	4.1408	238	1703.099	262.3207
53	437.4208	23.2017	146	1073.1742	19.7343	239	1705.1421	0
54	446.2668	0	147	1073.195	0.0057	240	1715.2677	0.0322
55	447.4258	0.8839	148	1093.5397	0.0083	241	1715.3079	67.4057
56	447.9413	0	149	1093.6131	11.3941	242	3072.9297	11.8177
57	449.9568	14.0111	150	1111.9199	0.1467	243	3072.9366	24.9409
58	463.7497	0.0002	151	1111.9479	4.6078	244	3086.3323	69.8995
59	465.3226	7.4576	152	1142.244	6.9823	245	3086.347	3.6414
60	466.9185	0	153	1142.2471	23.9572	246	3132.2964	4.3048
61	475.5987	21.4969	154	1145.5248	0	247	3132.3005	2.7952
62	478.3742	0.0001	155	1145.8478	28.7145	248	3164.5608	79.4679
63	484.0899	17.4015	156	1177.8966	48.6959	249	3164.578	0.0031
64	512.9249	0	157	1178.1479	0.0849	250	3170.6116	34.1005
65	521.6402	54.4027	158	1191.5233	23.234	251	3170.8158	0.4697
66	535.0968	0	159	1191.5618	0.0032	252	3172.0607	20.3448
67	541.1232	30.6275	160	1202.1609	0.4402	253	3172.069	20.1509
68	546.6095	0	161	1202.2003	18.9065	254	3211.6324	0.484
69	547.313	7.1486	162	1202.282	0.2249	255	3211.6359	0.3588
70	565.6221	0	163	1202.4054	23.3365	256	3214.0869	35.1571
71	566.7966	2.3856	164	1217.1713	0.0013	257	3214.1094	0.195
72	569.3936	0	165	1217.3908	65.4101	258	3219.8349	0.9183
73	570.7724	5.5797	166	1228.6562	0.0019	259	3219.8352	0.2428
74	583.6212	0	167	1229.0217	38.2729	260	3223.6807	3.5384
75	586.0578	0.0001	168	1231.1824	0.0002	261	3223.6852	5.9023
76	587.0908	16.7347	169	1231.5788	26.2289	262	3227.4517	4.2257
77	599.1677	36.2528	170	1267.6157	0.0001	263	3227.4536	3.412
78	612.33	0	171	1268.5146	67.1245	264	3230.7729	2.9543
79	613.6097	2.8843	172	1281.3413	0.0034	265	3230.7945	13.1986
80	622.6524	0	173	1281.8727	62.7944	266	3235.0211	9.9327
81	625.7725	3.5363	174	1288.5899	37.9465	267	3235.0765	5.1641
82	663.5026	0	175	1288.6024	13.9987	268	3240.4385	0.5898
83	664.0747	8.767	176	1297.838	0.0001	269	3240.4426	55.787

84	668.2057	0	177	1298.0465	125.7663	270	3242.9228	22.1724
85	675.1691	16.1723	178	1317.112	0.0054	271	3242.9448	40.9516
86	676.0182	43.3778	179	1318.0982	60.4111	272	3253.1747	68.1107
87	676.6443	0.0052	180	1336.7138	1.3687	273	3253.1945	0.1157
88	716.0021	0.0002	181	1336.7414	4.255	274	3254.1777	58.828
89	716.1655	0.9224	182	1356.1504	0.1314	275	3254.2132	1.2909
90	734.3506	0	183	1356.2255	46.815	276	3256.6075	3.4655
91	737.086	0.8285	184	1367.4303	0.0009	277	3256.7182	14.0401
92	760.651	0.0001	185	1368.6722	140.0078	278	3259.9225	13.7685
93	761.4918	11.3773	186	1399.2538	164.7698	279	3259.9374	5.5511

Annexe 4 :

**Les orbitales moléculaires impliquées dans les transitions
des bandes UV-vis des complexes hypothétiques.**

Tableau A: 17. Les orbitales moléculaires impliquées dans les transitions des bandes UV-vis du complexe hypothétique Zn(SIC)₂.

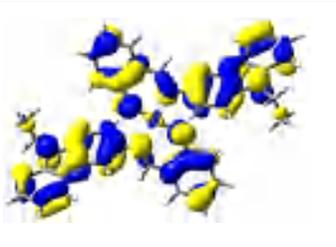
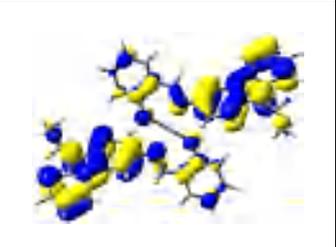
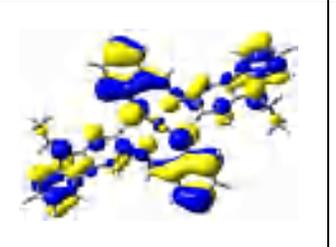
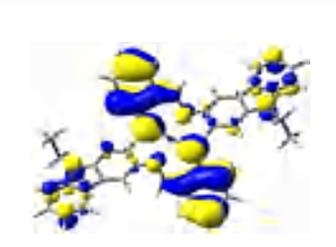
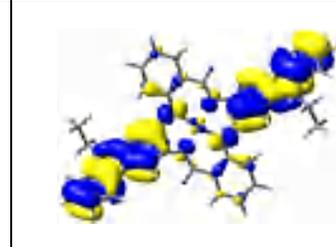
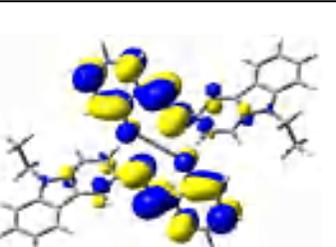
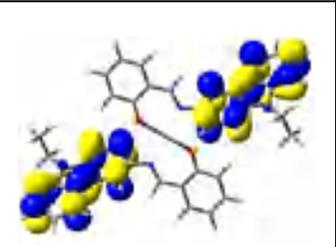
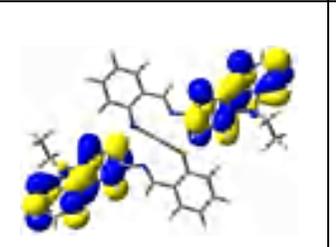
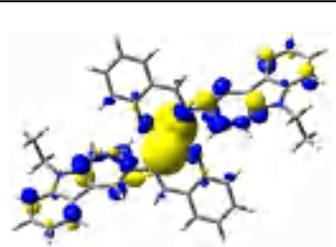
	HOMO	HOMO-1	HOMO-2	HOMO-3	HOMO-4
Zn(SIC)₂					
	LUMO+1	LUMO+2	LUMO+3	LUMO+4	
					

Tableau A: 18. Les orbitales moléculaires impliquées dans les transitions des bandes UV-vis du complexe hypothétique Pd(SIC)₂.

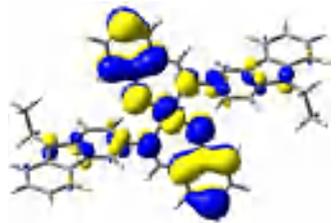
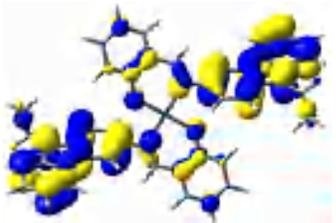
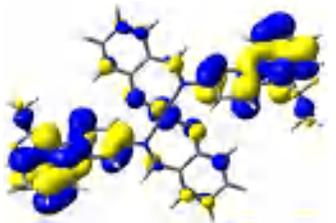
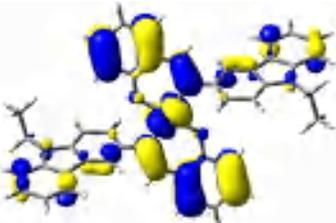
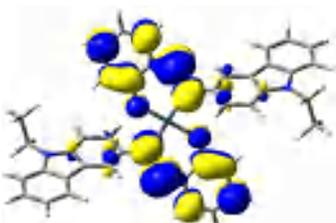
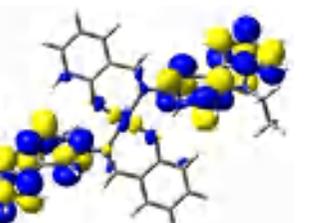
	HOMO	HOMO-1	HOMO-2	HOMO-7
Pd(SIC) ₂				
	LUMO	LUMO+5		
				

Tableau A: 19. Les orbitales moléculaires impliquées dans les transitions des bandes UV-vis du complexe hypothétique Cd(SiC)₂.

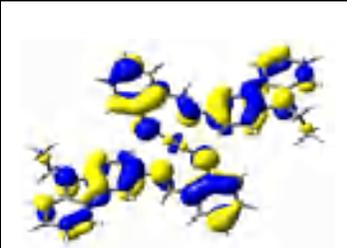
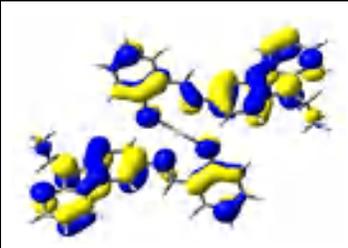
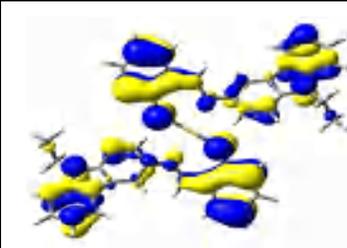
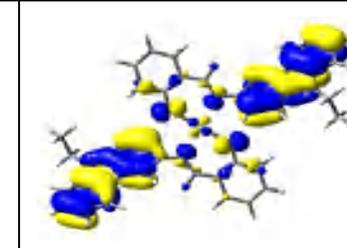
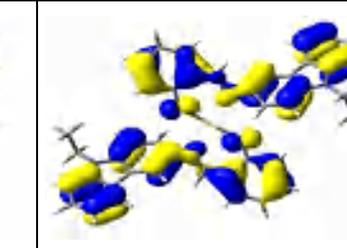
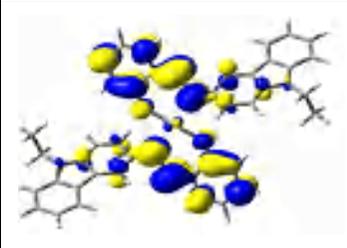
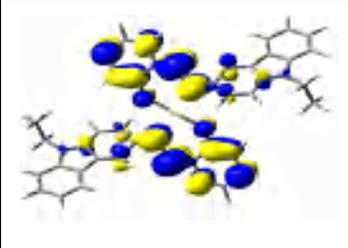
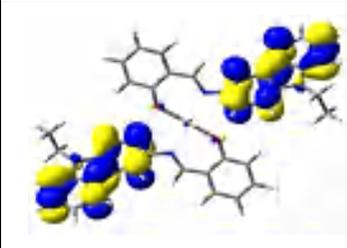
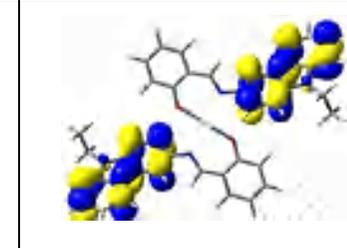
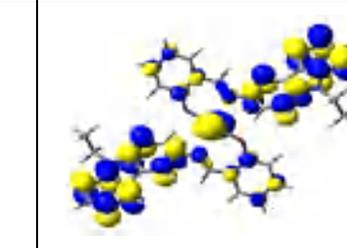
	HOMO	HOMO-1	HOMO-3	HOMO-4	HOMO-11
Cd(SiC)₂					
	LUMO	LUMO+1	LUMO+2	LUMO+3	LUMO+6
					

Tableau A: 20. Les orbitales moléculaires impliquées dans les transitions des bandes UV-vis du complexe hypothétique Zn(NIC)₂.

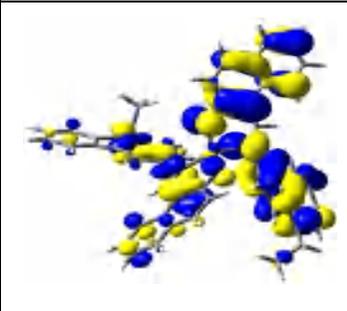
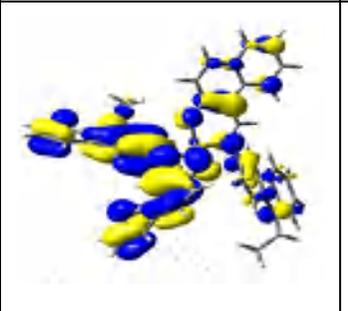
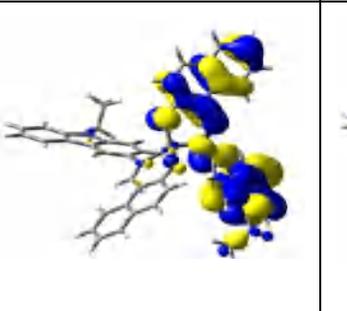
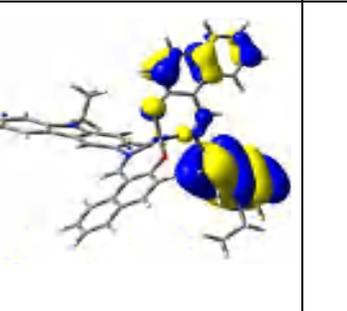
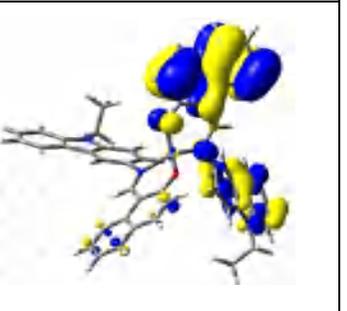
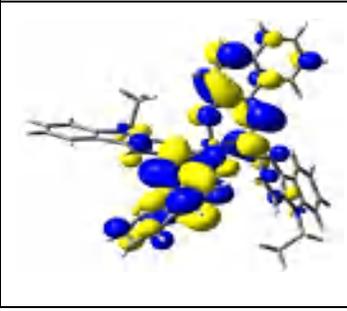
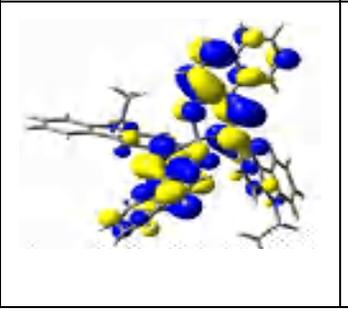
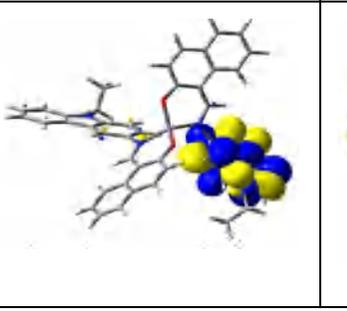
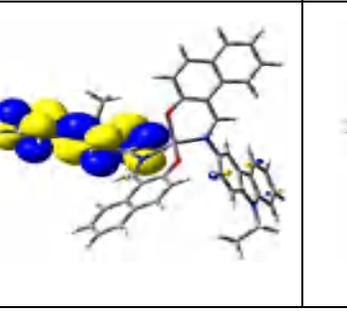
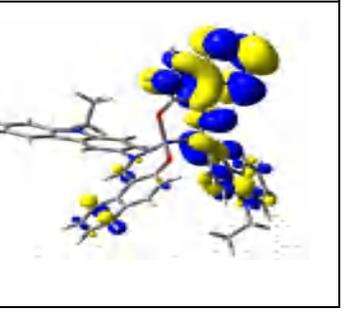
	HOMO	HOMO-1	HOMO-3	HOMO-5	HOMO-6
Zn(NIC) ₂					
	LUMO	LUMO+1	LUMO+2	LUMO+3	LUMO+5
					

Tableau A: 21. Les orbitales moléculaires impliquées dans les transitions des bandes UV-vis du complexe hypothétique Pd(NIC)₂

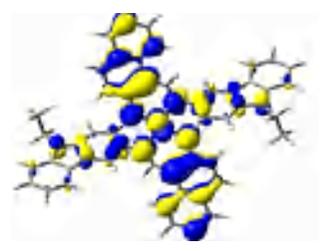
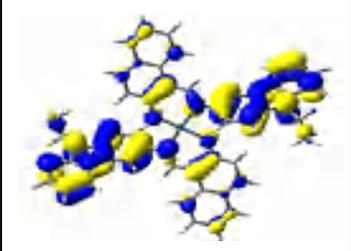
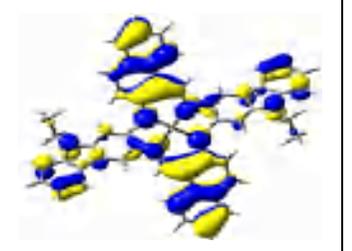
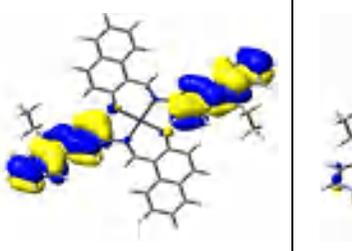
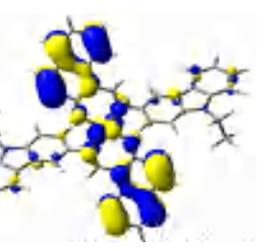
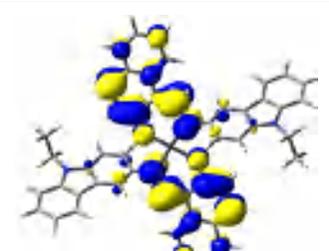
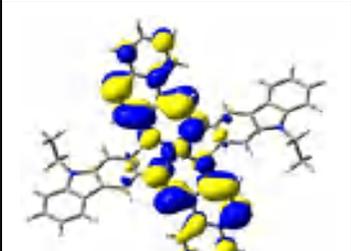
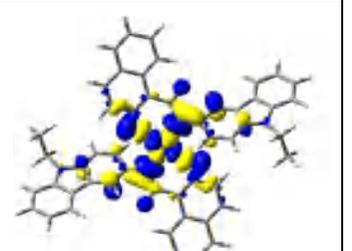
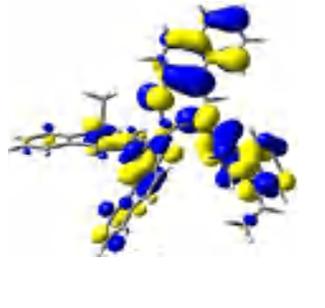
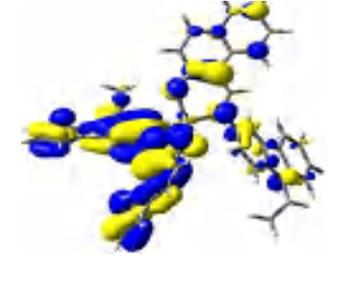
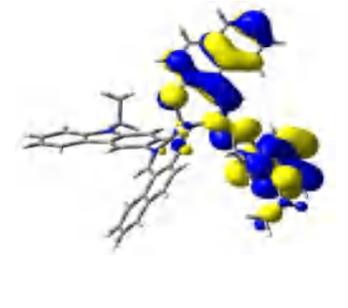
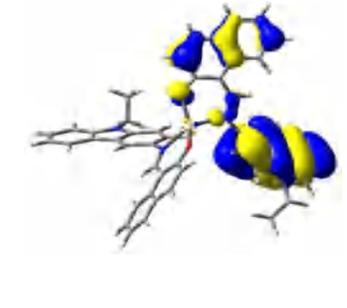
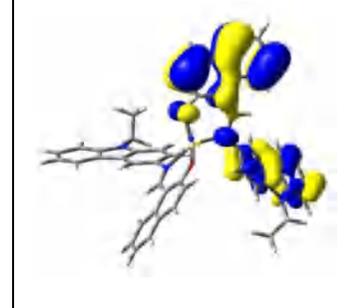
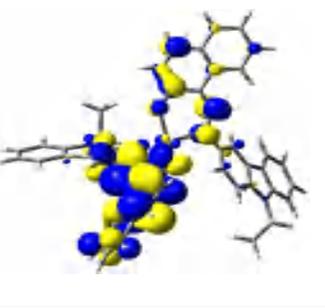
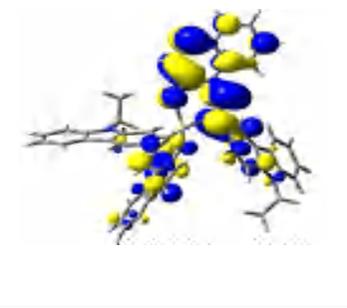
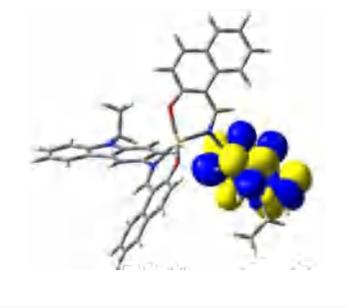
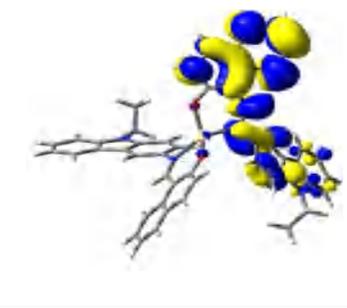
	HOMO	HOMO-1	HOMO-3	HOMO-4	HOMO-6
Pd(NIC) ₂					
	LUMO	LUMO+1	LUMO+2		
					

Tableau A: 22. Les orbitales moléculaires impliquées dans les transitions des bandes UV-vis du complexe hypothétique Cd(NIC)₂.

	HOMO	HOMO-1	HOMO-3	HOMO-5	HOMO-6
Cd(NIC)₂					
	LUMO	LUMO+1	LUMO+2	LUMO+5	
					

Résumé

Summary

The work presented in this thesis concerns the synthesis and study of structural and optical properties by two different approaches; experimental and theoretical, of new complexes of Schiff bases (SIC and NIC) coordinated with nickel and copper.

This manuscript consists of four chapters:

The first chapter defines the concepts and methods of quantum chemistry as well as the approximations used in the calculations we performed in determining the different properties of the synthesized complexes.

A second chapter which concerns the synthesis protocols of our ligands and complexes. We also find there a characteristic study of the structures obtained by the usual spectroscopic methods (NMR ^1H , IR, UV-Visible and DRX).

In the third chapter, we present the study by the DFT and the TD-DFT, of the electronic structure and the optical properties of the ligands and the complexes synthesized, by the software Gaussian 09.

The last chapter is devoted to the theoretical study of six hypothetical complexes imagined between our two ligands and three different metal centers (Zn, Pd and Cd).

We end with a conclusion that highlights the most relevant results obtained as well as the prospects that are emerging in the short term.

Keywords: Transition métal complexes, DFT, TD-DFT, Schiff bases, Cyclic Voltammetry, NMR, IR, XRD.

ملخص

يتعلق العمل المقدم في هذه الأطروحة بتصنيع و دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية من خلال نهجين مختلفين ؛ تجريبي ونظري لمعادن جديدة لقواعد شيف (SIC) و (NIC) مرتبطة بالنيكل والنحاس.

تتكون هذه المخطوطة من أربعة فصول :

يحدد الفصل الأول مفاهيم و طرق كيمياء الكم وكذلك التقريبات المستخدمة في الحسابات التي أجريناها في تحديد الخصائص المختلفة للمعادن المصنعة.

فصل ثان يتعلق بالمنهج التجريبي الذي اعتمده في تصنيع الربيطات ومعقداتها. نجد فيه أيضًا دراسة مميزة للبنيات التي تم الحصول عليها بالطرق الطيفية المعتادة (IR) و $^1\text{H-NMR}$ و UV-Visible و (DRX).

في الفصل الثالث، نقدم الدراسة التي أجريناها ضمن إطار نظريتي DFT و TD-DFT، للبنية الإلكترونية والخصائص الضوئية للربيطات والمعقدات المصنعة ، بواسطة البرنامج Gaussian 09.

الفصل الأخير مكرس للدراسة النظرية لستة معقدات افتراضية بين الربيطتين (SIC) و (NIC) مع ثلاث معادن مختلفة Zn و Pd و Cd.

نختتم هذه الأطروحة باستنتاج عام يسلط الضوء على النتائج الأبرز التي تم الحصول عليها مع استشراف الأعمال البحثية المزعم إجراؤها على المدى القصير.

الكلمات المفتاحية: معقدات المعادن الانتقالية، DFT، TD-DFT، قواعد شيف، قياس الفولتمتر الدوري، الرنين المغناطيسي النووي، الأشعة تحت الحمراء، حياض الأشعة السينية .

Résumé

Le travail présenté dans le cadre de cette thèse concerne la synthèse et l'étude des propriétés structurales et optiques par deux approches différentes ; expérimentale et théorique, de nouveaux complexes de bases de Schiff (SIC et NIC) coordonnées au nickel et au cuivre.

Le présent manuscrit est constitué de quatre chapitres :

Le premier chapitre définit les concepts et les méthodes de la chimie quantique ainsi que les approximations utilisées dans les calculs que nous avons effectués dans la détermination des différentes propriétés des complexes synthétisés.

Un deuxième chapitre qui concerne les modes opératoires de la synthèse des ligands et complexes. Nous y trouvons aussi une étude caractéristique des structures obtenues par les méthodes spectroscopiques usuelles (RMN ^1H , IR, UV-Visible et DRX).

Dans le troisième chapitre, nous présentons l'étude par la DFT et la TD-DFT, de la structure électronique et des propriétés optiques des ligands et des complexes synthétisés, par le logiciel Gaussian 09.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude théorique de six complexes hypothétiques imaginés entre les deux ligands et trois centres métalliques différents (Zn, Pd et Cd).

Nous terminons par une conclusion qui met en exergue les résultats les plus pertinents obtenus ainsi que les perspectives qui se dessinent à court terme.

Mots clés : Complexes de métaux de transition, DFT, TD-DFT, bases de Schiff, propriétés électroniques et optiques, caractérisations structurale.