

République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de  
l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITE ABBAS LGHROUR DE KHENCHELA

FACULTE DES SCIENCES DEPARTEMENT DE CHIMIE



## THESE DE DOCTORAT

Spécialité : CHIMIE

Option : Chimie inorganique

Présentée par

**BOUKEHIL Ghouzala**

**Modélisation moléculaire et Complexation métallique :**

**Etude DFT**

Devant le jury d'examen composé de :

| Nom et Prénom            | Grade |                              |
|--------------------------|-------|------------------------------|
| Mr Z.NEDJAR              | Pr    | Université de Khenchela      |
| Mr AL.MESSAOUDI          | Pr.   | Université de Batna          |
| Mr N.BENYAZZA            | M.C.A | Université de Khenchela      |
| Mr AB.ZAITER             | M.C.A | Université d'Oum El Bouaghi. |
| M <sup>me</sup> W. FALEK | M.C.A | Université de Khenchela      |
| Mr B.ZOUCOUNE            | Pr    | Université d'Oum El Bouaghi. |
|                          |       | Président                    |
|                          |       | Examineur                    |
|                          |       | Examineur                    |
|                          |       | Examineur                    |
|                          |       | Examinatrice                 |
|                          |       | Encadreur                    |

Année Universitaire : 2025/2026

## **REMERCIEMENTS**

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie moléculaire et environnement de l'université Labri Ben M'Hidi-Oum El Bouaghi. Au terme de ce travail, je voudrais en premier lieu remercier mon directeur de thèse, le Professeur Mr. **ZOUCHOUNE Bachir**, directeur du LACTAM, professeur à l'université d'Oum El Bouaghi. qui a suivi et encadré ce travail avec intérêt, disponibilité et compétence scientifique. Je voudrais également lui exprimer mes remerciements pour avoir dirigé ce travail. Au-delà des précieux conseils, de son soutien (parfois même psychologique), et du savoir qu'il m'a inculqué, c'est à sa personnalité que je veux ici témoigner toute ma reconnaissance.*

*J'adresse également mes sincères remerciements aux membres du jury qui, malgré le temps limité dont ils disposaient, ont accepté de lire, d'évaluer et de commenter ce manuscrit. Je remercie tout particulièrement le Professeur **NEDJAR Zohir** de l'Université de Khenchela, président du jury, le Professeur **MESSAOUDI Abedlatif** de l'Université de Batna, M. **BENNYAZA** et Mme **FALEK Wahiba**, maîtres de conférences à l'Université de Khenchela, ainsi que M. **Zaiter Abedallah**, maître de conférences à l'Université d'Oum El Bouaghi, pour leur disponibilité et l'attention qu'ils ont portée à ce travail.*

*Mes remerciements s'adressent aussi au personnel technique et administratif de l'Université de Khenchela, à mes collègues et à toutes celles et ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.*

*Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance à M. **MECHERI Sabri**, M. **ZERIZER Amine** et Mme **HAFSI Yasmina**, docteurs en chimie inorganique, pour leur compétence scientifique, leur gentillesse et leur soutien moral indéfectible.*

*Je tiens également à remercier chaleureusement Mme **BAAZIZ Sonia** et M. **HENNACHI Bouzid**, Mme **MESSAI Amel** enseignants à l'Université de Khenchela, pour leur aide précieuse et leur appui constant tout au long de la préparation de cette thèse.*

*Enfin, mes remerciements les plus profonds vont à ma famille, en particulier à ma mère, mon père, mes sœurs et mes frères, pour leur soutien inestimable, leur patience et leurs encouragements qui m'ont permis de mener ce travail à son terme dans les meilleures conditions.*

*À toutes et à tous, j'exprime ma gratitude la plus sincère.*

## ***Dédicaces***

*A ceux qui me sont chers: mon père et ma mère.*

*A mes frères et mes sœurs ainsi que leurs enfants.*

*A toute la famille BOUKEHIL.*

*Je dédie ce modeste travail.*

# Table des matières

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| Liste des abréviations            |   |
| Introduction générale .....       | 1 |
| Références bibliographiques ..... | 5 |

## Partie I : État de l'art

### Chapitre I: Rappels théoriques sur les méthodes quantiques

|                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| I.1.Introduction.....                                                                                               | 8  |
| I.2. Equations et principes de base.....                                                                            | 8  |
| I.2.1. Equation de Schrodinger.....                                                                                 | 8  |
| I.2.2. L'hypothèse de oppenheimer .....                                                                             | 9  |
| I.2.3. Fonction de slater .....                                                                                     | 10 |
| I.3. Méthodes auto-cohérents (SCF).....                                                                             | 10 |
| I.3.1. Méthodes ab initio .....                                                                                     | 10 |
| I.3.1.1. Méthode de Hartree Fock.....                                                                               | 11 |
| I.3.1.2. Méthode post Hartee Fock .....                                                                             | 12 |
| I.3.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité.....                                                               | 13 |
| I.3.2.1. Principales méthodes de la DFT .....                                                                       | 15 |
| I.3.2.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT).....                                | 16 |
| I.3.2.3. Applications de la fonctionnelle de la densité à l'étude théorique de<br>complexes organométalliques ..... | 16 |
| I.4. Logiciels utilisés .....                                                                                       | 17 |
| I.4.1. Programme ADF .....                                                                                          | 17 |
| I.5. Conclusion .....                                                                                               | 17 |
| Références bibliographiques .....                                                                                   | 19 |

### Chapitre II: Les complexes

|                                                    |    |
|----------------------------------------------------|----|
| II.1.Introduction .....                            | 22 |
| II.2.Complexes de coordination .....               | 22 |
| II.2.1. Classification des complexes.....          | 23 |
| II.2.2. Structures géométriques des complexes..... | 24 |
| II.3.Les ligands .....                             | 25 |
| II.3.1. Les différents types de ligands.....       | 25 |

|                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| II.3.1.1. Classification selon la denticité.....                                         | 26 |
| II.3.2. Ligands étudiés .....                                                            | 27 |
| II.3.2.1. Les bases de schiffs .....                                                     | 27 |
| II.3.2.2. La pyridine.....                                                               | 28 |
| II.3.2.3. Le 2,2 bipyridine.....                                                         | 29 |
| II.3.2.4. Le sulfure de triphenylphosphine $SP(Ph)_3$ .....                              | 30 |
| II.3.3. Description des effets électroniques de ligands .....                            | 31 |
| II.4. Nature des liaisons dans les complexes de coordination .....                       | 32 |
| II.4.1. Théorie de la liaison de valence .....                                           | 32 |
| II.4.2. Théorie du champ cristallin... ..                                                | 32 |
| II.4.3. Théorie des orbitales moléculaires (OM).....                                     | 33 |
| II.5. Métaux de transition... ..                                                         | 33 |
| II.6. Description de la structure électronique d'un complexe de métal de transition..... | 33 |
| II.7. Généralité sur la chimie du groupe 11... ..                                        | 34 |
| II.7.1. Propriétés chimique.....                                                         | 34 |
| II.7.2. Propriétés physiques.....                                                        | 35 |
| Références bibliographiques.....                                                         | 37 |

## **Partie II : Partie expérimentale et discussions des résultats**

### **Chapitre III: Structures électroniques et analyse EDA-NOCV et spectres d'absorption de ligands mixtes dérivés de la schiff-base et de la pyridine dans des complexes de métaux de transition**

|                                                   |    |
|---------------------------------------------------|----|
| III.1. Introduction .....                         | 40 |
| III.2. Méthodes de calculs .....                  | 41 |
| III.3. Résultats et discussion.....               | 42 |
| III.3.1. Composés de Nickel et de palladium ..... | 42 |
| III.3.2. Composés de cuivre et de zinc.....       | 50 |
| III.4. Analyse de décomposition de l'énergie..... | 55 |
| III.5. Spectres d'absorption.....                 | 63 |
| III.6. Conclusion... ..                           | 65 |
| Références bibliographique.....                   | 67 |

### **Chapitre IV: Etude théoriques des complexes monométalliques de Cuivre (I), d'argent (I) et d'Or(I)**

|                          |    |
|--------------------------|----|
| IV.1. Introduction... .. | 77 |
|--------------------------|----|

|                                                    |    |
|----------------------------------------------------|----|
| IV.2. Méthodes de calculs .....                    | 77 |
| IV.3. Résultats et discussions.....                | 78 |
| IV.4. Analyse des liaisons moléculaires .....      | 82 |
| IV.5. Analyse de la décomposition énergétique..... | 83 |
| IV.6. Propriétés moléculaires .....                | 84 |
| IV.6.1. Indices de la réactivité.....              | 84 |
| IV.6.1.1.Indices globaux .....                     | 84 |
| IV.7. Conclusion .....                             | 89 |
| Références bibliographiques.....                   | 90 |

## **Chapitre V: Étude théoriques des complexes bimétalliques de Cuivre (I), d'argent (I) et d'Or(I)**

|                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------|-----|
| V.1. Introduction .....                                                | 94  |
| V.2. Méthodes de calculs.....                                          | 94  |
| V.3. Résultats et discussions .....                                    | 95  |
| V.4. Analyse des liaisons moléculaires .....                           | 98  |
| V.5. Analyse de la décomposition énergétique.....                      | 101 |
| V.6. Propriétés moléculaires... ..                                     | 102 |
| V.6.1. Indices de la réactivité... ..                                  | 102 |
| V.6.1.1. Indices globaux.....                                          | 102 |
| V.7. Etude comparative entre les complexes mono et bimétalliques ..... | 107 |
| V.8. Conclusion.....                                                   | 109 |
| Références bibliographiques .....                                      | 110 |
| Conclusion générale .....                                              | 113 |
| Résumé                                                                 |     |
| Annexe                                                                 |     |

# Liste des Abréviations

|                          |                                                                                                             |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>ADF</b>               | : Amsterdam de la Fonctionnelle de la Densité (Amsterdam Density Funcional)                                 |
| <b>BP86</b>              | : Beck et Perdew 86                                                                                         |
| <b>B3LYP</b>             | : Beck-3 parameters Lee, Yang and Parr                                                                      |
| <b>DFT</b>               | : Density Functional Theory                                                                                 |
| <b>EVM</b>               | : Metal Valence Electron (Electron de Valence du Métal).                                                    |
| <b>EA</b>                | : Affinité électronique                                                                                     |
| <b>FMO</b>               | : Orbitales moléculaires frontières (Frontier Molecular Orbitals)                                           |
| <b>GGA</b>               | : Approximation du gradient généralisé (Generalised Gradient Approximation)                                 |
| <b>HF</b>                | : Hartree Fock                                                                                              |
| <b>HOMO</b>              | : Orbital Moléculaire la plus Haute Occupée (Highest Occupied Molecular Orbital)                            |
| <b>HSAB</b>              | : Acides et bases durs et mous (Hard and Soft Acids and Bases)                                              |
| <b>LDA</b>               | : Approximation de la densité locale (Local Density Approximation)                                          |
| <b>LUMO</b>              | : Orbitale Moléculaire la plus Basse Vacante (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)                          |
| <b>L1</b>                | : 4-méthoxybenzylidène, isonicotilhydrazone                                                                 |
| <b>L2</b>                | : 2,2-bipyridine                                                                                            |
| <b>L3</b>                | : Pyridine                                                                                                  |
| <b>LMCT</b>              | : Transfert de charge ligand-métal                                                                          |
| <b>LLCT</b>              | : Transfert de charge ligand-ligand                                                                         |
| <b>MPA</b>               | : Analyse de population de Mulliken (Mulliken Population Analysis)                                          |
| <b>NBO</b>               | : Orbitale de liaison naturelle (Natural Bond Orbitals)                                                     |
| <b>MO</b>                | : Orbitale Moléculaire (Molecular Orbital)                                                                  |
| <b>MOs</b>               | : Molecular Orbitals (orbitales moléculaires)                                                               |
| <b>PPh<sub>3</sub></b>   | : Triphénylphosphine                                                                                        |
| <b>SCF</b>               | : Self-Consistent Field                                                                                     |
| <b>SOMO</b>              | : Orbitale moléculaire occupée par un seul électron (Singly Occupied Molecular Orbital)                     |
| <b>SPPPh<sub>3</sub></b> | : Sulfure de triphénylphosphine                                                                             |
| <b>TD-DFT</b>            | : Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (Time Dependent- Density Functional theory) |
| <b>VWN</b>               | : Fonctionnelle d'échange-corrélation de Vosko, Wilk et Nusair                                              |
| <b>WBI</b>               | : Indice de liaison de Wiberg (Wiberg Bond Index)                                                           |

# **Introduction générale**

### Introduction générale

La chimie de coordination constitue un domaine très vaste, qui relie la chimie organique et inorganique. Sa richesse réside dans l'union d'ions métalliques avec des ligands organiques, conduisant à la formation d'une liaison de coordination. Au cours des dernières années, ces complexes ont connu un développement très intéressant en raison de leurs propriétés biologiques et thérapeutiques, ainsi que de leurs larges applications, non seulement en chimie structurale, mais aussi dans divers domaines d'activité chimique, biologique et environnementale [1]. De nombreuses recherches ont été effectuées et publiées sur l'étude des propriétés physico-chimiques des complexes de métaux de transition avec différents types de ligands [2,3].

Au fil des ans, les bases de Schiff et les dérivés hétérocycliques, comme la pyridine, ont joué un rôle particulier en tant que ligands chélatants dans la chimie de coordination des métaux de transition, en raison de leur stabilité dans diverses conditions oxydantes et réductrices [4].

Les bases de Schiff et leurs complexes continuent de présenter des propriétés non élucidées, même après plus de cent ans d'étude [5]. Ces composés ont été étudiés pour leurs propriétés intéressantes et significatives, en raison de leur capacité à se lier de manière réversible à l'oxygène [6], de leur activité catalytique dans l'hydrogénation des oléfines, de leurs propriétés photochromiques et de leur capacité à se complexer avec certains métaux toxiques.

Dans cette famille, les complexes à ligands mixtes occupent une place particulière, car ils permettent de créer des dérivés hétérocycliques prometteurs - comme ceux obtenus à partir du p-anisaldéhyde et du furane-2-carbaldéhyde - qui suscitent un intérêt croissant en chimie bio-inorganique [7].

Les bases de Schiff occupent une place importante en chimie de coordination, en raison de la facilité de leur synthèse et de la diversité de leurs structures. Elles se comportent comme des donneurs d'électrons modérés, avec des effets électroniques et stériques facilement modulables, ce qui leur confère une remarquable polyvalence dans la formation de complexes métalliques [8]. Parmi les bases de Schiff communément utilisées comme ligands, on peut citer la 4-méthoxybenzylidène isonicotinohydrazone et la 2,2'-bipyridine. L'isoniazide (INH), également connu sous le nom d'isonicotinylhydrazide (INH), est un agent tuberculostatique utilisé comme agent de première ligne pour la prévention et le traitement de la tuberculose latente et active. Il forme des chélates métalliques avec de nombreux ions bivalents, présentant une importance biologique modérée à élevée [9,10]. Depuis la découverte de la bipyridine, à la fin du XIXe siècle, ce ligand a été largement utilisé dans la complexation des ions métalliques, en raison de sa forte stabilité rédox et de sa facilité de fonctionnalisation [11].

En parallèle, l'étude des complexes des métaux du groupe 11 – cuivre(I), argent(I) et or(I) – a suscité un intérêt croissant, notamment en raison de leurs applications prometteuses en catalyse homogène, en optoélectronique et dans le développement de nouveaux matériaux luminescents [12].

Le ligand triphénylphosphine sulfuré (SPPPh<sub>3</sub>) s'est révélé être un acteur clé. En effet, sa capacité à établir des interactions fortes avec les centres métalliques, tout en influençant leur environnement électronique et structural, en fait un outil particulièrement pertinent pour le développement de nouveaux systèmes moléculaires [13,14]. Le chimiste organicien peut être guidé dans le choix de ses synthèses par des théoriciens, permettant dès lors de focaliser son attention sur certaines structures prometteuses [15]. L'étude théorique de ces structures permet d'évaluer les modifications structurales, géométriques et de comprendre leurs propriétés électroniques, magnétiques et catalytiques.

Actuellement, la modélisation moléculaire, en parallèle avec la chimie théorique, est devenue un outil indispensable pour la modélisation des interactions entre un ligand et une cible biologique. L'étude de la structure de ces systèmes chimiques aide à comprendre leur comportement et à mieux interpréter les résultats expérimentaux [16].

Aujourd'hui, l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est devenue très répandue dans les calculs de chimie quantique. Cette méthode est considérée comme une technique principale pour étudier la structure électronique des systèmes complexes [17].

Dans ce contexte, nous avons effectué, dans ce travail, une étude théorique des complexes organométalliques, en nous basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT), qui sont désormais devenues des méthodes théoriques puissantes pour étudier les propriétés structurales et électroniques des complexes à ligands mixtes dérivés de bases de Schiff et de la pyridine, ainsi qu'une série de complexes mono- et binucléaires des métaux du groupe 11 contenant le ligand SPPPh<sub>3</sub>. L'analyse EDA-NOCV (Energy Decomposition Analysis associée aux orbitales naturelles pour les valences chimiques) permet de mieux comprendre la nature des interactions entre les ligands et les centres métalliques. Parallèlement, la simulation des spectres d'absorption apporte des informations précieuses sur les transitions électroniques caractéristiques de ces systèmes chimiques [18–20]. Les calculs de cette étude ont été réalisés à l'aide du programme ADF en utilisant les fonctionnelles BP86, B3LYP et PBE.

Cette thèse est structurée en cinq chapitres.

Le premier chapitre présente des notions théoriques sur les méthodes quantiques (ab initio,

théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT)) ainsi qu'une présentation du logiciel de calcul utilisé (ADF).

Le deuxième chapitre donne un aperçu général sur les complexes de coordination, leurs différentes structures, les facteurs influençant leur stabilité et la description des ligands sélectionnés dans le cadre de cette étude.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des structures électroniques, à l'analyse EDA-NOCV et à la simulation des spectres d'absorption de ligands mixtes dérivés de la base de Schiff et de la pyridine dans des complexes de métaux de transition.

Le quatrième chapitre est divisé en deux parties principales et traite des propriétés structurales et électroniques des complexes mono- et bimétalliques à base de métaux du groupe 11 avec le ligand  $\text{SP(Ph)}_3$ , en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

### Références Bibliographiques

- [1] Guibedj, D. (2020). Les complexes métalliques du méthoxyphenyl N-sulfamoyloxazolidinone avec Cu(II) et Co(II) : Mise en évidence, études par DFT/B3LYP (B2PLYP) et docking moléculaire (Doctoral dissertation, Université de GUELMA).
- [2] Soltani, A. (2015). Étude théorique des propriétés électroniques et magnétiques des clusters bimétalliques bimétalliques à base de rhodium (Doctoral dissertation, Université de GUELMA).
- [3] Basdouri, Z.(2020).Préparation, caractérisation structurale et physico-chimique de nouveaux composés composés de coordination des métaux zinc et cuivre (Doctoral dissertation, Université de Zaragoza).
- [4] Bagherzdeh, M., et al. (2008). Schiff base complexes: Synthesis, characterization, and catalytic application. *Journal of Coordination Chemistry*, 61(11), 1687–1697.
- [5] Schiff, H. (1864). *Ann Chem* 1864, 131, 118.
- [6] Mohamed GG, Omar MM, Hindy AM (2006). Metal Complexes of Schiff Bases: Preparation, Characterization, and Biological Activity. *Turk J Chem* 30: 361.
- [7] Kudrat-E-Zahan, M., & Haque, M. M. (2019). Synthesis, characterization and biological activity studies of mixed ligand complexes with Schiff base and 2, 2'-Bipyridine. *Int J Appl*, 6(1), 2.
- [8] Lamine, W. (2018). Étude théorique et expérimentale de la structure et de la réactivité de quelques complexes de coordination de zinc contenant des ligands base de Schiff (Doctoral dissertation, Université de Lyon ; Université Tunis El Manar. Faculté des Sciences Mathématiques, Physiques et Naturelles de Tunis (Tunisie)).
- [9] Zommer S, Lipiec T (1963) Determination of isonicotinic acid hydrazide in various substances and tablets with Cu<sup>2+</sup> ions in the presence of acetone. *Acta Poloniae Pharmaceutica* 20 : 229.
- [10] Munson. JW, Connors. KA (1972) Spectrophotometric determination of acid hydrazides via nickel (II)- catalysed hydroxamic acid formation. *J Pharma Sci* 61: 211.
- [11] Kaes C, Katz A, Hosseini MW (2000) Bipyridine: the most widely used ligand. A review of molecules comprising at least two 2,2'-bipyridine units. *Chem Rev* 100: 3553.
- [12] Bishop, P. (2009). “Modern Supramolecular Gold Chemistry”, edited by Antonio Laguna.
- [13] Vallejo Sánchez, D. (2017). Coordination compounds of organosulfur ligands as precursors of nanostructured materials.
- [14] Apperley, D. C., Bricklebank, N., Burns, S. L., Hibbs, D. E., Hursthouse, M. B., & Malik, K. A. (1998). Crystal structure of triphenylphosphine sulfide diiodine; the first crystallographically characterised 1:1 molecular charge-transfer complex of a tertiary phosphine sulfide with iodine. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (14), 2313–2314  
<https://doi.org/10.1039/A802300C>

- [15] Dupommier, D. (2020). 5-benzylidenethiazolidine-2, 4-diones derivatives: functionalization study and application to the synthesis of new antiproliferative compounds (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).
- [16] Attoui Yahia, H., Attoui Yahia, O., Khatmi, D., Belghiche, R., & Bouzitouna, A. (2017). Quantum chemical investigations on hydrogen bonding interactions established in the inclusion complex  $\beta$ -cyclodextrin/benzocaine through the DFT, AIM, and NBO approaches. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 89(3), 353-365.
- [17] Cramer, C. J., & Truhlar, D. G. (2009). Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(46), 10757-10816.  
DOI: 10.1039/b907148b
- [18] Khireddine, A. (2022). Étude théorique des propriétés structurales et optiques des composés organométalliques (Doctoral dissertation, Université Sétif 1).
- [19] EL Ouafy, Hayat (2021). Électroanalyse par des électrodes à base d'argile et étude théorique structurale et spectroscopique par la méthode DFT de l'ibuprofène et du paracétamol (Doctoral dissertation, Université du Maroc).
- [20] Bondi, L., Garden, A. L., Jerabek, P., Totti, F., & Brooker, S. (2020). Quantitative and Chemically Intuitive Evaluation of the Nature of M–L Bonds in Paramagnetic Compounds: Application of EDA-NOCV Theory to Spin Crossover Complexes. *Chemistry–A European Journal*, 26(60), 13677-13685.

# **Chapitre I:**

## **Rappels théoriques sur les méthodes quantiques**

## I.1. Introduction

Les techniques de chimie quantique utilisent le calcul pour évaluer de nombreuses caractéristiques des systèmes atomiques ou moléculaires et pour simuler diverses réactions chimiques [1]. L'application de ces méthodes théoriques afin de créer des modèles capables de prédire et d'expliquer les structures, les propriétés et les interactions moléculaires se nomme « modélisation moléculaire ». Cette approche offre des données non accessibles par le biais d'expériences et complète ainsi l'étude de la chimie expérimentale [2].

Dans ce chapitre, nous allons présenter les fondements théoriques de plusieurs méthodes de calcul en chimie quantique, ainsi que les fonctions atomiques employées. Les méthodes que nous allons examiner incluent les approches *ab initio*, qui reposent sur la fonction d'onde, et celles qui se basent sur la densité électronique [3].

## I.2. Équations et principe de base

### I.2.1. Equation de Schrödinger

La chimie quantique repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger afin de déterminer l'énergie et la fonction d'onde d'une molécule. L'équation de Schrödinger indépendante du temps pour une molécule s'écrit comme suit [4] :

$$\hat{H}_{tot} \hat{\Psi}_{tot}(r, R) = \hat{E}_{tot} \hat{\Psi}_{tot}(r, R) \quad (\text{I.1})$$

Avec :

$\hat{H}_{tot}$ : opérateur hamiltonien associé à la somme d'énergie cinétique et d'énergie potentielle du système.

$\hat{\Psi}_{tot}$  : fonction d'onde liée aux coordonnées des électrons et des noyaux.

$\hat{E}_{tot}$ : énergie de l'état stationnaire.

$R$  : vecteur position pour les noyaux.

$$\hat{H} = T_N + T_e + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN} \quad (\text{I.2})$$

Soit l'équation exprimée en unités atomiques

$$\hat{H}_{tot} = \sum_A^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_i^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^N \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_A^M \sum_{A < B}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{I.3})$$

Avec  $N$ , le nombre total d'électrons ;  $i$  et  $j$ , les indices courants des électrons ;  $M$ , le nombre total de noyaux ; et  $A$  et  $B$ , les indices courants des noyaux.

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger n'est possible que pour les systèmes hydrogénoïdes (à un électron). Dans tous les autres cas, il faut avoir recours à des approximations [4].

### I.2.2. L'hypothèse de Born-Oppenheimer

Cette approximation est utilisée lorsqu'il y a plus d'un électron. Elle consiste à considérer que la masse des noyaux est beaucoup plus grande que celle des électrons ( $m_p / m_e \sim 1836$ ). On peut alors découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux en supposant que le mouvement de ces derniers est largement plus lent que celui des électrons. Les noyaux sont ainsi considérées comme immobiles lors de l'étude du mouvement des électrons au sein de la molécule. Les distances internucléaires sont donc considérées comme des paramètres. Cette hypothèse a un impact direct sur le calcul et est appelée hypothèse adiabatique: le mouvement des électrons s'adapte instantanément à celui des noyaux [5].

La fonction d'onde décrivant l'ensemble des particules  $\Psi_{\text{tot}}(r, R)$  peut s'exprimer sous la forme d'un produit des fonctions d'onde caractérisant les électrons,  $\Psi_{\text{el}}$  et les noyaux,  $\Psi_{\text{N}}$ :

Les solutions  $\Psi_{\text{el}}(r, R)$  dépendent de la position des noyaux, mais restent indépendantes de leur vitesse.

$$\hat{H}\Psi_{\text{tot}}(r, R) = E_{\text{tot}}\Psi_{\text{tot}}(r, R) \quad (\text{I.4})$$

On peut trouver l'énergie électronique en résolvant l'équation suivante :

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{i < j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{I.5})$$

Où l'hamiltonien électronique est l'hamiltonien électronique associé à une géométrie nucléaire fixée et donnée par ::

$$\hat{H}_{\text{el}}\Psi_{\text{el}}(r, R) = E_{\text{el}}\Psi_{\text{el}}(r, R) \quad (\text{I.6})$$

L'énergie totale du système avec des noyaux fixes est la suivante :

$$\hat{H}_{tot} = \sum_A^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_i^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + N \sum_i^N \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} + N \sum_A^M \sum_{A < B}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (I.7)$$

La fonction d'onde moléculaire totale  $\Psi(R, r)$  dépend à la fois des positions de tous les et les positions de tous les électrons. Comme les électrons sont beaucoup plus légers que les noyaux, ils se déplacent donc beaucoup plus rapidement et peuvent répondre instantanément à tout changement dans les positions relatives des noyaux. Cela permet de séparer les variables nucléaires des variables électroniques [4].

### I.2.3. Fonctions de Slater

Dans la description des orbitales atomiques, on peut faire appel aux fonctions de Slater, qui s'expriment généralement pour un atome donné A sous la forme :

$$S(r_A) = N r_A^{n-1} e^{-r_A \xi} \quad (I.8)$$

où :

N : constante de normalisation,

n : nombre quantique principal,

$r_A$  : distance entre l'électron et le noyau de l'atome A,

$\xi$  : exposant de la fonction Slater.

Lorsque l'on utilise plusieurs fonctions de Slater pour représenter une orbitale atomique (par exemple deux, trois ou quatre), on obtient des bases dites double zêta, triple zêta ou quadruple zêta. Le terme « zêta » est directement lié au symbole grec  $\zeta$ , utilisé pour désigner le nombre de fonctions décrivant une même orbitale atomique [5].

Les fonctions de Slater ont l'avantage de bien modéliser le comportement des orbitales proches du noyau, c'est-à-dire lorsque  $r$  tend vers zéro. Toutefois, leur principal inconvénient réside dans la complexité des calculs associés, notamment pour les intégrales de recouvrement à deux centres ou celles d'interaction électronique à plusieurs centres, qui deviennent rapidement très lourdes, voire impraticables de manière analytique [5].

## I.3. Méthodes auto cohérentes (SCF)

### I.3.1. Méthodes ab-initio

La méthode ab initio est une approche fondamentale en chimie, physique et science des

matériaux, qui vise à prédire les propriétés des systèmes à partir des premiers principes de la mécanique quantique, sans recourir à des paramètres empiriques. Elle est largement utilisée pour modéliser des molécules, des matériaux ou des noyaux atomiques, et permet d'obtenir des résultats précis sur la structure, l'énergie et la dynamique des systèmes étudiés. Elle repose sur la résolution directe des équations de la mécanique quantique pour des systèmes de particules, en utilisant uniquement des constantes fondamentales et sans ajustement empirique [6,7].

Dans les méthodes ab initio les éléments de base sont : Dans les méthodes ab initio les éléments de base sont :

1. Tous les calculs de diagonalisation se font dans cette base.
2. L'Hamiltonien est celui de Hartree Fock (HF) ou post Hartree Fock avec l'ajout de la corrélation.
3. Les boucles de calcul suivent la méthode de HF pour l'auto-cohérence, mais les méthodes DFT n'utilisent pas le même Hamiltonien effectif.
4. Le choix de la base est arbitraire.

#### I.3.1.1. Méthode de Hartree-Fock

La méthode de Hartree-Fock (HF) est une approche fondamentale en chimie quantique et en physique pour approximer la solution de l'équation de Schrödinger appliquée aux systèmes à plusieurs électrons. Elle permet de traiter le problème complexe des interactions électroniques en utilisant des approximations mathématiques et des algorithmes itératifs. Cette méthode approxime l'état quantique d'un système à plusieurs électrons par un déterminant de Slater, construit à partir d'orbitales monoélectroniques optimisées selon le principe variationnel [8-10].

L'énergie totale du système est exprimée à l'aide d'opérateurs à un et à deux électrons. L'équation de Schrödinger est transformée en une équation de Hartree-Fock à un électron par minimisation de l'énergie totale [9]. La méthode utilise un algorithme auto-cohérent (self-consistent field, SCF) dans lequel les orbitales sont ajustées à chaque itération jusqu'à la convergence. Notons en outre que l'on peut distinguer plusieurs variantes pour la méthode HF [10,11] :

##### ❖ Hartree-Fock Restreint (RHF)

C'est la méthode HF avec contrainte de spin. Elle concerne les systèmes à couches électroniques complètes. Les orbitales moléculaires sont occupées par deux électrons, l'un de spin  $\alpha$  (spin up) et l'autre de spin  $\beta$  (spin down), formant ainsi une paire électronique. Cette configuration

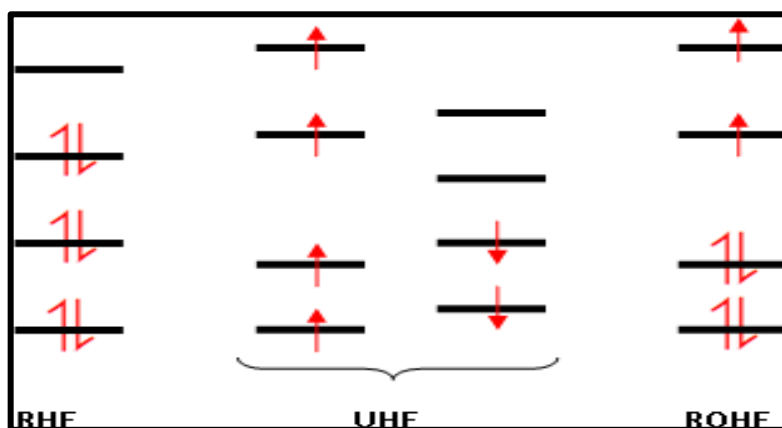
correspond aux états électroniques de type singulet [12].

#### ❖ HF sans contraintes de spin

Pour les systèmes à couches électroniques incomplètes, On distingue entre :

##### a- Restricted Open-Shell HF (ROHF)

Mêmes OA pour différents spins. Certains des spins sont non appariés.



**Figure I.1:** Configurations dans les méthodes RHF, UHF et ROHF[12].

##### b. Unrestricted HF (UHF)

Calculs séparés des orbitales  $\alpha$  et  $\beta$ .

La méthode HF présente certains inconvénients qui limitent son utilisation directe. D'une part, elle considère chaque liaison homonucléaire comme étant un mélange de 50% covalent et de 50% ionique, quelle que soit la distance internucléaire. Cela entraîne des résultats peu fiables pour la dissociation des liaisons. D'autre part, la force de répulsion entre les électrons est évaluée uniquement de manière moyenne. Cela signifie que chaque électron perçoit un champ électrique calculé à partir de la moyenne des interactions avec les autres électrons. Cette approche accroît la probabilité que deux électrons se retrouvent au même endroit, augmentent ainsi la répulsion entre eux. Il est donc admis que la méthode HF omet en partie la corrélation électronique dans le déplacement des électrons [13].

#### I.3.1.2. Méthodes post-Hartree-Fock

Les approches post-HF cherchent à résoudre ces problèmes en intégrant des fonctions d'onde fondées sur la fonction d'onde HF, tout en prenant en considération des configurations électroniques différentes de celles de l'état fondamental (également appelées « configurations excitées ». Ces techniques consomment énormément de temps de calcul et deviennent rapidement

peu viables pour des molécules de grande taille d'un point de vue chimique, car elles ne sont capables de traiter que des systèmes composés d'une centaine d'atomes. Une solution très performante consiste à recourir aux méthodes DFT qui permettent de prendre en compte une partie des effets de corrélation électronique tout en nécessitant moins de calcul que les méthodes post-HF [14].

### I.3.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi à la fin des années 1920. La DFT est l'une des méthodes de calcul quantique les plus utilisées pour étudier la structure électronique de la matière [14,15].

Les méthodes de calcul de la structure des molécules et des solides dans le cadre de cette théorie s'appuient sur une approche différente de celle de Hartree-Fock (SCF). La DFT décrit un système en considérant la densité  $\rho(r)$  comme la variable principale. Cela réduit le problème à  $n$  électrons dans un espace tridimensionnel, contrairement à la fonction d'onde  $\Psi$ , qui dépend d'un espace de dimension  $3n$ . La densité d'un système de  $n$  électrons, associée à une fonction d'onde  $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$  peut s'exprimer de la manière suivante [16] :

$$\rho(r) = \int |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)|^2 dr_1, r_2, \dots, r_n, \quad (\text{I.9})$$

Où  $\rho$  est normalisée à  $n$ .

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [16] constituent la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le premier théorème établit l'existence d'une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho$ , tandis que le second montre que le principe variationnel peut être étendu à cette densité  $\rho$ .

- **Premier théorème**

Le potentiel extérieur  $V_{\text{ext}}(r)$ , représentant l'interaction entre les électrons et les noyaux, est déterminé par la densité électronique d'un système d'électrons dans son état fondamental  $\rho_0(r)$  [17].

Les propriétés de l'état fondamental d'un système soumis à un potentiel externe  $V_{\text{ext}}(r)$  ne dépendent que de la densité électronique totale en chaque point  $\rho(r)$ . Il existe une fonctionnelle générale de la densité,  $F[\rho]$ , qui ne dépend pas de potentiel extérieur  $V_{\text{ext}}$ , de sorte que l'énergie du système s'écrit sous la forme :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r)V(r) dr \quad (\text{I.10})$$

- **Deuxième théorème**

L'énergie de l'état fondamental est le minimum de la fonctionnelle  $E[\rho]$

$$E = \min_{\rho(r)} \quad (I.11)$$

Ces théorèmes sont applicables uniquement à l'état fondamental non dégénéré. Sans tenir compte du spin, la fonctionnelle énergie s'écrit sous la forme suivante :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho(r)V(r) dr \quad (I.12)$$

Où le potentiel externe  $V(r)$  est le potentiel créé par les noyaux,  $T[\rho]$  est la fonctionnelle d'énergie cinétique et  $V_{ee}[\rho]$  la fonctionnelle d'énergie d'interaction électronique.

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn prouvent l'existence de la fonctionnelle  $E[\rho]$ , sans toutefois fournir sa forme analytique.

La fonctionnelle  $E[\rho]$  est influencée par la contribution cinétique  $T_0$  d'un ensemble d'électrons sans interaction et la composante coulombienne d'un système classique :

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int \rho(r)V(r)dr + E_{xc}[\rho] \quad (I.13)$$

La fonctionnelle d'échange-corrélation prend en compte les effets d'échange et de corrélation, ainsi que les contributions cinétiques et coulombiennes associées à l'interaction entre les électrons.

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_0[\rho] + V_{ee}[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (I.14)$$

L'application du principe variationnel, en introduisant le multiplicateur de Lagrange  $\lambda$ , permet d'obtenir l'expression suivante :

$$\frac{\delta E(\rho)}{\delta \rho(r)} = \frac{\delta T_0}{\delta \rho(r)} + V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr + \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(r)} = \lambda \quad (I.15)$$

La technique de Kohn et Sham [17] permettra de résoudre cette équation. La formule qui décrit un système d'électrons sans interaction dans un potentiel extérieur  $V^*(r)$  est la suivante

$$\frac{\delta E(\rho)}{\delta \rho(r)} = \frac{\delta T_0}{\delta \rho(r)} + V^*(r) = \lambda \quad (I.16)$$

$$V(r) = V^*(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr + \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(r)} = \lambda \quad (I.17)$$

En comparant les deux équations précédentes :

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V^*(r) \right) \varphi_i(r) = \varphi_i(r) \varepsilon_i \quad (I.18)$$

On connaît la solution de (1.15) qui correspond à la densité calculée à l'aide des orbitales déterminées par l'équation suivante :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\varphi_i(r)|^2 \quad (I.19)$$

L'équation (1.14) est résolue en remplaçant le système d'électrons en interaction par un système fictif d'électrons non interactifs évoluant dans un potentiel extérieur effectif à une particule  $V^*(r)$ . Les équations obtenues de manière autocohérente présentent une structure similaire à celle des équations de Hartree-Fock. Elles se distinguent toutefois par le fait qu'elles intègrent la densité électronique globale du système dans les termes d'interaction électroniques. Les orbitales de Kohn-Sham, notées  $\varphi_i$ , ainsi que les  $\varepsilon_i$ , participent à la détermination de la densité  $\rho(r)$ .

Pour réaliser des calculs DFT, il est essentiel de comprendre l'énergie d'échange-corrélation, notée  $E_{xc}[\rho]$ . L'évaluation de cette énergie repose sur la combinaison d'une fonctionnelle d'échange et une fonctionnelle de corrélation. Les fonctionnelles les plus utilisées dans le cadre de la théorie DFT sont les suivantes :

### I.3.2.1. Principales méthodes de la DFT

#### ❖ Les fonctionnelles locales (Local Density Approximation, LDA)

On qualifie cette approche de locale, car la valeur de la fonctionnelle à un point spécifique de l'espace ne dépend que de la densité électronique en ce même point. Les résultats sont valides tant que la densité électronique ne présente pas de variations importantes. En revanche, leur niveau de précision est comparable à celui des résultats fournis par la méthode HF, comme avec la fonctionnelle VWN, qui porte le nom de ses trois auteurs, Vosko, Wilk et Nusair [18]

#### ❖ Les fonctionnelles GGA (Generalized Gradient Approximation)

Une seconde méthode a été mise en place pour tenir compte de la variation de la densité, en

s'écartant du modèle traditionnel. Cette méthode est appelée GGA (Approximation du Gradient Généralisée) et elle définit l'énergie d'échange-corrélation en fonction non seulement de la densité électronique, mais aussi de son gradient. Les fonctionnelles GGA ont connu un grand succès en raison de leurs bonnes performances. Cependant, elles ne suffisent pas encore à décrire efficacement des systèmes complexes. Une précision supplémentaire peut être obtenue grâce à la combinaison des termes d'échange et de corrélation des méthodes GGA avec une fraction de l'échange de Hartree-Fock. Ces fonctionnelles sont connues sous le nom de fonctionnelles hybrides [18].

#### ❖ Les fonctionnelles Méta GGA

Il existe aussi des fonctionnelles méta-GGA, pour lesquelles la fonctionnelle d'échange-corrélation est déterminée non seulement par la densité électronique et son gradient, mais également par la seconde dérivée de la densité électronique. Ces méthodes offrent une meilleure précision pour la détermination des propriétés moléculaires. Néanmoins, elles présentent des problèmes de stabilité numérique [19].

#### ❖ Les fonctionnelles hybrides

Cette classe de fonctionnelles repose sur l'ajout d'une composante d'échange provenant de Hartree-Fock, appelée échange exact, à l'énergie d'échange-corrélation de la DFT. Le terme « hybride » permet de distinguer ces fonctionnelles des méthodes DFT « classiques », telles que les fonctionnelles LDA, GGA et méta-GGA. Les fonctionnelles hybrides ont été mises au point par Axel Becke en 1993. Actuellement, elles sont considérées comme les plus précises. Des fonctionnelles hybrides peuvent être élaborées à partir de fonctionnelles GGA, telles que B3LYP, ou de fonctionnelles méta-GGA, telles que M06-2X [20,21].

### I.3.2.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT)

La méthode la plus couramment utilisée pour calculer les énergies d'excitation des molécules de grande et moyenne taille est l'approche TD-DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité Dépendante du Temps). Cette approche repose sur le théorème de Runge et Gross, introduit en 1984, qui constitue l'équivalent des théorèmes de Hohenberg-Kohn dans le cadre de la DFT. Cette méthode s'avère très efficace pour de nombreux systèmes et est indispensable à l'étude des états excités (énergies d'excitation, polarisabilité et propriétés optiques) [22].

### I.3.2.3. Applications de la fonctionnelle de la densité à l'étude théorique de complexes organométalliques

Les méthodes DFT, qui offrent des résultats comparables à ceux des méthodes HF et post-HF, mais à un coût computationnel significativement inférieur (environ cinq fois moindre), sont de plus en plus utilisées. Plusieurs logiciels de chimie quantique permettent désormais d'effectuer ce type de calcul. C'est le cas du logiciel ADF, que nous avons utilisé au cours de ce travail [5,23,24].

## **I.4. Logiciels utilisés**

### **I.4.1. Programme ADF**

Le programme ADF (Amsterdam Density Functional) est un logiciel de chimie quantique basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), développé à l'origine par le groupe de chimie théorique de l'Université d'Amsterdam. Il est spécialement conçu pour l'étude des propriétés électroniques, structurales et spectroscopiques des molécules, en particulier de celles contenant des métaux de transition ou des éléments lourds. ADF permet d'effectuer des calculs de structure électronique en prenant en compte les effets relativistes, notamment par l'intermédiaire de l'approximation ZORA (Zero-Order Regular Approximation), grâce à l'utilisation de bases de type Slater (STO) et à l'intégration des corrections de spin-orbite [13,30]. Il offre également des outils avancés d'analyse chimique, tels que l'analyse de décomposition de l'énergie (EDA) et les orbitales naturelles pour la valence chimique (NOCV), facilitant ainsi une compréhension plus fine des interactions interatomiques et de la nature des liaisons chimiques. Grâce à sa flexibilité et à la précision de ses algorithmes, ADF constitue un outil performant pour les chercheurs travaillant sur des systèmes complexes en chimie inorganique, organométallique ou en science des matériaux. Un autre programme, appelé BAND, qui fonctionne de manière équivalente à ADF, est proposé pour l'analyse des cristaux massifs, des polymères et des surfaces. Depuis 2010, la suite de modélisation ADF a été étendue au-delà de la DFT et comprend une interface graphique pour le code semi-empirique MOPAC de Stewart, ainsi que le code à ondes planes Quantum ESPRESSO, un module de liaisons fortes basé sur la théorie DFTB, un modèle de champ de force réactif ReaxFF et l'implémentation de la méthode COSMO-RS de Klamt [28,29].

## **I.5. Conclusion**

Les méthodes issues de la mécanique quantique occupent aujourd'hui une place centrale en chimie théorique. Elles servent à modéliser le comportement des électrons dans les molécules, qu'elles soient simples ou complexes, avec des degrés de précision variés. Ce chapitre présente de manière structurée les principales approches utilisées, en commençant par la méthode de Hartree-Fock, puis en abordant les améliorations post-HF ainsi que la théorie de la fonctionnelle de la

densité (DFT). Bien que la méthode de Hartree-Fock (HF) soit relativement simple à mettre en œuvre sur le plan informatique et attrayante pour débiter, elle montre rapidement ses limites, notamment dans sa capacité à représenter correctement les interactions électroniques [30]. C'est pourquoi des méthodes plus avancées, appelées méthodes post-HF, sont devenues indispensables dès qu'un haut niveau de précision est requis [31].

En parallèle, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a gagné en popularité grâce à son bon compromis entre coût de calcul et exactitude, ce qui la rend particulièrement utile pour des systèmes moléculaires plus complexes. Toutefois, malgré sa puissance, la DFT repose sur des approximations qui ne sont pas toujours fiables, car leurs performances dépendent fortement du système étudié [32,33]. Il est donc essentiel d'utiliser cette méthode avec discernement, en connaissant ses limites. Dans ce cadre, le programme ADF constitue un outil performant permettant de mettre en œuvre la DFT de manière efficace, notamment pour l'analyse des propriétés électroniques et structurales des complexes métalliques [29,30].

**Références bibliographiques**

- [1] Schrödinger, E. (1926). Ann. Physique, 79, 361.
- [2] Born, M., & Oppenheimer, J. R. (1927). Ann. Physique, 84, 457.
- [3] Lewis, G. N. (1916). The atom and the molecule. Journal of the American Chemical Society, 38, 762–785.
- [4] Eyring, H., & Polanyi, M. (1931). Journal of Physical Chemistry, 12, 279.
- [5] Mohamed, S. (2021). Étude théorique des complexes extractibles des métaux de transition divalents avec les hydroxy bases de Schiff par la méthode DFT (Doctoral dissertation, Université de Mohamed Kheider Biskra).
- [6] Ab initio quantum chemistry: Methodology and applications. (2005). Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 102(19), 6648–6653.  
<https://doi.org/10.1073/pnas.0408036102>
- [7] What is ab initio? (2023). Few-Body Systems, 64, Article 18. <https://doi.org/10.1007/s00601-023-01857-2>
- [8] The Hartree-Fock method. (2003). In Lecture notes in chemistry (pp. 165–225).  
[https://doi.org/10.1007/978-1-4757-6519-9\\_6](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-6519-9_6)
- [9] Hartree-Fock method. (2018). In Lecture notes in chemistry (pp. 27–39). [https://doi.org/10.1007/978-981-10-5933-9\\_3](https://doi.org/10.1007/978-981-10-5933-9_3)
- [10] A first encounter with the Hartree-Fock self-consistent-field method. (2021). American Journal of Physics, 89, 426–436. <https://doi.org/10.1119/10.0002644>.
- [11] The fractal geometry of Hartree-Fock. (2017). Chaos, 27(12), 123103. <https://doi.org/10.1063/1.500168>
- [12] (2019). The Hartree-Fock Method in Atoms 1.
- [13] Ayache, H. (2018). Propriétés structurales et électroniques des complexes organométalliques : Étude DFT (Doctoral dissertation, Université Mouloud MAMMERI Tizi-Ouzou).
- [14] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B, 1964, 136, 864.
- [15] Bouhadiba, A. (2014). Étude par investigation théorique basée sur les calculs PM3MM et ONIOM2 des complexes de la  $\beta$ -cyclodextrine avec la diphenylamine (Doctoral dissertation, Université de Guelma).
- [16] Zvereva-Loëte, N. (2009). Applications de la Chimie Quantique à la Spectroscopie : Molécules, Complexes de van der Waals, Molécules piégées (Doctoral dissertation, Université de Bourgogne).
- [17] P. Hohenberg and W. Kohn. (1964). In a homogeneous electron gas. Phys. Rev., 136: B864–B871,
- [18] W. Kohn and L.J. Sham. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev., 140: A1133–A1138.
- [19] Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E.; Tao, J.; Perdew, J. P., J. (2003). Chem. Phys, 119, 12129.
- [20] Lamine, W. (2018). Étude théorique et expérimentale de la structure et de la réactivité de quelques complexes de coordination de zinc contenant des ligands base de Schiff (Doctoral dissertation, Université de Lyon; Université Tunis El Manar). Faculté des Sciences Mathématiques, Physiques et Naturelles de

Tunis (Tunisie).

- [21] L.H. Thomas, Proc. Camb. Philos. Soc.(1927), 23, 542.
- [22] T. Gould. (2017), J. Chem. Theory Comput, 13, 2373.
- [23] YOSSA KAMSI Richard Arnaud. (2020). Simulations ab initio et DFT des propriétés structurales et électroniques des molécules de l'heptacène et des limonoïdes Rubescin D et E (Doctoral dissertation, Université de Yaoundé I).
- [24] T. Ziegler. (1991), Chem. Rev,91, 651.
- [25] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar. (2005), J. Chem. Phys, 123, 161103.
- [26] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar. (2006), J. Chem. Theory Comput, 2, 364.
- [27] Y. Zhao, D. G. Truhlar. (2006), J. Chem. Phys, 125, 194101.
- [28] Te Velde, G. T., Bickelhaupt, F. M., Baerends, E. J., Fonseca Guerra, C., van Gisbergen, S. J., Snijders, J. G., & Ziegler, T. (2001). Chemistry with ADF. Journal of Computational Chemistry,22(9), 931-967.
- [30] Fadel, L., & Saillard, J. L. (2006). Structure électronique de complexes inorganiques : Interprétation théorique de la structure moléculaire et des propriétés (Doctoral dissertation, Université de Constantine).
- [31] Szabo, A., & Ostlund, N. S. (1996). Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory. Courier Corporation.
- [32] Jensen, F. (2017). Introduction to computational chemistry. John wiley & sons
- [33] Parr, R. G., & Yang, W. (1995). Density-functional theory of the electronic structure of molecules. Annual review of physical chemistry, 46(1), 701-728.  
<https://doi.org/10.1146/annurev.pc.46.100195.003413>
- [34] Cramer, C. J. (2013). Essentials of computational chemistry: theories and models. John Wiley & Sons

# **Chapitre II:**

## **Les complexes**

## II.1. Introduction

La chimie de coordination est une discipline centrale de la chimie inorganique, axée sur la formation de complexes entre les ions métalliques et les ligands. Le développement de la chimie de coordination est passé de découvertes empiriques au XIX<sup>e</sup> siècle à des avancées théoriques fondamentales. Ces avancées sont principalement attribuées à Alfred Werner (1866-1919), distingué par le prix Nobel de chimie en 1913 et auteur de la théorie de coordination. Il a introduit en chimie de nouveaux concepts, tels que le nombre de coordination, la structure octaédrique et la stéréoisomérie. Ses travaux ont permis de comprendre la géométrie et la nature de la liaison dans les complexes métalliques, marquant ainsi la naissance officielle de la chimie de coordination moderne [1–4].

## II.2. Complexes de coordination

Un complexe est constitué d'un ion métallique central sur lequel viennent se fixer un certain nombre de molécules neutres, d'ions donneurs d'électrons ou d'atomes, appelés ligands (coordinats). Cette entité peut être neutre ou porter une charge électrique positive ou négative. Les propriétés chimiques du complexe qui en résulte dépendent à la fois de la nature des interactions entre l'ion métallique et les ligands (de type ion–dipôle ou ionique) et de leur arrangement géométrique autour du centre métallique, lequel est déterminé par les caractéristiques électroniques de l'ion et de ses ligands [5].

Deux exemples d'arrangements octaédriques sont présentés à la figure II.1. Dans ces structures, l'assemblage s'effectue soit par une interaction ion–dipôle (entre le cation et le dipôle de l'eau), soit par une interaction ion–ion (entre le cation et l'ion chlorure). Ce type d'arrangement, caractérisé par une coordination à six ligands, correspond à une géométrie octaédrique, que l'on retrouve fréquemment dans les complexes des cations métalliques 3d, c'est-à-dire ceux de la première série de transition.

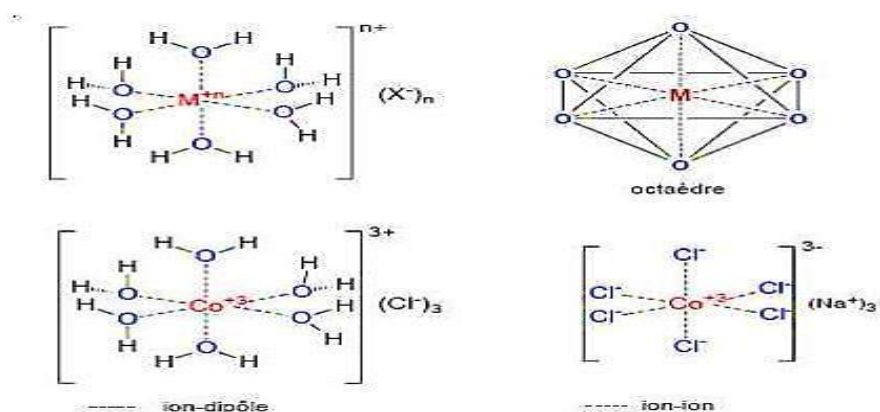


Figure II.1: Deux exemples d'arrangements octaédriques[5].

Une réaction de complexation correspond à la liaison d'un ion métallique à un ou plusieurs ligands, conduisant à la formation d'un complexe de coordination. La formation du complexe s'accompagne souvent d'un changement de couleur, indiquant que les propriétés électroniques du complexe diffèrent de celles des réactifs de départ. On parle de complexes polynucléaires lorsque le système contient plusieurs centres métalliques. Tous les complexes obéissent à une formule universelle qui est la suivante :



M : atome central (Métal).

L : ligands pairs (une ou plusieurs paires d'électrons sont apportées au métal).

X : ligands radicalaires (apportent une ou un nombre impair d'électrons au métal).

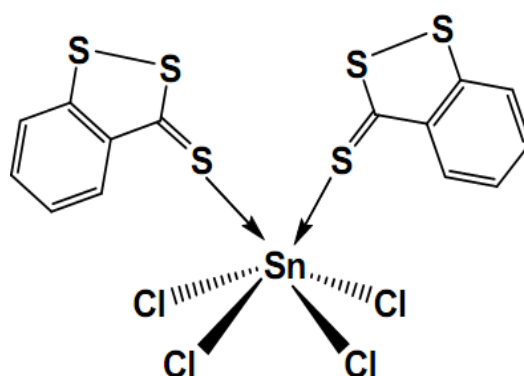
m : nombre d'ions métalliques.

z : La charge nette du complexe, lorsqu'elle n'est pas nulle

x : nombre de ligands de type X liés au centre métallique.

l : nombre de ligands de type L liés au centre métallique.

Dans la formule d'un complexe, l'ion métallique est mentionné en premier, suivi des ligands anioniques, puis neutres et enfin les ligands cationiques.

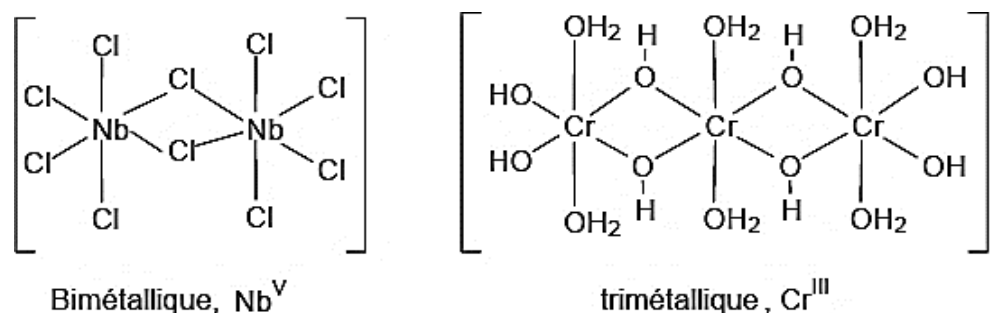


**Figure II.2:** Tétrachlorobis (4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione) étain(IV) ou  $(\text{SnCl}_4\text{DTT}_2)[10]$ .

### II.2.1. Classification des complexes

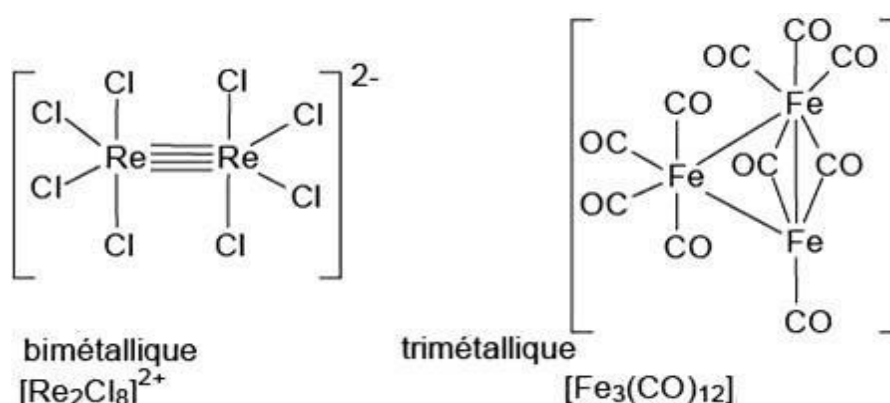
La classification des complexes est définie en fonction du nombre d'ions (ou d'atomes) centraux comportent. La coordination d'un ligand à un seul ion métallique conduit à un complexe monométallique (ou mononucléaire), dont les formules sont présentées à la figure II.3.

En revanche, lorsque les ligands se coordonnent à deux ou plusieurs ions métalliques, les complexes sont désignés par les termes bimétalliques (binucléaires), trimétalliques (trinucléaires) ou polymétalliques (polynucléaires) [11].



**Figure II.3:** Exemple des complexes polyatomiques [11].

Dans les exemples mentionnés précédemment, les ions métalliques sont séparés les uns des autres. Cependant, lorsqu'ils s'approchent suffisamment, des liaisons métal-métal peuvent se former. Le complexe résultant de cette proximité est alors appelé un agrégat, ou cluster en anglais [11].



**Figure II.4:** Exemple des clusters [11].

### II.2.2. Structures géométriques des complexes

La géométrie d'un complexe de coordination est déterminée par son nombre de coordination, lequel correspond au nombre de ligands liés au métal. Les nombres de coordination les plus couramment rencontrés dans ces complexes sont 4 et 6. Le nombre de liaisons entre le métal et les ligands dépend de plusieurs facteurs, notamment de la taille, de la charge et de la configuration électronique de l'ion métallique. La plupart des ions peuvent adopter plusieurs nombres de coordination, conduisant ainsi à des géométries moléculaires différentes. De nos jours, le nombre de coordination d'un atome est compris entre 2 et 12 [11].

Pour les métaux de transition de la série 3d, qui comprennent des éléments d'intérêt biologique tels que le fer, le manganèse, le zinc ou le cuivre, le nombre de coordination se situe généralement entre 4 et 6. L'importance des propriétés de ces complexes est essentiellement attribuable à la facilité de synthèse de ces composés ainsi qu'à leur flexibilité structurale. Ces composés peuvent former des liaisons de coordination, en particulier avec les métaux de transition, en raison de leurs propriétés complexantes [11].

### II.3. Les ligands

Le terme « ligand » a été introduit pour la première fois au début du XXe siècle. Il est souvent employé dans les domaines de la chimie de coordination et de la chimie organométallique, qui sont des subdivisions de la chimie inorganique. Un ligand, aussi appelé coordinat, est un atome, un ion ou une molécule possédant un ou plusieurs doublets d'électrons, lui permettant de se lier à un ou plusieurs atomes ou ions centraux. Il joue un rôle crucial dans le domaine de la chimie organométallique, car il peut provoquer des changements dans les propriétés chimiques et physiques des complexes métalliques [13].

En général, les ligands sont désignés par le symbole général L. On distingue les ligands monodentés et polydentés selon le nombre de liaisons qu'un ligand forme avec le métal.

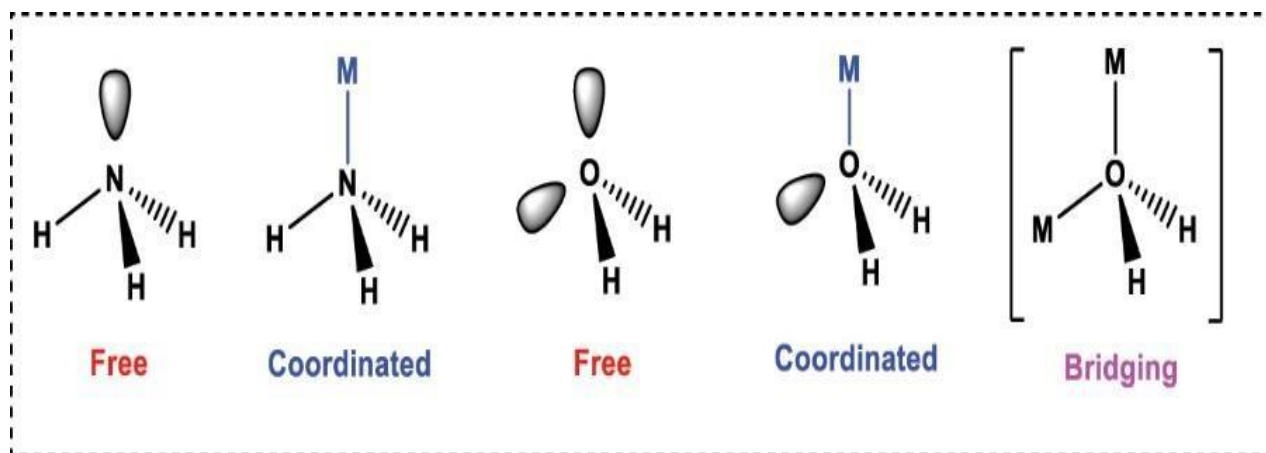


Figure II.5: Ligands coordonnés et ligands libres [13].

Les ligands peuvent être constitués d'un seul atome, comme les halogènes, de molécules neutres, comme l'eau et l'ammoniac, ou de molécules plus complexes, qui peuvent être neutres ou chargées [12].

#### II.3.1. Les différents types de ligands

La catégorisation des ligands constitue un élément essentiel de la chimie de coordination,

offrant un cadre permettant de comprendre leurs différents comportements et leurs interactions avec les centres métalliques. On peut classer les ligands selon plusieurs critères, notamment leur denticité, leur charge et leur nature chimique, qui affectent la stabilité et la réactivité des complexes métalliques [13–15].

### II.3.1.1. Classification selon la denticité

- **Ligands monodentés**

Ces ligands se lient à l'atome central par un seul site donneur. Les ions chlorure ( $\text{Cl}^-$ ), l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) et l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) sont des exemples de ligands monodentés.

- **Ligands polydentés**

Ces ligands possèdent plusieurs groupes donneurs, chacun d'entre eux portant une paire d'électrons susceptible de se lier au même ion métallique. Pratiquement tous les hétéroatomes présents dans les molécules organiques, à savoir O, N, S et P, portent une ou plusieurs paires d'électrons non liants [13].

Une molécule peut jouer le rôle de ligand en fournissant à un ion métallique autant de groupes donneurs que possible pour former des liaisons de coordination. Naturellement, des facteurs tels que leur position, leur environnement et leur disposition les uns par rapport aux autres au sein de la molécule influencent le nombre total de groupes donneurs pouvant se lier à un même ion métallique [13–17]. Les ligands tridentés, capables de former trois liaisons de coordination avec le métal..

- ✓ Les ligands tétradentés, capables de se lier à un ion métallique central par quatre liaisons de coordination.
- ✓ Les ligands pentadentés, peuvent former cinq liaisons avec le centre métallique.
- ✓ Les ligands hexadentés, capables de former six liaisons avec le métal.
- ✓ Les ligands polydentés, pour lesquels plus de six liaisons sont formées avec le centre métallique, sont moins communs [18].

## II.3.2. Ligands étudiés

### II.3.2.1. Bases de Schiff

Les bases de Schiff sont des composés organiques obtenus généralement par la condensation d'une amine primaire avec un composé carbonylé, tel qu'un aldéhyde ou une cétone. Cette réaction conduit à la formation d'une double liaison caractéristique entre le carbone et l'azote, appelée fonction imine ( $-C=N-$ ). Ce type de composé a été découvert en 1864 par le chimiste allemand Hugo Schiff, dont il porte désormais le nom. Depuis leur découverte, ces molécules ont suscité un intérêt croissant en raison de leur grande flexibilité structurale et de leur aptitude à se complexer facilement avec divers cations métalliques [19].

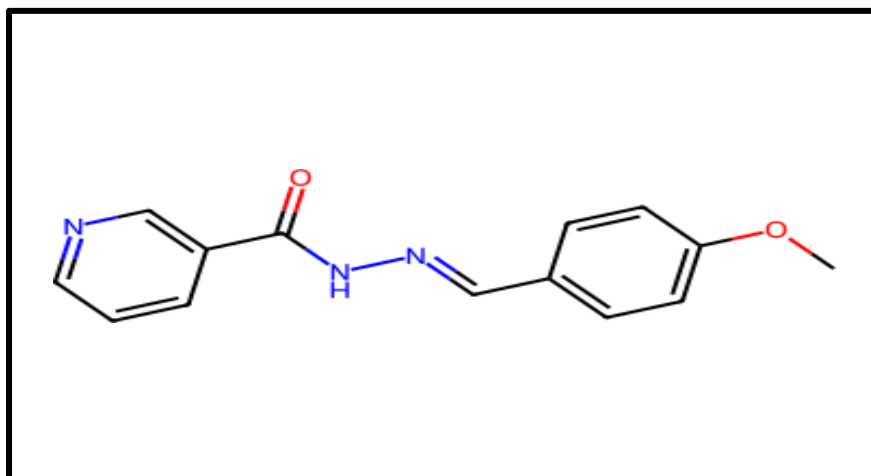
Au fil des décennies, les bases de Schiff ont suscité un intérêt croissant en raison de leur facilité de synthèse, de leur diversité structurale et de leur capacité à former des complexes stables avec les métaux de transition. La présence d'atomes donneurs, en particulier de l'azote de l'imine, favorise cette capacité de complexation et la formation de structures métalliques stables. Grâce à cette flexibilité, ces ligands sont largement utilisés dans plusieurs domaines de recherche, notamment en catalyse, en chimie médicinale et dans la conception de matériaux fonctionnels, où leurs propriétés électroniques et stériques peuvent être finement modulées selon les besoins spécifiques. Parmi les nombreux ligands azotés issus des bases de Schiff, le N-(4-méthoxybenzylidène) isonicotinohydrazone se distingue comme un exemple particulièrement représentatif grâce à sa structure polyvalente et à ses capacités de coordination étendues [20].

- **N-(4-méthoxybenzylidène) isonicotinohydrazone**

Le ligand N-(4-méthoxybenzylidène) isonicotinohydrazone est un dérivé de base de Schiff résultant de la condensation entre l'isonicotinohydrazide et le 4-méthoxybenzaldéhyde. Sa structure est caractérisée par la présence d'un groupe imine ( $-CH=N-$ ) formé entre l'azote du groupement hydrazone et le carbone de l'aldéhyde aromatique, enrichie par la présence d'un groupement méthoxy ( $-OCH_3$ ) en position para sur le cycle benzénique. Cette substitution augmente la densité électronique du ligand, ce qui renforce sa capacité à interagir et à se coordonner avec les métaux de transition [21].

Grâce à la combinaison d'un noyau aromatique donneur d'électrons et d'un site azoté fortement coordonnant, ce ligand présente un intérêt particulier en chimie de coordination. Il est capable de former des complexes stables avec une variété de cations métalliques, présentant des caractéristiques structurales et électroniques intéressantes. De plus, le noyau pyridinique dans

l'isonicotinohydrazone peut se lier au métal de deux façons différentes : en formant une liaison bidentate ou tridentate, selon le type de métal et les conditions de réaction. Ce ligand a été étudié pour ses applications potentielles en catalyse, dans les matériaux moléculaires ainsi que pour ses propriétés biologiques, notamment antimicrobiennes et antioxydantes [22,23].



**Figure II.6:** Structure de N-(4-méthoxybenzylidène) isonicotinohydrazone [23].

### II.3.2.2. La pyridine

La pyridine est une molécule aromatique simple, formée d'un cycle à six atomes dont l'un est un atome d'azote. Elle ressemble beaucoup au benzène, mais la présence de l'azote lui confère des propriétés chimiques particulières. Cet atome d'azote possède un doublet libre qui ne participe pas directement à l'aromaticité du cycle, ce qui permet à la pyridine de se comporter comme une base de Lewis capable de se lier facilement aux ions métalliques. La pyridine a été identifiée en 1849 par le chimiste écossais Thomas Anderson. Ce composé est l'un des ligands les plus utilisés. Sa petite taille, sa géométrie plane et sa grande stabilité en font un excellent ligand monodenté, souvent employé pour stabiliser des complexes de métaux de transition. En plus de sa fonction de ligand, la pyridine est également un solvant courant et un précurseur dans la synthèse de nombreux composés organiques et pharmaceutiques. Sa simplicité structurale cache une grande polyvalence, ce qui explique son rôle central dans plusieurs domaines de la chimie moderne [20,24].

Sur le plan électronique, la pyridine agit comme un donneur  $\sigma$  modéré via l'atome d'azote. Elle transfère sa densité électronique vers le métal, stabilisant ainsi le complexe. Toutefois, sa capacité à accepter une rétrodonation  $\pi$  reste faible, car son système aromatique n'est pas suffisamment électrophile. Ce comportement en fait un ligand idéal pour les métaux riches en électrons, lorsqu'on souhaite limiter la rétrodonation vers le ligand [24].

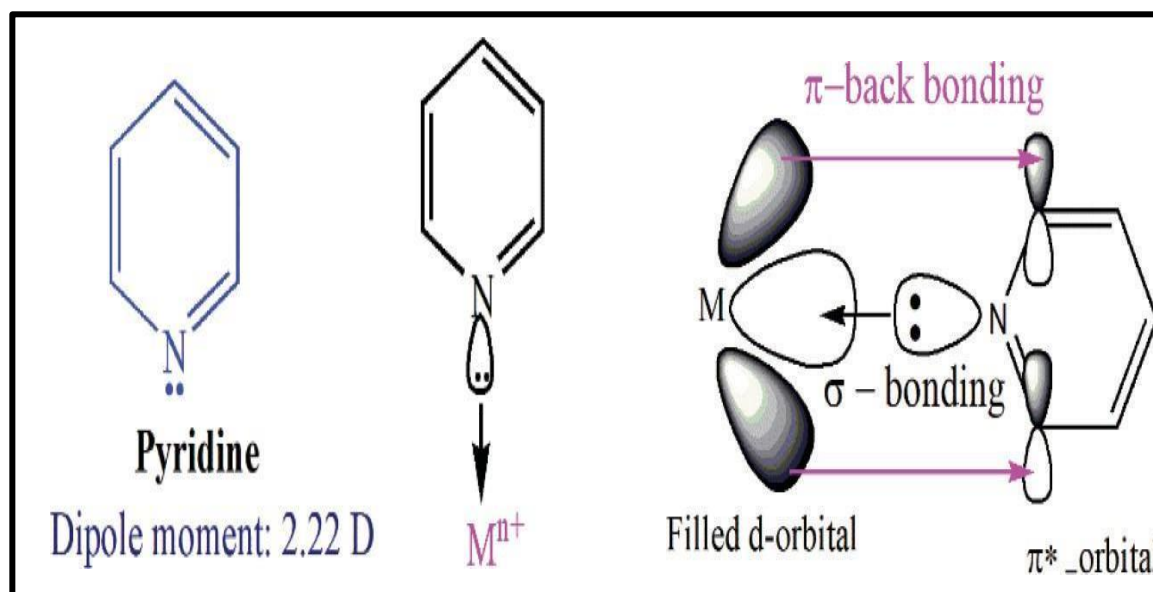


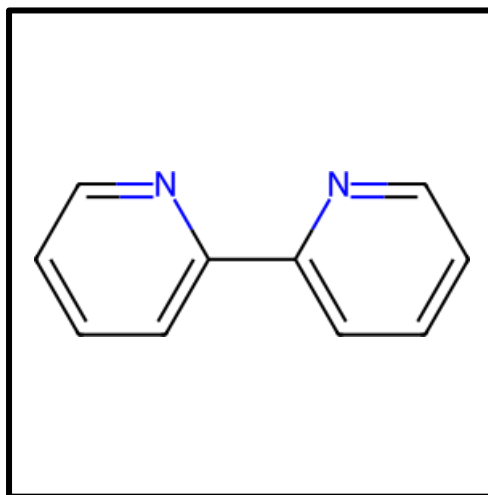
Figure II.7 : Structure chimique de la pyridine et sa coordination métallique.

### II.3.2.3. Le 2,2-bipyridine

La 2,2'-bipyridine est une molécule composée de deux cycles de pyridine reliés entre eux par une liaison simple en position 2 sur chacun des anneaux. Cette structure lui confère une grande capacité à se coordonner avec les métaux de transition grâce à ses deux atomes d'azote, situés à proximité l'un de l'autre. En se liant de manière bidentée, elle forme généralement des complexes stables avec une géométrie bien définie. Ce composé est synthétisé pour la première fois à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle [25].

Ce ligand est particulièrement apprécié en chimie de coordination en raison de sa rigidité structurale, de sa facilité de synthèse et de son aptitude à stabiliser divers états d'oxydation des métaux. Il est largement utilisé dans la conception de complexes luminescents, de catalyseurs homogènes ou encore dans les dispositifs de conversion d'énergie comme les cellules solaires sensibilisées [26].

Sur le plan électronique, le 2,2-bipyridine est un donneur  $\sigma$  efficace, similaire à la pyridine, mais avec l'avantage d'une chélation qui augmente la stabilité. De plus, grâce à son système  $\pi$  conjugué, il peut aussi participer à une certaine rétrodonation  $\pi$ , surtout avec des métaux comme le fer ou le ruthénium. Cette interaction bidirectionnelle permet de mieux ajuster la réactivité du métal, ce qui explique pourquoi ce ligand est souvent choisi dans les complexes catalytiques ou photoactifs [27,28].



**Figure II.8:** Structure chimique de la 2,2 bipyridine.

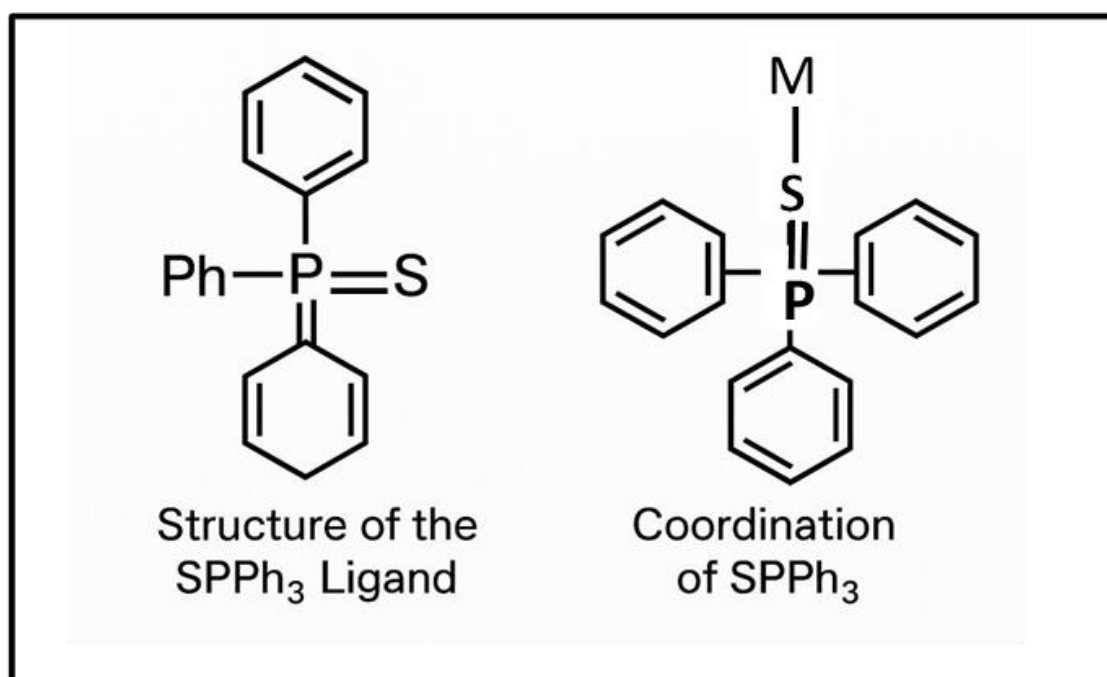
#### II.3.2.4. Sulfure de triphénylphosphine $\text{SPPh}_3$

Le ligand sulfure de triphénylphosphine ( $\text{SP(Ph)}_3$ ), de formule brute  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{PS}$ , est un composé organosulfuré obtenu par la réaction de la triphénylphosphine ( $\text{P(Ph)}_3$ ) avec le soufre élémentaire. Il est constitué d'un atome de soufre lié à un atome de phosphore. Ce dernier est coordonné à trois groupes phényle (Ph). La molécule est semblable à celle de l'oxyde de triphénylphosphine  $\text{OP(C}_6\text{H}_5)_3$ , avec une symétrie  $\text{C}_{3v}$  [30].

Ce ligand est largement utilisé en chimie de coordination grâce à sa capacité à se lier aux métaux de transition, en particulier via l'atome de soufre, qui possède un doublet libre.  $\text{SP(Ph)}_3$  est considéré comme un ligand dit « doux » selon le principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases), ce qui le rend particulièrement adapté à la coordination avec des centres métalliques doux tels que l'or(I), l'argent(I) et le cuivre(I). Il peut stabiliser les complexes métalliques en agissant comme donneur d'électrons (donation) et, parfois, en acceptant une densité électronique du métal (rétrodonation), selon la nature de celui-ci [31]. Ce ligand est utilisé dans plusieurs domaines de recherche, notamment en catalyse, en chimie de coordination et en chimie organique, comme agent sulfurant dans les réactions de transformation des carbonyles en thiocarbonyles.

Sur le plan électronique, le ligand  $\text{SP(Ph)}_3$  joue un rôle important dans les interactions métal–ligand. L'atome de soufre, porteur d'un doublet non liant, agit comme un donneur d'électrons vers le centre métallique, principalement par l'intermédiaire d'une liaison  $\sigma$  (sigma). Cette capacité à céder de la densité électronique fait de  $\text{SP(Ph)}_3$  un bon ligand  $\sigma$ -donneur. De plus, en fonction de la nature du métal et de son état d'oxydation, une rétrodonation  $\pi$  peut également se produire : le métal peut alors transférer une partie de sa densité électronique vers les orbitales vides de type  $\pi^*$  du ligand, renforçant ainsi la liaison métal–ligand. La présence des groupes phényles (Ph) autour

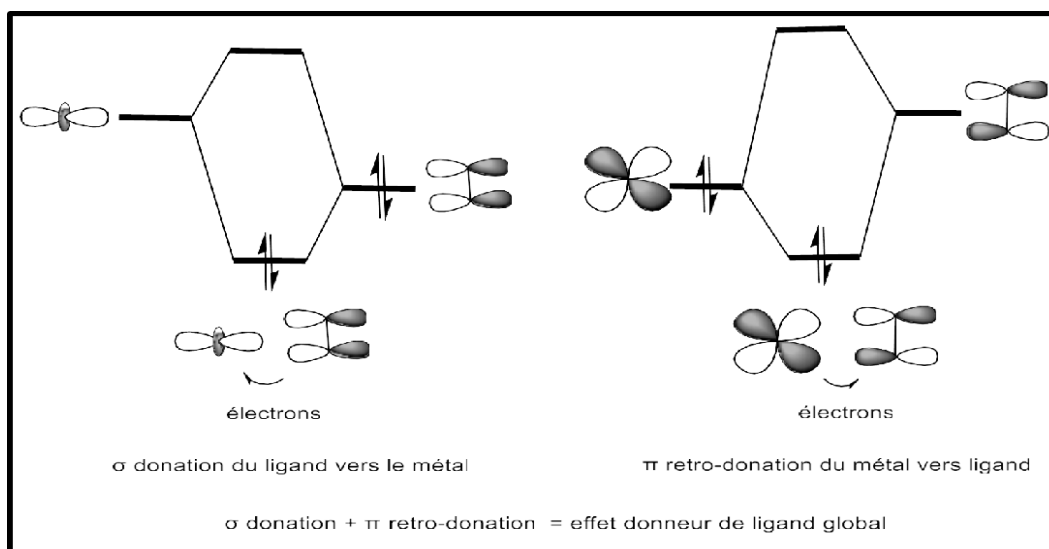
du phosphore a un effet inductif et mésomère, qui peut influencer la densité électronique sur le soufre, modulant ainsi la force de la coordination. Cela confère au ligand  $\text{SP(Ph)}_3$  une certaine flexibilité électronique, ce qui le rend utile pour ajuster les propriétés électroniques des complexes, notamment leur réactivité ou leurs propriétés optiques [32].



**Figure II.9:** Structure chimique et coordination de  $\text{SP(Ph)}_3$ [30].

### II.3.3. Description des effets électroniques de ligand

La description de l'effet électronique est en général basée sur le modèle de Dewar-Chatt-Duncanson (DCD) qui a été développé il y a plusieurs décennies, et reste une référence en chimie organométallique pour expliquer comment les ligands interagissent avec les métaux. Ce modèle propose que les ligands puissent à la fois donner des électrons au métal (donation  $\sigma$ ) et en recevoir (rétro-donation  $\pi$ ). La donation  $\sigma$  se produit lorsque le ligand transmet des électrons vers une orbitale vacante du métal, tandis que la rétro-donation  $\pi$  correspond au transfert inverse, du métal vers une orbitale vide de type  $\pi^*$  sur le ligand. Ces deux contributions permettent de mieux comprendre la stabilité et la nature des liaisons dans les complexes de coordination (Figure II.10) [33].



**Figure II.10:** Interaction métal-ligand par le modèle Dewar-Chatt-Duncanson [30].

## II.4. Nature des liaisons dans les complexes de coordination

Pusieurs théories ont été développées pour expliquer la nature des interactions entre le ligand et le cation métallique. Ces interactions sont décrites par trois théories complémentaires, qui représentent des étapes successives dans la compréhension des caractéristiques des complexes, comme indiqué ci-dessous [33] :

### II.4.1. Théorie de la liaison de valence

La théorie de la liaison de valence (Valence Bond Theory, VB), développée par Heitler, London et Pauling, constitue l'un des modèles les plus fondamentaux. Elle repose sur les principes de la mécanique quantique pour décrire la formation des liaisons covalentes comme une conséquence du chevauchement des orbitales atomiques et de l'association d'électrons de spins opposés [34].

### II.4.2. Théorie du champ cristallin

La théorie du champ cristallin (Crystal Field Theory, CFT) est une théorie qui décrit la structure électronique des complexes de métaux de transition. Cette théorie a été élaborée par les physiciens Hans Bethe et John Hasbrouck van Vleck au cours des années 1930. Elle suppose que les liaisons entre le métal central et les ligands sont de nature essentiellement électrostatique, c'est-à-dire qu'elles résultent d'interactions ioniques, ce qui n'est pas entièrement satisfaisant d'un point de vue chimique. Ce modèle permet d'expliquer les propriétés magnétiques, les états de spin, les enthalpies d'hydratation ainsi que les couleurs des complexes métalliques [35].

### II.4.3. Théorie des orbitales moléculaires (OM)

Cette approche constitue la base des méthodes modernes de calcul des liaisons dans les complexes de coordination. Elle explique pourquoi les complexes des métaux de transition présentent une couleur caractéristique et comment leurs propriétés magnétiques varient en fonction de la différence d'énergie  $\Delta E$  entre les niveaux des orbitales moléculaires [33].

## II.5. Métaux de transition

Pour expliquer la stabilité de certains complexes organométalliques, les composés des métaux de transition suivent une règle semi-empirique similaire à celle de l'octet. Le métal reçoit des électrons des ligands environnants afin de compléter sa couche de valence jusqu'à un total optimal de 18 électrons. Cela lui permet d'atteindre la configuration électronique du gaz noble le plus proche [35]. Les 18 électrons occupent au total neuf orbitales moléculaires. Ces orbitales contiennent les doublets liants des liaisons  $\sigma$  métal–ligand ainsi que les doublets non liants associés au métal. Ces derniers résultent de l'interaction entre les neuf orbitales atomiques de valence du métal de transition (comprenant cinq orbitales  $(n-1)d$ , une orbitale  $ns$  et trois orbitales  $np$ ) et les orbitales des ligands [36].

Pour compter le nombre d'électrons dans un complexe, il est nécessaire de déterminer les électrons de valence apportés par le métal de transition ainsi que ceux fournis par les ligands (coordinats) qui l'entourent. Habituellement, la configuration électronique d'un atome de métal de transition isolé est de la forme  $(n-1)d^x ns^2$ , bien que des exceptions existent, comme le chrome, dont la configuration est  $(3d^5 4s^1)$ . Traditionnellement, tous les électrons de valence sont attribués à la sous-couche  $d$ , et l'on considère alors que le métal possède une configuration  $d^{x+2}$  [33].

Le nombre d'électrons fournis par les ligands est variable et dépend de leur nature : L, X ou Z. Il est évidemment nécessaire de prendre en compte la charge totale du complexe, lorsque celui-ci est ionique, dans ce calcul. Les complexes peuvent être comparés en fonction de leur état d'oxydation et du nombre d'électrons [22]. Description de la structure électronique d'un complexe de métal de transition

La description de la structure électronique d'un complexe de métal de transition, nécessite la combinaison des orbitales atomiques du métal avec les orbitales moléculaires des ligands. En principe, cela est très difficile, étant donné qu'il y a une multitude d'orbitales. De plus, tous les ligands ne sont pas électroniquement identiques ; ils peuvent contenir des orbitales moléculaires de type sigma ainsi que des orbitales moléculaires de type  $\pi$ . Le schéma ci-dessous présente les interactions du type sigma [35] :

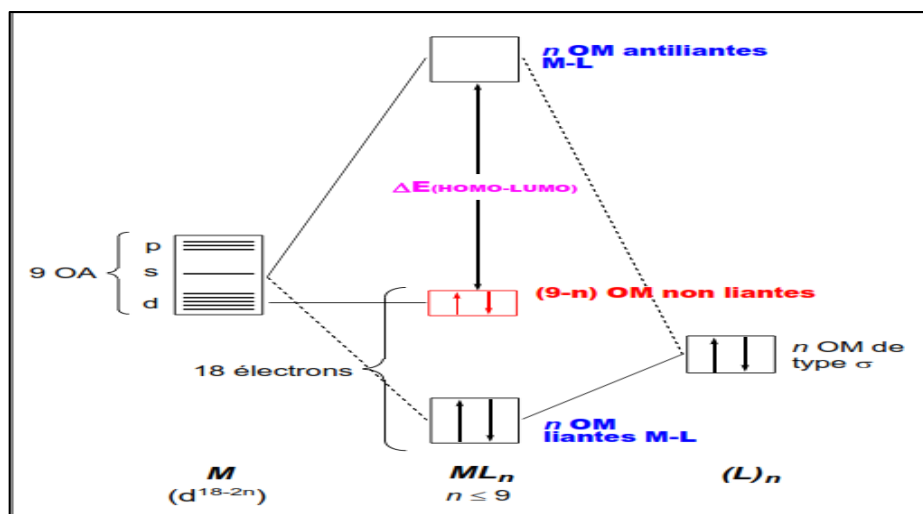


Figure II.11: Diagramme d'interaction général pour un complexe  $ML_n$  à 18 [37].

## II.6. Généralités sur la chimie du groupe 11

Le groupe 11 du tableau périodique, qui comprend le cuivre (Cu), l'argent (Ag) et l'or (Au), constitue une sous-famille de métaux de transition, appréciés pour leurs propriétés exceptionnelles, tant sur le plan physique que chimique. Ces éléments, à la fois ductiles et malléables, jouent aujourd'hui un rôle important dans divers domaines scientifiques, notamment la catalyse, la nanotechnologie, l'électronique et la chimie de coordination.

En raison de leur faible réactivité, l'or, l'argent et le cuivre se rencontrent à l'état natif dans la nature. Ces éléments présentent une excellente résistance à la corrosion, ce qui leur a permis de trouver de nombreuses applications au fil du temps [32].

### II.6.1. Propriétés chimiques

Les éléments du groupe 11 présentent des particularités communes en raison de leur position dans le tableau périodique. Ils se situent à la frontière entre les éléments du bloc d et ceux du bloc principal et possèdent respectivement les configurations électroniques  $[Ar]3d^{10}4s^1$ ,  $[Kr]4d^{10}5s^1$  et  $[Xe]5d^{10}6s^1$ . Cette configuration explique notamment leur caractère noble et leur faible réactivité, en raison de la présence d'une sous-couche d complètement remplie (une exception à la règle de Klechkowski) et d'une électronégativité relativement élevée.

La chimie organométallique de ces éléments se concentre principalement sur les complexes dans lesquels le métal présente un état d'oxydation +I. Les complexes d'or et de cuivre sont le plus souvent rencontrés aux états d'oxydation +I et +III, mais des composés présentant des états d'oxydation allant de 0 à +V ont également été caractérisés.

L'atome d'or se caractérise par un rayon covalent inférieur à celui de l'argent et proche de

celui du cuivre (1,36 Å, 1,45 Å et 1,32 Å, respectivement) et forme donc des liaisons fortes avec les ligands. Les propriétés des différents complexes organométalliques de l'or, de l'argent et du cuivre sont résumées dans le tableau II.1 [36].

**Tableau II.1:** propriétés des complexes organométalliques d'or, de cuivre et d'argent aux différents

|    | M(I)                                                                                                                                                                                                                    | M(II)                                                                                                                                                | M(III)                                                                                                                                                                                          |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Au | Prépondérant<br>Stable sous la forme<br>dicoordiné avec une<br>grande variété de ligands<br><i>Géométrie linéaire</i><br>( $d^{10}$ )                                                                                   | Très rare sous la forme<br>mononucléaire<br>(composés à valence<br>mixte Au-Au la plupart<br>du temps) <sup>[19]</sup>                               | Relativement courant<br>Stable sous la forme<br>tétracoordinée avec<br>ligands chélatants<br><i>Géométrie carré plan</i><br>( $d^8$ )                                                           |
| Cu | Très répandu<br>Stable sous la forme di-, tri-<br>ou tétracoordinée avec une<br>grande variété de ligands ou<br>sous forme de cuprate<br><i>Géométrie linéaire,</i><br><i>trigonale ou tétraédrique</i><br>( $d^{10}$ ) | Très rare mais<br>souvent<br>intermédiaire<br>Hautement instable<br>(prépondérant et<br>stable en chimie<br>inorganique et en<br>solutions aqueuses) | Très rare mais<br>souvent intermédiaire<br>Hautement instable sauf<br>avec des modèles particulier<br>de ligands<br><i>Géométrie plan carré ou</i><br><i>Pyramide à base carré</i><br>( $d^8$ ) |
| Ag | Linéaire, tétraédrique (rare)                                                                                                                                                                                           | Géométrie variable                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                 |

### II.6.2. Propriétés physiques

Les trois métaux du groupe 11 sont des solides brillants à température ambiante

- Tous possèdent une grande capacité à conduire la chaleur et l'électricité, l'argent étant le conducteur le plus performant connu
- **Cu > Au > Ag** en termes de conductivité thermique à température ambiante.
- **Ag > Cu > Au** en termes de conductivité électrique.
- Ce sont des métaux très malléables et ductiles, l'or étant capable d'être réduit en feuilles de quelques atomes d'épaisseur (feuilles d'or).

**Références Bibliographiques**

- [1] Kolditz, L. (1997). Stereochemistry of coordination compounds. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 198, 265-266. [https://doi.org/10.1524/zpch.1997.198.part\\_1\\_2.265a](https://doi.org/10.1524/zpch.1997.198.part_1_2.265a).
- [2] Crans, D., & Nordlander, E. (2014). Modern Coordination Chemistry: 100 Years after Werner. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, 4413-4416. <https://doi.org/10.1002/ejic.201402826>
- [3] Spitsyn, V. (1971). The development of coordination chemistry in the Soviet Union. *Pure and Applied Chemistry*, 27, 193-226. <https://doi.org/10.1351/pac197127010193>
- [4] Kauffman, G. (2011). Coordination chemistry: History. Dans *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc0046>
- [5] Aziz, K., Ahmed, K., Omer, R., Qader, A., & Abdulkareem, E. (2024). A review of coordination compounds: Structure, stability, and biological significance. *Reviews in Inorganic Chemistry*. <https://doi.org/10.1515/revic-2024-0035>
- [6] Astruc, D. (2013). *Chimie organométallique et catalyse*. France.
- [7] Mohamed, B. N. (2012). *Mémoire de magister en chimie*. Université d'Oran.
- [8] Commeruc, D. (1990). *Technique d'ingénieur* (p. 1220).
- [9] Parkins, A. W., & Poller, R. C. (1986). *An introduction to organometallic chemistry*. Oxford University Press.
- [10] Wales, D. J., & King, R. B. (2005). Electronic structure of clusters. Dans R. B. King (Éd.), *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* (2<sup>e</sup> éd., pp. 1506-1525). John Wiley & Sons.
- [11] Hill, A. F. (2002). *Organotransition metal chemistry* (Vol. 7). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/9781847551597>
- [12] Constable, E. C., & Albrecht, M. (1990). *Metals and ligand reactivity*. Ellis Horwood.
- [13] Crabtree, R. H. (2009). *The organometallic chemistry of the transition metals*. John Wiley & Sons.
- [14] Bouhadiba, A. (2014). *Étude par investigation théorique basée sur les calculs PM3MM et ONIOM2 des complexes de la  $\beta$ -cyclodextrine avec la diphenylamine* (Thèse de doctorat, Université 08 mai 1945, Guelma).
- [15] Turan, N., Seymen, H., Gündüz, B., Buldurun, K., & Çolak, N. (2024). Synthesis, characterization of Schiff base and its metal complexes, and investigation of their electronic and photonic properties. *Optical Materials*, 148, 114802. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114802>
- [16] Boulechfar, C., Ferkous, H., Delimi, A., Djedouani, A., Kahlouche, A., Boublia, A., & Benguer Les propriétés des différents complexes organométalliques de l'or, de l'argent et du cuivre sont résumées dans le tableau II.1
- [17] Benguerba, Y. (2023). Schiff bases and their metal complexes: A review on the history, synthesis, and applications. *Inorganic Chemistry Communications*, 150, 110451. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110451>
- [18] Hossain, M. S., Camellia, F. K., Uddin, N., Kudrat-E-Zahan, M., Banu, L. A., & Haque, M. M. (2019). Synthesis, characterization and antimicrobial activity of metal complexes of N-(4-

methoxybenzylidene) isonicotinohydrazone Schiff base. Asian Journal of Chemical Sciences, 6(1), 1-8. <https://doi.org/10.9734/ajocs/2019/v6i118987>

[19] Tedjeuguim, C. T., Tasheh, S. N., & Numbonui, J. G. (2023). Theoretical investigation of the nonlinear optical and charge transport properties of N-(4-methoxybenzylidene) isonicotinohydrazone and some of its derivatives: A DFT and TD-DFT study. Advances in Materials Science and Engineering, 6588603. <https://doi.org/10.1155/2023/6588603>

[20] Hossain, M. S., Camellia, F. K., Uddin, N., Kudrat-E-Zahan, M., Banu, L. A., & Haque, M. M. (2019). Synthesis, characterization and antimicrobial activity of metal complexes of N-(4-methoxybenzylidene) isonicotinohydrazone Schiff base. Asian Journal of Chemical Sciences, 6(1), 1-8. <https://doi.org/10.9734/ajocs/2019/v6i118987>

[21] Pal, S. (2018). Pyridine: A useful ligand in transition metal complexes. Dans Pyridine (pp.57-74).Intech Open. <https://doi.org/10.5772/intechopen.76986>

[22] Kaes, C., Katz, A., & Hosseini, M. W. (2000). Bipyridine: The most widely used ligand. A review of molecules comprising at least two 2,2'-bipyridine units. Chemical Reviews, 100(10), 3553-3590. <https://doi.org/10.1021/cr990376z>

[23] Constable, E. C., & Housecroft, C. E. (2019). The early years of 2,2-bipyridine—A ligand in its own lifetime. Molecules, 24(21), 3951. <https://doi.org/10.3390/molecules24213951>

[24] Kinnunen, T. J., Haukka, M., Pesonen, E., & Pakkanen, T. A. (2002). Ruthenium complexes with 2,2-, 2,4- and 4,4-bipyridine ligands: The role of bipyridine coordination modes and halide ligands. Journal of Organometallic Chemistry, 655(1-2), 31-38. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(02\)01408-](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(02)01408-)

[25] Kim, Y., Iwai, T., Fujii, S., Ueno, K., & Sawamura, M. (2021). Dumbbell-shaped 2,2'-bipyridines: Controlled metal monochelation and application to Ni-catalyzed cross-couplings. Chemistry – A European Journal, 27(7), 2289-2293.

[26] Nguyen, T. B. (2022). Convenient synthesis of triphenylphosphine sulfide from sulfur and triphenylphosphine. Clean Technologies, 4(2), 234-238. <https://doi.org/10.3390/cleantechnol4020013>

[27] Coddington, P. W., & Kerr, K. A. (1978). Triphenylphosphine sulfide. Acta Crystallographica Section B, 34(12), 3785-3787. <https://doi.org/10.1107/S0567740878012212>

[28] Baker, P. K., & Kendrick, D. (1990). Triphenylphosphine oxide and triphenylphosphine sulfide: Seven-coordinate complexes of molybdenum(II) and tungsten(II). Inorganica Chimica Acta, 174(1), 119-127. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)80286-8](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)80286-8)

[29] Seghir, I. (2021). Analyse de la structure électronique et des propriétés spectroscopiques de complexes de métaux de transition à l'aide de calculs quantiques basés sur la DFT (Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra).

[30] Ayache, H. (2018). Propriétés structurales et électroniques des complexes organométalliques : Étude DFT (Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou).

- [31] Mohamed, S. (2021). Étude théorique des complexes extractibles des métaux de transition divalents avec les hydroxy bases de Schiff par la méthode DFT (Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra).
- [32] Tolman, C. A. (1972). The 16 and 18 electron rule in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. *Chemical Society Reviews*, 1(3), 337-353.
- [33] Zendaoui, S. M., & Zouchoune, B. (2013). Étude des propriétés électroniques et structurales des clusters de métaux de transition (Thèse de doctorat, Université de Constantine 1).
- [34] Blons, C. (2018). Complexes organométalliques d'or (III) et de cuivre (III) et leur réactivité vis-à-vis des substrats  $\pi$  (Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier – Toulouse III)

**Chapitre III:**  
**Structure électronique ,**  
**analyse**  
**EDA- NOCV et spectres**  
**d'absorption de ligands mixtes**  
**dérivés de la base de Schiff et de**  
**la pyridine dans des complexes**  
**de métaux de transition**

### III.1. Introduction

La pyridine et les polypyridines comptent parmi les molécules les plus utilisées en chimie comme ligands hétérocycliques. La présence d'un atome d'azote électronégatif dans le cycle pyridinique ou dans ses dérivés influence considérablement les propriétés physicochimiques de l'anneau aromatique [1]. La paire d'électrons non liants portée par l'atome d'azote permet à la pyridine et à ses dérivés d'être d'excellents donneurs neutres, agissant comme des bases de Lewis vis-à-vis d'une large gamme de cations métalliques [2]. La structure géométrique et électronique des cycles hétérocycliques confère une grande flexibilité à la sphère de coordination du métal, en fonction des propriétés recherchées [3,4]. En outre, la pyridine et ses dérivés peuvent être utilisés comme molécules modèles pour l'étude des biomolécules [5,6]. Une grande variété de complexes de métaux de transition comportant des ligands à base de pyridine, présentant un intérêt expérimental et fondamental [7–11], a révélé de nombreuses possibilités d'application dans divers domaines [12–17].

Le ligand bipyridine, connu sous trois isomères, a été largement utilisé dans la complexation des cations métalliques depuis sa découverte [18]. L'isomère 2,2'-bipyridine, qui fait l'objet de cette étude, est largement utilisé comme ligand chélatant des métaux en raison de sa grande stabilité rédox et de sa facilité de fonctionnalisation [19,20].

D'autre part, les ligands de bases de Schiff contenant des atomes donneurs d'azote et d'oxygène (N et O), ainsi que leurs complexes de coordination avec les métaux de transition, figurent parmi les systèmes les plus étudiés en chimie de coordination, en science des matériaux et en chimie médicinale [21–26]. La plupart de ces ligands et de leurs complexes avec les métaux de transition présentent des applications pharmaceutiques et biologiques [27–29], ainsi que de nombreuses autres utilisations [30–34]. En outre, des complexes de métaux de transition à ligands mixtes ont été synthétisés et caractérisés à partir de bases de Schiff associées à des ligands de 2,2'-bipyridine [35,36] ou de pyridine [37]. Les activités biologiques de bases de Schiff et de leurs ligands mixtes contenant de la pyridine, dans les complexes de Cu(II), ont été étudiées récemment [38].

Bien que de nombreux travaux aient porté sur les ligands mixtes dérivés de bases de Schiff et de la pyridine dans les complexes de métaux de transition [35–39], aucun d'entre eux n'analyse ni ne compare spécifiquement la relation entre la structure électronique, la structure moléculaire et les propriétés spectroscopiques de ces complexes. C'est pourquoi nous présentons une analyse détaillée de la coordination entre les ligands combinés et les cations métalliques M(II) (M = Ni, Pd, Cu, Zn), dans laquelle une rationalisation complète de la liaison est proposée pour ce type de complexes, en comparaison avec L1 [39], L2 [18–20] et L3 [1] (L1 = ligand bidenté de base de

Schiff N-(4-méthoxybenzylidène) isonicotinohydrazone, L2 = 2,2'-bipyridine et L3 = pyridine), afin d'établir les similitudes et les divergences des interactions observées ainsi que des spectres d'absorption électronique qui en résultent.

À notre connaissance, aucune rationalisation complète de la liaison dans ce type de complexes, en ce qui concerne la nature de la liaison et des interactions métal–ligand, n'a été proposée. C'est ce que nous nous proposons d'élucider en réalisant une étude comparative de leurs spectres d'absorption électronique.

En outre, l'analyse de décomposition de l'énergie (EDA) [40–42], combinée à l'analyse des orbitales naturelles pour la valence chimique (EDA-NOCV) [43–47], a été utilisée afin d'évaluer la  $\sigma$ -donation et la  $\pi$ -rétrodonation des différents ligands étudiés, les interactions étant analysées entre le ligand L (L = L1, L2, L3) et le fragment métallique  $[M(L2)]^{2+}$ . L'EDA permet de relier les principes physiques de la mécanique quantique à une interprétation conceptuellement simple de la nature des liaisons chimiques obtenues à partir des calculs DFT. Cette approche constitue une méthode puissante pour l'interprétation quantitative des liaisons chimiques métal–ligand, en décomposant l'énergie d'interaction  $\Delta E_{\text{int}}$  entre deux fragments d'une molécule en trois composantes principales. Ces composantes sont : (i) l'interaction électrostatique  $\Delta E_{\text{elstat}}$  entre les fragments, (ii) l'interaction de répulsion de Pauli  $\Delta E_{\text{Pauli}}$  entre les électrons des deux fragments de même spin et (iii) l'interaction orbitale  $\Delta E_{\text{orb}}$ , qui résulte de la relaxation et du mélange des orbitales des fragments en interaction. Son extension à la méthode EDA–NOCV (Natural Orbitals for Chemical Valence) permet de décomposer le terme orbital  $\Delta E_{\text{orb}}$  en contributions orbitales individuelles. En conséquence, une analyse approfondie de la coordination entre les ligands mixtes mentionnés ci-dessus et les cations métalliques M(II) (M = Ni, Pd, Cu et Zn), fondée sur une rationalisation complète de la liaison, est présentée en détail.

## II.2. Méthodes de calcul

Pour tous les calculs, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en employant les fonctionnelles BP86 [48–51], PBE [52,53] et B3LYP [54,55], largement utilisées dans la littérature récente [56–63]. La corrélation électronique a été traitée à l'aide de l'approximation de la densité locale (LDA), selon la paramétrisation de Vosko–Wilk–Nusair [64], telle qu'elle est implémentée dans le programme ADF2022.01 [65], développé par Baerends et ses collaborateurs [66–70]. L'ensemble de bases triple- $\zeta$  standard, avec une fonction de polarisation supplémentaire (ensemble TZP d'ADF), a été utilisé pour tous les atomes.

Des calculs de fréquences ont été effectués sur les structures optimisées afin de vérifier que les structures obtenues correspondent bien à des minima d'énergie [71,72] sur la surface d'énergie

potentielle (PES). Les indices de liaison, fondés sur l'analyse de population naturelle (NPA) et les indices de Wiberg [73], ont été obtenus à partir de calculs réalisés à l'aide du programme NBO 7.0 [74,75].

La méthode EDA- NOCV [43-47] résultant de la combinaison entre les orbitales naturelles pour la valence chimique (NOCV) [43-47] et l'analyse de décomposition de l'énergie (EDA) [40,42], a été appliquée pour décomposer la densité de déformation ; corrélée à la formation de la liaison en divers composants de la liaison chimique. Le schéma EDA-NOCV divise les interactions orbitales entre interactifs en contributions par paires des orbitales moléculaires les plus pertinentes [76-78].

Des calculs TD-DFT ont été effectués afin d'obtenir des informations détaillées sur les spectres d'absorption électronique et d'interpréter les données expérimentales des spectres UV-Visible, tels qu'ils sont implémentés dans le code de réponse [79] du progiciel ADF.

L'effet du solvant, pris en compte à l'aide du modèle COSMO-RS, développé par Klamt et ses collaborateurs [80], a été introduit dans les calculs DFT à point unique, les coordonnées cartésiennes étant extraites des structures optimisées. Résultats et discussion

### III.3. Résultats et discussion

Des optimisations géométriques complètes ont été réalisées sur les complexes  $[M(L1)(L2)]^{2+}$ ,  $[M(L2)_2]^{2+}$ ,  $[M(L2)(L3)_2]^{2+}$  et  $[M(L3)_4]^{2+}$  (L1 = ligand bidenté de base de Schiff N-(4-méthoxybenzylidène) isonicotinohydrazone ; L2 = 2,2'-bipyridine ; L3 = pyridine ; M = Ni, Pd, Cu et Zn). Les structures correspondant aux états de spin bas et de spin élevé ont été optimisées afin d'établir une relation entre les différents complexes en ce qui concerne leurs structures moléculaires, leurs configurations électroniques, leurs propriétés donneur–accepteur et leurs spectres électroniques UV-Visible. En outre, les états de spin bas et de spin élevé des complexes susmentionnés ont été étudiés afin d'identifier, dans chaque cas, l'état fondamental, comme détaillé dans la section suivante.

#### III.1.1. Composés de nickel et de palladium

Les complexes de Ni(II) et de Pd(II), présentant une configuration électronique  $d^8$ , représentent la classe la moins stable parmi les complexes étudiés, avec un nombre d'électrons de valence métallique (MVE) égal à 16, indépendamment de la nature des ligands coordonnés. Les complexes comportant des ligands de type pyridine ont été largement étudiés [81–86].

Dans toutes les structures présentées à la Figure III.1, les centres Ni(II) et Pd(II) se trouvent dans un environnement plan carré, comme en témoigne l'angle dièdre N(1)–N(2)–N(3)–O(1) ou

N(1)–N(2)–N(3)–N(4), proche de 0°. Ces structures sont caractérisées par des écarts HOMO–LUMO relativement importants, variant de 0,90 à 2,00 eV (BP86), de 0,57 à 2,05 eV (PBE) et de 3,09 à 4,95 eV (B3LYP) pour les complexes de nickel (Tableaux III.1 et III.2), ainsi que de 1,12 à 3,02 eV (BP86), de 1,11 à 3,31 eV (PBE) et de 3,02 à 4,62 eV (B3LYP) pour les complexes de palladium (Tableaux III.1 à III.4), respectivement. On observe une excellente corrélation entre les valeurs des écarts HOMO–LUMO obtenues avec les fonctionnelles BP86 et PBE, tandis que celles calculées avec la fonctionnelle B3LYP sont systématiquement plus élevées.

D'après la Figure III.2, représentant le diagramme des orbitales moléculaires du complexe  $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{L2})]^{2+}$  (à gauche), les deux orbitales moléculaires les plus élevées sont localisées sur le ligand de type base de Schiff, tandis que les orbitales HOMO-2, HOMO-3 et HOMO-4 sont d'origine métallique. La distance de liaison Ni–O(1) est de 1,879 Å (BP86), 1,976 Å (PBE) ou 1,805 Å (B3LYP), tandis que les distances Ni–N sont d'environ 1,89 Å (BP86), 1,94 Å (PBE) ou 1,87 Å (B3LYP). Les angles de liaison O(1)–Ni–N(3), N(1)–Ni–N(3) et N(3)–Ni–N(4) varient entre 83° et 95°, alternant entre des angles « fermés » et « ouverts » selon la méthode utilisée.

Le complexe mixte  $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{L2})]^{2+}$  se distingue par de faibles valeurs des indices de liaison de Wiberg (WBI). En effet, les liaisons Ni–O(1) et Ni–N(1) présentent les plus faibles valeurs de WBI, respectivement de 0,009 et 0,018, traduisant une interaction faible entre le cation Ni(II) et le ligand L1. Cette observation est corroborée par la plus faible valeur de la charge naturelle calculée sur Ni(II), soit +0,11 (BP86), en parfaite corrélation avec les résultats obtenus par la fonctionnelle PBE (Tableaux III.1 et III.2). Le remplacement du ligand L1 par L2 influence fortement la structure et les propriétés électroniques, comme l'indiquent les paramètres sélectionnés présentés dans les Tableaux III.1 et III.2.

Des différences notables apparaissent au niveau des écarts HOMO–LUMO, des longueurs de liaison et de la charge métallique dans chaque complexe. En effet, les écarts HOMO–LUMO varient d'un complexe à l'autre, en relation avec la localisation de leurs orbitales frontières (FMO), représentées à la Figure III.2 (méthode BP86). On observe plusieurs similitudes dans les diagrammes d'orbitales moléculaires, à l'exception de celui du complexe  $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{L2})]^{2+}$ , qui présente une localisation différente des orbitales occupées de plus haute énergie. Les orbitales HOMO et HOMO<sup>-1</sup> y sont localisées sur le ligand de base de Schiff, ce qui peut modifier les propriétés électroniques du complexe, contrairement aux complexes à base de pyridine et de 2,2'-bipyridine, dans lesquels ces orbitales sont principalement d'origine métallique.

Pour les complexes  $[\text{Ni}(\text{L2})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{L2})(\text{L3})_2]^{2+}$  et  $[\text{Ni}(\text{L3})_4]^{2+}$ , les orbitales LUMO présentent de grandes similitudes, quel que soit le ligand coordonné, et révèlent un caractère anti-liant entre le Ni et les ligands. La localisation différente des orbitales HOMO et HOMO<sup>-1</sup> dans

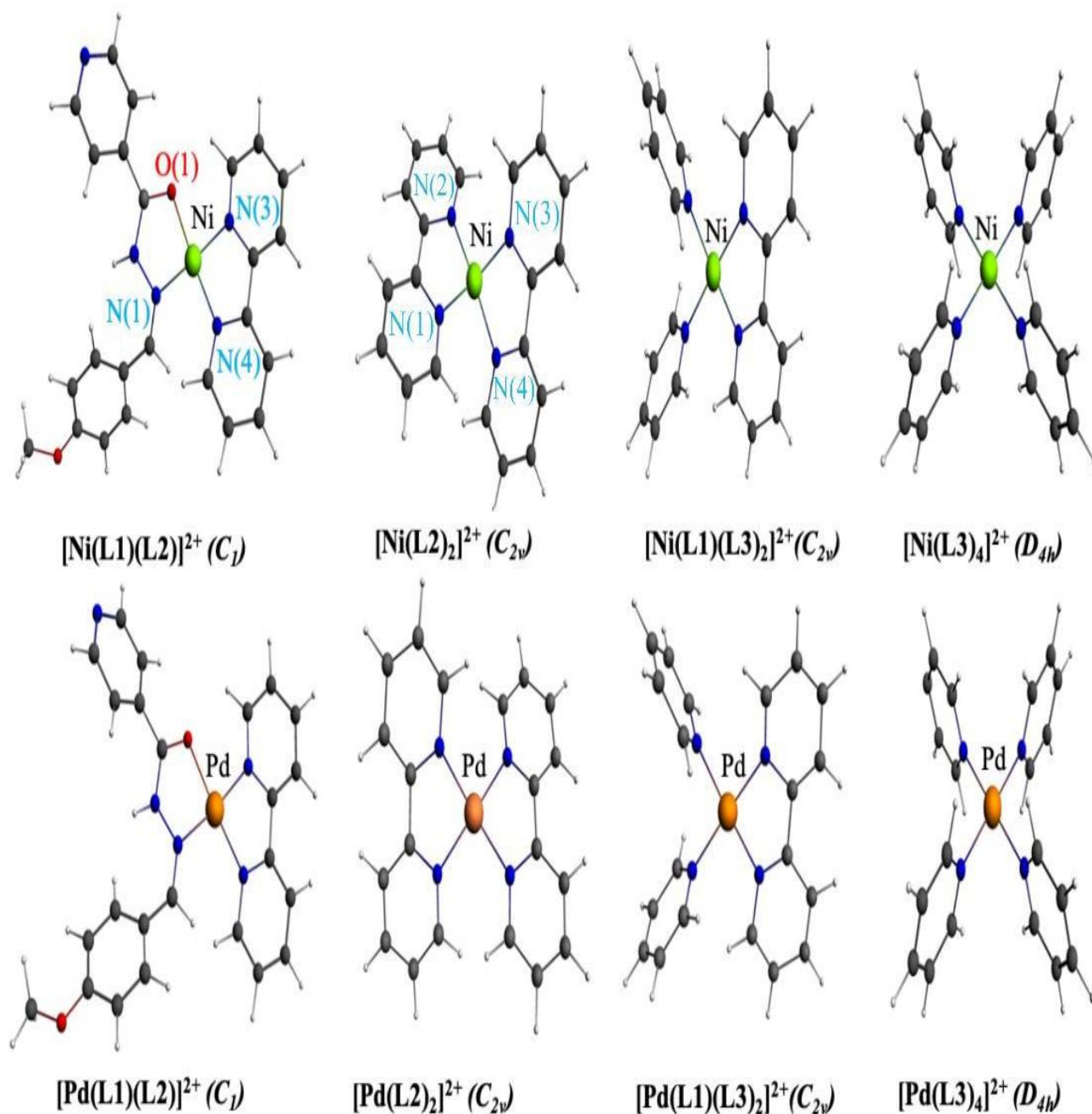
le complexe  $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{L2})]^{2+}$  entraîne une déstabilisation par élévation de leur énergie, réduisant ainsi le gap HOMO-LUMO par rapport aux complexes à base de pyridine et de bipyridine.

Concernant le complexe  $[\text{Ni}(\text{L2})_2]^{2+}$ , les longueurs de liaison Ni–N sont comprises entre 1,969 et 1,984 Å (BP86), 1,936 et 1,939 Å (PBE), et 1,926 Å (B3LYP). Ces distances sont légèrement plus longues que celles des autres complexes de Ni(II), bien que les valeurs des indices de Wiberg (WBI) restent comparables. Une comparaison des charges naturelles du centre Ni(II) dans les différents complexes permet de classer les espèces selon l'ordre croissant suivant (méthodes BP86, PBE et B3LYP) :  $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{L2})]^{2+} < [\text{Ni}(\text{L3})_4]^{2+} < [\text{Ni}(\text{L2})(\text{L3})_2]^{2+} < [\text{Ni}(\text{L2})_2]^{2+}$ . Ainsi, la présence du ligand L2 favorise davantage d'interactions et de transferts électroniques entre Ni(II) et ses ligands, sauf lorsqu'une base de Schiff est impliquée.

Comme l'indiquent les tableaux III.3 et III.4, des tendances similaires sont observées pour les complexes de Pd(II), tant au niveau des écarts HOMO–LUMO que des paramètres géométriques, selon les méthodes BP86, PBE et B3LYP. Les distances de liaison Pd–O(1) sont de 2,054 Å (BP86 et B3LYP) et de 2,056 Å (PBE). Les distances Pd–N varient de 2,030 Å dans  $[\text{Pd}(\text{L1})(\text{L2})]^{2+}$  à 2,076 Å dans  $[\text{Pd}(\text{L3})_4]^{2+}$ . Ces longueurs sont légèrement plus grandes que leurs homologues Ni–N et Ni–O, conformément aux rayons atomiques du Ni et du Pd.

Les paramètres géométriques obtenus pour les complexes de Pd(II) (Tables III.3 et III.4) montrent des similitudes avec ceux des complexes apparentés comportant des ligands de type pyridine [3] ou bipyridine [87], notamment en ce qui concerne les longueurs Pd–N proches de 2 Å et les angles N–Pd–L variant entre 85° et 94°. Les paramètres géométriques expérimentaux rapportés dans des travaux antérieurs [3,88] sont bien reproduits par nos calculs, quelle que soit la méthode utilisée, à savoir des distances de liaison Pd–N d'une valeur moyenne de 2 Å, des angles de liaison N–Pd–N et N–Pd–O d'environ 90°, ainsi qu'un angle dièdre N–O–N–O d'environ 0°.

De plus, la structure optimisée du complexe  $[\text{Pd}(\text{L3})_4]^{2+}$  révèle une géométrie parfaitement plane carrée, isostructurale à celle des complexes de Pd(II) liés à des pyridines di- ou tétrasubstituées, qui ont été caractérisés par spectroscopie RMN, spectrométrie de masse et diffraction des rayons X [89].



**Figure III.1:** Structures optimisées des complexes de Ni(II) et de Pd(II) dans l'état singulet obtenues avec la méthode BP86.

**Tableau III.1:** Données calculées sélectionnées pour les complexes  $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{L2})]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{L2})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{L2})(\text{L3})_2]^{2+}$  et  $[\text{Ni}(\text{L3})_4]^{2+}$  (L1 = N-(4-méthoxybenzylidène) isonicotinohydrazone, L2 = 2,2-bipyridine et L3 = pyridine), obtenues en utilisant les fonctionnelles BP86 et B3LYP (valeurs entre parenthèses). ES/T et GS/T correspondent aux énergies relatives aux énergies libres de Gibbs, exprimées en kcal/mol. Les écarts HOMO–LUMO sont exprimés en eV.

| Complex                                  | $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{L2})]^{2+}$                                    |                                                          | $[\text{Ni}(\text{L2})_2]^{2+}$                          |                                                          | $[\text{Ni}(\text{L2})(\text{L3})_2]^{2+}$               |                                                          | $[\text{Ni}(\text{L3})_4]^{2+}$                          |                                                          |
|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| Symetry                                  | $(C_i)$                                                                     | $(C_i)$                                                  | $(C_2)$                                                  | $(C_2)$                                                  | $(C_{2v})$                                               | $(C_i)$                                                  | $(D_{4h})$                                               | $(D_{4h})$                                               |
| (spin)                                   | (S=0)                                                                       | (S=1)                                                    | (S=0)                                                    | (S=1)                                                    | (S=0)                                                    | (S=1)                                                    | (S=0)                                                    | (S=1)                                                    |
| HOMO-LUMO gap                            | 0.9<br>(3.09)                                                               | -                                                        | 1.64<br>(4.18)                                           | -                                                        | 1.91 (4.48)                                              | -                                                        | 2.00 (4.95)                                              | -                                                        |
| $\Delta E_{S/T}$                         | 0.0 (0.0)                                                                   | 12.8 (1.4)                                               | 0.0 (0.0)                                                | 10.9 (1.25)                                              | 0.0 (0.0)                                                | 16.69 (3.94)                                             | 0.0 (0.0)                                                | 31.86 (3.94)                                             |
| $\Delta G_s$                             | 0.0                                                                         | 11.4                                                     | 0.0                                                      | 7.8                                                      | 0.0                                                      | 14.09                                                    | 0.0                                                      | 30.63                                                    |
| Ni-N(1)                                  | 1.909<br>(1.870)                                                            | 1.994<br>(1.857)                                         | 1.969<br>(1.926)                                         | 1.969<br>(2.001)                                         | 1.922<br>(1.943)                                         | 2.005<br>(2.036)                                         | 1.929<br>(1.945)                                         | 2.071<br>(2.084)                                         |
| Ni-N(2)                                  | -<br>-                                                                      | -<br>-                                                   | 1.984<br>(1.926)                                         | 1.984<br>(2.009)                                         | 1.921<br>(1.941)                                         | 2.009<br>(2.034)                                         | 1.929<br>(1.945)                                         | 2.071<br>(2.084)                                         |
| Ni-N(3)                                  | 1.898<br>(1.880)                                                            | 1.988<br>(1.864)                                         | 1.984<br>(1.926)                                         | 1.984<br>(2.009)                                         | 1.923<br>(1.943)                                         | 2.000<br>(2.024)                                         | 1.929<br>(1.945)                                         | 2.071<br>(2.084)                                         |
| Ni-N(4)                                  | 1.894<br>(1.863)                                                            | 1.998<br>(1.891)                                         | 1.969<br>(1.926)                                         | 1.969<br>(2.001)                                         | 1.921<br>(1.942)                                         | 1.998<br>(2.028)                                         | 1.929<br>(1.945)                                         | 2.071<br>(2.084)                                         |
| Ni-O(1)                                  | 1.879<br>1.805                                                              | 1.954<br>1.782                                           | -<br>-                                                   | -<br>-                                                   | -<br>-                                                   | -<br>-                                                   | -<br>-                                                   | -<br>-                                                   |
| N(1)-Ni-N(2)                             | -<br>-                                                                      | -<br>-                                                   | 82.7<br>(83.5)                                           | 82.7<br>(82.1)                                           | 87.5<br>(83.5)                                           | 100.5<br>(100.5)                                         | 90.0<br>(90.0)                                           | 90.0<br>(90.0)                                           |
| N(1)-Ni-N(3)                             | 101.8<br>(95.2)                                                             | 111.1<br>(90.0)                                          | 113.1<br>(101.5)                                         | 113.1<br>(113.4)                                         | 94.2<br>(101.5)                                          | 108.3<br>(108.3)                                         | 90.0<br>(90.0)                                           | 90.0<br>(90.0)                                           |
| N(2)-Ni-N(3)                             | -<br>-                                                                      | -<br>-                                                   | 113.1<br>(101.5)                                         | 113.1<br>(113.4)                                         | 94.5<br>(101.5)                                          | 102.1<br>(102.6)                                         | 90.0<br>(90.0)                                           | 90.0<br>(90.0)                                           |
| N(3)-Ni-N(4)                             | 83.8<br>(86.6)                                                              | 82.2<br>(89.7)                                           | 82.7<br>(83.5)                                           | 82.7<br>(82.1)                                           | 83.9<br>(83.5)                                           | 82.1<br>(81.5)                                           | 90.0<br>(90.0)                                           | 90.0<br>(90.0)                                           |
| N(1)-Ni-O(1)                             | 83.5<br>(85.2)                                                              | 81.9<br>(90.8)                                           | -<br>-                                                   | -<br>-                                                   | -<br>-                                                   | -<br>-                                                   | -<br>-                                                   | -<br>-                                                   |
| N(4)-Ni-O(1)                             | 93.1<br>(93.2)                                                              | 112.2<br>(92.1)                                          | -<br>-                                                   | -<br>-                                                   | -<br>-                                                   | -<br>-                                                   | -<br>-                                                   | -<br>-                                                   |
| Ni charge                                | +0.11                                                                       | +0.87                                                    | +0.94                                                    | +1.22                                                    | 0.88                                                     | 0.10                                                     | 0.84                                                     | 1.31                                                     |
| Spin density                             | -                                                                           | 0.80                                                     | -                                                        | 1.53                                                     | -                                                        | 1.54                                                     | -                                                        | 1.58                                                     |
| <b>Indices de liaison de Wiberg(WBI)</b> |                                                                             |                                                          |                                                          |                                                          |                                                          |                                                          |                                                          |                                                          |
| Ni-N(1)                                  | 0.032                                                                       | 0.039                                                    | 0.374                                                    | 0.342                                                    | 0.361                                                    | 0.047                                                    | 0.350                                                    | 0.242                                                    |
| Ni-N(2)                                  | -                                                                           | -                                                        | 0.372                                                    | 0.293                                                    | 0.362                                                    | 0.083                                                    | 0.350                                                    | 0.242                                                    |
| Ni-N(3)                                  | 0.184                                                                       | 0.219                                                    | 0.372                                                    | 0.291                                                    | 0.352                                                    | 0.050                                                    | 0.350                                                    | 0.242                                                    |
| Ni-N(4)                                  | 0.108                                                                       | 0.328                                                    | 0.374                                                    | 0.342                                                    | 0.352                                                    | 0.092                                                    | 0.350                                                    | 0.242                                                    |
| Ni-O(1)                                  | 0.009                                                                       | 0.008                                                    | -                                                        | -                                                        | -                                                        | -                                                        | -                                                        | -                                                        |
| <b>Configuration électronique</b>        |                                                                             |                                                          |                                                          |                                                          |                                                          |                                                          |                                                          |                                                          |
| Ni atom                                  | 4s <sup>0.32</sup> 3d <sup>9.57</sup> 4p <sup>0.01</sup> 5p <sup>0.01</sup> | 4s <sup>0.29</sup> 3d <sup>8.76</sup> 4p <sup>0.01</sup> | 4s <sup>0.29</sup> 3d <sup>8.83</sup> 4p <sup>0.01</sup> | 4s <sup>0.29</sup> 3d <sup>8.86</sup> 4p <sup>0.01</sup> | 4s <sup>0.29</sup> 3d <sup>8.83</sup> 4p <sup>0.01</sup> | 4s <sup>0.29</sup> 3d <sup>8.86</sup> 4p <sup>0.01</sup> | 4s <sup>0.29</sup> 3d <sup>8.86</sup> 4p <sup>0.01</sup> | 4s <sup>0.29</sup> 3d <sup>8.86</sup> 4p <sup>0.01</sup> |

**Tableau III.2:** Données calculées sélectionnées pour les complexes  $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{L2})]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{L2})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{L2})(\text{L3})_2]^{2+}$  et  $[\text{Ni}(\text{L3})_4]^{2+}$  (L1 = N-(4-méthoxybenzylidène) isonicotinohydrazone, L2 = 2,2'-bipyridine et L3 = pyridine), obtenues en utilisant la fonctionnelle PBE. ES/T et GS/T correspondent respectivement aux énergies relatives et aux énergies libres de Gibbs entre les isomères, exprimées en kcal/mol. Les écarts HOMO–LUMO sont exprimés en eV.

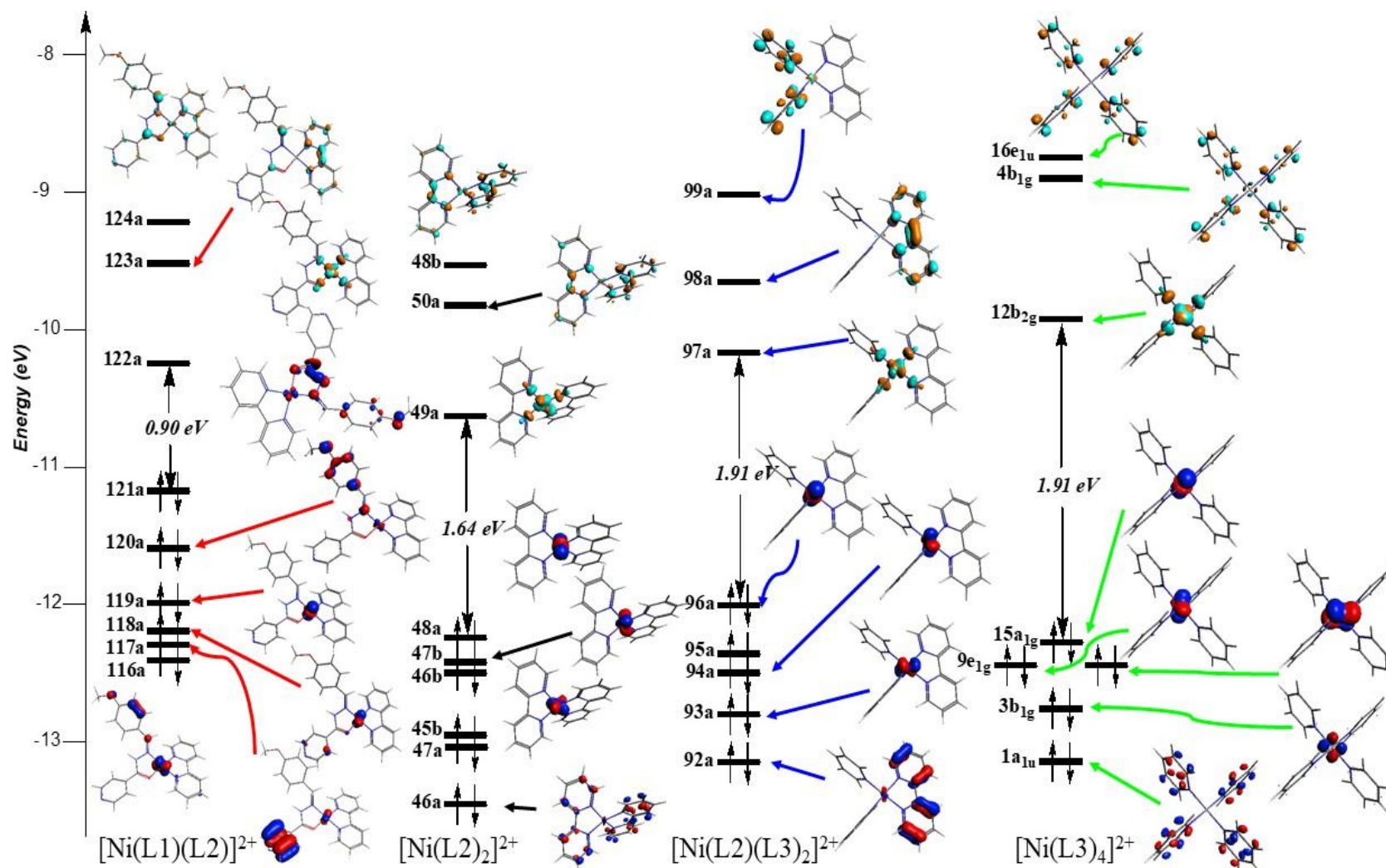
| Complexes                         | $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{L2})]^{2+}$  |                    | $[\text{Ni}(\text{L2})_2]^{2+}$ |                    | $[\text{Ni}(\text{L2})(\text{L3})_2]^{2+}$ |                    | $[\text{Ni}(\text{L3})_4]^{2+}$ |                       |
|-----------------------------------|-------------------------------------------|--------------------|---------------------------------|--------------------|--------------------------------------------|--------------------|---------------------------------|-----------------------|
| Symétrie (spin)                   | ( $C_i$ )<br>(S=0)                        | ( $C_i$ )<br>(S=1) | ( $C_2$ )<br>(S=0)              | ( $C_2$ )<br>(S=1) | ( $C_{2v}$ )<br>(S=0)                      | ( $C_i$ )<br>(S=1) | ( $D_{4h}$ )<br>(S=0)           | ( $D_{4h}$ )<br>(S=1) |
| HOMO-LOMO                         | 0.57                                      | -                  | 1.43                            | -                  | 1.90                                       | -                  | 2.05                            | -                     |
| $\Delta E_{\text{S/T}}$           | 0.0                                       | 13.2               | 0.0                             | 12                 | 0.0                                        | 12.5               | 0.0                             | 28.0                  |
| $\Delta G_{\text{S/T}}$           | 0.0                                       | 11.4               | 0.0                             | 7.8                | 0.0                                        | 14.09              | 0.0                             | 30.63                 |
| M-N(1)                            | 1.954                                     | 1.998              | 1.936                           | 1.969              | 1.936                                      | 2.005              | 1.948                           | 2.071                 |
| M-N(2)                            | -                                         | -                  | 1.939                           | 1.984              | 1.936                                      | 2.009              | 1.948                           | 2.071                 |
| M-N(3)                            | 1.960                                     | 1.989              | 1.936                           | 1.984              | 1.937                                      | 2.000              | 1.948                           | 2.071                 |
| M-N(4)                            | 1.954                                     | 1.999              | 1.939                           | 1.969              | 1.934                                      | 1.998              | 1.948                           | 2.071                 |
| M-O(1)                            | 1.976                                     | 1.969              | -                               | -                  | -                                          | -                  | -                               | -                     |
| N(1)-Ni-N(2)                      | -                                         | -                  | 83.0                            | 82.7               | 87.4                                       | 101                | 90.0                            | 90.0                  |
| N(1)-Ni-N(3)                      | 100.5                                     | 114                | 101.7                           | 113                | 94.7                                       | 109                | 90.0                            | 90.0                  |
| N(2)-Ni-N(3)                      | -                                         | -                  | 113.1                           | 113                | 94.4                                       | 101                | 90.0                            | 90.0                  |
| N(3)-Ni-N(4)                      | 82.2                                      | 83                 | 83.0                            | 85                 | 83.5                                       | 85                 | 90.0                            | 90.0                  |
| N(1)-Ni-O(1)                      | 82.5                                      | 4                  | -                               | -                  | -                                          | -                  | -                               | -                     |
| N(4)-Ni-O(1)                      | 104.8                                     | 113                | -                               | -                  | -                                          | -                  | -                               | -                     |
| Ni charge                         | +0.16                                     | +0.89              | +0.97                           | +1.30              | 0.91                                       | 0.18               | 0.89                            | 1.36                  |
| Spin density                      | -                                         | 0.74               | -                               | 1.40               | -                                          | 1.42               | -                               | 1.48                  |
| Indices de liaison de Wiberg(WBI) |                                           |                    |                                 |                    |                                            |                    |                                 |                       |
| Ni-N(1)                           | 0.030                                     | 0.041              | 0.377                           | 0.340              | 0.362                                      | 0.045              | 0.355                           | 0.248                 |
| Ni-N(2)                           | -                                         | -                  | 0.375                           | 0.294              | 0.364                                      | 0.082              | 0.355                           | 0.248                 |
| Ni-N(3)                           | 0.183                                     | 0.210              | 0.375                           | 0.290              | 0.350                                      | 0.051              | 0.355                           | 0.248                 |
| Ni-N(4)                           | 0.109                                     | 0.320              | 0.377                           | 0.340              | 0.350                                      | 0.090              | 0.355                           | 0.248                 |
| Ni-O(1)                           | 0.010                                     | 0.012              | -                               | -                  | -                                          | -                  | -                               | -                     |
| Configuration électronique        |                                           |                    |                                 |                    |                                            |                    |                                 |                       |
| Ni atom                           | $4s^{0.34} 3d^{9.55} 4p^{0.01} 5p^{0.01}$ |                    | $4s^{0.30} 3d^{8.75} 4p^{0.01}$ |                    | $4s^{0.31} 3d^{8.80} 4p^{0.01}$            |                    | $4s^{0.20} 3d^{8.87} 4p^{0.01}$ |                       |

**Tableau III.3:** Données calculées sélectionnées pour les complexes  $[\text{Pd}(\text{L1})(\text{L2})]^{2+}$ ,  $[\text{Pd}(\text{L2})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Pd}(\text{L2})(\text{L3})_2]^{2+}$  et  $[\text{Pd}(\text{L3})_4]^{2+}$  (L1 = N-(4-méthoxybenzylidène) isonicotinohydrazone, L2 = 2,2'-bipyridine et L3 = pyridine), obtenues en utilisant les fonctionnelles BP86 et B3LYP (valeurs entre parenthèses). ES/T et GS/T correspondent respectivement aux énergies relatives et aux énergies libres de Gibbs, exprimées en kcal/mol. Les écarts HOMO–LUMO sont exprimés en eV.

| Complexes                                | $[\text{Pd}(\text{L1})(\text{L2})]^{2+}$                                       |                    | $[\text{Pd}(\text{L2})_2]^{2+}$                                                |                       | $[\text{Pd}(\text{L2})(\text{L3})_2]^{2+}$                                     |                       | $[\text{Pd}(\text{L3})_4]^{2+}$                                                |                       |
|------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Symétrie (spin)                          | ( $C_1$ )<br>(S=0)                                                             | ( $C_1$ )<br>(S=1) | ( $D_{2d}$ )<br>(S=0)                                                          | ( $D_{2d}$ )<br>(S=1) | ( $C_2$ )<br>(S=0)                                                             | ( $C_{2v}$ )<br>(S=1) | ( $D_{4h}$ )<br>(S=0)                                                          | ( $D_{4h}$ )<br>(S=1) |
| HOMO-LUMO gap                            | 1.12 (3.02)                                                                    | -                  | 2.69 (4.26)                                                                    | -                     | 2.96 (4.62)                                                                    | -                     | 3.02 (3.02)                                                                    | -                     |
| $\Delta E_{\text{S/T}}$                  | 0.0 (0.0)                                                                      | 32.7 (34.2)        | 0.0 (0.0)                                                                      | 49.6 (33.8)           | 0.0 (0.0)                                                                      | 60.86 (64.03)         | 0.0 (0.0)                                                                      | 58.36 (53.6)          |
| $\Delta G_{\text{S/T}}$                  | 0.0                                                                            | 28.8               | 0.0                                                                            | 46.9                  | 0.0                                                                            | 57.56                 | 0.0                                                                            | 52.61                 |
| Pd-N(1)                                  | 2.095<br>(2.095)                                                               | 2.198<br>(2.177)   | 2.061<br>(2.073)                                                               | 2.200<br>(2.170)      | 2.028<br>(2.079)                                                               | 2.073<br>(2.081)      | 2.071<br>(2.077)                                                               | 2.026<br>(2.241)      |
| Pd-N(2)                                  | -<br>-                                                                         | -<br>-             | 2.061<br>(2.073)                                                               | 2.200<br>(2.170)      | 2.028<br>(2.079)                                                               | 2.074<br>(2.081)      | 2.071<br>(2.077)                                                               | 2.026<br>(2.241)      |
| Pd-N(3)                                  | 2.054<br>(2.054)                                                               | 2.251<br>(2.158)   | 2.061<br>(2.073)                                                               | 2.200<br>(2.170)      | 2.023<br>(2.062)                                                               | 2.036<br>(2.048)      | 2.071<br>(2.077)                                                               | 2.026<br>(2.241)      |
| Pd-N(4)                                  | 2.030<br>(2.030)                                                               | 2.186<br>(2.183)   | 2.061<br>(2.073)                                                               | 2.200<br>(2.170)      | 2.039<br>(2.062)                                                               | 2.036<br>(2.048)      | 2.071<br>(2.077)                                                               | 2.026<br>(2.241)      |
| Pd-O(1)                                  | 2.054<br>(2.054)                                                               | 2.162<br>(2.140)   | -<br>-                                                                         | -<br>-                | -<br>-                                                                         | -<br>-                | -<br>-                                                                         | -<br>-                |
| N(1)- Pd-N(2)                            | -<br>-                                                                         | -<br>-             | 79.3<br>(79.0)                                                                 | 75.3<br>(75.6)        | 88.7<br>(87.9)                                                                 | 88.3<br>(88.3)        | 90.0<br>(90.0)                                                                 | 90.0<br>(90.0)        |
| N(1)- Pd-N(3)                            | 106.9<br>(106.9)                                                               | 112.5<br>(115.5)   | 103.5<br>(103.6)                                                               | 109.4<br>(128.7)      | 93.9<br>(96.2)                                                                 | 95.6<br>(95.9)        | 90.0<br>(90.0)                                                                 | 90.0<br>(90.0)        |
| N(2)- Pd-N(3)                            | -<br>-                                                                         | -<br>-             | 103.5<br>(103.6)                                                               | 109.4<br>(128.7)      | 94.0<br>(95.9)                                                                 | 95.3<br>(95.3)        | 90.0<br>(90.0)                                                                 | 90.0<br>(90.0)        |
| N(3)- Pd-N(4)                            | 79.6<br>(79.6)                                                                 | 76.2<br>(76.4)     | 79.3<br>(79.0)                                                                 | 75.3<br>(75.6)        | 83.4<br>(79.9)                                                                 | 80.8<br>(80.3)        | 90.0<br>(90.0)                                                                 | 90.0<br>(90.0)        |
| N(1)- Pd-O(1)                            | 79.1<br>79.1                                                                   | 73.6<br>75.2       | -<br>-                                                                         | -<br>-                | -<br>-                                                                         | -<br>-                | -<br>-                                                                         | -<br>-                |
| N(4)- Pd-O(1)                            | 94.9<br>94.6                                                                   | 102.9<br>108.8     | -<br>-                                                                         | -<br>-                | -<br>-                                                                         | -<br>-                | -<br>-                                                                         | -<br>-                |
| Pd charge                                | +0.86                                                                          | -0.028             | +0.85                                                                          | 0.99                  | 0.80                                                                           | 0.40                  | 0.75                                                                           | 1.10                  |
| Spin density                             | -                                                                              | 0.74               | -                                                                              | 1.24                  | -                                                                              | 1.77                  | -                                                                              | 1.33                  |
| <b>Indices de liaison de Wiberg(WBI)</b> |                                                                                |                    |                                                                                |                       |                                                                                |                       |                                                                                |                       |
| Pd-N(1)                                  | 0.321                                                                          | 0.305              | 0.365                                                                          | 0.356                 | 0.371                                                                          | 0.182                 | 0.370                                                                          | 0.263                 |
| Pd-N(2)                                  | -                                                                              | -                  | 0.365                                                                          | 0.310                 | 0.367                                                                          | 0.182                 | 0.370                                                                          | 0.263                 |
| Pd-N(3)                                  | 0.394                                                                          | 0.279              | 0.365                                                                          | 0.360                 | 0.365                                                                          | 0.176                 | 0.370                                                                          | 0.263                 |
| Pd-N(4)                                  | 0.410                                                                          | 0.286              | 0.365                                                                          | 0.310                 | 0.364                                                                          | 0.176                 | 0.370                                                                          | 0.263                 |
| Pd-O(1)                                  | 0.028                                                                          | 0.016              | -                                                                              | -                     | -                                                                              | -                     | -                                                                              | -                     |
| <b>Configuration électronique</b>        |                                                                                |                    |                                                                                |                       |                                                                                |                       |                                                                                |                       |
| Pd atom                                  | 5s <sup>0.31</sup> 4d <sup>8.81</sup> 5p <sup>0.01</sup><br>5d <sup>0.01</sup> |                    | 5s <sup>0.31</sup> 4d <sup>8.81</sup> 5p <sup>0.01</sup><br>5d <sup>0.01</sup> |                       | 5s <sup>0.32</sup> 4d <sup>8.85</sup> 5p <sup>0.01</sup><br>5d <sup>0.02</sup> |                       | 5s <sup>0.34</sup> 4d <sup>8.88</sup> 5p <sup>0.01</sup><br>5d <sup>0.02</sup> |                       |

**Tableau III.4:** Données calculées sélectionnées pour les complexes  $[\text{Pd}(\text{L1})(\text{L2})]^{2+}$ ,  $[\text{Pd}(\text{L2})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Pd}(\text{L2})(\text{L3})_2]^{2+}$  et  $[\text{Pd}(\text{L3})_4]^{2+}$  ( $\text{L1}$  = N-(4-méthoxybenzylidène) isonicotinohydrazone,  $\text{L2}$  = 2,2-bipyridine et  $\text{L3}$  = pyridine), obtenues en utilisant la fonctionnelle PBE. ES/T et GS/T correspondent respectivement aux énergies relatives et aux énergies libres de Gibbs entre les isomères, exprimées en kcal/mol. Les écarts HOMO–LUMO sont exprimés en eV.

| Complex                                  | $[\text{Pd}(\text{L1})(\text{L2})]^{2+}$       |                    | $[\text{Pd}(\text{L2})_2]^{2+}$                |                       | $[\text{Pd}(\text{L2})(\text{L3})_2]^{2+}$     |                       | $[\text{Pd}(\text{L3})_4]^{2+}$                |                       |
|------------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------|------------------------------------------------|-----------------------|------------------------------------------------|-----------------------|------------------------------------------------|-----------------------|
| Symmetry (spin)                          | ( $C_1$ )<br>(S=0)                             | ( $C_1$ )<br>(S=1) | ( $D_{2d}$ )<br>(S=0)                          | ( $D_{2d}$ )<br>(S=1) | ( $C_2$ )<br>(S=0)                             | ( $C_{2v}$ )<br>(S=1) | ( $D_{4h}$ )<br>(S=0)                          | ( $D_{4h}$ )<br>(S=1) |
| HOMO-LUMO gap                            | 1.11                                           | -                  | 2.68                                           | -                     | 2.88                                           | -                     | 3.31                                           | -                     |
| $\Delta E_{\text{S/T}}$                  | 0.0                                            | 34.0               | 0.0                                            | 45.1                  | 0.0                                            | 59.5                  | 0.0                                            | 56.6                  |
| $\Delta G_{\text{S/T}}$                  | 0.0                                            | 28.8               | 0.0                                            | 46.9                  | 0.0                                            | 57.56                 | 0.0                                            | 52.61                 |
| Pd-N(1)                                  | 2.095                                          | 2.199              | 2.075                                          | 2.200                 | 2.082                                          | 2.073                 | 2.081                                          | 2.026                 |
| Pd-N(2)                                  | -                                              | -                  | 2.076                                          | 2.200                 | 2.080                                          | 2.074                 | 2.081                                          | 2.026                 |
| Pd-N(3)                                  | 2.031                                          | 2.254              | 2.075                                          | 2.200                 | 2.063                                          | 2.036                 | 2.081                                          | 2.026                 |
| Pd-N(4)                                  | 2.053                                          | 2.187              | 2.076                                          | 2.200                 | 2.063                                          | 2.036                 | 2.081                                          | 2.026                 |
| Pd-O(1)                                  | 2.054                                          | 2.165              | -                                              | -                     | -                                              | -                     | -                                              | -                     |
| N(1)- Pd-N(2)                            | -                                              | -                  | 78.9                                           | 77                    | 88                                             | 9                     | 90.0                                           | 90.0                  |
| N(1)- Pd-N(3)                            | 106.9                                          | 114                | 103.8                                          | 109                   | 99                                             | 96                    | 90.0                                           | 90.0                  |
| N(2)- Pd-N(3)                            | -                                              | -                  | 103.8                                          | 109                   | 99                                             | 96                    | 90.0                                           | 90.0                  |
| N(3)- Pd-N(4)                            | 79.5                                           | 77                 | 78.3                                           | 75                    | 80                                             | 81                    | 90.0                                           | 90.0                  |
| N(1)- Pd-O(1)                            | 79.2                                           | 74                 | -                                              | -                     | -                                              | -                     | -                                              | -                     |
| N(4)- Pd-O(1)                            | 95.0                                           | 104                | -                                              | -                     | -                                              | -                     | -                                              | -                     |
| Pd charge                                | +0.80                                          | -0.031             | +0.88                                          | +0.97                 | +0.82                                          | +0.44                 | +0.77                                          | +1.13                 |
| Spin density                             | -                                              | 0.76               | -                                              | 1.22                  | -                                              | 1.70                  | -                                              | 1.29                  |
| <b>Indices de liaison de Wiberg(WBI)</b> |                                                |                    |                                                |                       |                                                |                       |                                                |                       |
| Pd-N(1)                                  | 0.327                                          | 0.305              | 0.366                                          | 0.358                 | 0.373                                          | 0.184                 | 0.375                                          | 0.266                 |
| Pd-N(2)                                  | -                                              | -                  | 0.366                                          | 0.312                 | 0.369                                          | 0.184                 | 0.375                                          | 0.266                 |
| Pd-N(3)                                  | 0.391                                          | 0.282              | 0.366                                          | 0.363                 | 0.366                                          | 0.178                 | 0.375                                          | 0.266                 |
| Pd-N(4)                                  | 0.418                                          | 0.290              | 0.366                                          | 0.311                 | 0.363                                          | 0.178                 | 0.375                                          | 0.266                 |
| Pd-O(1)                                  | 0.030                                          | 0.019              | -                                              | -                     | -                                              | -                     | -                                              | -                     |
| <b>Configuration électronique</b>        |                                                |                    |                                                |                       |                                                |                       |                                                |                       |
| Pd atom                                  | $5s^{0.33} 4d^{8.79} 5p^{0.01}$<br>$5d^{0.01}$ |                    | $5s^{0.34} 4d^{8.80} 5p^{0.01}$<br>$5d^{0.01}$ |                       | $5s^{0.35} 4d^{8.82} 5p^{0.01}$<br>$5d^{0.02}$ |                       | $5s^{0.36} 4d^{8.86} 5p^{0.01}$<br>$5d^{0.02}$ |                       |



**Figure III.2:** Diagramme des orbitales moléculaires de Kohn–Sham (BP86) pour les complexes  $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{L2})]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{L2})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{L2})(\text{L3})_2]^{2+}$  et  $[\text{Ni}(\text{L3})_4]^{2+}$  à l'état singulet.

### III.3.2. Composes de cuivre et de zinc

Les structures optimisées de divers complexes de Cu(II) et Zn(II), présentant respectivement des configurations électroniques  $d^9$  et  $d^{10}$  (Figure III.3), possèdent 17 et 18 électrons de valence (MVE), indépendamment des ligands associés. Les configurations à bas spin (doublet pour Cu(II) et singulet pour Zn(II)) sont calculées comme étant plus stables que leurs homologues à spin élevé (quartet et triplet). C'est pourquoi la discussion se concentre uniquement sur les structures doublet et singulet.

Des paramètres géométriques comparables ont été relevés pour des complexes de Cu(II) contenant des bipyridines substituées [90], en accord avec ceux obtenus pour  $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{L2})]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{L2})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{L3})_2]^{2+}$  et  $[\text{Cu}(\text{L3})_4]^{2+}$ . Les optimisations géométriques complètes de ces complexes ont confirmé que les structures à spin doublet sont plus stables que celles à spin quartet, comme résumé dans les Tableaux III.5 et III.6. Les énergies libres de Gibbs confirment également cette tendance de stabilité entre les isomères des différents états de spin.

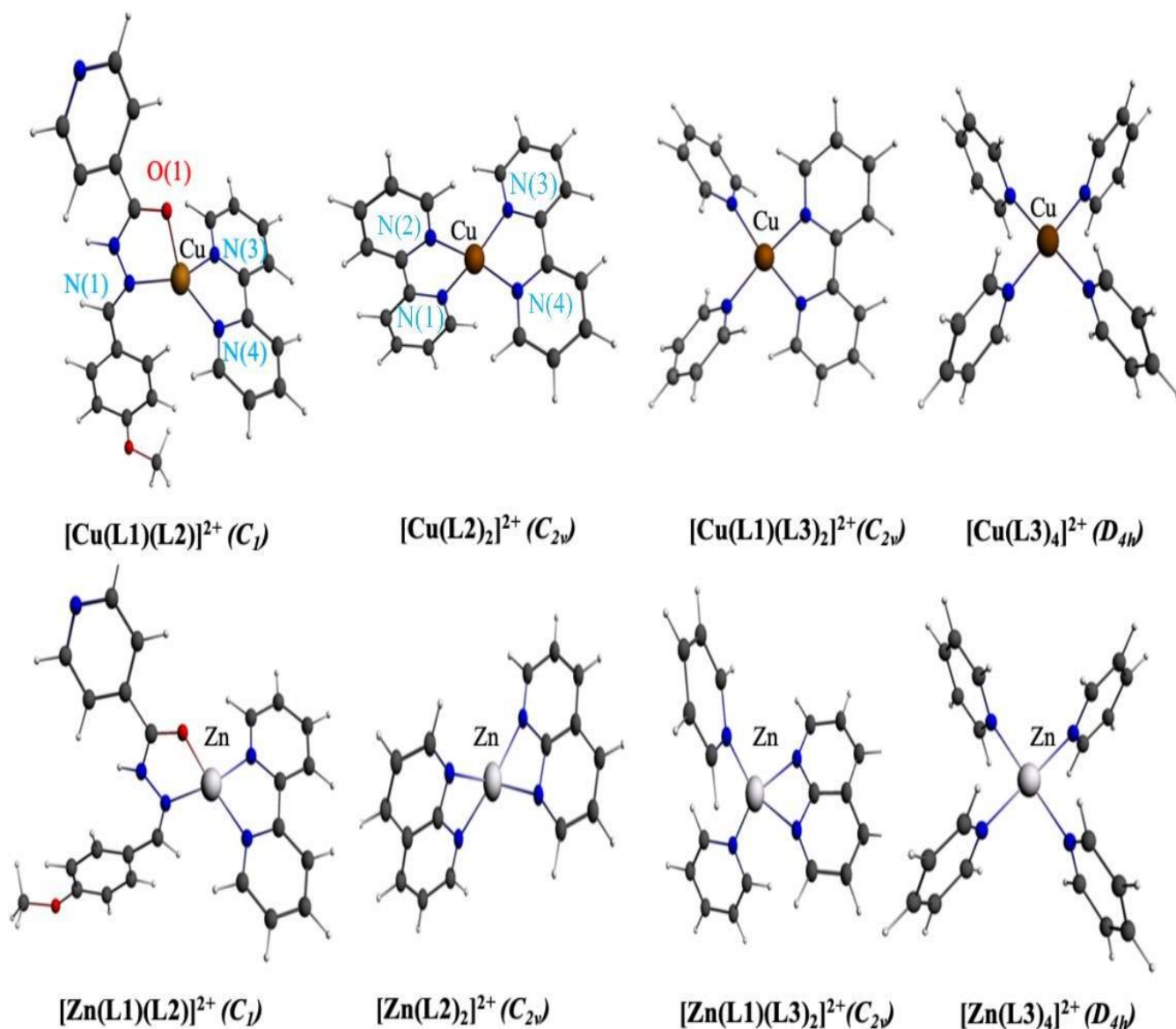
Les complexes de Cu(II) adoptent une structure plane carrée légèrement déformée, avec des distances Cu–N et Cu–O mesurées à 2,030 et 2,189 Å (BP86) et à 2,040 et 2,056 Å (PBE) pour le complexe  $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{L2})]^{2+}$ , respectivement. Ces valeurs sont en accord avec celles rapportées dans la littérature pour des complexes à base de bases de Schiff [26,38,91]. La légère distorsion de la géométrie plane carrée autour du centre Cu(II) est liée aux angles dièdres calculés, avoisinant  $20^\circ$  pour  $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{L2})]^{2+}$ , et environ  $15^\circ$  pour  $[\text{Cu}(\text{L2})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{L3})_2]^{2+}$  et  $[\text{Cu}(\text{L3})_4]^{2+}$ .

Pour tous les complexes de Cu(II), l'électron célibataire dans les structures doublet est principalement localisé sur le centre métallique, comme en témoigne la densité de spin calculée autour de 0,70 dans chaque cas, comme indiqué dans les Tableaux III.5 et III.6.

Les paramètres sélectionnés, résumés dans les Tableaux III.7 et III.8, révèlent des tendances similaires, notamment les larges écarts HOMO–LUMO observés pour les différents complexes de Zn(II), indiquant une bonne stabilité chimique. En général, les distances de liaison Zn–N sont proches de 2 Å, sauf dans le complexe  $[\text{Zn}(\text{L3})_4]^{2+}$  où elles sont plus longues, allant de 2,137 à 2,140 Å. La distance de liaison Zn–O dans la structure  $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{L2})]^{2+}$  est de 2,008 Å (BP86), 1,987 Å (PBE) et 1,977 Å (B3LYP).

Tous les complexes de Zn(II) sont isostructuraux et adoptent une géométrie tétraédrique  $\text{ML}_4$ , comme en témoignent les indices tétraédriques associés aux angles de liaison (compris entre  $106^\circ$  et  $111^\circ$ ) et les angles dièdres (compris entre  $85^\circ$  et  $95^\circ$ ) autour du centre Zn(II), en accord avec les travaux précédents [92]. En se référant à la configuration électronique du cation Zn(II),

on observe un remplissage partiel de l'orbitale 4s, allant de 0,38 à 0,44 e (BP86) ou de 0,40 à 0,48 e (PBE), jouant le rôle d'orbitale accepteur interagissant avec les orbitales occupées des ligands.



**Figure III.3:** Structures optimisées des complexes de Cu (II) et Zn (II) dans l'état singulet obtenues avec la méthode BP86.

**Tableau III.5:** Données calculées sélectionnées pour les complexes  $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{L2})]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{L2})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{L3})_2]^{2+}$  et  $[\text{Cu}(\text{L3})_4]^{2+}$  (L1 = N-(4-méthoxybenzylidène) isonicotinohydrazone, L2 = 2,2'-bipyridine et L3 = pyridine), obtenues en utilisant les fonctionnelles BP86 et B3LYP (valeurs entre parenthèses). ES/T et GS/T correspondent respectivement aux énergies relatives et aux énergies libres de Gibbs, exprimées en kcal/mol. Les écarts SOMO–LUMO sont exprimés en eV.

| Complexes                                 | [Cu(L1)(L2)]                                             |                              | [Cu(L2) <sub>2</sub> ]                                                         |                              | [Cu(L2)(L3) <sub>2</sub> ]                               |                              | [Cu(L3) <sub>4</sub> ]                                   |                               |
|-------------------------------------------|----------------------------------------------------------|------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|----------------------------------------------------------|------------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------|
| Symétrie (spin)                           | (C <sub>i</sub> )<br>(S=1/2)                             | (C <sub>i</sub> )<br>(S=2/3) | (C <sub>2</sub> )<br>(S=1/2)                                                   | (C <sub>i</sub> )<br>(S=2/3) | (C <sub>2</sub> )<br>(S=1/2)                             | (C <sub>2</sub> )<br>(S=2/3) | (D <sub>4h</sub> )<br>(S=1/2)                            | (D <sub>4h</sub> )<br>(S=2/3) |
| SOMO-LUMO gap                             | 2.22 (3.39)                                              | -                            | 2.63 (4.72)                                                                    | -                            | 3.28 (4.65)                                              | -                            | 4.36 (4.65)                                              | -                             |
| ΔE <sub>S/T</sub>                         | 0.0 (0.0)                                                | 38.3 (26.3)                  | 0.0 (0.0)                                                                      | 61.5 (64.5)                  | 0.0 (0.0)                                                | 55.54 (41.13)                | 0.0 (0.0)                                                | 90.95 (41.13)                 |
| ΔG <sub>S/T</sub>                         | 0.0                                                      | 38.1                         | 0.0                                                                            | 58.5                         | 0.0                                                      | 51.10                        | 0.0                                                      | 83.60                         |
| Cu-N(1)                                   | 2.030<br>(2.004)                                         | 2.046<br>(2.070)             | 1.988<br>(2.001)                                                               | 1.975<br>(1.986)             | 2.024<br>(2.040)                                         | 2.029<br>(2.038)             | 2.052<br>(2.053)                                         | 2.029<br>(2.030)              |
| Cu-N(2)                                   |                                                          |                              | 1.988<br>(2.001)                                                               | 1.972<br>(1.986)             | 2.023<br>(2.038)                                         | 2.030<br>(2.038)             | 2.052<br>(2.053)                                         | 2.029<br>(2.030)              |
| Cu-N(3)                                   | 2.025<br>(2.012)                                         | 2.041<br>(2.038)             | 1.989<br>(2.001)                                                               | 1.993<br>(2.004)             | 2.023<br>(2.036)                                         | 2.007<br>(2.015)             | 2.052<br>(2.053)                                         | 2.029<br>(2.030)              |
| Cu-N(4)                                   | 2.017<br>(1.989)                                         | 2.016<br>(2.019)             | 1.989<br>(2.001)                                                               | 1.992<br>(2.008)             | 2.022<br>(2.037)                                         | 2.002<br>(2.013)             | 2.052<br>(2.053)                                         | 2.029<br>(2.030)              |
| Cu-O(1)                                   | 2.189<br>(2.103)                                         | 2.019<br>(2.078)             | -<br>-                                                                         | -<br>-                       | -<br>-                                                   | -<br>-                       | -<br>-                                                   | -<br>-                        |
| N(1)-Cu-N(2)                              | -<br>-                                                   | -<br>-                       | 82.5<br>(82.1)                                                                 | 82.6<br>(82.2)               | 93.7<br>(93.7)                                           | 93.0<br>(93.0)               | 90.0<br>(90.0)                                           | 90.0<br>(90.0)                |
| N(1)-Cu-N(3)                              | 135.1<br>(125.2)                                         | 114.1<br>(114.1)             | 105.3<br>(105.3)                                                               | 104.8<br>(104.2)             | 41.7<br>(96.7)                                           | 95.7<br>(95.8)               | 90.0<br>(90.0)                                           | 90.0<br>(90.0)                |
| N(2)-Cu-N(3)                              | -<br>-                                                   | -<br>-                       | 105.3<br>(105.3)                                                               | 104.4<br>(105.3)             | 97.0<br>(96.9)                                           | 96.1<br>(96.1)               | 90.0<br>(90.0)                                           | 90.0<br>(90.0)                |
| N(3)-Cu-N(4)                              | 82.0<br>(82.6)                                           | 81.6<br>(81.6)               | 82.3<br>(82.2)                                                                 | 82.2<br>(81.9)               | 81.2<br>(80.7)                                           | 81.4<br>(81.0)               | 90.0<br>(90.0)                                           | 90.0<br>(90.0)                |
| N(1)-Cu-O(1)                              | 78.9<br>(80.1)                                           | 79.3<br>(79.3)               | -<br>-                                                                         | -<br>-                       | -<br>-                                                   | -<br>-                       | -<br>-                                                   | -<br>-                        |
| N(4)-Cu-O(1)                              | 108.7<br>(101.0)                                         | 100.3<br>(100.3)             | -<br>-                                                                         | -<br>-                       | -<br>-                                                   | -<br>-                       | -<br>-                                                   | -<br>-                        |
| Cu charge                                 | +1.08                                                    | +0.85                        | +1.25                                                                          | +1.35                        | 1.24                                                     | 1.25                         | 1.17                                                     | 1.21                          |
| Spin density                              | -                                                        | 0.53                         | -                                                                              | 0.54                         | -                                                        | 0.51                         | -                                                        | 0.48                          |
| <b>Indices de liaison de Wiberg (WBI)</b> |                                                          |                              |                                                                                |                              |                                                          |                              |                                                          |                               |
| Cu-N(1)                                   | 0.240                                                    | 0.146                        | 0.225                                                                          | 0.341                        | 0.182                                                    | 0.241                        | 0.186                                                    | 0.240                         |
| Cu-N(2)                                   | -                                                        | -                            | 0.167                                                                          | 0.172                        | 0.182                                                    | 0.242                        | 0.186                                                    | 0.240                         |
| Cu-N(3)                                   | 0.169                                                    | 0.170                        | 0.167                                                                          | 0.175                        | 0.182                                                    | 0.229                        | 0.186                                                    | 0.240                         |
| Cu-N(4)                                   | 0.175                                                    | 0.176                        | 0.225                                                                          | 0.325                        | 0.182                                                    | 0.230                        | 0.186                                                    | 0.240                         |
| Cu-O(1)                                   | 0.014                                                    | 0.010                        | -                                                                              | -                            | -                                                        | -                            | -                                                        | -                             |
| <b>Configuration électronique</b>         |                                                          |                              |                                                                                |                              |                                                          |                              |                                                          |                               |
| Cu atom                                   | 4s <sup>0.24</sup> 3d <sup>9.63</sup> 4p <sup>0.02</sup> |                              | 4s <sup>0.30</sup> 3d <sup>9.42</sup> 4p <sup>0.01</sup><br>4d <sup>0.01</sup> |                              | 4s <sup>0.29</sup> 3d <sup>9.48</sup> 4p <sup>0.01</sup> |                              | 4s <sup>0.31</sup> 3d <sup>9.50</sup> 4p <sup>0.01</sup> |                               |

**Tableau III.6:** Données calculées sélectionnées pour les complexes  $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{L2})]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{L2})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{L3})_2]^{2+}$  et  $[\text{Cu}(\text{L3})_4]^{2+}$  ( $\text{L1}$  = N-(4-méthoxybenzylidène) isonicotinohydrazone,  $\text{L2}$  = 2,2'-bipyridine et  $\text{L3}$  = pyridine), obtenues en utilisant la fonctionnelle PBE. ES/T et GS/T correspondent respectivement aux énergies relatives et aux énergies libres de Gibbs entre les isomères, exprimées en kcal/mol. Les écarts SOMO–LUMO sont exprimés en eV.

| Complexes                         | [Cu(L1)(L2)]                                             |                              | [Cu(L2)2]                                                                   |                              | [Cu(L2)(L3)2]                                            |                              | [Cu(L3)4]                                                |                               |
|-----------------------------------|----------------------------------------------------------|------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|------------------------------|----------------------------------------------------------|------------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------|
| Symétrie (spin)                   | (C <sub>1</sub> )<br>(S=1/2)                             | (C <sub>1</sub> )<br>(S=2/3) | (C <sub>2</sub> )<br>(S=1/2)                                                | (C <sub>1</sub> )<br>(S=2/3) | (C <sub>2</sub> )<br>(S=1/2)                             | (C <sub>2</sub> )<br>(S=2/3) | (D <sub>4h</sub> )<br>(S=1/2)                            | (D <sub>4h</sub> )<br>(S=2/3) |
| SOMO-LUMO gap                     | 2.27                                                     | -                            | 2.39                                                                        | -                            | 2.28                                                     | -                            | 2.97                                                     | -                             |
| $\Delta E_{\text{ST}}$ (kcal/mol) | 0.0                                                      | 35.1                         | 0.0                                                                         | 60.2                         | 0.0                                                      | 54.0                         | 0.0                                                      | 84.5                          |
| $\Delta G_{\text{ST}}$ (kcal/mol) | 0.0                                                      | 39.4                         | 0.0                                                                         | 56.0                         | 0.0                                                      | 52.0                         | 0.0                                                      | 81.1                          |
| Cu-N(1)                           | 2.083                                                    | 2.049                        | 2.040                                                                       | 1.975                        | 2.060                                                    | 2.029                        | 2.079                                                    | 2.029                         |
| Cu-N(2)                           |                                                          |                              | 2.039                                                                       | 1.972                        | 2.058                                                    | 2.030                        | 2.079                                                    | 2.029                         |
| Cu-N(3)                           | 2.027                                                    | 2.040                        | 2.040                                                                       | 1.993                        | 2.060                                                    | 2.007                        | 2.079                                                    | 2.029                         |
| Cu-N(4)                           | 2.040                                                    | 2.50                         | 2.039                                                                       | 1.992                        | 2.058                                                    | 2.002                        | 2.079                                                    | 2.029                         |
| Cu-O(1)                           | 2.056                                                    | 2.059                        | -                                                                           | -                            | -                                                        | -                            | -                                                        | -                             |
| N(1)-Cu-N(2)                      | -                                                        | -                            | 81                                                                          | 83                           | 92.2                                                     | 93                           | 90.0                                                     | 90.0                          |
| N(1)-Cu-N(3)                      | 121.6                                                    | 11                           | 105.9                                                                       | 105                          | 95.9                                                     | 97                           | 90.0                                                     | 90.0                          |
| N(2)-Cu-N(3)                      | -                                                        | -                            | 105.9                                                                       | 105                          | 96.6                                                     | 97                           | 90.0                                                     | 90.0                          |
| N(3)-Cu-N(4)                      | 81.2                                                     | 82                           | 81                                                                          | 83                           | 80.1                                                     | 82                           | 90.0                                                     | 90.0                          |
| N(1)-Cu-O(1)                      | 79.9                                                     | 80                           | -                                                                           | -                            | -                                                        | -                            | -                                                        | -                             |
| N(4)-Cu-O(1)                      | 102.7                                                    | 101                          | -                                                                           | -                            | -                                                        | -                            | -                                                        | -                             |
| Cu charge                         | +1.00                                                    | +0.80                        | +1.21                                                                       | +1.32                        | 1.28                                                     | 1.26                         | 1.20                                                     | 1.26                          |
| Spin density                      | -                                                        | 0.53                         | -                                                                           | 0.54                         | -                                                        | 0.51                         | -                                                        | 0.48                          |
| Indices de liaison de Wiberg(WBI) |                                                          |                              |                                                                             |                              |                                                          |                              |                                                          |                               |
| Cu-N(1)                           | 0.210                                                    | 0.143                        | 0.226                                                                       | 0.340                        | 0.185                                                    | 0.240                        | 0.185                                                    | 0.244                         |
| Cu-N(2)                           | -                                                        | -                            | 0.170                                                                       | 0.170                        | 0.185                                                    | 0.243                        | 0.185                                                    | 0.244                         |
| Cu-N(3)                           | 0.170                                                    | 0.172                        | 0.170                                                                       | 0.170                        | 0.185                                                    | 0.228                        | 0.185                                                    | 0.244                         |
| Cu-N(4)                           | 0.168                                                    | 0.178                        | 0.226                                                                       | 0.324                        | 0.185                                                    | 0.235                        | 0.185                                                    | 0.244                         |
| Cu-O(1)                           | 0.011                                                    | 0.013                        | -                                                                           | -                            | -                                                        | -                            | -                                                        | -                             |
| Configuration électronique        |                                                          |                              |                                                                             |                              |                                                          |                              |                                                          |                               |
| Cu atom                           | 4s <sup>0.24</sup> 3d <sup>9.63</sup> 4p <sup>0.02</sup> |                              | 4s <sup>0.30</sup> 3d <sup>9.42</sup> 4p <sup>0.01</sup> 4d <sup>0.01</sup> |                              | 4s <sup>0.29</sup> 3d <sup>9.48</sup> 4p <sup>0.01</sup> |                              | 4s <sup>0.31</sup> 3d <sup>9.50</sup> 4p <sup>0.01</sup> |                               |

**Tableau III.7 :** Données calculées sélectionnées pour les complexes  $[\text{Zn}(\text{L}1)(\text{L}2)]^{2+}$ ,  $[\text{Zn}(\text{L}2)_2]^{2+}$ ,  $[\text{Zn}(\text{L}2)(\text{L}3)_2]^{2+}$  et  $[\text{Zn}(\text{L}3)_4]^{2+}$  ( $\text{L}1 = \text{N}-(4\text{-méthoxybenzylidène})$  isonicotinohydrazone,  $\text{L}2 = 2,2'$ -bipyridine et  $\text{L}3 = \text{pyridine}$ ), obtenues en utilisant les fonctionnelles BP86 et B3LYP (valeurs entre parenthèses). ES/T et GS/T correspondent respectivement aux énergies relatives et aux énergies libres de Gibbs (en kcal/mol), ainsi qu'à l'écart HOMO–LUMO (en eV).

| Complexes                                | $[\text{Zn}(\text{L}1)(\text{L}2)]^{2+}$                 |                  | $[\text{Zn}(\text{L}2)_2]^{2+}$                          |                     | $[\text{Zn}(\text{L}2)(\text{L}3)_2]^{2+}$               |                  | $[\text{Zn}(\text{L}3)_4]^{2+}$                          |                  |
|------------------------------------------|----------------------------------------------------------|------------------|----------------------------------------------------------|---------------------|----------------------------------------------------------|------------------|----------------------------------------------------------|------------------|
| Symétrie (spin)                          | $(C_1)$<br>(S=0)                                         | $(C_1)$<br>(S=1) | $(D_{2d})$<br>(S=0)                                      | $(D_{2d})$<br>(S=1) | $(C_2)$<br>(S=0)                                         | $(C_2)$<br>(S=1) | $(C_1)$<br>(S=0)                                         | $(C_1)$<br>(S=1) |
| HOMO-LUMO gap                            | 1.45 (3.29)                                              | -                | 3.31 (4.66)                                              | -                   | 3.33 (4.7)                                               | -                | 4.16 (5.82)                                              | -                |
| $\Delta E_{\text{S/T}}$                  | 0.0 (0.0)                                                | 4.2 (49.3)       | 0.0 (0.0)                                                | 61.5 (81.3)         | 0.0 (0.0)                                                | 62.67 (65.52)    | 0.0 (0.0)                                                | 92.13 (65.52)    |
| M-N(1)                                   | 2.090<br>(2.054)                                         | 2.088<br>(2.042) | 2.022<br>(2.044)                                         | 2.030<br>(2.036)    | 2.033<br>(2.039)                                         | 2.038<br>(2.045) | 2.137<br>(2.140)                                         | 2.030<br>(2.045) |
| Zn-N(2)                                  | -                                                        | -                | 2.022<br>(2.041)                                         | 2.030<br>(2.039)    | 2.035<br>(2.041)                                         | 2.043<br>(2.084) | 2.137<br>(2.140)                                         | 2.030<br>(2.084) |
| Zn-N(3)                                  | 2.060<br>(2.029)                                         | 2.065<br>(2.027) | 2.022<br>(2.043)                                         | 2.030<br>(2.035)    | 2.058<br>(2.062)                                         | 2.046<br>(2.052) | 2.137<br>(2.140)                                         | 2.030<br>(2.052) |
| Zn-N(4)                                  | 2.058<br>(2.027)                                         | 2.056<br>(2.034) | 2.022<br>(2.037)                                         | 2.030<br>(2.038)    | 2.056<br>(2.061)                                         | 2.043<br>(2.050) | 2.137<br>(2.140)                                         | 2.030<br>(2.050) |
| Zn-O(1)                                  | 2.008<br>(1.977)                                         | 2.012<br>(1.989) | -                                                        | -                   | -                                                        | -                | -                                                        | -                |
| N(1)-Zn-N(2)                             | -                                                        | -                | 83.3<br>82.3                                             | 82.7<br>82.2        | 110.2<br>110.1                                           | 109.0<br>109.0   | 90.0<br>90.0                                             | 90.0<br>90.0     |
| N(1)-Zn-N(3)                             | 135.6<br>(127.7)                                         | 135.8<br>(129.4) | 124.0<br>(122.6)                                         | 124.3<br>(121.6)    | 114.4<br>(114.9)                                         | 114.9<br>(115.4) | 90.0<br>(90.0)                                           | 90.0<br>(90.0)   |
| N(2)-Zn-N(3)                             | -                                                        | -                | 124.0<br>(125.6)                                         | 124.3<br>(120.5)    | 113.5<br>(113.7)                                         | 114.1<br>(114.3) | 90.0<br>(90.0)                                           | 90.0<br>(90.0)   |
| N(3)-Zn-N(4)                             | 81.7<br>(82.9)                                           | 81.7<br>(82.7)   | 83.3<br>(82.4)                                           | 82.7<br>(82.2)      | 81.9<br>(81.6)                                           | 82.2<br>(81.8)   | 90.0<br>(90.0)                                           | 90.0<br>(90.0)   |
| N(1)-Zn-O(1)                             | 78.3<br>(82.6)                                           | 78.3<br>(82.2)   | -                                                        | -                   | -                                                        | -                | -                                                        | -                |
| N(4)-M-O(1)                              | 112.3<br>(117.6)                                         | 113.0<br>(113.2) | -                                                        | -                   | -                                                        | -                | -                                                        | -                |
| Zn charge                                | +1.56                                                    | +0.78            | +1.72                                                    | +1.71               | 1.62                                                     | 0.81             | 1.60                                                     | 1.66             |
| Spin density                             | -                                                        | 0.79             | -                                                        | 0.24                | -                                                        | 0.001            | -                                                        | 0.001            |
| <b>Indices de liaison de Wiberg(WBI)</b> |                                                          |                  |                                                          |                     |                                                          |                  |                                                          |                  |
| Zn-N(1)                                  | 0.213                                                    | 0.105            | 0.164                                                    | 0.163               | 0.144                                                    | 0.073            | 0.162                                                    | 0.196            |
| Zn-N(2)                                  | -                                                        | -                | 0.164                                                    | 0.163               | 0.144                                                    | 0.074            | 0.162                                                    | 0.196            |
| Zn-N(3)                                  | 0.175                                                    | 0.090            | 0.164                                                    | 0.163               | 0.179                                                    | 0.088            | 0.162                                                    | 0.196            |
| Zn-N(4)                                  | 0.173                                                    | 0.088            | 0.164                                                    | 0.163               | 0.180                                                    | 0.089            | 0.162                                                    | 0.196            |
| Zn-O(1)                                  | 0.024                                                    | 0.029            | -                                                        | -                   | -                                                        | -                | -                                                        | -                |
| <b>Configuration électronique</b>        |                                                          |                  |                                                          |                     |                                                          |                  |                                                          |                  |
| Zn atom                                  | 4s <sup>0.44</sup> 3d <sup>9.96</sup> 4p <sup>0.03</sup> |                  | 4s <sup>0.34</sup> 3d <sup>9.91</sup> 4p <sup>0.02</sup> |                     | 4s <sup>0.38</sup> 3d <sup>9.97</sup> 4p <sup>0.03</sup> |                  | 4s <sup>0.42</sup> 3d <sup>9.96</sup> 4p <sup>0.02</sup> |                  |

**Tableau III.8:** Données calculées sélectionnées pour les complexes  $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{L2})]^{2+}$ ,  $[\text{Zn}(\text{L2})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Zn}(\text{L2})(\text{L3})_2]^{2+}$  et  $[\text{Zn}(\text{L3})_4]^{2+}$  (L1 = N-(4-méthoxybenzylidène) isonicotinohydrazone, L2 = 2,2-bipyridine et L3 = pyridine), obtenues en utilisant la fonctionnelle PBE.

| Complexes                                | $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{L2})]^{2+}$                 |                    | $[\text{Zn}(\text{L2})_2]^{2+}$                          |                       | $[\text{Zn}(\text{L2})(\text{L3})_2]^{2+}$               |                    | $[\text{Zn}(\text{L3})_4]^{2+}$                          |                    |
|------------------------------------------|----------------------------------------------------------|--------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------|----------------------------------------------------------|--------------------|----------------------------------------------------------|--------------------|
| Symétrie (spin)                          | ( $C_1$ )<br>(S=0)                                       | ( $C_1$ )<br>(S=1) | ( $D_{2d}$ )<br>(S=0)                                    | ( $D_{2d}$ )<br>(S=1) | ( $C_2$ )<br>(S=0)                                       | ( $C_2$ )<br>(S=1) | ( $C_1$ )<br>(S=0)                                       | ( $C_1$ )<br>(S=1) |
| HOMO-LUMO gap                            | 1.62                                                     | -                  | 3.31                                                     | -                     | 2.50                                                     | -                  | 4.57                                                     | -                  |
| $\Delta E_{S/T}$                         | 0.0                                                      | 46.0               | 0.0                                                      | 67.5                  | 0.0                                                      | 67.0               | 0.0                                                      | 82.0               |
| M-N(1)                                   | 2.058                                                    | 2.090              | 2.129                                                    | 2.034                 | 2.053                                                    | 2.038              | 2.090                                                    | 2.036              |
| Zn-N(2)                                  | -                                                        | -                  | 2.133                                                    | 2.034                 | 2.046                                                    | 2.043              | 2.093                                                    | 2.036              |
| Zn-N(3)                                  | 2.034                                                    | 2.066              | 2.129                                                    | 2.034                 | 2.176                                                    | 2.046              | 2.091                                                    | 2.036              |
| Zn-N(4)                                  | 2.032                                                    | 2.055              | 2.132                                                    | 2.034                 | 2.168                                                    | 2.043              | 2.095                                                    | 2.036              |
| Zn-O(1)                                  | 1.987                                                    | 2.010              | -                                                        | -                     | -                                                        | -                  | -                                                        | -                  |
| N(1)-Zn-N(2)                             | -                                                        | -                  | 64.1                                                     | 83                    | 113.2                                                    | 109.0              | 111.1                                                    | 90.0               |
| N(1)-Zn-N(3)                             | 125.1                                                    | 136                | 124                                                      | 126                   | 117.4                                                    | 114.9              | 107.6                                                    | 90.0               |
| N(2)-Zn-N(3)                             | -                                                        | -                  | 124.0                                                    | 126                   | 117.5                                                    | 114.1              | 109.5                                                    | 90.0               |
| N(3)-Zn-N(4)                             | 81.7                                                     | 82                 | 64.1                                                     | 83                    | 62.9                                                     | 82.2               | 111.6                                                    | 90.0               |
| N(1)-Zn-O(1)                             | 82.9                                                     | 78                 | -                                                        | -                     | -                                                        | -                  | -                                                        | -                  |
| N(4)-M-O(1)                              | 122.1                                                    | 114                | -                                                        | -                     | -                                                        | -                  | -                                                        | -                  |
| Zn charge                                | +1.56                                                    | +0.78              | +1.72                                                    | +1.71                 | 1.62                                                     | 0.81               | 1.60                                                     | 1.66               |
| Densité de Spin                          | -                                                        | 0.79               | -                                                        | 0.24                  | -                                                        | 0.001              | -                                                        | 0.001              |
| <b>Indices de liaison de Wiberg(WBI)</b> |                                                          |                    |                                                          |                       |                                                          |                    |                                                          |                    |
| Zn-N(1)                                  | 0.210                                                    | 0.103              | 0.160                                                    | 0.166                 | 0.141                                                    | 0.074              | 0.160                                                    | 0.198              |
| Zn-N(2)                                  | -                                                        | -                  | 0.160                                                    | 0.166                 | 0.141                                                    | 0.075              | 0.160                                                    | 0.198              |
| Zn-N(3)                                  | 0.170                                                    | 0.090              | 0.160                                                    | 0.166                 | 0.176                                                    | 0.089              | 0.160                                                    | 0.198              |
| Zn-N(4)                                  | 0.168                                                    | 0.088              | 0.160                                                    | 0.166                 | 0.188                                                    | 0.089              | 0.160                                                    | 0.198              |
| Zn-O(1)                                  | 0.011                                                    | 0.030              | -                                                        | -                     | -                                                        | -                  | -                                                        | -                  |
| <b>Configuration électronique</b>        |                                                          |                    |                                                          |                       |                                                          |                    |                                                          |                    |
| Zn atom                                  | 4s <sup>0.48</sup> 3d <sup>9.92</sup> 4p <sup>0.03</sup> |                    | 4s <sup>0.40</sup> 3d <sup>9.90</sup> 4p <sup>0.02</sup> |                       | 4s <sup>0.40</sup> 3d <sup>9.97</sup> 4p <sup>0.03</sup> |                    | 4s <sup>0.44</sup> 3d <sup>9.92</sup> 4p <sup>0.02</sup> |                    |

$E_{S/T}$  et  $G_{S/T}$  sont des énergies relatives et des énergies libres de Gibbs entre les isomères en (kcal/mol), respectivement. Les écarts HOMO-LOMO sont en (eV).

### III.2. Analyse de décomposition d'énergie

L'analyse de la décomposition énergétique de Morokuma–Ziegler (EDA) [38–40] a été utilisée dans le but d'identifier et d'évaluer la nature des interactions entre le ligand L1, L2 ou 2L3 et le fragment métallique  $[\text{ML}_2]^{2+}$ . Les énergies d'interaction entre les différents fragments et leurs composants sont récapitulées dans le Tableau III.9 selon la méthode BP86. Le schéma EDA, largement utilisé ces dernières années [93–101], décompose l'énergie d'interaction  $\Delta E_{\text{int}}$  en trois termes, à savoir les contributions attractives ( $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$ ) et le terme répulsif  $\Delta E_{\text{Pauli}}$ . Ainsi, les énergies d'interaction métal–ligand  $\Delta E_{\text{int}}$  rassemblées dans le Tableau III.9 présentent des valeurs négatives indiquant des interactions stabilisantes dues aux termes électrostatiques ( $\Delta E_{\text{elstat}}$ ) et orbitaux ( $\Delta E_{\text{orb}}$ ), malgré des valeurs positives de  $\Delta E_{\text{Pauli}}$ .

On peut remarquer que, pour le même environnement -c'est-à-dire lorsque le cation métallique est entouré des mêmes ligands - les énergies  $\Delta E_{\text{int}}$  augmentent selon l'ordre suivant : Ni(II) < Pd(II) < Zn(II) < Cu(II), montrant que les interactions les plus fortes sont obtenues pour Cu(II), suivies de celles de Pd(II), Zn(II) et Ni(II).

Cependant, pour un même métal, la combinaison des ligands (L1, L2 et L3) suit l'ordre croissant suivant :  $M(L1)(L2) < M(L2)_2 < M(L3)_4 < M(L2)(L3)$ . Ces résultats indiquent que la présence de la base de Schiff affaiblit les interactions, conduisant à la valeur  $\Delta E_{\text{int}}$  la plus élevée de -149,6 kcal/mol, tandis que la présence du ligand L3 diminue également ces interactions, comme clairement indiqué dans le Tableau III.9.

**Tableau III.9:** Décomposition énergétique en kcal/mol de la méthode DFT/BP86 obtenue entre le ligand L1, L2 ou 2L3 et le fragment métallique  $[M(L2)]^{2+}$  (L1 = N-(4-methoxybenzylidene) isonicotihydrazone, L2 = 2,2-bipyridine et L3 = pyridine et M = Ni, Pd, Cu, Zn). Les valeurs entre parenthèses correspondent au pourcentage de  $\Delta E_{\text{elstat}}$  et  $\Delta E_{\text{orb}}$  dans l'énergie attractive totale  $\Delta E_{\text{int}}$ .

| Complexes                                  | $\Delta E_{\text{int}}$ | $\Delta E_{\text{Pauli}}$ | $\Delta E_{\text{elstat}}$ | $\Delta E_{\text{orb}}$ | $\Delta E_{\sigma}$ | $\Delta E_{\pi}$ | $\Delta E_{\text{rest}}$ |
|--------------------------------------------|-------------------------|---------------------------|----------------------------|-------------------------|---------------------|------------------|--------------------------|
| $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{L2})]^{2+}$   | -153.2                  | 134.9                     | -152.5 (52.9)              | -135.6 (47.1)           | -83.3               | -44.8            | -7.5                     |
| $[\text{Cu}(\text{L1})(\text{L2})]^{2+}$   | -120.4                  | 80.2                      | -100.6 (50.2)              | -99.99 (49.8)           | -39.2               | -49.3            | -11.5                    |
| $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{L2})]^{2+}$   | -130.8                  | 104.3                     | -124.19 (52.8)             | -110.89 (47.2)          | -66.5               | -37.2            | -7.2                     |
| $[\text{Pd}(\text{L1})(\text{L2})]^{2+}$   | -135.2                  | 133.6                     | -144.70 (53.9)             | -124.01 (46.1)          | -84.5               | -30.7            | -8.8                     |
| $[\text{Ni}(\text{L2})_2]^{2+}$            | -152.6                  | 168.8                     | -179.43 (55.8)             | -141.95 (44.2)          | -115.9              | -18.6            | -7.4                     |
| $[\text{Cu}(\text{L2})_2]^{2+}$            | -119.6                  | 131.2                     | -152.2 (60.6)              | -98.8 (39.4)            | -63.5               | -26.0            | -9.3                     |
| $[\text{Zn}(\text{L2})_2]^{2+}$            | -140.3                  | 119.7                     | -149.9 (57.6)              | -110.11 (42.4)          | -73.6               | -28.5            | -8.1                     |
| $[\text{Pd}(\text{L2})_2]^{2+}$            | -139.1                  | 177.8                     | -179.84 (56.8)             | -137.07 (43.2)          | -99.6               | -31.1            | -6.3                     |
| $[\text{Ni}(\text{L2})(\text{L3})_2]^{2+}$ | -162.2                  | 148.5                     | -172.4 (55.5)              | -138.4 (44.5)           | -89.8               | -40.6            | -8.1                     |
| $[\text{Cu}(\text{L2})(\text{L3})_2]^{2+}$ | -134.7                  | 127.3                     | -149.6 (57.1)              | -112.4 (42.9)           | -76.6               | -24.8            | -10.9                    |
| $[\text{Zn}(\text{L2})(\text{L3})_2]^{2+}$ | -143.3                  | 126.3                     | -153.5 (56.9)              | -116.6 (43.1)           | -74.7               | -29.6            | -11.8                    |
| $[\text{Pd}(\text{L2})(\text{L3})_2]^{2+}$ | -147.7                  | 199.1                     | -202.0 (63.5)              | -144.8 (36.5)           | -98.4               | -37.8            | -8.5                     |
| $[\text{Ni}(\text{L3})_4]^{2+}$            | -152.7                  | 150.4                     | -168.3 (55.5)              | -134.8 (44.5)           | -107.9              | -18.3            | -8.6                     |
| $[\text{Cu}(\text{L3})_4]^{2+}$            | -128.4                  | 152.8                     | -166.62 (59.3)             | -114.55 (40.7)          | -77.6               | -26.1            | -10.7                    |
| $[\text{Zn}(\text{L3})_4]^{2+}$            | -116.5                  | 153.1                     | -161.2 (59.8)              | -108.49 (40.2)          | -71.8               | -29.6            | -7.1                     |
| $[\text{Pd}(\text{L3})_4]^{2+}$            | -144.7                  | 199.5                     | -202.7 (58.9)              | -141.45 (41.1)          | -97.6               | -35.7            | -8.1                     |

La proportion de l'énergie attractive électrostatique  $\Delta E_{\text{elstat}}$  est légèrement plus élevée que celle correspondant à  $\Delta E_{\text{orb}}$ , en particulier en présence de L2, L3 ou des deux ligands, ce qui indique un caractère plus électrostatique que covalent. Les contributions  $\Delta E_{\text{elstat}}$  les plus faibles sont observées pour tous les composés contenant le ligand de base de Schiff L1, variant de 50 % pour  $\text{Cu}(\text{L1})(\text{L2})$  à 54 % pour  $[\text{Pd}(\text{L1})(\text{L2})]^{2+}$ . Elles augmentent ensuite de manière significative à

56 % pour  $[\text{Ni}(\text{L3})_4]^{2+}$ , 59 % pour  $[\text{Pd}(\text{L3})_4]^{2+}$  et 60 % pour  $[\text{Cu}(\text{L3})_4]^{2+}$ .

Comme le montre le Tableau III.9, les valeurs élevées de l'énergie  $\Delta E_{\text{Pauli}}$  mettent en évidence les interactions répulsives, mais celles-ci sont compensées par les contributions attractives totales ( $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$ ), conduisant à des interactions globalement stabilisantes, comme l'indiquent les valeurs négatives de  $\Delta E_{\text{int}}$ .

Pour  $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{L2})]^{2+}$ , la principale contribution de l'énergie répulsive  $\Delta E_{\text{Pauli}}$  correspond à une répulsion d'échange résultant de l'interaction entre les doublets non liants (N et O de la base de Schiff), considérés comme orbitales occupées, et les orbitales occupées du fragment métallique  $[\text{M}(\text{L2})]^{2+}$ .

Les interactions de répulsion les plus importantes, pour des complexes présentant les mêmes ligands autour du cation  $\text{M}(\text{II})$ , sont observées pour  $\text{Pd}(\text{II})$ , en raison de sa plus forte électronégativité par rapport à  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$  et  $\text{Zn}(\text{II})$ , ce dernier présentant les valeurs les plus faibles de  $\Delta E_{\text{Pauli}}$ , correspondant ainsi aux répulsions les plus faibles.

Les contributions  $\Delta E_{\text{orb}}$  sont plus importantes dans le cas des complexes de  $\text{Ni}(\text{II})$ , traduisant un caractère covalent plus marqué par rapport aux autres complexes, quel que soit le métal considéré.

On peut conclure que, pour les mêmes ligands, les valeurs les plus faibles de  $\Delta E_{\text{int}}$  correspondent aux interactions les plus fortes, observées pour les complexes de  $\text{Ni}(\text{II})$ , suivis de ceux de  $\text{Pd}(\text{II})$ , tandis que les complexes de  $\text{Cu}(\text{II})$  et  $\text{Zn}(\text{II})$  présentent les interactions les plus faibles.

Pour plus de détails, les contributions de  $\sigma$ -donation et de  $\pi$ -rétrodonation obtenues entre les fragments en interaction dans les complexes de  $\text{Ni}(\text{II})$  sont discutées.

Les valeurs présentées dans la Figure III.4 mettent en évidence le transfert d'électrons entre les orbitales frontières des fragments interagissant, à savoir  $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{L2})]^{2+}$  (côté droit) et  $\text{L1}$  (côté gauche), fournissant des informations sur la  $\sigma$ -donation et la  $\pi$ -rétrodonation. Trois paires d'orbitales moléculaires (OM), dont deux de type  $\sigma$  et une de type  $\pi$ , sont impliquées dans les interactions.

L'une de ces paires montre une forte interaction  $\sigma$  entre l'orbitale 66a de  $\text{L1}$ , impliquant les atomes N et O, et l'orbitale de type sp vacante 57a du fragment métallique  $[\text{Ni}(\text{L2})]^{2+}$ , mettant en évidence un transfert électronique important de 0,18 e vers cette dernière orbitale.

La deuxième paire d'OM de type  $\sigma$  correspond à l'interaction entre l'orbitale 67a de  $\text{L1}$  et l'orbitale de type d 55a du fragment  $[\text{NiL2}]^{2+}$ , avec une occupation électronique significative de 0,49 e.

La troisième paire d'OM est de type  $\pi$ , faiblement contributive, correspondant à l'interaction entre les orbitales 51a et 68a de l'un des ligands, avec un transfert électronique de 0,11 e.

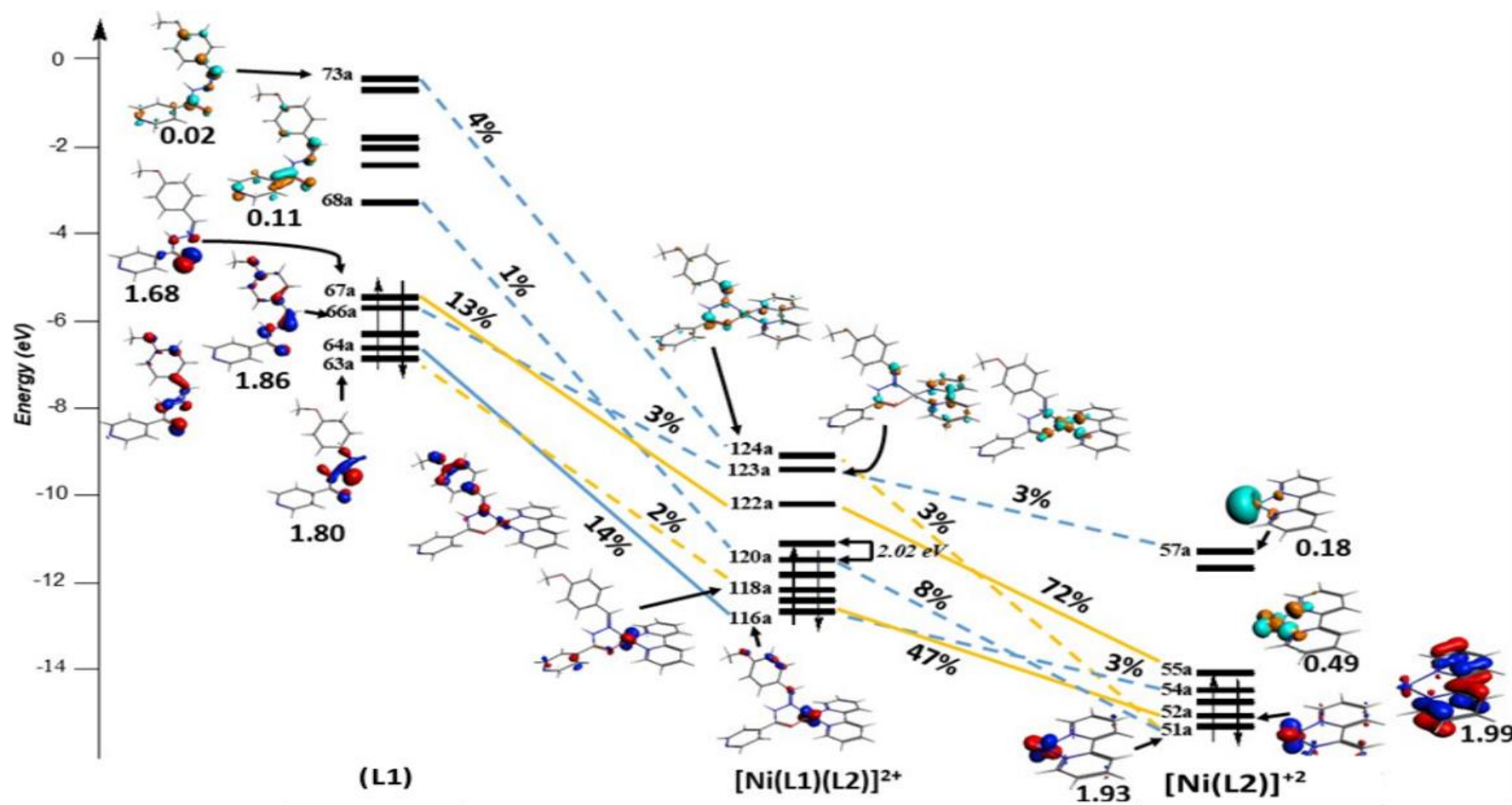
Les diagrammes d'interaction MO présentés dans la Figure III.5 mettent en évidence les transferts électroniques entre les fragments du complexe  $[\text{Ni}(\text{L}2)_2]^{2+}$ . Le fragment métallique  $[\text{Ni}(\text{L}2)]^{2+}$  est conservé comme fragment commun interagissant avec la partie restante de L2 dans chaque complexe. Cette approche permet de mettre en évidence les principales interactions électroniques et leur nature. La Figure III.5 fournit une représentation détaillée de ces interactions. Les orbitales moléculaires (OM) du fragment  $[\text{Ni}(\text{L}2)]^{2+}$  sont présentées à droite de la Figure III.5.

Le diagramme des orbitales moléculaires (MO) du  $[\text{Ni}(\text{L}2)]^{2+}$  révèle deux orbitales vacantes importantes : 55a, de caractère principalement d, et 57a, de caractère sp. De plus, l'orbitale occupée 51a, principalement de type d, joue un rôle important dans les interactions. La plus forte interaction est observée entre l'orbitale occupée 41a de L2, entraînant une dépopulation substantielle de 2 e à 1,47 e, principalement transférée vers l'orbitale 55a du fragment  $[\text{Ni}(\text{L}2)]^{2+}$ .

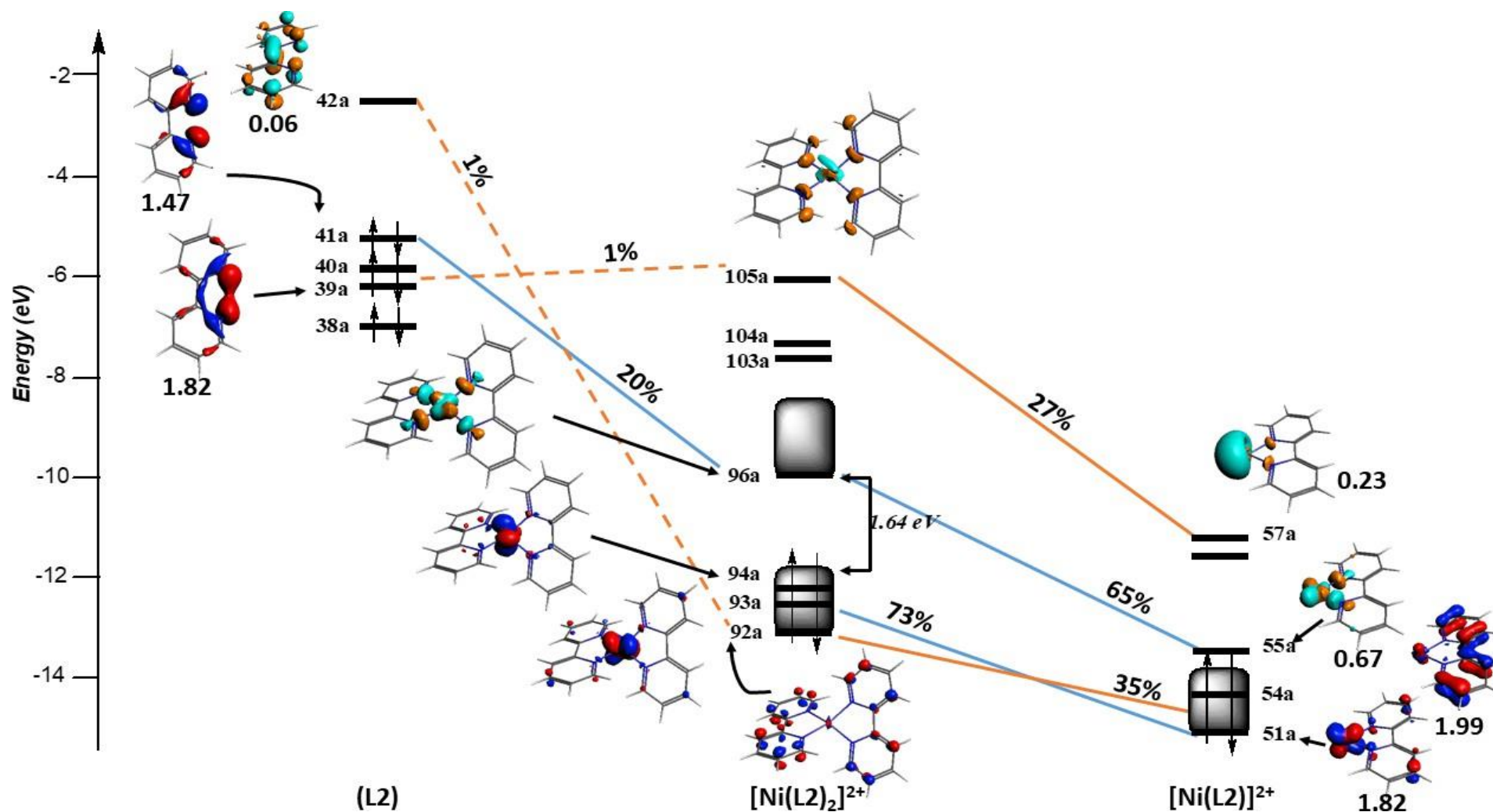
Une deuxième interaction est observée entre l'orbitale 39a de L2 et l'orbitale 57a de  $[\text{Ni}(\text{L}2)]^{2+}$ , avec une population significative de 0,23 e.

Concernant les complexes  $[\text{Ni}(\text{L}2)(\text{L}3)_2]^{2+}$  et  $[\text{Ni}(\text{L}3)_4]^{2+}$ , on observe des similitudes résultant des interactions entre 2(L3) et  $[\text{Ni}(\text{L}2)]^{2+}$  d'une part (Figure III.6), et celles entre 2(L3) et  $[\text{Ni}(\text{L}3)_2]^{2+}$  d'autre part (Figure III.7). Dans les deux cas, une orbitale de niveau élevé, à savoir 42a ou 13b<sub>2</sub>, est fortement impliquée dans les interactions du ligand 2(L3) avec l'orbitale vacante de basse énergie 56a de  $[\text{Ni}(\text{L}2)]^{2+}$  ou l'orbitale vacante 16b<sub>2</sub> du fragment  $[\text{Ni}(\text{L}3)_2]^{2+}$ .

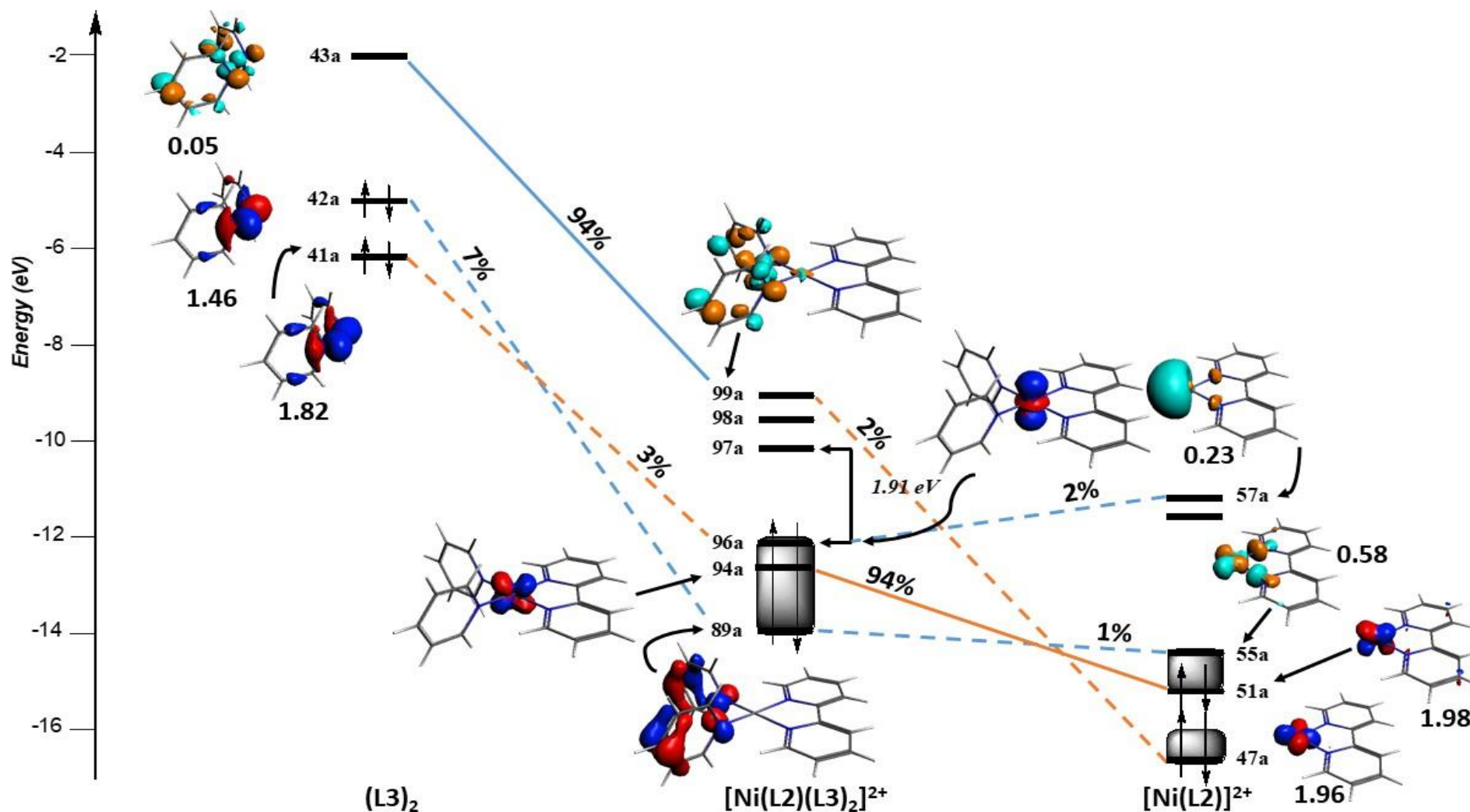
Les deux interactions impliquent une donation du ligand organique vers une orbitale métallique hybride de type sp ; les orbitales 57a et 21a<sub>1</sub> reçoivent respectivement 0,23 e ( $[\text{Ni}(\text{L}2)(\text{L}3)_2]^{2+}$ ) et 0,20 e ( $[\text{Ni}(\text{L}3)_4]^{2+}$ ). Cependant, ces interactions restent faibles par rapport à la  $\pi$ -rétrodonation observée.



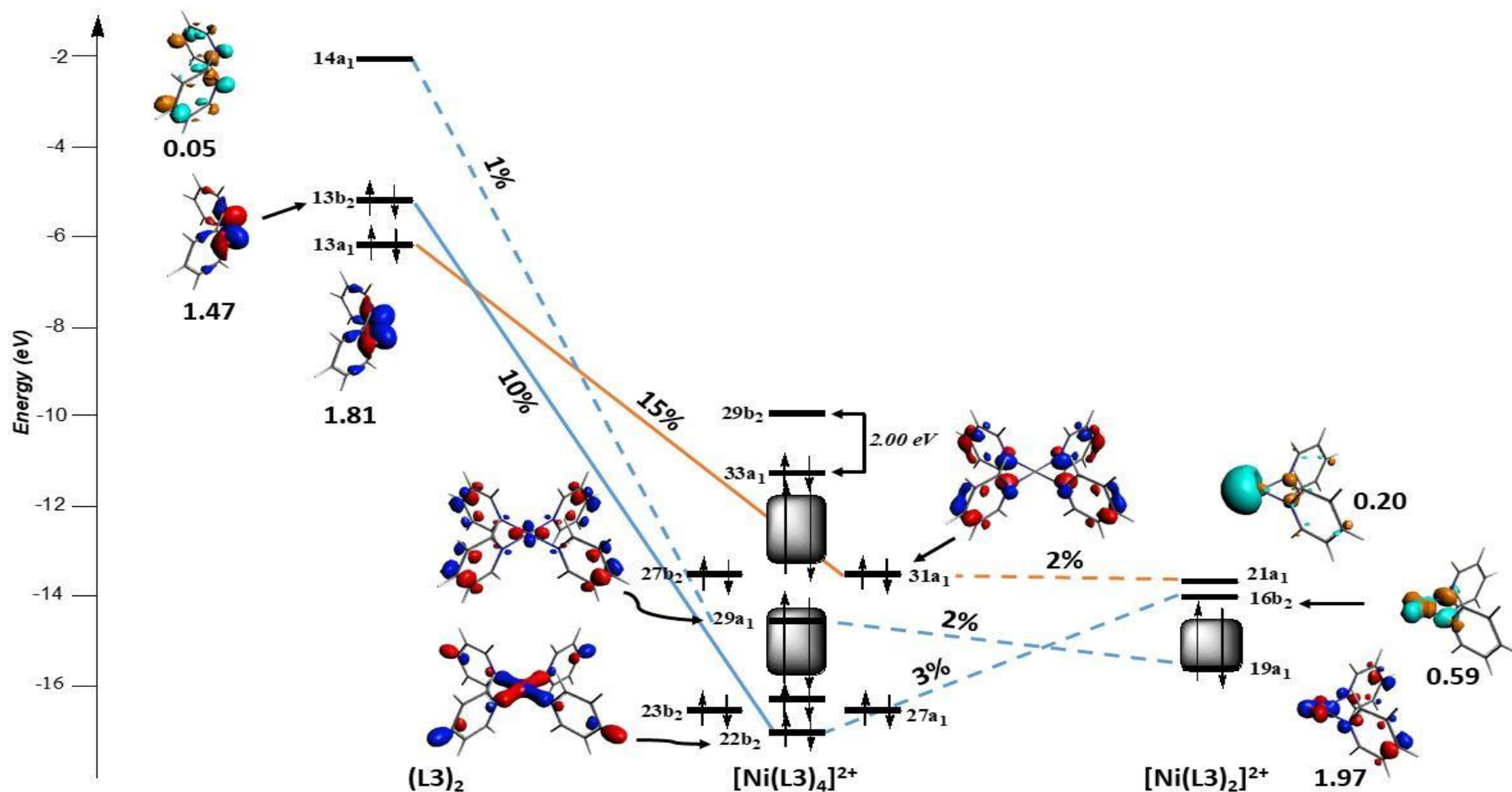
**Figure III.4:** Diagramme MO BP86 du complexe  $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{L2})]^{2+}$  obtenu par des interactions entre les fragments L1 (côté gauche) et  $[\text{Ni}(\text{L2})]^{2+}$  (côté droit) avec leurs populations d'orbitales frontières.



**Figure III. 5 :** Diagramme MO (BP86) du complexe  $[\text{Ni}(\text{L}2)_2]^{2+}$  obtenu par des interactions entre les fragments  $\text{L}2$  (côté gauche) et  $[\text{Ni}(\text{L}2)]^{2+}$  (côté droit) avec leurs populations d'orbitales frontières



**Figure III.6 :** Diagramme MO BP86 du complexe  $[\text{Ni}(\text{L2})(\text{L3})_2]^{2+}$  obtenu par des interactions entre les fragments  $2(\text{L3})$  (côté gauche) et  $[\text{Ni}(\text{L2})]^{2+}$  (côté droit) avec leurs populations d'orbitales frontières.



**Figure III.7:** Diagramme MO (BP86) du complexe  $[\text{Ni}(\text{L3})_4]^{2+}$  obtenu par des interactions entre les fragments  $2(\text{L3})$  (côté gauche) et  $[\text{Ni}(\text{L3})_2]^{2+}$  (côté droit) avec leurs populations d'orbitales frontières.

Par conséquent, les transferts d'électrons dans le cas de  $[\text{Ni}(\text{L}2)_2]^{2+}$  sont relativement les plus importants par rapport à ceux observés dans les autres complexes de Ni(II) étudiés, traduisant les interactions les plus fortes. La force des différentes interactions orbitales est en accord avec les valeurs énergétiques de  $\Delta E_{\text{orb}}$ , comme le montre le Tableau III.9, où un ordre décroissant de la force des interactions peut être établi comme suit :  $[\text{Ni}(\text{L}2)_2]^{2+} > [\text{Ni}(\text{L}2)(\text{L}3)]^{2+} > [\text{Ni}(\text{L}1)(\text{L}2)]^{2+} > [\text{Ni}(\text{L}3)_4]^{2+}$

### III.3. Spectres d'absorption

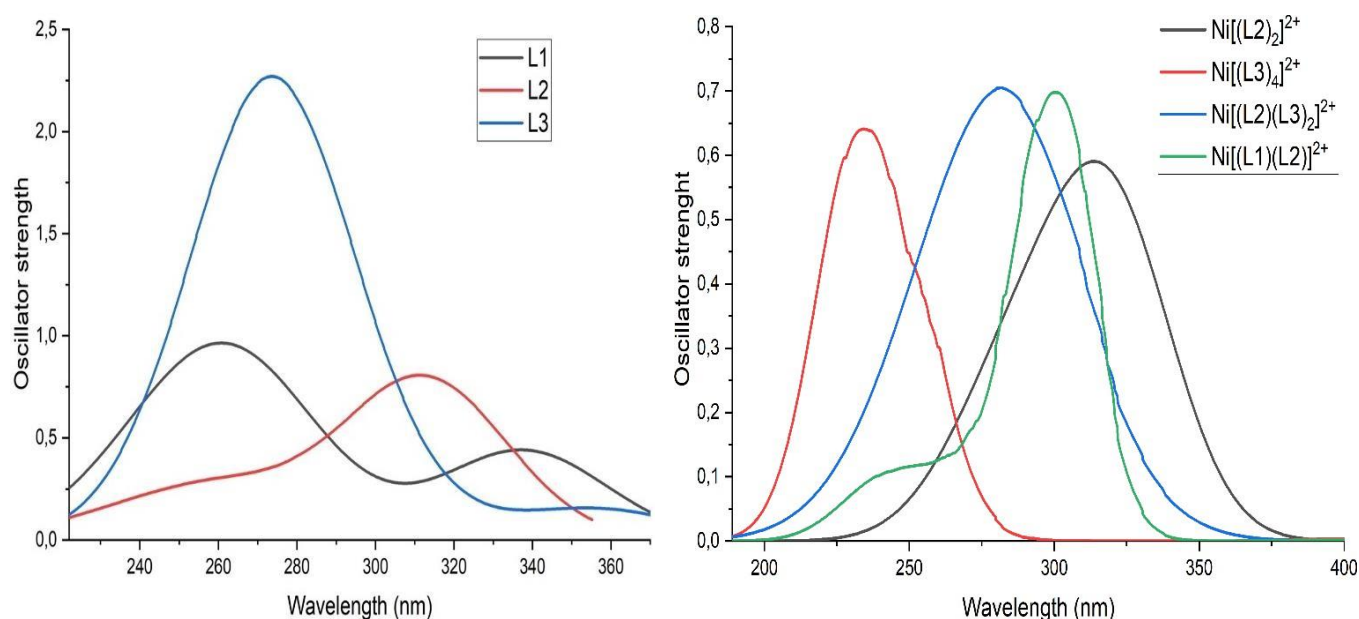
Il est très intéressant d'obtenir des informations sur la manière dont les molécules absorbent la lumière, la région d'absorption et les raisons pour lesquelles la longueur d'onde de la lumière absorbée varie d'un composé à l'autre lorsqu'ils sont excités. Pour cette raison, les spectres UV-Vis des ligands L1, L2 et L3 libres ainsi que ceux des complexes  $[\text{Ni}(\text{L}1)(\text{L}2)]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{L}2)_2]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{L}2)(\text{L}3)]^{2+}$  et  $[\text{Ni}(\text{L}3)_4]^{2+}$  sont simulés dans le solvant éthanol par la méthode DFT/B3LYP. En effet, la méthode DFT/B3LYP est utilisée dans notre étude pour obtenir un aperçu des propriétés photophysiques et photochimiques, largement étudiées pour des complexes apparentés [102–104].

Dans la Figure III.8a, le spectre d'absorption électronique de L1 montre une large bande à 318 nm avec une force d'oscillateur de 0,78 a.u. (unité atomique) et une autre bande moins intense à 270 nm, reproduisant fidèlement les bandes expérimentales observées à 333 et 283 nm [39], respectivement.

Le spectre de la pyridine présente une bande large et intense à 270 nm avec une forte valeur de force d'oscillateur de 2,4 a.u., en accord avec l'expérience où elle apparaît à 256 nm [105]. Le principal pic de la pyridine correspond à une transition électronique de type HOMO (C–C + nN) vers la LUMO ( $\pi^*\text{C}=\text{C}$ ) [106], en accord avec les résultats obtenus par des calculs QM/MM [107].

Comme le montre la Figure III.8a (à gauche), chacun des ligands L1, L2 et L3 présente une seule bande large et intense apparaissant à 260, 270 et 309 nm, respectivement, tandis que ces bandes sont décalées vers le rouge dans les espèces complexées, comme le montre clairement la Figure III.8b.

Dans cette partie, nous avons concentré notre analyse spectrale sur les complexes de Ni(II), en nous basant sur la comparaison des spectres théoriques obtenus dans le solvant éthanol pour les ligands libres et pour les espèces complexées, comme le montre la Figure III.8.



**Figure III.8:** Spectres électroniques obtenus par B3LYP dans l'éthanol pour les ligands L1, L2 et L3(a) et pour les complexes  $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{L2})]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{L2})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{L2})(\text{L3})_2]^{2+}$  et  $[\text{Ni}(\text{L3})_4]^{2+}$  (b).

La Figure III.8 relative aux spectres électroniques montre des similitudes dans la forme et les intensités d'absorption, mais avec quelques différences dans les positions des bandes et leurs largeurs. En effet, le changement de ligand influence la longueur d'onde d'absorption des complexes étudiés, en relation avec la localisation des orbitales moléculaires (OM) impliquées dans les transitions électroniques (Figure III.8).

Le spectre simulé de  $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{L2})]^{2+}$  reproduit correctement le spectre expérimental [39], où le pic principal apparaît à 310 nm contre une valeur expérimentale de 322 nm. L'identification des transitions électroniques est basée sur la localisation des orbitales moléculaires.

Pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{L2})]^{2+}$ , la principale transition électronique correspond à la transition HOMO (C–C + nN) (L1)  $\rightarrow$  LUMO ( $d(x^2-y^2)$ (Ni) + nN(L2) + nN(L1) + nO(L1)) (87 %), associée à une transition de type LMCT. Les transitions LMCT (transfert de charge ligand–métal) et LLCT (transfert de charge ligand–ligand) apparaissent à 310 nm avec une force d'oscillateur de 0,65 a.u. Une bande faible apparaît également dans la région UV à 245 nm avec une force d'oscillateur de 0,12 a.u., correspondant à la transition HOMO ( $(\pi(\text{C}-\text{C}))(\text{L1}) \rightarrow \text{LUMO}^{+1} [(\pi(\text{C}-\text{N}) + \pi(\text{C}-\text{O}))(\text{L1}) + \pi^*(\text{C}-\text{C})(\text{L2})]$ ), de caractère  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

Le remplacement du ligand de base de Schiff L1 par L2 ou L3 induit un décalage de la bande principale vers le rouge ou vers le bleu, respectivement. Il a été observé que le pic principal est

fortement décalé vers les hautes énergies (donc vers de faibles longueurs d'onde) pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{L}3)_4]^{2+}$  ; ainsi, la bande correspondante apparaît à 232 nm et est associée à des transitions électroniques  $\text{HOMO}^{-4} \rightarrow \text{LUMO}^{+1}$  de caractère ILCT et LLCT.

De plus, la bande principale du complexe  $[\text{Ni}(\text{L}2)(\text{L}3)_2]^{2+}$  est observée à 284 nm et présente deux transitions principales :  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$  (49 %) et  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}^{+1}$  (45 %). En revanche, la bande principale de  $[\text{Ni}(\text{L}2)_2]^{2+}$  est située à 318 nm et correspond aux transitions  $\text{HOMO}^{-3} \rightarrow \text{LUMO}^{+1}$  (53 %) et  $\text{HOMO}^{-3} \rightarrow \text{LUMO}$  (42 %).

### III.6. Conclusion

Cette étude théorique traite du comportement des ligands L1, L2 et L3 lorsqu'ils sont complexés par divers métaux de transition riches, à savoir Ni, Pd, Cu et Zn, donnant lieu aux complexes  $[\text{M}(\text{L}1)(\text{L}2)]^{2+}$ ,  $[\text{M}(\text{L}2)_2]^{2+}$  et  $[\text{M}(\text{L}2)(\text{L}3)_2]^{2+}$ .

Les structures moléculaires ont révélé que les cations métalliques Ni(II) et Pd(II) se trouvent dans un environnement plan carré parfait en tant que fragment  $\text{ML}_4$  obéissant à la configuration 16-MVE, tandis que le centre Zn(II) se trouve dans un environnement tétraédrique en relation avec son nombre 18-MVE. Pour le cation Cu(II) avec un nombre intermédiaire de 17-MVE, son environnement est beaucoup plus proche d'une géométrie carrée que tétraédrique, avec des angles dièdres de l'ordre de 15-20°. L'ordre accru des distances des liaisons M-N et M-O est en accord avec l'augmentation des rayons atomiques des métaux, ce qui donne lieu à l'ordre croissant Ni(II) < Cu(II) < Zn(II) < Pd(II). Les paramètres géométriques et énergétiques obtenus sont comparables pour BP86 et PBE en tant que fonctionnels GGA purs.

Des écarts HOMO-LUMO importants ont été calculés pour les complexes de Ni(II), Pd(II) et Zn(II), ce qui entraîne un état de spin singulet comme état fondamental, qui est plus stable que les états de spin supérieurs pour ces métaux. En revanche, l'état fondamental de divers complexes de Cu(II) a été déterminé comme étant l'état de spin doublet. Les énergies de division bas spin/haut spin obtenues par BP86, PBE et B3LYP sont modérées pour Ni(II) et Pd(II), mais importantes pour les complexes de Cu(II) et Zn(II).

D'après la configuration électronique des différents cations métalliques, on peut constater le remplissage partiel des 4s de Ni, Cu et Zn et des 5s de Pd en tant qu'orbitales acceptrices interagissant avec les orbitales occupées des ligands.

À la lumière des résultats enregistrés par l'EDA, on peut conclure que les valeurs les plus faibles de  $\Delta E_{\text{int}}$  correspondent aux interactions les plus fortes obtenues pour les complexes de Ni(II), suivies par ceux de Pd(II), tandis que celles de Cu(II) et de Zn(II) correspondent aux interactions les plus

faibles décrivant la nature de la liaison métal-ligand.

Les  $\Delta E_{\text{orb}}$  affichent des contributions plus importantes dans le cas des complexes de Ni(II), donnant lieu à un renforcement du caractère covalent par rapport aux autres complexes, quel que soit le cation métallique considéré. Les transferts d'électrons dans le cas de  $[\text{Ni}(\text{L}2)_2]^{2+}$  sont relativement les plus importants par rapport à ceux rencontrés dans le reste des complexes de Ni(II) étudiés, prédisant les meilleures interactions. La force des différentes interactions orbitales est en accord avec les valeurs d'onde faibles pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{L}3)_4]^{2+}$ ; ainsi la bande correspondante se trouve à 232 nm présentant des transitions électroniques  $\text{HOMO}^{-4} \rightarrow \text{LUMO}^{+1}$  avec des caractères ILCT et LLCT.

D'après les spectres électroniques obtenus pour les différents complexes de Ni(II), on peut observer que les pics principaux sont attribués aux transitions électroniques  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$  et  $\text{HOMO}^{-1} \rightarrow \text{LUMO}$ . Sur la base des écarts HOMO-LUMO obtenus et des spectres électroniques des complexes étudiés, de légers déplacements bathochromiques sont observés vers les grandes longueurs d'onde par le remplacement du ligand L1 par L2 ou L3. Cette rationalisation complète des différents complexes devrait ouvrir une nouvelle voie pour les recherches expérimentales à venir, en particulier leur utilisation en tant que molécules luminescentes.

### Références Bibliographiques

- [1] Pal, S. Pyridine (2018): A Useful Ligand in Transition Metal Complexes. IntechOpen; Pratima Parashar Pandey.
- [2] Jensen WB (1978) The Lewis acid-base definitions: a status report. *Chem Rev* 78:1–22. <https://doi.org/10.1021/cr60311a002>
- [3] Krogul A, Cedrowski J, Wiktorska K, Ozimiński, WP, Skupińska J, Litwinienko G (2012) Crystal structure, electronic properties and cytotoxic activity of palladium chloride complexes with monosubstituted pyridines. *Dalton Trans* 41:658–666. <https://doi.org/10.1039/C1DT11412C>.
- [4] Bugarčić ŽD, Petrović B, Zangrando E.(2004), Kinetics and mechanism of the complex formation of  $[Pd(NNN)Cl]^+$  with pyridines in methanol: synthesis and crystal structure of  $[Pd(terpy)-(py)](ClO_4)_2$ . *Inorg Chim Acta* (2004) 357:2650–2656. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2004.02.015>
- [5] Schlosser M, Mongin, F (2007) Pyridine elaboration through organometallic intermediates: regio-chemical control and completeness. *Chem Soc Rev* 36:1161–1172. <https://doi.org/10.1039/B706241A>
- [6] Dell'arciprete ML, Cobos CJ, Furlong JP, Martire DO, Gonzalez MC (2007) Reactions of sulphate radicals with substituted pyridines: a structure-reactivity correlation analysis. *Chem Phys Chem* 82:498 505. <https://doi.org/10.1002/cphc.200700456>
- [7] Debata NB, Tripathy D, Chand DK (2012) Self-assembled coordination complexes from various palladium(II) components and bidentate or polydentate ligands. *Coord Chem Rev* 256:1831–1945. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.04.001>
- [8] Peloquin DM, Schmedake TA (2016) Recent advances in hexacoordinate silicon with pyridine-containing ligands: Chemistry and emerging applications. *Coord Chem Rev* 323:107–119. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.02.005>
- [9] Pazderski L, Szłyk E, Sitkowski J, Kamiński B, Kozerski L, Toušek J, Marek R (2006) Experimental and quantum-chemical studies of  $^{15}N$  NMR coordination shifts in palladium and platinum chloride complexes with pyridine, 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline. *Magn Reson Chem* 44:163–170. <https://doi.org/10.1002/mrc.1740>
- [10] Happ B, Winter A, Hager MD, Schubert US (2012) Photogenerated avenues in macromolecules containing Re(i), Ru(ii), Os(ii), and Ir(iii) metal complexes of pyridine-based ligands. *Chem Soc Rev* 41:2222–2255. <https://doi.org/10.1039/C1CS15154A>
- [11] Kristiansson, O. Bis(4-aminopyridine)silver(I) nitrate and tris(2,6-diaminopyridine)silver(I) nitrate. *Acta Crystallogr. C* 2000, 56 (2), 165–167. <https://doi.org/10.1107/S0108270199014432>
- [12] Pardey, A. J.; Longo, C. Catalysis by rhodium complexes bearing pyridine ligands: Mechanistic aspects. *Coord. Chem. Rev.* 2010, 254 (3), 254–272. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.08.004>
- [13] Togni, A.; Venanzi, L. M. (1994), Nitrogen Donors in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis. *Angew. Chem., Int. Ed.* 1994, 33 (5), 497–526. <https://doi.org/10.1002/anie.199404971>

- [14] Walczak A, Stachowiak H, Kurpik G, Kaźmierczak J, Hreczycho G, Stefankiewicz AR (2019) High catalytic activity and selectivity in hydrosilylation of new Pt(II) metallocsupramolecular complexes based on ambidentate ligands. *J Catal* 373:139–146. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.03.041>
- [15] Abdine RA, Kurpik G, Walczak A, Aeash, SAA, Stefankiewicz AR, Monnier F, Taillefer M (2019). Mild temperature animation of aryl iodides and aryl bromides with aqueous ammonia in the presence of CuBr and pyridyldiketone ligands. *J Catal* 376:119–122. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.06.020>
- [16] Walczak A, Stefankiewicz AR (2018) pH-Induced Linkage Isomerism of Pd(II) Complexes: A Pathway to Air- and Water-Stable Suzuki–Miyaura-Reaction Catalysts. *Inorg. Chem.* 57:471–477. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02711>
- [17] Rakić GM, Grgurić-Šipka S, Kaluđerović GN, Gomez-Ruiz S, Bjelogrić SK, Radulović SS, Tešić ŽL (2009) Novel transdichloridoplatinum( II) complexes with 3- and 4-acetylpyridine: Synthesis, characterization, DFT calculations and cytotoxicity. *Eur J Med Chem* 44:1921–1925. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2008.11.004>
- [18] Blau, F. (1889) Über die trockene Destillation von Psalidinoarbonsäuren Salzen. *Monatsh Che.* 10:375- 388.
- [19] Kaes C, Katz A, Hosseini MW (2000) Bipyridine: the most widely used ligand. A review of molecules comprising at least two 2,2'-bipyridine units. *Chem Rev* 100: 3553.
- [20] Blau F (1889). About the dry distillation of pyridinecarboxylic salts. *Monatsh Chem* 10:375.
- [21] Hanifehpour Y, Morsali A, Mirtamizdoust B, Joo SW (2015) Sonochemical synthesis of trinuclear lead (II)-azido nano rods coordination polymer with 3, 4, 7, 8-tetramethyl-1, 10-phenanthroline (tmph): Crystal structure determination and preparation of nano lead (II) oxide, *Journal of Molecular Structure*, 1079 (2015) 67-73. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.09.016>
- [22] Hanifehpour Y, Mirtamizdoust B, Khomami B, Joo S W (2015) Effects of Halogen Bonding in Chemical Activity of Lead (II) Electron Pair: Sonochemical Synthesis, Structural Studies, and Thermal Analysis of Novel Lead (II) Nano Coordination Polymer. *Z fur Anorg Allg Chem* 641:2466-2472. <https://doi.org/10.1002/zaac.201500250>
- [23] Hanifehpour Y, Mirtamizdoust B, Hatami M, Khomami B, Joo S W (2015) Synthesis and structural characterisation of a new bismuth (III) nano coordination polymer: A precursor to produce pure phase nano-sized bismuth (III) oxide. *J Mol Struct* 1091:43-48. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.02.074>
- [24] Hanifehpour Y, Mirtamizdoust B, (2012) Sonochemical Synthesis and Characterisation of the New Micro-Hexagonal-Rod Lead (II)-Azido Coordination Compound. *J Inorg Organomet Polym Mater* 22:916-922. <https://doi.org/10.1007/s10904-012-9681-0>
- [25] Hanifehpour Y, Mirtamizdoust B, Morsali A, Joo S W (2015) Sonochemical syntheses of binuclear lead (II)-azido supramolecule with ligand 3, 4, 7, 8-tetramethyl-1, 10-phenanthroline as precursor for

preparation of lead (II) oxide nanoparticles. *Ultrason Sonochem* 23:275-281.

<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.10.022>

[26] Singh K, Barwa M S, Tyagi P (2007) Synthesis and characterisation of cobalt (II), nickel (II), copper (II), and zinc (II) complexes with Schiff base derived from 4-amino-3-mercapto-6-methyl-5-oxo-1, 2, 4-triazine. *Eur J Med Chem* 42:394-402. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2006.10.016>

[27] Padhye S, Kauffman G B (1985) Transition metal complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones. *Coord. Chem. Rev.* 63:127-160. [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(85\)80022-9](https://doi.org/10.1016/0010-8545(85)80022-9)

[28] Wang L, Zhu Y, Yang Z, Wu J, Wang Q (1991) Manganese (II) complex of a hydrazine ligand derived from pyruvic acid and 4-pyridine carboxylic acid hydrazides-synthesis and crystal structure. *Polyhedron*. 10:2477-2481. [WOS:A1991GT24400017](https://doi.org/10.1016/0277-5387(91)00017-1)

[29] Wang BD, Yang ZY, Wang Q, Cai TK, Crewdson P (2006) Synthesis, characterisation, cytotoxic activities, and DNA-binding properties of the La (III) complex with Naringenin Schiff-base. *Bioorg Med Chem* 14:1880-1888. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2005.10.031>

[30] Karthikeyan M S, Prasad D J, Poojary B, Bhat K S, Holla B S, Kumari N S (2006) Synthesis and biological activity of Schiff and Mannich bases bearing 2, 4-dichloro-5-fluorophenyl moiety. *Bioorg Med Chem* 14:7482-7489. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2006.07.015>

[31] Singh K, Barwa MS, Tyagi P (2006) Synthesis, characterization, and biological studies of Co (II), Ni (II), Cu (II), and Zn (II) complexes with bidentate Schiff bases derived from heterocyclic ketone. *Eur. J. Med.Chem.* 41:147-153. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2005.06.006>

[32] Pandeya SN, Sriram D, Nath G, DeClercq E (1999) Synthesis, antibacterial, antifungal and anti-HIV activities of Schiff and Mannich bases derived from isatin derivatives and N-[4-(4'-chlorophenyl)thiazol-2-yl] thiosemicarbazide. *Eur J Pharm Sci* 9:25-31.

[https://doi.org/10.1016/S0928-0987\(99\)00038-X](https://doi.org/10.1016/S0928-0987(99)00038-X)

[33] Panchal P K, Parekh H M, Pansuriya P B, Patel M N (2006) Bactericidal activity of different oxovanadium (IV) complexes with Schiff bases and application of chelation theory. *Enzyme Inhib Med Chem* 21:203-209. <https://doi.org/10.1080/14756360500535229>.

[34] El-Tabl AS, El-Enein SA (2004) Reactivity of the new potentially binucleating ligand, 2-(acetichydrazido-N-methylidene- $\alpha$ -naphthol)-benzothiazol, towards manganese (II), nickel (II), cobalt (II), copper (II) and zinc (II) salts. *J Coord Chem* 57:281-294.

<https://doi.org/10.1080/0095870410001664938>

[35] a) Omar MM, Abd El-Halim HF, Khalil EA (2017) Synthesis, characterization, and biological and anticancer studies of mixed ligand complexes with Schiff base and 2, 2'-bipyridine. *Appl Organomet Chem* 31:e3724. <https://doi.org/10.1002/aoc.3724>

[36] Abd El-Halim HF, Omar MM, Anwar MN (2017) Preparation, characterization, antimicrobial and anticancer activities of Schiff base mixed ligand complexes. *J Therm Anal Calorim* 130:1069-1083. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6491-1>

- [37] Mohamed GG, Abd El-Wahab ZH (2005) Mixed ligand complexes of bis (phenylimine) Schiff base ligands incorporating pyridinium moiety: Synthesis, characterization and antibacterial activity. *Spectrochim Acta A: Mol Biomol Spectrosc* 61:1059-1068. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2004.06.021>
- [38] Gou Y, Li J, Fan B, Xu B, Zhou M, Yang F (2017) Structure and biological properties of mixed-ligand Cu(II) Schiff base complexes as potential anticancer agents. *Eur J Med Chem* 134:207–217 <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2017.04.026>
- [39] Kudrat-E-Zahan M, Haque MM (2019) Synthesis, characterisation, and biological activity studies of mixed ligand complexes with Schiff base and 2, 2'-bipyridine. *Int J Appl Sci* 6:2. [doi:10.21767/2394-9988.100086](https://doi.org/10.21767/2394-9988.100086)
- [40] Morokuma K (1971) Molecular Orbital Studies of Hydrogen Bonds. III.  $C=O \cdots H-O$  Hydrogen Bond in  $H_2CO \cdots H_2O$  and  $H_2CO \cdots 2H_2O$ . *J Chem Phys* 55:1236–1244. <https://doi.org/10.1063/1.1676210>
- [41] Ziegler T, Rauk A (1979) Carbon monoxide, carbon monosulfide, molecular nitrogen, phosphorus trifluoride, and methyl isocyanide as. Sigma. donors and. pi acceptors. A theoretical study by the Hartree-Fock-Slater transition-state method. *Inorg Chem* 18:1755-1759. Fock-Slater transition-state method. *Inorg Chem* 18:1755–1759. <https://doi.org/10.1021/ic50197a006>
- [42] Ziegler T, Rauk A (1979) A theoretical study of the ethylene-metal bond in complexes between copper (1+), silver (1+), gold (1+), platinum (0) or platinum (2+) and ethylene, based on the Hartree-Fock-Slater transition-state method. *Inorg Chem* 18:1558–1565. <https://doi.org/10.1021/ic50196a034>
- [43] Mitoraj MP, Michalak A, Ziegler T (2009) A Combined Charge and Energy Decomposition Scheme for Bond Analysis. *J Chem Theory Comput* 5:962–975. <https://doi.org/10.1021/ct800503d>
- [44] Michalak A, Mitoraj M, Ziegler T (2008) Bond Orbitals from Chemical Valence Theory *J Phys Chem A*. 112:1933–1939. <https://doi.org/10.1021/jp075460u>
- [45] Mitoraj M, Michalak A (2007) Natural orbitals for chemical valence as descriptors of chemical bonding in transition metal complexes. *J Mol Model* 13:347–355. <https://doi.org/10.1007/s00894-006-0149-4>
- [46] Mitoraj M, Michalak A (2008) Applications of natural orbitals for chemical valence in a description of bonding in conjugated molecules. *J Mol Model* 14:681–687. <https://doi.org/10.1007/s00894-008-0276-1>
- [47] Mitoraj M, Michalak A (2007) Donor–Acceptor Properties of Ligands from the Natural Orbitals for Chemical Valence. *Organometallics*. 26:6576–6580. <https://doi.org/10.1021/om700754n>
- [48] Becke AD (1986). Density functional calculations of molecular bond energies. *J Chem Phys* 84:4524–4529. <https://doi.org/10.1063/1.450025>
- [49] Becke AD (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys Rev* 38:3098-3100. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>

- [51] Perdew JP (1986) Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys Rev B* 33:8822–8824. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8822>
- [52] Perdew JP (1986) Erratum: Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys Rev B* 34:7406–7406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.7406>
- [53] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M (1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys Rev Lett* 77:3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [54] Becke AD (1993) Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J Chem Phys* 98:5648.
- [55] Lee C, Yang W, Parr RG (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys Rev B* 37:785–789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
- [56] Zerizer MA, Nemdili H, Zouchoune B (2022) Electron transfers' assessment between stannol ring of triple-decker complexes and  $M(\text{CO})_5$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ),  $\text{MnCp}(\text{CO})_2$ , and  $\text{CoCp}(\text{CO})$  metallic fragments : Bonding and energy decomposition analysis. *Polyhedron* 223:115960. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.115960>
- [57] Mecheri S, Zouchoune B (2023) Terminal and bridging ligand effects on  $M(\text{I})$ - $M(\text{I})$  multiple bonding: A DFT investigation of the coordination in  $(X)[M_2\text{Cl}]L_2$  complexes ( $M = \text{Cr}, \text{Fe}$ ,  $L = \text{CO}, \text{PEt}_3$ ,  $X = \text{Cl}$ , allyl, Cp and indenyl). *Int J Quantum Chem* 123:e27089. <https://doi.org/10.1002/qua.27089>
- [58] Mokrane Z, Zouchoune B, Zaiter A (2020) Coordination's preference and electronic structure of N-heterocyclic carbene–monometallic complexes: DFT evaluation of  $\sigma$ -bonding and  $\pi$ -backbonding interactions. *Theor Chem Acc* 139:114. <https://doi.org/10.1007/s00214-020-02628-6>
- [59] Benaïssa A, Bouhadiba A, Naili N, Chekkal F, Khelfaoui M, Bouras I, Madjram MS, Zouchoune B, Mogali S, Malfi N, Nouar L, Madi F (2023) Computational investigation of dimethoate and  $\beta$ -cyclodextrin inclusion complex: molecular structures, intermolecular interactions, and electronic analysis. *Struct Chem* 34:1189–1204. <https://doi.org/10.1007/s11224-023-02162-8>
- [60] Benmachiche A, Zouchoune B (2019) Coordination and ligands' effects in trinuclear  $[\text{Pd}_3(\text{COT})_2(\text{L})]^{2+}$  ( $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{N}_2, \text{HCN}, \text{HNC}, \text{NH}_3, \text{PH}_3, \text{PCl}_3, \text{PF}_3, \text{CS}, \text{CH}_2$ ) sandwich complexes of cyclooctatetraene: theoretical investigation. *Struct Chem* 30:2339–2346.
- [61] Zouchoune B (2018) Stability and possible multiple metal-metal bonding in tetranuclear sandwich complexes of cyclooctatetraene ligand. *Struct. Chem.* 29, 937–945. <https://doi.org/10.1007/s11224-018-1077-5>
- [62] Allal H, Nemdili H, Zerizer MA, Zouchoune B (2024) Molecular structures, chemical descriptors, and pancreatic lipase (1LPB) inhibition by natural products: a DFT investigation and molecular docking prediction. *Struct Chem* 35:223–239. <https://doi.org/10.1007/s11224-023-02176-2>
- [63] Zouchoune B, Saiad A (2018) Ligands'  $\sigma$ -donation and  $\pi$ -backdonation effects on metal-metal bonding in trinuclear  $[\text{M}_3(\text{Tr})_2(\text{L})_3]^{2+}$  ( $M = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ,  $\text{Tr} = \text{tropylium}$  and  $L = \text{CO}, \text{HCN}$ , and  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) sandwich compounds: Theoretical investigation. *Inorg. Chim. Acta.* 473:204–215. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.01.004>

- [64] Vosko SD, Wilk L, Nusair M (1980) Accurate, spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can J Chem* 58:1200–1211.  
<https://doi.org/10.1139/p80-159>
- [65] ADF2022.01. SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Univ. Amsterdam, Netherlands.  
<http://www.scm.com>
- [66] Baerends EJ, Ellis DE, Ros P (1973) Self-consistent molecular Hartree—Fock—Slater calculations I. The computational procedure. *Chem Phys* 2:41–51. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(73\)80059-X](https://doi.org/10.1016/0301-0104(73)80059-X)
- [67] Te Velde G, Baerends EJ (1992) Numerical integration for polyatomic systems. *J Comput Phys* 99:84–98. [https://doi.org/10.1016/0021-9991\(92\)90277-6](https://doi.org/10.1016/0021-9991(92)90277-6)
- [68] Fonseca Guerra C, Snijders JG, Te Velde G, Baerends EJ (1998) Towards an order-N DFT method. *Theor Chem Acc* 99:391–403. <https://doi.org/10.1007/s002140050353>
- [69] Bickelhaupt FM, Baerends EJ (2000) Kohn-Sham Density Functional Theory: Predicting and Understanding Chemistry. In: Lipkowitz KB, Boyd DB (eds) *Reviews in Computational Chemistry*, 1st ed. Wiley, pp 1-86. <https://doi.org/10.1002/9780470125922.ch1>
- [70] Te Velde G, Bickelhaupt FM, Baerends EJ, Fonseca Guerra C, van Gisbergen SJA, Ziegler T (2001) Chemistry with ADF. *J. Comput Chem* 22:931–967. <https://doi.org/10.1002/jcc.1056>
- [71] Fan L, Ziegler T (1992) Application of density functional theory to infrared absorption intensity calculations on main group molecules. *J Chem Phys* 96:9005–9012.  
<https://doi.org/10.1063/1.462258>
- [72] Fan L, Ziegler T (1992) Application of density functional theory to infrared absorption intensity calculations on transition-metal carbonyls. *J Phys Chem* 96:6937–6941.  
<https://doi.org/10.1021/j100196a016>
- [73] Wiberg KB (1968) Application of the Pople-Santry-Seeger CNDO method to the cyclo propyl carbanyl and cyclobutyl cation and bicyclobutane. *Tetrahedron* 24:1083–1096.  
[https://doi.org/10.1016/0040-4020\(68\)88057-3](https://doi.org/10.1016/0040-4020(68)88057-3)
- [74] Weinhold F, Landis CR (2005). *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*. Cambridge University Press.
- [75] Glendening ED, Badenhoop JK, Reed AE, Carpenter JE, Bohmann J, A, Morales CM, Karafilogou P, Landis CR, Weinhold F (2021) NBO 7.0, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison. In: *Nat. Bond Orbital Homepage*. <https://nbo7.chem.wisc.edu/>.
- [76] Aimene N, Zaiter A, Nemdili H, Zouchoune B (2024) Nature of the chemical bonding and electronic structure of dicoordinated copper(I) complexes of alkenes, alkynes, and NHC ligands: a DFT overview. *Struct Chem*. <https://doi.org/10.1007/s11224-024-02366-6>
- [77] Mecheri S, Zouchoune B (2023) Donor-acceptor electron transfers and bonding performance of cyclopentadienyl and cyclo-P5 middle decks in (CpFeE5)ML3 and (CpFeE5)FeCb (E5 = Cp, P5 and ML3 = Cr(CO)3, Mo(CO)3, CrBz, MnCp, MoBz) triple-decker complexes: Bonding and Energy decomposition analysis. *Polyhedron* 244:116586. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2023.116586>

- [78] Merzoug M, Zouchoune B (2018) Molecular models of monometallic-phenazine sandwich complexes  $M(\text{phz})_2$  ( $M = \text{Ti, Cr, Fe, and Ni}$ ;  $\text{phz} = \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ ): a DFT investigation. *J New Technol. Mater.* 8:44-54. <http://hdl.handle.net/123456789/15380>
- [79] Runge E, Gross EKH (1984). Density-functional theory for time-dependent systems. *Phys Rev Lett* 52:997-1000. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.997>
- [80] Klamt A, Schumann G (1993) COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*: 799–805. <https://doi.org/10.1039/P29930000799>
- [81] Krogul A, Skupińska J, Litwinienko G (2011) Catalytic activity of  $\text{PdCl}_2$  complexes with pyridines in nitrobenzene carbonylation. *J Mol Catal A: Chem* 337:9-16. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.01.007>
- [82] Paul F (2000) Catalytic synthesis of isocyanates or carbamates from nitroaromatics using Group VIII transition metal catalysts. *Coord Chem Rev* 203:269-323.
- [83] Ragaini F, Cenini S (1996) Mechanistic studies of palladium-catalysed carbonylation reactions of nitro compounds to isocyanates, carbamates and ureas. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 109:1-25. [https://doi.org/10.1016/1381-1169\(96\)00004-0](https://doi.org/10.1016/1381-1169(96)00004-0)
- [84] Aeby A, Gsponer A, Consiglio G (1998) From Regiospecific to Regioirregular Alternating Styrene–Carbon Monoxide Copolymerization, *J Am Chem Soc* 120:11000-11001. <https://doi.org/10.1021/ja982489q>
- [85] Kilic A, Kilinc D, Tas E, Yilmaz I, Durgun M, Ozdemir I, Yasar S (2010). The orthopalladation dinuclear  $[\text{Pd}(\text{L}1)(\mu\text{-OAc})]_2$ ,  $[\text{Pd}(\text{L}2)(\mu\text{-OAc})]_2$ , and mononuclear  $[\text{Pd}(\text{L}3)_2]$  complexes with [N, C, O] or [N, O] containing ligands: Synthesis, spectral characterization, electrochemistry, and catalytic properties. *J Organomet Chem* 695:697-706. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2009.12.003>
- [86] Liao CY, Chan KT, Zeng JY, Hu CH, Tu CY, Lee HM (2007) Nonchelate and chelate complexes of Palladium (II) with N-heterocyclic carbene ligands of amido functionality. *Organometallics* 26:1692-1702. <https://doi.org/10.1021/om0610041>
- [87] Guney E, Yilmaz VT, Kazak Canan (2010) Bis(saccharinato)palladium (II) and platinum (II) complexes with 2,20-bipyridine: Syntheses, structures, spectroscopic, fluorescent and thermal properties. *Polyhedron* 29:1285–1290. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.01.006>
- [88] Chetoui S, Zouchoune B, Merazig H, Bouaoud SE, Rouag DA, Djukic JP (2020) Synthesis, spectroscopic characterization, crystal structure, and theoretical investigation of two azo-palladium (II) complexes derived from substituted (1-phenylazo)-2-naphthol. *Trans Met Chem* 46, 91-101. <https://doi.org/10.1007/s11243-020-00425-5>
- [89] Kurpik G, Walczak A, Goldyn M, Harrowfield J, Stefankiewicz AR (2022) Pd(II) complexes with pyridine ligands: Substituent effects on NMR data, crystal structures and catalytic activity. *Inorg Chem* 61:1409-14029. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c01996>

- [90] Chetoui S, Zouchoune B, Merazig H, Bouaoud SE, Rouag DA, Djukic JP (2020) Synthesis spectroscopic characterization, crystal structure, and theoretical investigation of two azo-palladium (II) complexes derived from substituted (1-phenylazo)-2-naphtol. *Trans Met Chem* 46, 91-101. <https://doi.org/10.1007/s11243-020-00425-5>
- [91] Kurpik G, Walczak A, Goldyn M, Harrowfield J, Stefankiewicz AR (2022) Pd(II) complexes with pyridine ligands: Substituent effects on NMR data, crystal structures and catalytic activity. *Inorg Chem* 61:1409-14029. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c01996>
- [92] Arora H, Philouze C, Jarjays O, Thomas F (2010) Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of a bipyridine bis-phenol conjugate: Generation and properties of coordinated radical species. *Dalton Trans* 39:10088–10098. <https://doi.org/10.1039/C0DT00342E>
- [93] Keypour H, Shayesteh M, Salehzadeh S, Dhers S, Maleki F, Ünver H, Dilek N (2015). Probing the effect of arm length and inter- and intramolecular interactions in the formation of Cu (II) complexes of Schiff base ligands derived from some unsymmetrical tripodal. *New J Chem* 39:7429-7441. <https://doi.org/10.1039/C5NJ01318F>
- [94] Andrejević TP, Aleksic I, Kljun J, Pantović BV, Milivojevic D, Vojnovic S, Turel I, Djuran MI, Glišić BĐ (2022) Zinc (II) Complexes with Dimethyl 2,20-Bipyridine-4,5-dicarboxylate: Structure, Antimicrobial Activity, and DNA/BSA Binding Study. *Inorganics* 10:71-87. <https://doi.org/10.3390/inorganics10060071>
- [95] Khireche M, Zouchoune B, Ferhati A, Nemdili H, Zerizer MA (2021) Understanding the chemical bonding in sandwich complexes of transition metals coordinated to nine-membered rings: energy decomposition analysis and the donor–acceptor charge transfers. *Theor Chem Acc* 140:122. <https://doi.org/10.1007/s00214-021-02802-4>
- [96] Frenking G, Fröhlich N (2000) The Nature of the Bonding in Transition-Metal Compounds. *Chem Rev* 100:717–774. <https://doi.org/10.1021/cr980401l>
- [97] Frenking G, Wichmann K, Fröhlich N, Grobe J, Le Van D, Krebs B, Golla W, Läge M (2002) Nature of the Metal–Ligand Bond in  $M(\text{CO})_5\text{PX}_3$  Complexes ( $M = \text{Cr, Mo, W}$ ;  $X = \text{H, Me, F, Cl}$ ): Synthesis, Molecular Structure, and Quantum-Chemical Calculations. *Organometallics* 21:2921–2930. <https://doi.org/10.1021/om020311d>
- [98] Zaiter A, Zouchoune B (2018) Electronic structure and energy decomposition of binuclear transition metal complexes containing  $\beta$ -diketiminato and imido ligands: spin state and metal's nature effects. *Struct Chem* 29:1307–1320. <https://doi.org/10.1007/s11224-018-1112-6>
- [99] Naili N, Kahlal S, Zouchoune B, Saillard JY, Braunstein P (2023) Carbonylmetallates as Versatile 2-, 4- or 6-Electron Donor Metalloligands in Transition-Metal Complexes and Clusters: A Global Approach. *Chem Eur J* 29:e202203557. <https://doi.org/10.1002/chem.202203557>
- [100] Hafsi Y, Mecheri S, Zouchoune B (2023) Molecular and electronic structures, bonding analysis, and UV–Vis spectra predictions of quinolino[3,2-b] benzodiazepine and quinolino[3,2-b]benzoxazepin

Metal transition  $M(L)_2Cl_2$  and  $M(L)Cl_2$  complexes. *Struct Chem* 34:2051–2064.

<https://doi.org/10.1007/s11224-023-02145-9>

[101] Zhao L, von Hopffgarten M, Andrada DM, Frenking G (2017) Energy decomposition analysis. *WIREs Comput Mol Sci* e1345. <https://doi.org/10.1002/wcms.1345>

[102] Tabrizi L, Zaiter A, Zouchoune B (2019) Experimental and theoretical investigation of cyclometallated platinum (II) complex containing adamantanemethylcyanamide and 1,4 naphthoquinone derivative as ligands: synthesis, characterisation, interaction with guanine and cytotoxic activity. *RSC Advances* 9:287-300. <https://doi.org/10.1039/C8RA08739C>

[103] Tabrizi L, Zaiter A, Zouchoune B (2019) Theoretical and experimental study of gold (III), palladium(II), and platinum (II) complexes with 3-((4-nitrophenyl)thio)phenylcyanamide and 2,2'-bipyridine ligands: cytotoxic activity and interaction with 9-methylguanine. *Inorg Chim Acta* 499:119211. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119211>

[104] Mansouri L, Zouchoune B (2015). Substitution effects and electronic properties of the azo dye (1-phenylazo-2-naphthol) species: a TD-DFT electronic spectra investigation. *Can J Chem* 93:509–517. <https://doi.org/10.1139/cjc-2014-0436>

[105] Zouchoune B, Mansouri L (2019) Electronic structure and UV–Vis spectra simulation of square planar Bis(1-(4-methylphenylazo)-2-naphthol)-Transition metal complexes  $[M(L)_2]_x$  ( $M = Ni, Pd, Pt, Cu, Ag$ , and  $x = -1, 0, +1$ ): DFT and TD-DFT study. *Struct Chem* 30:691–701. <https://doi.org/10.1007/s11224-018-1215-0>

[106] Zouchoune F, Zendaoui SM, Bouchakri N, Djedouani A, Zouchoune B (2015) Electronic structure and vibrational frequencies in dehydroacetic acid (DHA) transition-metal complexes: A DFT study *J Mol Struct* 945:78-84.

[107] Elsayed M (2013) Successive advanced oxidation of pyridine by ultrasonic irradiation: effect of additives and kinetic study. *Desalin Water Treat* 53:57-65. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.837003>.

[108] Pagliai M, Mancini G, Carnimeo I, De Mitri N, Barone V (2017) Electronic Absorption Spectra of Pyridine and Nicotine in Aqueous Solution with a Combined Molecular Dynamics and Polarizable QM/MM Approach. *J Comput Chem* 38:319–335. <https://doi.org/10.1002/jcc.24683>

[109] Carnimeo I, Cappelli C, Barone V (2015) Analytical gradients for MP2, double hybrid functionals, and TD-DFT with polarizable embedding described by fluctuating charges. *J Comput Chem* 36:2271-2290. <https://doi.org/10.1002/jcc.24195>

**Chapitre IV:**  
**Etude théorique des complexes**  
**mononucléaires de**  
**Cuivre (I), d'Argent (I), d'Or (I)**  
**et  $SP(Ph)_3$**

## VI.1. Introduction

Depuis les dernières décennies, la chimie des éléments du groupe 11 a connu un développement considérable, mettant en évidence la grande diversité structurale des complexes monovalents à couche fermée de  $\text{Cu(I)}$ ,  $\text{Ag(I)}$  et  $\text{Au(I)}$ , qui se traduit par une vaste variété de structures discrètes et étendues [1,2].

Les complexes des métaux du groupe 11, à savoir le cuivre, l'argent et l'or, occupent une place importante en chimie de coordination et en catalyse homogène grâce à leurs propriétés électroniques particulières et à leur réactivité variée. Ces complexes présentent souvent des géométries de coordination flexibles, allant de la géométrie linéaire à la géométrie tétraédrique, et plus rarement aux géométries plan carré ou octaédrique, selon la nature du métal, son état d'oxydation et le ligand coordonné [3].

Parmi les différents ligands utilisés pour moduler ces propriétés, les phosphines occupent une place privilégiée, notamment le sulfure de triphénylphosphine,  $\text{SP(Ph)}_3$ . Ce ligand, dérivé de la triphénylphosphine  $\text{P(Ph)}_3$  par l'addition d'un atome de soufre, joue un rôle important dans la formation des complexes de coordination, notamment en raison de son mode de coordination et de ses propriétés électroniques et structurales [3–5].

Les complexes monométalliques de formule  $[\text{M}(\text{SPPH}_3)_3]^+$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$  ou  $\text{Au}$ ) constituent une famille de composés de coordination présentant un intérêt considérable en catalyse, en science des matériaux et en chimie bio-inorganique. Le ligand  $\text{SPPH}_3$  agit principalement comme un ligand  $\sigma$ -donneur par l'intermédiaire de l'atome de soufre. Selon la nature du métal et de son état d'oxydation, une faible interaction de  $\pi$ -rétrodonation peut également être observée, contribuant à la stabilisation des complexes des métaux du groupe 11 [2].

Dans ce chapitre, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est utilisée pour étudier les propriétés électroniques, structurales et énergétiques de ces complexes à l'aide de deux fonctionnelles couramment employées, BP86 et B3LYP [6,7], afin de mieux comprendre leur stabilité et leur réactivité [3].

## IV.2. Méthodes de calculs

Les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été réalisés à l'aide de la version 2022.01 du logiciel Amsterdam Density Functional (ADF), développé par Baerends et ses collaborateurs. La corrélation électronique a été traitée à l'aide de l'approximation de la densité locale (LDA), selon la paramétrisation de Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [6–13]. Les fonctionnelles à gradient généralisé (GGA) BP86 et l'hybride B3LYP ont été utilisées pour les

calculs. La fonctionnelle BP86 ne comporte pas de contribution d'échange de Hartree–Fock, contrairement à B3LYP, qui en incorpore une fraction [14–17]. Pour tous les atomes, un ensemble de bases de type Slater triple- $\zeta$  avec deux fonctions de polarisation (ADF TZ2P) a été employé.

Les configurations électroniques atomiques ont été décrites à l'aide d'orbitales de type Slater (STO). Pour les atomes d'hydrogène, une base triple- $\zeta$  pour l'orbitale 1s, complétée par une fonction de polarisation 2p simple- $\zeta$ , a été utilisée. Les atomes de carbone et de soufre ont été décrits par une base triple- $\zeta$  pour les orbitales 2s et 2p, enrichie d'une fonction de polarisation 3d simple- $\zeta$ . Enfin, les atomes de phosphore ont été représentés par une base triple- $\zeta$  pour les orbitales 3s et 3p, complétée par une fonction de polarisation 3d simple- $\zeta$  [18,19].

Une base orbitale de type STO triple- $\zeta$  a été utilisée pour les métaux de transition de première période (Cu : 3d et 4s), de deuxième période (Ag : 4d et 5s) et de troisième période (Au : 5d et 6s). Cette base a été complétée par une fonction de polarisation simple- $\zeta$  de type 4p pour le cuivre, 5p pour l'argent et 6p pour l'or [6–12].

Pour les systèmes contenant des éléments dont le numéro atomique est supérieur à 41, l'approximation relativiste scalaire d'ordre zéro (ZORA, Zero-Order Regular Approximation) a été appliquée en combinaison avec les ensembles de bases optimisés correspondants. Les optimisations géométriques complètes ont été réalisées à l'aide de la méthode du gradient analytique développée par Versluis et Ziegler [20]. Des calculs de fréquences vibrationnelles ont ensuite été effectués sur toutes les structures optimisées afin de vérifier qu'elles correspondent à de véritables minima sur la surface d'énergie potentielle (PES) [21,22].

Toutes les énergies rapportées dans les informations supplémentaires incluent la correction de l'énergie du point zéro (ZPE). Les orbitales moléculaires et les structures optimisées ont été visualisées à l'aide de l'interface ADF-GUI. Enfin, les indices de liaison fondés sur l'analyse de population naturelle (NPA) et les indices de Wiberg (WBI) ont été obtenus à partir de calculs réalisés avec le programme NBO 6.0 [23].

L'effet du solvant a été pris en compte à l'aide du modèle COSMO-RS (Conductor-like Screening Model for Realistic Solvents), développé par Klamt et ses collaborateurs. Ce modèle a été appliqué dans des calculs DFT en point unique (single-point), en utilisant les coordonnées cartésiennes issues des géométries optimisées [24].

## IV.2. Résultats et discussions

Sur le plan structural, des optimisations géométriques ont été réalisées à l'aide des fonctionnelles BP86 et B3LYP. Les complexes  $[\text{M}(\text{SPPH}_3)_3]^+$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag} \text{ et } \text{Au}$ ) ont été

étudiés dans leurs états de spin singulet et triplet, sans imposer de contraintes de symétrie. Les structures de bas spin ont été comparées à celles de haut spin, comme l'indiquent les énergies relatives ( $\Delta E_{S/T}$ ) et les énergies libres de Gibbs ( $\Delta G_{S/T}$ ) présentées dans le Tableau IV.1, ainsi que les structures illustrées à la Figure IV.3

Les éléments du groupe 11 (Cu, Ag et Au) sont généralement considérés comme des métaux à couche d fermée, présentant une configuration électronique  $(n-1)d^{10}ns^1$ . Dans leurs complexes à l'état d'oxydation +I, ils possèdent un nombre d'électrons de valence (MVE) inférieur à 18, ce qui leur confère un caractère déficient en électrons selon la règle des 18 électrons et favorise la formation de liaisons avec des ligands donneurs [5].

Les optimisations géométriques des complexes  $[\text{M}(\text{SPPH}_3)_3]^+$  ont montré que, dans toutes les structures représentées à la Figure IV.3, les centres Cu(I), Ag(I) et Au(I) adoptent une géométrie trigonale plane légèrement déformée. Cette géométrie est mise en évidence par les angles S(1)–M–S(2), S(2)–M–S(3) et S(3)–M–S(1), proches de  $120^\circ$ . Une légère exception est observée pour le complexe de Au(I), dont les angles varient entre  $107^\circ$  et  $137^\circ$ . Les valeurs théoriques obtenues sont en bon accord avec les données expérimentales, les faibles écarts observés pouvant être attribués aux effets stériques liés à l'encombrement des ligands  $\text{SPPH}_3$ .

Toutes les structures optimisées favorisent l'état de bas spin par rapport à l'état de haut spin. Les configurations à spin singulet sont ainsi calculées comme étant plus stables que leurs homologues à spin triplet. Les énergies libres de Gibbs calculées confirment également cette tendance, mettant en évidence la stabilité des isomères de bas spin par rapport à ceux de haut spin.

L'écart d'énergie entre l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) et l'orbitale moléculaire vacante la plus basse (LUMO) constitue un indicateur essentiel de la stabilité et de la réactivité chimique des complexes [25]. Un faible écart HOMO–LUMO traduit une plus grande réactivité chimique et une moindre stabilité, tandis qu'un écart élevé est généralement associé à une stabilité accrue et à une plus grande rigidité électronique.

Dans le cas des complexes de cuivre, d'argent et d'or, les valeurs calculées des écarts HOMO–LUMO sont relativement élevées, ce qui est en accord avec les différences énergétiques importantes observées entre les états singulet et triplet obtenues à l'aide des fonctionnelles BP86 et B3LYP. Ces résultats confirment la forte stabilité de l'état singulet. Les écarts HOMO–LUMO sont respectivement de 2,91 eV (BP86) et 4,07 eV (B3LYP) pour les complexes du cuivre, de 3,45 eV (BP86) et 3,39 eV (B3LYP) pour ceux de l'argent, et de 3,19 eV (BP86) et 2,73 eV (B3LYP) pour les complexes de l'or, comme indiqué dans le Tableau IV.1.

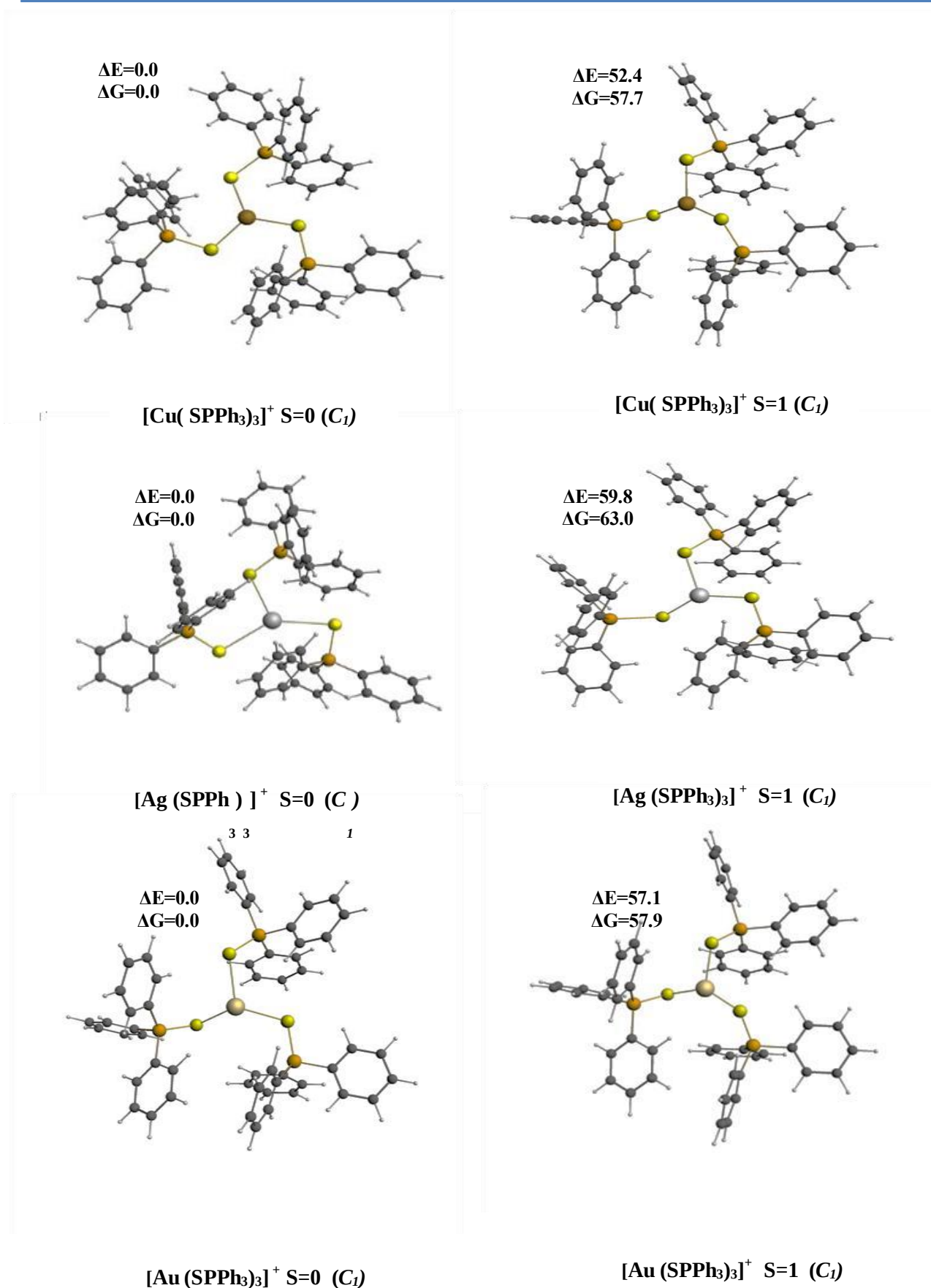
Pour les complexes du cuivre, les distances de liaison Cu–S calculées varient de 2,301 à 2,304 Å avec la fonctionnelle BP86. Ces valeurs sont en bon accord avec la distance expérimentale de 2,260 Å, l'écart moyen n'étant que d'environ 0,043 Å.

La comparaison des longueurs de liaison montre qu'elles augmentent selon l'ordre suivant Cu–S < Au–S < Ag–S. La liaison Cu–S est la plus courte, ce qui s'explique par le faible rayon ionique de Cu(I) (0,77 Å). Bien que le rayon atomique de l'or soit supérieur à celui du cuivre, la liaison Au–S reste plus courte que la liaison Ag–S. Ce comportement résulte principalement de la contraction relativiste des orbitales 6s de l'or, qui renforce la liaison métal–soufre et contribue à sa plus grande stabilité [26].

De plus, ces longueurs de liaison sont en bon accord avec les indices de liaison de Wiberg (WBI) [27], qui confirment le caractère essentiellement simple de la liaison métal–soufre. Les valeurs de WBI varient de 0,21 à 0,30 pour les complexes du cuivre, de 0,23 à 0,24 pour ceux de l'argent et de 0,25 à 0,33 pour les complexes de l'or, comme l'indiquent les Tableaux IV.1 et IV.2 [26].

**Tableau IV.1:** Données calculées pour les complexes [M(L1)<sub>3</sub>] (M= Cu, Ag et Au, L1= SP(Ph)<sub>3</sub>) en utilisant BP86, les valeurs entre parenthèses sont pour B3LYP.

| Complexes                       | [Cu( SP(Ph) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> |                   | [Ag( SP(Ph) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> |                   | [Au( SP(Ph) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> |                   |
|---------------------------------|--------------------------------------------------------|-------------------|--------------------------------------------------------|-------------------|--------------------------------------------------------|-------------------|
| Symetrie                        | (C <sub>i</sub> )                                      | (C <sub>i</sub> ) | (C <sub>i</sub> )                                      | (C <sub>i</sub> ) | (C <sub>i</sub> )                                      | (C <sub>i</sub> ) |
| (spin)                          | (S=0)                                                  | (S=1)             | (S=0)                                                  | (S=1)             | (S=0)                                                  | (S=1)             |
| HOMO-LUMO (eV)                  | 2.91 (4.07)                                            | -                 | 3.45 (3.39)                                            | -                 | 3.19 (2.73)                                            | -                 |
| ΔE <sub>rel</sub> (kcal/mol)    | 0.0 (0.0)                                              | 52.4 (59.5)       | 0.0 (0.0)                                              | 59.8 (57.2)       | 0.0 (0.0)                                              | 57.1 (58.0)       |
| ΔG <sub>S/T</sub> (kal/mol)     | 0.0                                                    | 57.70             | 0.0                                                    | 63.02             | 0.0                                                    | 0.0               |
| $\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> ) | - 22.82                                                | -21.27            | 8.35                                                   | 6.31              | -22.11                                                 | 12.97             |
| M(1)-S(1)                       | 2.303<br>(2.260)                                       | 2.419             | 2.737                                                  | 2.620             | 2.572                                                  | 2.419             |
| M(1)-S(2)                       | 2.301<br>(2.260)                                       | 2.316             | 2.646                                                  | 2.542             | 2.561                                                  | 2.316             |
| M(1)-S(3)                       | 2.304<br>(2.260)                                       | 2.327             | 2.657                                                  | 2.415             | 2.570                                                  | 2.327             |
| S(1)-M(1)-S(2)                  | 120.2<br>120.0                                         | 105.0             | 120.4                                                  | 103.7             | 107.2                                                  | 105.0             |
| S(1)-M(1)-S(3)                  | 119.5<br>120.0                                         | 112.3             | 117.5                                                  | 112.4             | 114.5                                                  | 112.3             |
| S(1)-M(1)-S(3)                  | 120.3<br>120.0                                         | 142.5             | 121.9                                                  | 143.9             | 137.1                                                  | 142.5             |
| Densité de spin                 | -                                                      | 0.192             | -                                                      | 0.059             | -                                                      | 0.054             |
| <b>WBI</b>                      |                                                        |                   |                                                        |                   |                                                        |                   |
| M(1)-S(1)                       | 0.214                                                  | 0.361             | 0.232                                                  | 0.181             | 0.251                                                  | 0.750             |
| M(1)-S(2)                       | 0.300                                                  | 0.453             | 0.240                                                  | 0.429             | 0.324                                                  | 0.230             |
| M(1)-S(3)                       | 0.290                                                  | 0.380             | 0.243                                                  | 0.248             | 0.331                                                  | 0.307             |
| Charge moyenne M                | 0.62                                                   | 0.24              | 0.63                                                   | 0.65              | 0.43                                                   | 0.48              |



**Figure IV.1 :** Structures optimisées des complexes  $[\text{M}(\text{L}_1)_3]^+$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$  et  $\text{Au}$ ,  $\text{L}_1 = \text{SPPPh}_3$ ). Les  $\Delta E$  et  $\Delta G$  en kcal/mol sont l'énergie relative et l'énergie libre de Gibbs entre les états singulet ( $\text{S} = 0$ ) et triplet ( $\text{S} = 1$ ), respectivement, de la méthode BP86.

### IV.3. Analyse des liaisons moléculaires

La capacité de transfert de charge entre les fragments permet de mieux comprendre la nature des interactions électroniques entre le ligand  $\text{SP(Ph)}_3$  et le centre métallique. Deux mécanismes principaux régissent ces échanges électroniques : la donation  $\sigma$  ( $\text{S} \rightarrow \text{M}$ ), au cours de laquelle le doublet non liant de l'atome de soufre est transféré vers une orbitale vacante du métal (principalement de type s ou hybride s/d), et la rétrodonation  $\pi$  ( $\text{M} \rightarrow \text{S}$ ), dans laquelle le métal transfère une partie de sa densité électronique vers les orbitales  $\pi$  du ligand. Ces deux mécanismes contribuent à la formation et à la stabilisation de la liaison métal–ligand. La donation  $\sigma$  traduit le caractère  $\sigma$ -donneur du ligand  $\text{SP(Ph)}_3$ , tandis que la rétrodonation  $\pi$  dépend de la capacité du ligand à accepter de la densité électronique du métal [28].

L'analyse de la structure électronique des complexes  $[\text{M}(\text{SP(Ph)}_3)_3]^+$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$  ou  $\text{Au}$ ) montre que l'orbitale  $\sigma$  de liaison métal–ligand est entièrement occupée. L'étude des transferts de charge entre les fragments fournit des informations quantitatives sur les contributions respectives de la donation  $\sigma$  et de la rétrodonation  $\pi$  entre les orbitales occupées et vacantes des fragments, comme l'indiquent les résultats du Tableau IV.2.

Dans tous les complexes étudiés, la donation  $\sigma$  constitue la principale interaction métal–ligand. Les occupations des orbitales de liaison  $\sigma$  varient de 1,78 à 1,85 e, ce qui correspond à un transfert de charge du ligand  $\text{SP(Ph)}_3$  vers le fragment métallique compris entre 0,15 et 0,22 e. La nature du métal influence directement cette donation : elle est plus importante pour les complexes du cuivre et de l'or (0,22 e, occupation de 1,78 e) que pour celui de l'argent (0,15 e, occupation de 1,85 e).

Les calculs NBO [15,21] confirment cette tendance. Ils donnent des occupations électroniques de 0,48 e pour l'orbitale 4s et de 9,86 e pour les orbitales 3d du cuivre, de 0,43 e (5s) et 9,92 e (4d) pour l'argent, ainsi que de 0,67 e (6s) et 9,87 e (5d) pour l'or. Ces transferts électroniques se traduisent par une diminution des charges naturelles (NPA), qui passent de +1 à +0,62 pour le cuivre, de +1 à +0,63 pour l'argent et de +1 à +0,43 pour l'or. La plus faible charge naturelle observée pour l'or traduit un transfert électronique plus important et met en évidence le caractère plus covalent de la liaison  $\text{Au-S}$ .

Dans l'ensemble, ces résultats montrent que le ligand  $\text{SP(Ph)}_3$  se comporte essentiellement comme un ligand  $\sigma$ -donneur. La contribution de la rétrodonation  $\pi$  demeure négligeable, les orbitales  $\pi$  associées à la liaison  $\text{P=S}$  et aux cycles phényles étant peu accessibles au recouvrement avec les orbitales d des métaux du groupe 11. Ainsi, la liaison métal–soufre est

dominée par une donation  $\sigma$  du ligand vers le métal, tandis que la rétrodonation  $\pi$  reste très limitée[28].

L'analyse des écarts HOMO–LUMO vient compléter cette interprétation. Les valeurs obtenues sont de 2,91 eV, 3,45 eV et 3,19 eV pour les complexes du cuivre, de l'argent et de l'or, respectivement. Les écarts plus faibles observés pour les complexes du cuivre et de l'or suggèrent une plus grande délocalisation électronique et une réactivité chimique plus élevée. En revanche, l'écart plus important du complexe de l'argent traduit une plus grande stabilité électronique, mais une réactivité plus faible. Ainsi, la variation du gap HOMO–LUMO selon l'ordre  $\text{Cu} < \text{Au} < \text{Ag}$  reflète l'influence combinée de la nature du métal, des interactions métal–ligand, principalement dominées par la donation  $\sigma$  du ligand  $\text{SP(Ph)}_3$ , ainsi que des propriétés électroniques propres à chaque complexe [26].

**Tableau IV.2 :** Occupations orbitales  $\sigma$  et  $\pi$  calculées du ligand  $\text{SP(Ph)}_3$  après interaction (Ligand)) ( $\text{L} = \text{SPPH}_3$ ) avec le fragment  $\text{M}(\text{SPPH}_3)_2$  ( $\text{M} = \text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$  et  $\text{Au}$ ) de la fonction BP86

| complexes                          | Occupation $\sigma$ |            | Configuration électronique    | Chare métallique moyenne |
|------------------------------------|---------------------|------------|-------------------------------|--------------------------|
|                                    | $\sigma_1$          | $\sigma_2$ |                               |                          |
| $[\text{Cu}(\text{SP(Ph)}_3)_3]^+$ | 1.94 (75a)          | 1.78 (77a) | $3d^{9.86}4s^{0.48}4p^{0.02}$ | +0.62                    |
| $[\text{Ag}(\text{SP(Ph)}_3)_3]^+$ | 1.88 (75a)          | 1.85 (76a) | $4d^{9.92}5s^{0.43}5p^{0.02}$ | +0.63                    |
| $[\text{Au}(\text{SP(Ph)}_3)_3]^+$ | 1.94 (75a)          | 1.78 (77a) | $4f^{14.0}5d^{9.87}6s^{0.67}$ | +0.43                    |

#### IV.4. Analyse de la décomposition énergétique

L'analyse de décomposition de l'énergie selon la méthode de Morokuma–Ziegler (EDA) a été utilisée afin d'étudier la nature des interactions entre le ligand  $\text{SP(Ph)}_3$  et le fragment métallique dans les complexes  $[\text{M}(\text{SP(Ph)}_3)_3]^+$ , où  $\text{M} = \text{Cu(I)}$ ,  $\text{Ag(I)}$  ou  $\text{Au(I)}$ . Les calculs, réalisés sur les structures à l'état singulet, permettent de décomposer l'énergie totale d'interaction ( $\Delta E_{\text{int}}$ ) en trois contributions principales : la répulsion de Pauli ( $\Delta E_{\text{Pauli}}$ ), l'interaction électrostatique ( $\Delta E_{\text{elstat}}$ ) et l'interaction orbitale ( $\Delta E_{\text{orb}}$ ), selon la relation suivante [12] :

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}} \quad (\text{IV.1})$$

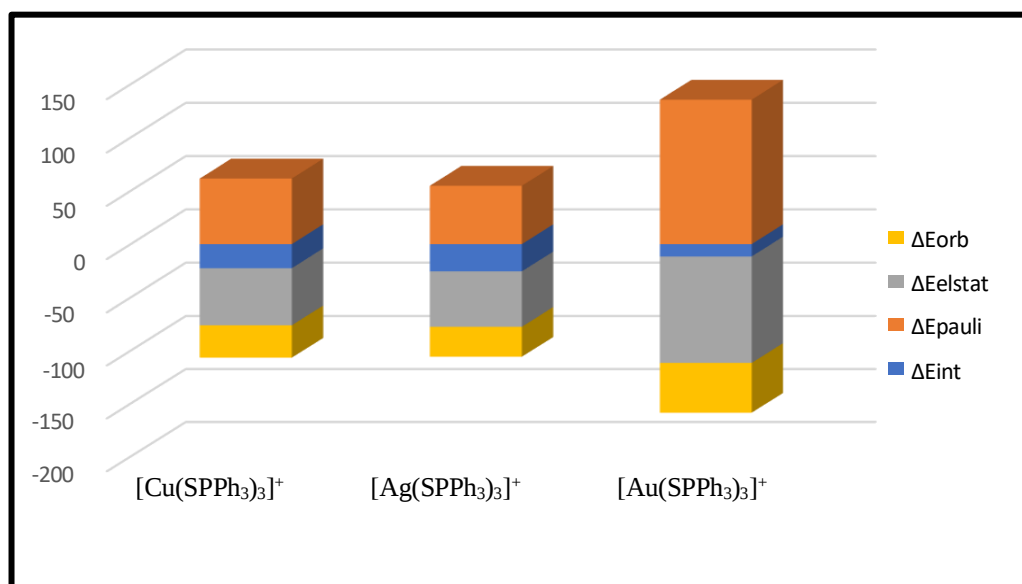
Les résultats présentés dans le Tableau IV.3 et la Figure IV.2 montrent que les énergies d'interaction ( $\Delta E_{\text{int}}$ ) entre le métal et les ligands sont négatives, ce qui met en évidence des interactions stabilisantes. L'intensité de ces interactions dépend de la nature du métal et suit

l'ordre croissant :  $\text{Ag(I)} < \text{Cu(I)} < \text{Au(I)}$ . Ainsi, le complexe de l'or(I) présente les interactions métal–ligand les plus fortes parmi les trois systèmes étudiés.

Pour les complexes  $[\text{Cu}(\text{SPPH}_3)_3]^+$ ,  $[\text{Ag}(\text{SPPH}_3)_3]^+$  et  $[\text{Au}(\text{SPPH}_3)_3]^+$ , la contribution électrostatique ( $\Delta E_{\text{elstat}}$ ) représente environ 64 à 68 % des interactions attractives totales ( $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$ ). Cette prédominance indique que la liaison métal–ligand possède un caractère essentiellement électrostatique (ionique). En revanche, la contribution orbitale ( $\Delta E_{\text{orb}}$ ), associée au caractère covalent de la liaison, demeure plus faible et représente environ un tiers de l'énergie attractive totale. La répulsion de Pauli ( $\Delta E_{\text{Pauli}}$ ), résultant du chevauchement des orbitales occupées des fragments en interaction, constitue un terme déstabilisant. Toutefois, cette contribution est largement compensée par les interactions attractives électrostatiques et orbitales, ce qui conduit à des valeurs négatives de  $\Delta E_{\text{int}}$  et confirme la stabilité des complexes étudiés, comme l'indiquent les résultats du Tableau IV.3 [29–31].

**Tableau IV.3 :** Décomposition énergétique en (kcal/mol) (BP86) obtenue entre (Ligand)) (L =  $\text{SP(Ph)}_3$ ) et  $\text{M}(\text{SP(Ph)}_3)_2$  (M = Cu, Ag et Au) de la fonction BP86.

| Complexes                          | $\Delta E_{\text{int}}$ | $\Delta E_{\text{Pauli}}$ | $\Delta E_{\text{elstat}}$ | $\Delta E_{\text{orb}}$ |
|------------------------------------|-------------------------|---------------------------|----------------------------|-------------------------|
| $[\text{Cu}(\text{SP(Ph)}_3)_3]^+$ | -22.54                  | 61.50                     | -53.60 (63.8)              | -30.44 (36.2)           |
| $[\text{Ag}(\text{SP(Ph)}_3)_3]^+$ | -25.52                  | 54.70                     | -52.00 (64.8)              | -28.22 (35.2)           |
| $[\text{Au}(\text{SP(Ph)}_3)_3]^+$ | -11.54                  | 135.50                    | -100.00 (68.0)             | -47.04 (32.0)           |



**Figure IV.2:** Résultats de l'analyse de décomposition de l'énergie (EDA) pour l'état de spin bas du complexe  $[\text{M}(\text{SP(Ph)}_3)_3]^+$  en utilisant la fragmentation (L =  $\text{SP(Ph)}_3$ ) et  $[\text{M}(\text{SP(Ph)}_3)_2]^+$  (M = Cu, Ag et Au) de la fonction BP86.

## IV.5. Propriétés moléculaires

### IV.5.1. Les indices de réactivité

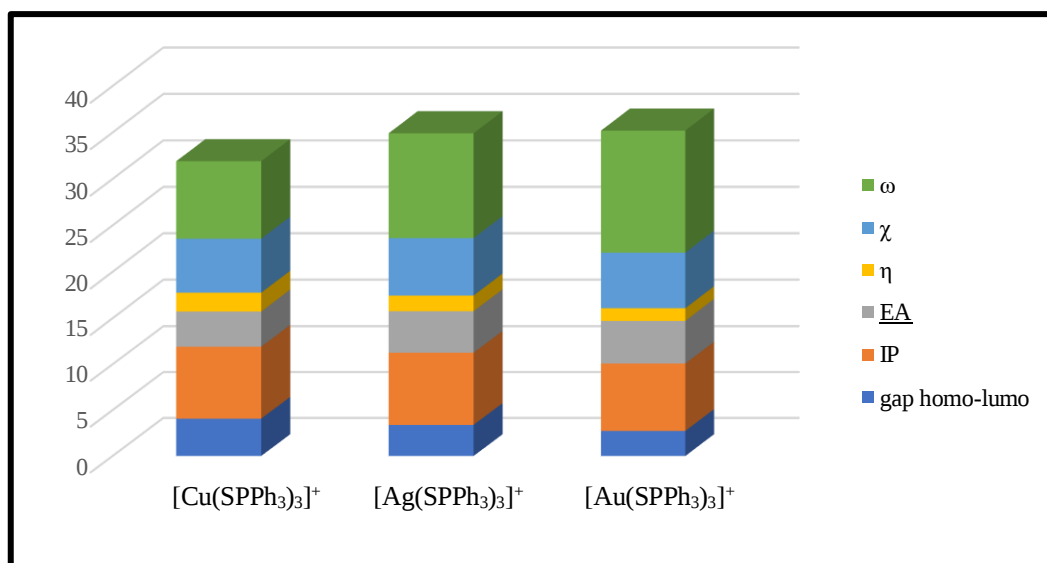
#### I.5.1.1. Indices globaux

Les descripteurs globaux de réactivité, tels que le potentiel d'ionisation (PI), l'affinité électronique (AE), la dureté chimique ( $\eta$ ) et l'indice d'électrophilicité ( $\omega$ ), sont des paramètres dérivés des énergies des orbitales HOMO et LUMO. Ils permettent d'évaluer le comportement électronique d'une molécule, notamment sa capacité à agir comme électrophile ou nucléophile, ainsi que comme donneur ou accepteur d'électrons. L'écart HOMO–LUMO constitue également un indicateur important de la stabilité et de la réactivité chimiques des molécules [14,32].

Les paramètres rassemblés dans le Tableau IV.4 et illustrés à la Figure IV.3 ont été calculés à l'aide de la fonctionnelle B3LYP associée à l'ensemble de base TZ2P, en phase gazeuse. Leur analyse permet de mieux comprendre les propriétés électroniques des complexes de Cu(I), Ag(I) et Au(I) et de fournir des informations complémentaires susceptibles de contribuer à la prédiction de leurs activités biologiques.

**Tableau IV.4 :** Indices de réactivité globaux (A, I,  $\mu$ ,  $\eta$ ,  $\omega$ , S) en eV calculés pour les isomères  $[\text{M}(\text{SP(Ph)}_3)_3]^+$

|                                             | $[\text{Cu}(\text{SP(Ph)}_3)_3]^+$ | $[\text{Ag}(\text{SP(Ph)}_3)_3]^+$ | $[\text{Au}(\text{SP(Ph)}_3)_3]^+$ |
|---------------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Homo                                        | -7.86                              | -7.88                              | -7.36                              |
| Lumo                                        | -3.79                              | -4.49                              | -4.63                              |
| Affinité (A)                                | 3.79                               | 4.49                               | 4.63                               |
| Potentiel d'ionisation(I)                   | 7.86                               | 7.88                               | 7.36                               |
| Gap HOMO-LUMO                               | 4.07                               | 3.39                               | 2.73                               |
| Potentiel chimique ( $\mu$ )                | 5.82                               | 6.18                               | 5.99                               |
| Dureté chimique ( $\eta$ )                  | 2.03                               | 1.69                               | 1.36                               |
| Indice d'électrophilie globale ( $\omega$ ) | 8.34                               | 11.29                              | 13.14                              |
| Mollesse globale (S)                        | 0.49                               | 0.59                               | 0.73                               |



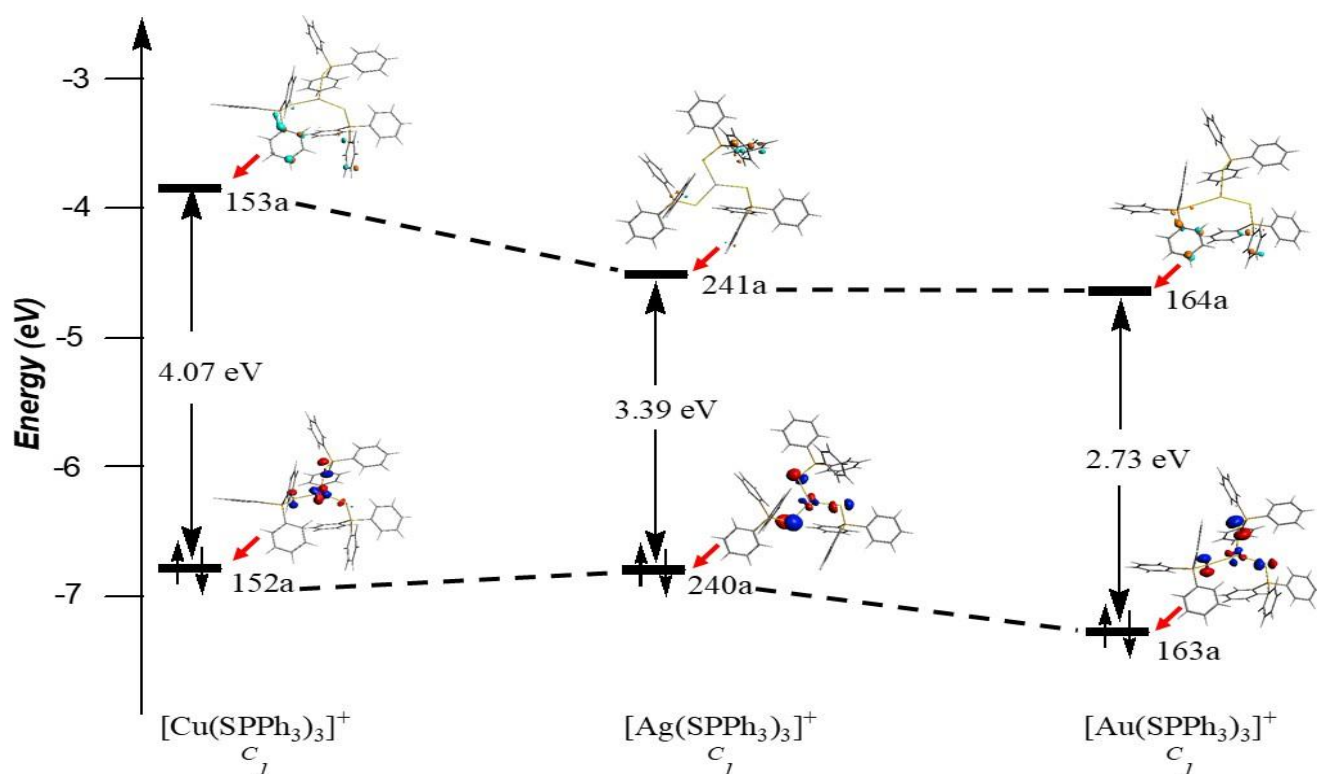
**Figure IV.3 :** variation des descripteurs globaux : (A), (I), ( $\mu$ ), ( $\eta$ ), ( $\omega$ ), donnés en (eV)

#### • Gap énergétique

La différence d'énergie entre l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) et l'orbitale moléculaire vacante la plus basse (LUMO) constitue un paramètre fondamental pour évaluer la réactivité chimique et la stabilité électronique d'une molécule. Dans les complexes de coordination, la réactivité d'un ligand est étroitement liée à ses interactions donneur–accepteur avec le centre métallique. L'orbitale HOMO représente le principal site donneur d'électrons, tandis que la LUMO correspond au principal site accepteur d'électrons. Une faible énergie de la LUMO traduit une plus grande aptitude de la molécule à accepter des électrons. Par conséquent, une diminution de l'écart HOMO–LUMO facilite les transferts électroniques entre le ligand et le centre métallique et conduit généralement à une réactivité chimique plus élevée.

Les complexes mononucléaires présentent des écarts HOMO–LUMO de 4,07 eV pour le complexe du cuivre, 3,39 eV pour celui de l'argent et 2,73 eV pour celui de l'or. En général, un système présentant un large écart HOMO–LUMO est moins réactif chimiquement et possède une plus grande stabilité électronique. À l'inverse, un faible écart HOMO–LUMO est associé à une plus grande polarisabilité et à une réactivité accrue.

Les résultats montrent une diminution progressive de l'écart HOMO–LUMO selon l'ordre Cu (4,07 eV) > Ag (3,39 eV) > Au (2,73 eV). Cette évolution traduit une augmentation de la réactivité chimique dans l'ordre inverse, soit Cu < Ag < Au, le complexe de l'or étant ainsi le plus réactif des trois systèmes étudiés.



**Figure IV.4 :** Diagrammes OM pour les complexes mononucléaires  $[M(SP(Ph)_3)_3]^+$  ( $M=Cu, Ag$  et  $Au$ ) de l'état singlet.

- **Le potentiel d'ionisation (PI) et l'affinité électronique (AE)**

Le potentiel d'ionisation (PI) et l'affinité électronique (AE), selon le théorème de Koopmans [14], sont approximativement égaux aux valeurs absolues des énergies des orbitales HOMO et LUMO, respectivement. Un potentiel d'ionisation élevé traduit une plus grande difficulté à arracher un électron et est généralement associé à une meilleure stabilité électronique. De même, une affinité électronique élevée indique une plus grande aptitude de la molécule à accepter un électron.

Les valeurs du potentiel d'ionisation diminuent selon l'ordre  $Cu (7,86 \text{ eV}) > Ag (7,88 \text{ eV}) > Au (7,36 \text{ eV})$  (adapter l'ordre si tes valeurs exactes diffèrent). Ainsi, les complexes présentant les valeurs les plus élevées de PI retiennent plus fortement leurs électrons de valence et sont donc moins susceptibles de subir une ionisation.

Les valeurs d'affinité électronique sont plus élevées pour le complexe de l'or (4,63 eV) que pour ceux de l'argent (4,49 eV) et du cuivre (3,79 eV). Cette tendance met en évidence la plus grande capacité du complexe d'or à accepter des électrons, en accord avec son caractère électrophile plus prononcé.

- **Potentiel chimique ( $\mu$ )**

Le potentiel chimique ( $\mu$ ) est un descripteur global de réactivité qui permet d'évaluer la stabilité électronique ainsi que la tendance d'une molécule à échanger des électrons avec son environnement. Selon la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), le potentiel chimique est l'opposé de l'électronégativité ( $\chi = -\mu$ ), cette dernière traduisant la capacité d'une espèce chimique à attirer les électrons. Plus le potentiel chimique est négatif (c'est-à-dire plus sa valeur absolue est élevée), plus le composé est stable et moins il est réactif [32]. Le potentiel chimique est calculé selon la relation suivante [14] :

$$\mu = (\text{IP} + \text{EA})/2 \quad (\text{IV.2})$$

Les valeurs du potentiel chimique ( $\mu$ ) des complexes mononucléaires  $[\text{M}(\text{SP(Ph)}_3)_3]^+$  varient en fonction de la nature du métal, avec des valeurs comprises entre 5,82 et 6,18 eV. Le complexe de cuivre présente la valeur la plus faible (5,82 eV), tandis que celui de l'argent possède la plus élevée (6,18 eV). Cette tendance indique que le complexe d'argent présente la plus forte aptitude à attirer les électrons et se comporte ainsi comme le meilleur accepteur d'électrons de la série, favorisant la stabilisation des interactions donneur–accepteur. Le complexe d'or occupe une position intermédiaire avec une valeur de 5,99 eV. En raison de sa forte polarisabilité et de sa dureté modérée, il présente également un caractère électrophile marqué. Globalement, ces résultats mettent en évidence l'influence de la nature du métal sur les propriétés électroniques et la réactivité des complexes étudiés.

- **La dureté chimique ( $\eta$ )**

La dureté chimique ( $\eta$ ) est un descripteur global de réactivité qui permet d'évaluer la stabilité électronique et la réactivité d'une molécule. Elle mesure la résistance d'une espèce chimique aux variations de son nombre d'électrons et constitue ainsi un indicateur de sa stabilité relative [32,33]. Plus la valeur de la dureté chimique est élevée, plus le composé est stable et moins il est réactif. À l'inverse, une faible valeur de  $\eta$  traduit une plus grande facilité de transfert électronique, ce qui peut favoriser la réactivité chimique et, dans certains cas, être associé à une activité biologique accrue. La dureté chimique est calculée selon la relation suivante :

$$\eta = 1/2 (\text{IP} - \text{EA}) \quad (\text{IV.3})$$

D'après les résultats obtenus, les valeurs de la dureté chimique ( $\eta$ ) sont de 2,03 eV, 1,69

et 1,36 eV pour les complexes de Cu(I), Ag(I) et Au(I), respectivement. La dureté chimique suit la même tendance que l'écart énergétique HOMO–LUMO, en décroissant selon l'ordre  $\text{Cu(I)} > \text{Ag(I)} > \text{Au(I)}$ . Une dureté chimique plus faible traduit une molécule plus « molle », plus facilement polarisable et donc plus susceptible de subir des transferts électroniques et des variations de sa densité électronique.

Ces résultats montrent que le complexe d'Au(I) est le plus « mou » ( $S = 0,73 \text{ eV}^{-1}$ ) et également le plus réactif parmi les complexes étudiés, en raison de son plus faible écart HOMO–LUMO ( $\Delta E = 2,73 \text{ eV}$ ). À l'inverse, le complexe de Cu(I) présente la dureté chimique la plus élevée ( $\eta = 2,03 \text{ eV}$ ), ce qui en fait le complexe le plus dur, le plus stable et le moins réactif de la série de Cu(I) apparaît comme le plus dur, le plus stable et le moins réactif de la série

- **L'indice d'électrophilicité ( $\omega$ )**

L'indice d'électrophilicité  $\omega$  est défini par :

$$\omega = \mu^2/2\eta \quad (\text{IV.4})$$

L'indice d'électrophilicité ( $\omega$ ) est un descripteur global de réactivité qui mesure la capacité d'une molécule à accepter des électrons et à se comporter comme un électrophile [14]. Il est largement utilisé comme paramètre prédictif dans l'évaluation de la réactivité chimique et a également été corrélé, dans certaines études, à la toxicité et à l'activité biologique des composés [32,33].

Les résultats regroupés dans le Tableau IV.4 montrent que le complexe de l'or présente la plus forte électrophilicité ( $\omega = 13,14 \text{ eV}$ ), suivi des complexes de l'argent (11,29 eV) et du cuivre (8,34 eV). Cette tendance est cohérente avec les valeurs de la dureté chimique, qui diminuent dans l'ordre  $\text{Cu} (2,03 \text{ eV}) > \text{Ag} (1,69 \text{ eV}) > \text{Au} (1,36 \text{ eV})$ , ainsi qu'avec les valeurs du potentiel chimique. La combinaison d'une faible dureté chimique et d'une forte électrophilicité traduit une plus grande aptitude du complexe d'or à accepter des électrons, ce qui est en accord avec sa réactivité chimique plus élevée.

Les valeurs obtenues,  $\text{Cu} (8,34 \text{ eV}) < \text{Ag} (11,29 \text{ eV}) < \text{Au} (13,14 \text{ eV})$ , montrent que le complexe  $[\text{Au}(\text{SPPH}_3)_3]^+$  possède le caractère électrophile le plus marqué de la série. Cette observation est cohérente avec son plus faible écart HOMO–LUMO, qui facilite l'acceptation d'électrons dans les orbitales vacantes. Par conséquent, ce complexe pourrait présenter un potentiel d'activité biologique plus élevé que les complexes de cuivre et d'argent.

## IV.7. Conclusion

L'analyse structurale des complexes  $[\text{M}(\text{SPPPh}_3)_3]^+$  a montré que les cations  $\text{Cu(I)}$ ,  $\text{Ag(I)}$  et  $\text{Au(I)}$  adoptent une géométrie trigonale plane, caractérisée par des angles de liaison proches de  $120^\circ$ , à l'exception du complexe d' $\text{Au(I)}$ , qui présente une légère déformation. Cette géométrie correspond à un fragment  $\text{ML}_3$  et est conforme à une configuration électronique de 16 électrons de valence métallique (16-MVE).

Les distances de liaison  $\text{M-S}$  calculées sont en bon accord avec les données expérimentales. Elles augmentent selon l'ordre  $\text{Cu-S} < \text{Au-S} < \text{Ag-S}$ . La liaison  $\text{Cu-S}$  est la plus courte en raison du faible rayon ionique de  $\text{Cu(I)}$ , tandis que la liaison  $\text{Au-S}$  est plus courte que  $\text{Ag-S}$ , malgré le rayon atomique plus élevé de l'or, en raison de la contraction relativiste des orbitales 6s. Ces observations sont cohérentes avec les indices de liaison de Wiberg (WBI), qui confirment le caractère essentiellement simple de la liaison métal-soufre.

Tous les complexes privilégient un état de spin singulet, plus stable que l'état triplet, comme le confirment les différences d'énergie libre de Gibbs. Les écarts HOMO-LUMO, relativement élevés pour les trois complexes, témoignent d'une bonne stabilité électronique et sont en accord avec les différences énergétiques importantes observées entre les états singulet et triplet par les méthodes BP86 et B3LYP.

L'analyse EDA montre que les interactions métal-ligand sont stabilisantes dans tous les complexes. Les interactions les plus fortes, correspondant aux valeurs les plus négatives de  $\Delta E_{\text{int}}$ , sont observées pour les complexes de  $\text{Au(I)}$ , suivis de ceux de  $\text{Cu(I)}$ , tandis que les complexes de  $\text{Ag(I)}$  présentent les interactions les plus faibles. La contribution électrostatique ( $\Delta E_{\text{elstat}}$ ) est prédominante dans les trois complexes, représentant environ 63,8 %, 64,8 % et 68,0 % des interactions attractives pour  $\text{Cu(I)}$ ,  $\text{Ag(I)}$  et  $\text{Au(I)}$ , respectivement. Cette prédominance indique que la liaison métal-ligand est majoritairement de nature électrostatique. En revanche, la contribution orbitale ( $\Delta E_{\text{orb}}$ ) est plus importante dans le complexe de  $\text{Cu(I)}$ , traduisant un caractère covalent plus marqué. L'ordre décroissant des interactions orbitales est le suivant :  $[\text{Cu}(\text{SPPPh}_3)_3]^+ > [\text{Ag}(\text{SPPPh}_3)_3]^+ > [\text{Au}(\text{SPPPh}_3)_3]^+$ .

Les calculs DFT montrent enfin que les complexes de  $\text{Au(I)}$  présentent la plus forte réactivité chimique, suivis de ceux de  $\text{Ag(I)}$ , tandis que les complexes de  $\text{Cu(I)}$  sont les plus stables et les moins réactifs. Cette tendance est cohérente avec les descripteurs globaux de réactivité (gap HOMO-LUMO, dureté chimique et indice d'électrophilicité), ainsi qu'avec le caractère principalement électrostatique des liaisons métal-ligand mis en évidence par l'analyse EDA.

## Références bibliographiques

- [1] Pyykkö, P., Runeberg, N., & Mendizabal, F. (1997). Theory of the  $d^{10}$ – $d^{10}$  Closed-Shell Attraction: 1. Dimers Near Equilibrium. *Chemistry- A European Journal*, 3(9), 11451-1457. 0947-6539 97 0109-1457
- [2] Wu, H., Qu, Y., Wang, C., Wu, Y., & Zhao, K. (2020). Mononuclear copper (I) and binuclear silver (I) complexes of  $\text{SPPH}_3$  ligand: Synthesis, crystal structure, properties. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 195(2), 88-95. <https://doi.org/10.1080/10426507.2019.1635597>
- [3] Tang, X., Qu, Y., Zhao, K., Wang, C., Wu, Y., Mao, S., & Wu, H. (2019). Synthesis, crystal structure, fluorescence, and antioxidant properties of a binuclear Ag (I) complex based on the  $\text{SPPH}_3$  ligand. *Journal of Chemical Research*, 43(5-6), 184-188. <https://doi.org/10.1177/1747519819857503>
- [4] Quin, L. D. (2000). *A Guide to Organophosphorus Chemistry*. Wiley-Interscience.
- [5] Nguyen, T. B. (2022). Convenient synthesis of triphenylphosphine sulfide from sulfur and triphenylphosphine. *Clean Technologies*, 4(2), 234-238. <https://doi.org/10.3390/cleantechnol4020013>
- [6] Becke AD (1986). Density functional calculations of molecular bond energies. *J Chem Phys* 84:4524– 4529. <https://doi.org/10.1063/1.450025>
- [4] Quin, L. D. (2000). *A Guide to Organophosphorus Chemistry*. Wiley-Interscience.
- [5] Braye, E. H., & Mislow, K. (1961). *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 2018–2022
- [6] Brands, M. B., Nitsch, J., & Guerra, C. F. (2018). Relevance of orbital interactions and Pauli repulsion in the metal–metal bond of coinage metals. *Inorganic Chemistry*, 57(5), 2603-2608. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b02994
- [7] Lee C, Yang W, Parr RG (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys Rev B* 37:785–789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
- [8] Perdew JP (1986) Erratum: Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys Rev B* 34:7406–7406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.7406>
- [9] Becke AD (1993) Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J Chem Phys* 98:5648.
- [10] ADF2022.01. SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Univ. Amsterdam, Netherlands. <http://www.scm.com>
- [11] Merzoug M, Zouchoune B (2018) Molecular models of monometallic-phenazine sandwich complexes  $\text{M}(\text{phz})_2$  ( $\text{M} = \text{Ti, Cr, Fe, and Ni}$ ;  $\text{phz} = \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ ): a DFT investigation. *J New Technol. Mater.* 8:44-54. <http://hdl.handle.net/123456789/15380>
- [12] Zaiter A, Zouchoune B (2018) Electronic structure and energy decomposition of binuclear transition metal complexes containing  $\beta$ -diketiminato and imido ligands: spin state and metal's nature effects. *Struct Chem* 29:1307–1320. <https://doi.org/10.1007/s11224-018-1112-6>
- [13] Naili N, Kahlal S, Zouchoune B, Saillard JY, Braunstein P (2023) Carbonylmetallates as Versatile 2-, 4- or 6-Electron Donor Metalloligands in Transition-Metal Complexes and Clusters: A Global Approach. *Chem Eur J* 29:e202203557. <https://doi.org/10.1002/chem.202203557>

- [14] Hafsi Y, Mecheri S, Zouchoune B (2023) Molecular and electronic structures, bonding analysis, and UV–Vis spectra predictions of quinolino[3,2-b] benzodiazepine and quinolino[3,2-b] benzoxazepine metal transition  $\text{M(L)}_2\text{Cl}_2$  and  $\text{M(L)Cl}_2$  complexes. *Struct Chem* 34:2051–2064.  
<https://doi.org/10.1007/s11224-023-02145-9>
- [15] Mokrane Z, Zouchoune B, Zaiter A (2020) Coordination's preference and electronic structure of N-heterocyclic carbene–monometallic complexes: DFT evaluation of  $\sigma$ -bonding and  $\pi$ -back bonding interactions *Theor Chem Acc* 139:114. <https://doi.org/10.1007/s00214-020-02628-6>
- [16] Zerizer MA, Nemdili H, Zouchoune B (2022) Electron transfers' assessment between stannol ring of triple-decker complexes and  $\text{M(CO)}_5$  ( $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$ ),  $\text{MnCp(CO)}_2$ , and  $\text{CoCp(CO)}$  metallic fragments: Bonding and energy decomposition analysis. *Polyhedron* 223:115960  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.115960>
- [17] Mecheri S, Zouchoune B (2023) Terminal and bridging ligand effects on  $\text{M(I)}\text{--M(I)}$  multiple bonding: A DFT investigation of the coordination in  $(\text{X})[\text{M}_2\text{Cl}]\text{L}_2$  complexes ( $\text{M} = \text{Cr, Fe, L} = \text{CO, PEt}_3, \text{X} = \text{Cl, allyl, Cp, and indenyl}$ ). *Int J Quantum Chem* 123:e 27089. <https://doi.org/10.1002/qua.27089>
- [18] Zouchoune B, Mansouri L (2019) Electronic structure and UV–Vis spectra simulation of square planar Bis(1-(4-methylphenylazo)-2-naphtol)-Transition metal complexes  $[\text{M(L)}_2]_x$  ( $\text{M} = \text{Ni, Pd, Pt, Cu, Ag}$ , and  $x = -1, 0, +1$ ): DFT and TD-DFT study. *Struct Chem* 30:691–701.  
<https://doi.org/10.1007/s11224-018-1215-0>
- [19] Zouchoune F, Zendaoui SM, Bouchakri N, Djedouani A, Zouchoune B (2015) Electronic structure and vibrational frequencies in dehydroacetic acid (DHA) transition-metal complexes: A DFT study *J Mol Struct* 945:78–84.
- [20] Benmachiche A, Zouchoune B (2019) Coordination and ligands' effects in trinuclear  $[\text{Pd}_3(\text{COT})_2(\text{L})]^{2+}$  ( $\text{L} = \text{H}_2\text{O, CO, N}_2, \text{HCN, HNC, NH}_3, \text{PH}_3, \text{PCl}_3, \text{PF}_3, \text{CS, CH}_2$ ) sandwich complexes of cyclooctatetraene: theoretical investigation. *Struct Chem* 30:2339–2346.
- [21] Benaïssa A, Bouhadiba A, Naili N, Chekkal F, Khelfaoui M, Bouras I, Madjram MS, Zouchoune B, Mogali S, Malfi N, Nouar L, Madi F (2023) Computational investigation of dimethoate and  $\beta$ -cyclodextrin inclusion complex: molecular structures, intermolecular interactions, and electronic analysis. *Struct Chem* 34:1189–1204. <https://doi.org/10.1007/s11224-023-02162-8>.
- [22] Allal H, Nemdili H, Zerizer MA, Zouchoune B (2024) Molecular structures, chemical descriptors, and pancreatic lipase (1LPB) inhibition by natural products: a DFT investigation and molecular docking prediction. *Struct Chem* 35:223–239. <https://doi.org/10.1007/s11224-023-02176-2>
- [23] Weinhold F, Landis CR (2005). *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*. Cambridge University Press.
- [24] Klamt A, Schumann G (1993) COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*: 799–805.
- [25] Hartwig, J. F. (2010). *Organotransition Metal Chemistry : From Bonding to Catalysis*.
- [26] Guajardo Maturana, R. (2015). Study of cyclic metal-ligand complexes containing closed-shell coinage metals: formation and consequence of bonding interactions between the  $d^{10}$ - $d^{10}$  centers.

- [27] Wiberg KB (1968) Application of the Pople-Santry-Seeger CNDO method to the cyclopropylcarbanyl and cyclobutyl cation and bicyclobutane. *Tetrahedron* 24:1083–1096.  
[https://doi.org/10.1016/0040-4020\(68\)88057-3](https://doi.org/10.1016/0040-4020(68)88057-3)
- [28] Frenking G, Fröhlich N (2000) The Nature of the Bonding in Transition-Metal Compounds. *Chem Rev* 100:717–774. <https://doi.org/10.1021/cr980401l>
- [29] Aimene N, Zaiter A, Nemdili H, Zouchoune B (2024) Nature of the chemical bonding and electronic structure of dicoordinated copper(I) complexes of alkenes, alkynes, and NHC ligands: a DFT overview. *Struct Chem*. <https://doi.org/10.1007/s11224-024-02366-6>
- [30] Niu, S., & Hall, M. B. (2000). Theoretical studies on transition metal complexes:  $\sigma$ -donation and  $\pi$ -backdonation. *Coordination Chemistry Reviews*, 200, 747–759.
- [31] Ghosh, A. (2006). Electronic structure of transition-metal complexes: Insights from theoretical studies. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 11, 712–724.
- [32] Zouchoune, B. (2020). How ascorbic acid and hesperidin improve the biological activities of the cinnamon: Theoretical investigation. *Structural Chemistry*, 31(6), 2333-2340.  
<https://doi.org/10.1007/s11224-020-01594-w>
- [33] Bédé, A. L., Koné, M., Ouattara, S. C., & Bamba, E. H. S. (2017). Stabilité et Réactivité de dérivés de Benzothiazole: Étude par la théorie de la fonctionnelle de densité.
- [34] Redjem, N., Lakehal, S., Lakehal, A., Morell, C., Merzoud, L., & Chermette, H. (2022). Reactivity and a Charge-Transfer Model Analysis in Aminopolycarboxylic–Metal Complexes. *Inorganic Chemistry*, 61(11), 4673-4680.

**Chapitre V:**  
**Etude théorique des complexes**  
**binucléaires de**  
**Cuivre (I), d'Argent (I), d'Or (I)**  
**et  $SP(Ph)_3$**

## V.1. Introduction

Les complexes bimétalliques des métaux du groupe 11 (Cu(I), Ag(I) et Au(I)) occupent une place importante en chimie de coordination en raison de leurs propriétés électroniques et structurales particulières [1,2]. Ces systèmes présentent souvent des interactions métallophiles ( $M \cdots M$ ), telles que les interactions cuprophiles, argentophiles et aurophiles [3,4], qui leur confèrent un intérêt considérable dans des domaines tels que la catalyse homogène, les matériaux luminescents et la chimie supramoléculaire [5].

Dans ces complexes, deux centres métalliques sont reliés par des ligands pontants, dont la nature peut favoriser ou, au contraire, limiter les interactions métal–métal. Les propriétés électroniques et structurales de chaque centre métallique sont ainsi influencées par la présence du second centre, ce qui modifie la stabilité, la réactivité et les propriétés physicochimiques de l'ensemble du système [5]. Le choix du ligand constitue donc un facteur déterminant dans le contrôle des interactions métal–ligand et métal–métal.

Parmi les ligands les plus étudiés, le sulfure de triphénylphosphine (SPPPh<sub>3</sub>), obtenu par oxydation de la triphénylphosphine (PPh<sub>3</sub>), occupe une place particulière grâce à sa capacité à moduler les interactions métal–ligand et à ajuster les propriétés électroniques ainsi que la stabilité des complexes [5]. Ce ligand a été largement utilisé en chimie de coordination des métaux du groupe 11 (Cu, Ag et Au) ainsi que d'autres métaux de transition, conduisant à la formation de nombreux complexes stables [6–8].

Dans ce chapitre, nous présentons une étude théorique des complexes bimétalliques  $[M_2(SPPPh_3)_4]^{2+}$  ( $M = Cu, Ag$  ou  $Au$ ) à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'objectif principal est d'analyser les facteurs gouvernant leur stabilité, leur réactivité et la nature des interactions métal–ligand et métal–métal. Les calculs ont été réalisés à l'aide du programme ADF, qui intègre l'approximation relativiste ZORA, indispensable pour décrire correctement les métaux lourds, et permet l'utilisation de fonctionnelles de type GGA, telles que BP86, reconnues pour leur fiabilité dans la modélisation des complexes de métaux de transition [9].

## V.2. Méthodes de calculs

Les optimisations géométriques ont été réalisées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la fonctionnelle BP86, qui combine la fonction d'échange de Becke et la fonction de corrélation de Perdew. Les calculs auto-cohérents (SCF) ont été effectués à l'aide d'orbitales de type Slater (STO) [10–13]. Les ensembles de base utilisés sont de qualité triple- $\zeta$  avec deux fonctions de polarisation (TZ2P), comprenant des fonctions p

et d pour les atomes d'hydrogène, ainsi que des fonctions d et f pour les autres atomes.

Pour les composés des métaux de transition, les électrons de cœur des éléments du groupe principal ainsi que ceux des atomes de Cu, Ag et Au ont été traités à l'aide de l'approximation du noyau gelé (Frozen Core). Ce niveau de calcul est noté BP86/TZ2P [14,15]. Ce choix méthodologique se justifie par la capacité reconnue de la fonctionnelle BP86 à reproduire avec précision les propriétés géométriques et électroniques des complexes de métaux de transition, en particulier ceux du groupe 11, tout en offrant un excellent compromis entre précision et coût computationnel [16–18].

Un ensemble auxiliaire de fonctions STO de types s, p, d, f et g a été utilisé pour ajuster la densité électronique et assurer une représentation précise des potentiels de Coulomb et d'échange au cours des cycles SCF. Les effets relativistes scalaires ont été pris en compte à l'aide de l'approximation relativiste ZORA (Zero-Order Regular Approximation). Toutes les structures optimisées ont été vérifiées par des calculs de fréquences vibrationnelles afin de confirmer qu'elles correspondent à de véritables minima sur la surface d'énergie potentielle, c'est-à-dire en l'absence de fréquences imaginaires. Les charges atomiques partielles ont été déterminées selon le schéma de partitionnement de Hirshfeld. L'ensemble des calculs a été réalisé à l'aide du logiciel ADF [8].

### V.3. Résultats et discussions

Des optimisations géométriques ont été réalisées sur les complexes binucléaires de symétrie  $C_i$ , notés  $[\text{M}_2(\text{SPPPh}_3)_4]^{2+}$  ( $\text{L} = \text{SPPPh}_3$  et  $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$  ou  $\text{Au}$ ). Les structures optimisées montrent que les trois complexes adoptent une géométrie triangulaire plane autour de chaque centre métallique. L'étude comparative de leur stabilité électronique entre l'état fondamental singulet ( $S = 0$ ) et l'état triplet ( $S = 1$ ) révèle des différences significatives liées à la nature du métal.

Les calculs DFT réalisés avec l'ensemble de base TZ2P montrent que tous les complexes privilégient l'état singulet, plus stable que l'état triplet. Les écarts énergétiques HOMO–LUMO calculés sont de 2,38, 2,87 et 3,12 eV avec la fonctionnelle BP86, et de 4,08, 4,40 et 4,22 eV avec la fonctionnelle B3LYP, respectivement pour les complexes de Cu, Au et Ag. Les résultats mettent en évidence une variation progressive du gap HOMO–LUMO selon l'ordre  $\text{Cu} < \text{Au} < \text{Ag}$ . Le complexe de cuivre présente le plus faible écart énergétique, ce qui traduit une plus grande réactivité électronique. À l'inverse, le complexe d'argent possède le gap le plus élevé, indiquant une stabilité électronique plus importante. Les orbitales HOMO sont principalement localisées sur les atomes de soufre, avec une faible contribution des centres métalliques, tandis que les

orbitales LUMO sont majoritairement localisées sur les centres métalliques.

Les distances de liaison M–S montrent une tendance générale à l’augmentation dans la série : Cu–S (2,248–2,641 Å), Ag–S (2,480–2,567 Å) et Au–S (2,589–3,133 Å). Cette évolution est cohérente avec l’augmentation de la taille des atomes en descendant dans le groupe 11. Toutefois, les effets relativistes associés à l’or [19] limitent l’allongement attendu des liaisons Au–S en raison de la contraction des orbitales 6s et de la stabilisation des orbitales 5d. Les indices de liaison de Wiberg (WBI), compris entre 0,220 et 0,412 (Tableau V.1), confirment le caractère essentiellement simple des liaisons métal–soufre.

Les paramètres structuraux obtenus par calcul sont en bon accord avec les valeurs expérimentales rapportées dans la littérature [1]. En particulier, les distances métal–métal calculées sont proches des valeurs expérimentales, estimées à environ 3,663 Å, avec une erreur relative moyenne d’environ 0,19 Å.

Les distances M–M varient significativement selon la nature du métal, traduisant une évolution des interactions métallophiles au sein de la série. Les distances métal–métal observées dans les complexes binucléaires suivent l’ordre : Cu–Cu < Au–Au < Ag–Ag, mettant ainsi en évidence la présence d’interactions métallophiles.

La distance calculée entre les atomes de cuivre est de 3,379 Å (BP86), valeur inférieure à la somme des rayons de van der Waals correspondants, ce qui indique une interaction  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  relativement marquée. En revanche, la distance  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$  est de 3,473 Å, légèrement supérieure à la somme des rayons de van der Waals de deux atomes d’argent (3,44 Å) [19], suggérant une interaction argentophile faible. Cette interprétation est corroborée par la faible valeur de l’indice de liaison de Wiberg (WBI = 0,030). Pour le complexe d’or, la distance  $\text{Au}\cdots\text{Au}$  calculée atteint 4,178 Å, accompagnée d’une valeur de WBI = 0,010, indiquant une interaction aurophile très faible.

Les valeurs calculées des angles S1–M–S2 autour de chaque centre métallique sont comprises entre 87° et 168°, en bon accord avec les données expérimentales (93,38° et 163,42°) [19]. Les angles S–M–S s’écartent légèrement des valeurs expérimentales, avec des déformations plus marquées pour le complexe de cuivre ( $\approx 87$ – $163^\circ$ ), suivies des complexes d’argent ( $\approx 87$ – $161,9^\circ$ ) et d’or ( $\approx 87$ – $167,8^\circ$ ). Ces résultats mettent en évidence une plus grande flexibilité géométrique du complexe d’Au(I), attribuable aux effets relativistes caractéristiques des métaux lourds [19].

**Tableau V.1:** Données calculées pour les complexes  $[M_2(L1)_4]^{+2}$  (M= Cu, Ag et Au, L1= SP(Ph)<sub>3</sub>) en utilisant BP86, les valeurs entre parenthèses sont pour B3LYP.

| Complexes                       | $[Cu_2( SP(Ph)_3)_4]^{+2}$ |                            | $[Ag_2( SP(Ph)_3)_4]^{+2}$ |                            | $[Au_2( SP(Ph)_3)_4]^{+2}$ |                            |
|---------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Symetry<br>(spin)               | (C <sub>i</sub> )<br>(S=0) | (C <sub>i</sub> )<br>(S=1) | (C <sub>i</sub> )<br>(S=0) | (C <sub>i</sub> )<br>(S=1) | (C <sub>i</sub> )<br>(S=0) | (C <sub>i</sub> )<br>(S=1) |
| HOMO-LUMO (eV)                  | 2.38 (4.08)                | -                          | 2.87(4.4)                  | -                          | 3.12(4.22)                 | -                          |
| $\Delta E_{rel}$ (kcal/mol)     | 0.0 (0.0)                  | 47.5 (89.2)                | 0.0 (0.0)                  | 56.7(86.5)                 | 0.0 (0.0)                  | 68.8 (87.6)                |
| $\Delta G_{S/T}$ (kal/mol)      | 0.0                        | 47.70                      | 0.0                        | 52.8                       | 0.0                        | 0.0                        |
| $\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> ) | - 14.62                    | -15.73                     | -25.94                     | 10.88                      | 14.12                      | 11.97                      |
| M(1)-M (2)                      | 3.379                      | 2.527                      | 3.473<br>3.663             | 3.488                      | 4.178                      | 3.488                      |
| M(1)-S(1)                       | 2.248                      | 2.242                      | 2.480<br>2.448             | 2.476                      | 2.389                      | 2.316                      |
| M(1)-S(2)                       | 2.541                      | 2.304                      | 2.657<br>2.865             | 2.694                      | 3.533                      | 2.476                      |
| M(1)-S(3)                       | 2.195                      | 2.243                      | 2.496<br>2.431             | 2.493                      | 2.323                      | 2.579                      |
| M(2)-S(1)                       | 2.441                      | 2.304                      | 2.567<br>2.865             | 2.694                      | 2.533                      | 2.479                      |
| M(2)-S(2)                       | 2.248                      | 2.242                      | 2.480<br>2.448             | 2.476                      | 2.389                      | 2.342                      |
| M(2)-S(4)                       | 2.441                      | 2.243                      | 2.496<br>2.431             | 2.493                      | 2.533                      | 2.579                      |
| M(1)-S(1)-M (2)                 | 87                         | 67.5                       | 86.9<br>86.6               | 84.7                       | 93.3                       | 87.8                       |
| M(1)-S(2)-M (2)                 | 87                         | 67.5                       | 86.9<br>84.5               | 84.7                       | 93.3                       | 87.8                       |
| S(1)-M(1)-S(2)                  | 93                         | 112.5                      | 93.1<br>93                 | 95.3                       | 86.7                       | 92.2                       |
| S(1)-M(2)-S(2)                  | 93                         | 112.5                      | 93.1<br>94.2               | 95.3                       | 86.7                       | 92.2                       |
| S(3)-M(1)-S(1)                  | 163                        | 140.3                      | 160.7<br>163.4             | 164.8                      | 167.8                      | 165.5                      |
| S(3)-M(2)-S(2)                  | 103.2                      | 106.4                      | 105.8<br>104.7             | 99.8                       | 99.4                       | 99.6                       |
| S(2)-M(1)-S(2)                  | 163                        | 140.3                      | 160.7<br>161.9             | 164.8                      | 167.8                      | 165.5                      |
| S(4)-M(2)-S(1)                  | 103.2                      | 106.4                      | 105.8<br>101.9             | 99.8                       | 99.4                       | 99.6                       |
| Spin density                    | -                          | 0.246                      | -                          | 0.110                      | -                          | 0.115                      |
| <b>WBI</b>                      |                            |                            |                            |                            |                            |                            |
| M(1)-M(2)                       | 0.100                      | 0.010                      | 0.030                      | 0.003                      | 0.010                      | 0.130                      |
| M(1)-S(1)                       | 0.360                      | 0.334                      | 0.322                      | 0.340                      | 0.470                      | 0.120                      |
| M(1)-S(2)                       | 0.220                      | 0.114                      | 0.100                      | 0.110                      | 0.051                      | 0.040                      |
| M(1)-S(3)                       | 0.020                      | 0.001                      | 0.013                      | 0.001                      | 0.001                      | 0.035                      |
| M(1)-S(4)                       | 0.412                      | 0.320                      | 0.353                      | 0.260                      | 0.414                      | 0.094                      |
| Charge moyenne M                | 0.73                       | 0.59                       | 0.69                       | 0.50                       | 0.35                       | 0.10                       |

### V.5. Analyse des liaisons moléculaires

L'étude des populations des orbitales moléculaires permet de mieux comprendre la nature des interactions de liaison entre les différents fragments [13]. L'analyse des orbitales naturelles de liaison (NBO) constitue un outil efficace pour étudier les liaisons inter- et intramoléculaires, les interactions entre les donneurs (ligands) et les accepteurs (centres métalliques), ainsi que les phénomènes de transfert de charge au sein des structures moléculaires [20].

Les données relatives aux populations électroniques, obtenues par l'analyse NBO, mettent en évidence une occupation plus importante des orbitales liantes dans l'état singulet. Ce résultat confirme que la stabilisation des complexes provient principalement de la donation  $\sigma$ . Ainsi, l'état singulet correspond non seulement à la configuration de plus basse énergie, mais également à celle qui favorise les interactions métal–ligand et conduit à la géométrie la plus stable.

L'analyse des populations électroniques et des charges naturelles des centres métalliques dans les complexes binucléaires  $[M_2(SPPPh_3)_4]^{2+}$  ( $M = Cu, Ag$  et  $Au$ ) fournit des informations précieuses sur la nature des interactions métal–métal ainsi que sur les phénomènes de donation et de rétrodonation mis en jeu (Tableau V.2).

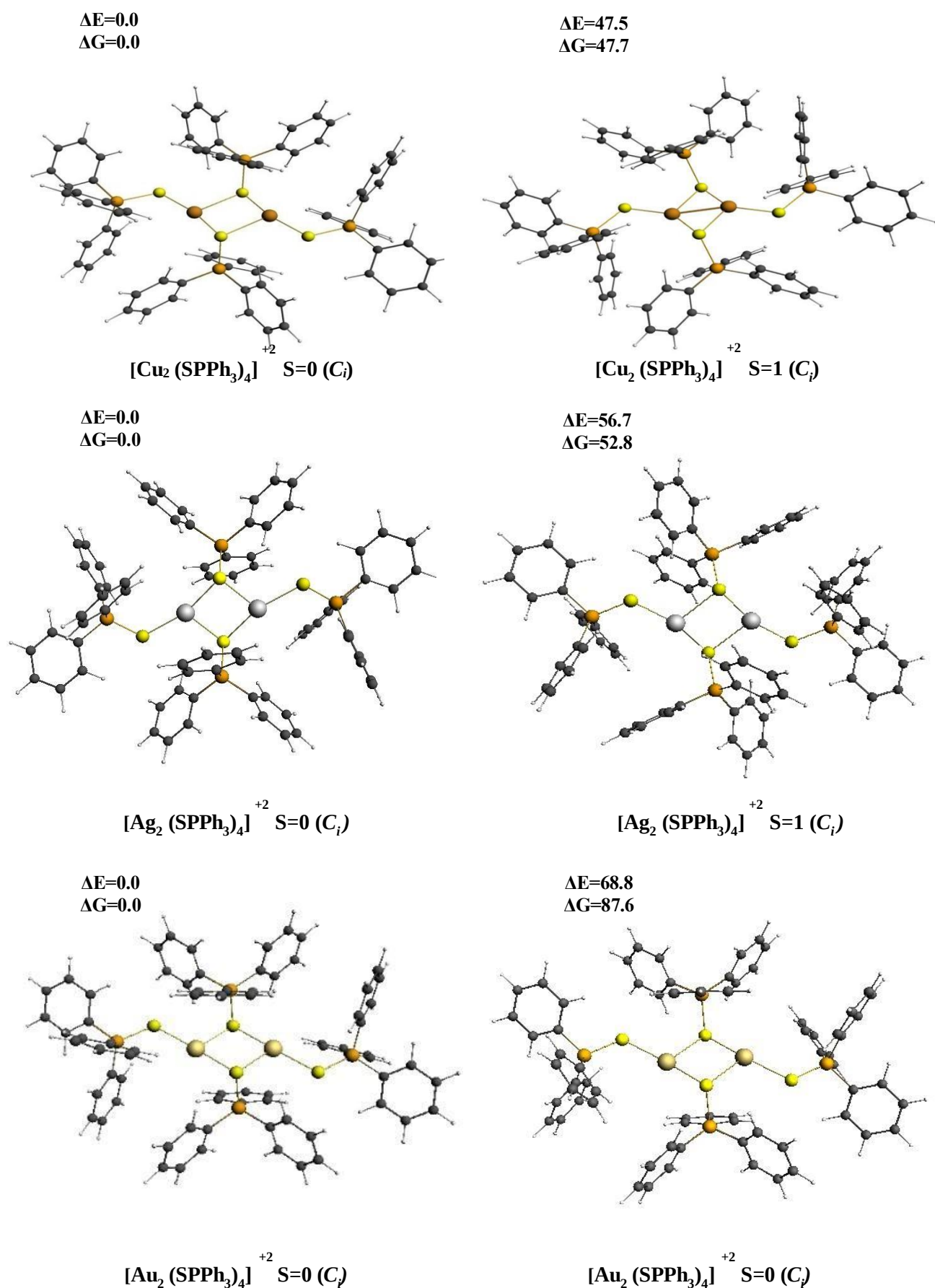
L'étude des populations naturelles des orbitales moléculaires de ces complexes (Tableau V.2) montre qu'une seule orbitale de type  $\sigma$  (HOMO du fragment) participe au transfert électronique. Selon l'analyse NBO, les configurations électroniques naturelles des atomes métalliques sont  $[Ar]3d^{9.88}4s^{0.51}4p^{0.02}$  pour le cuivre,  $[Kr]4d^{9.92}5s^{0.46}5p^{0.01}$  pour l'argent et  $[Xe]4f^{14}5d^{9.81}6s^{0.82}$  pour l'or. Les charges naturelles calculées sont respectivement de +0,62 e pour le cuivre, +0,63 e pour l'argent et +0,43 e pour l'or. Ces résultats mettent en évidence un transfert de charge du ligand vers le métal, confirmant le rôle donneur des atomes de soufre du ligand  $SP(Ph)_3$ .

Les complexes de  $Cu(I)$  et d' $Ag(I)$  présentent une occupation de l'orbitale  $\sigma$  relativement élevée (1,66–1,70 e), correspondant à une donation modérée du ligand (0,30–0,34 e). Ce transfert électronique, associé à des charges métalliques relativement élevées (+0,62 et +0,63 e), traduit des interactions principalement de nature ionique, avec un caractère covalent limité. En revanche, le complexe d' $Au(I)$  se distingue par une occupation  $\sigma$  plus faible (1,54 e), accompagnée d'une donation électronique plus importante (0,46 e). Ce comportement est directement attribué aux effets relativistes, qui stabilisent l'orbitale 6s de l'or. La charge métallique plus faible (+0,43 e) traduit une rétention plus importante de la densité électronique sur le centre métallique, ce qui confère à la liaison  $Au-S$  un caractère plus covalent.

L'analyse des écarts HOMO–LUMO des complexes  $[M_2(SP(Ph)_3)_4]^{2+}$  ( $M = Cu, Ag$  et  $Au$ ) met en évidence une tendance décroissante suivant l'ordre  $Cu > Ag > Au$ . Les complexes de cuivre, caractérisés par un écart énergétique plus élevé ( $\approx 3,3$  eV), présentent une plus grande stabilité électronique et une réactivité plus faible. Les complexes d'argent occupent une position intermédiaire entre stabilité et réactivité. En revanche, les complexes d'or apparaissent comme les plus réactifs en raison de leur plus faible écart énergétique ( $\approx 2,7$  eV) et du caractère plus covalent de la liaison  $Au-S$ , attribué principalement aux effets relativistes.

**Tableau V.2:** Occupations orbitales  $\sigma$  calculées du ligand  $SPPH_3$  après interaction (Ligand)) ( $L = SP(Ph)_3$  avec le fragment  $M(SP(Ph)_3)_2$  ( $M = Cu, Ag$  et  $Au$ ) de la fonction BP86.

| Complexes                 | occupation $\sigma$ |            | Configuration électronique    | Charge métallique moyenne |
|---------------------------|---------------------|------------|-------------------------------|---------------------------|
|                           | $\sigma_1$          | $\sigma_2$ |                               |                           |
| $[Cu_2(SP(Ph)_3)_3]^{+2}$ | 1.95 (76a)          | 1.66 (77a) | $3d^{9.88}4s^{0.51}4p^{0.02}$ | +0.62                     |
| $[Ag_2(SP(Ph)_3)_3]^{+2}$ | 1.95 (76a)          | 1.70 (75a) | $4d^{9.92}5s^{0.46}5p^{0.01}$ | +0.63                     |
| $[Au_2(SP(Ph)_3)_3]^{+2}$ | 1.88 (76a)          | 1.54(75a)  | $4f^{14.0}5d^{9.81}6s^{0.82}$ | +0.43                     |



**Figure V.1:** Structures optimisées des complexes  $\text{M}_2(\text{L})_4$  ( $\text{M}=\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$  et  $\text{Au}$ ,  $\text{L}=\text{SPPPh}_3$ ). Les  $\Delta E$  et  $\Delta G$  en Kcal/mol sont l'énergie relative et l'énergie libre de Gibbs entre les états singulet ( $\text{S}=0$ ) et triplet ( $\text{S}=1$ ),

## V.6. Analyse de la décomposition énergétique

La méthode EDA-NOCV, développée par Ziegler et Rauk, a été utilisée afin de quantifier la nature des interactions de liaison entre le métal M et les ligands L dans les complexes étudiés. Dans cette approche, l'énergie d'interaction  $\Delta E_{\text{int}}$  est décomposée en trois contributions principales : l'interaction électrostatique  $\Delta E_{\text{elstat}}$ , de nature attractive, la répulsion de Pauli  $\Delta E_{\text{Pauli}}$ , de nature répulsive, et l'interaction orbitale  $\Delta E_{\text{orb}}$ , également attractive, qui traduit le transfert de charge ainsi que la polarisation résultant des interactions entre les orbitales occupées et vacantes des deux fragments [21–24].

Cette analyse nécessite de diviser le complexe en deux (ou plusieurs) fragments. Dans le présent travail, l'EDA a été appliquée aux complexes binucléaires dans leur état fondamental singulet, selon la relation :

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{orb}} \quad (\text{V.1})$$

Une analyse EDA a ainsi été réalisée sur les complexes binucléaires  $[\text{M}_2(\text{SPPPh}_3)_4]^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag} \text{ et } \text{Au}$ ) à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le programme ADF.

Les résultats présentés dans le Tableau V.3 montrent que l'intensité des interactions entre les fragments dépend de la nature du métal. Les valeurs de  $\Delta E_{\text{int}}$  sont positives pour les trois complexes, indiquant que l'interaction globale entre les fragments est dominée par une contribution répulsive. Les complexes de Au(I) et Ag(I) présentent les valeurs de  $\Delta E_{\text{int}}$  les plus faibles (20,26 et 20,61 kcal/mol, respectivement), tandis que le complexe de Cu(I) possède la valeur la plus élevée, traduisant une répulsion plus importante entre les fragments.

Cette répulsion provient essentiellement de la forte contribution électrostatique entre les deux centres métalliques cationiques, comme l'indiquent les valeurs de  $\Delta E_{\text{elstat}}$  : 209,3 kcal/mol pour Cu, 96,48 kcal/mol pour Ag et 74,20 kcal/mol pour Au. Cette diminution de  $\Delta E_{\text{elstat}}$  de Cu vers Au est cohérente avec l'augmentation des distances métal–métal ( $r_{\text{MM}}$ ) calculées, qui sont de 2,71 Å pour Cu–Cu, 2,97 Å pour Ag–Ag et 3,01 Å pour Au–Au. L'augmentation de la distance entre les deux centres métalliques réduit la répulsion électrostatique, ce qui explique les valeurs plus faibles de  $\Delta E_{\text{elstat}}$  observées pour les complexes d'argent et d'or.

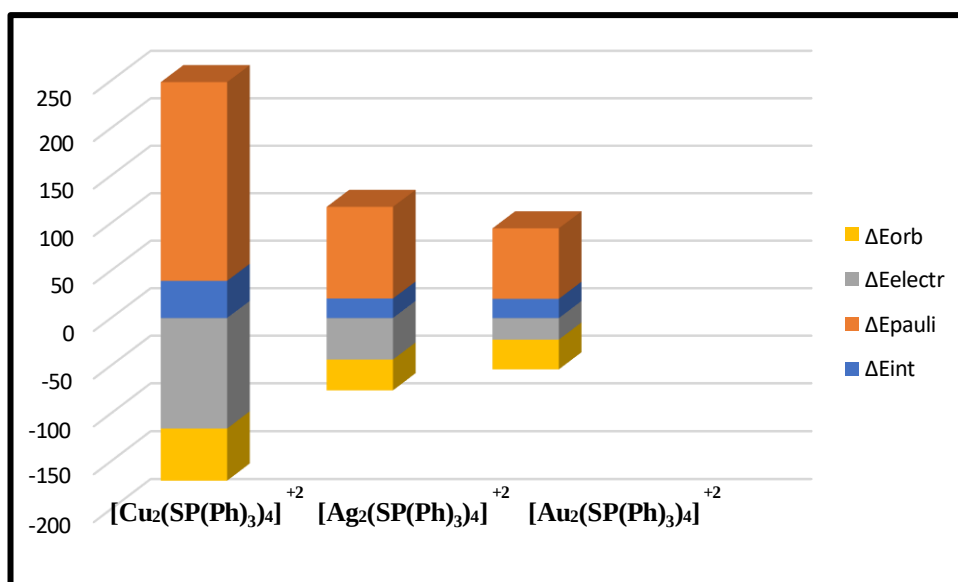
L'analyse EDA met également en évidence que les interactions métal–ligand dans ces complexes présentent une double nature, à la fois électrostatique et covalente, dont la contribution relative dépend de la nature du métal. Les complexes de Cu(I) et Ag(I) sont

caractérisés par une prédominance de la contribution électrostatique, représentant respectivement 68,0 % et 57,5 % de l'interaction attractive totale, tandis que la contribution orbitale, reflétant le caractère covalent de la liaison, est de 32,0 % pour le cuivre et de 42,5 % pour l'argent. En revanche, le complexe de Au(I) présente une contribution orbitale majoritaire (58,1 %), contre 41,9 % pour la contribution électrostatique, ce qui traduit un caractère covalent plus prononcé de la liaison métal–ligand.

Ce renforcement du caractère covalent dans le complexe d'or est attribué à un meilleur recouvrement des orbitales du métal et du ligand, favorisé par les effets relativistes propres à l'or. Cette interprétation est en accord avec les paramètres structuraux calculés, les distances de liaison Au–S étant plus courtes que les distances Ag–S, malgré le rayon atomique plus élevé de l'or.

**Tableau V.3 :** Décomposition énergétique en (kcal/mol) (BP86) obtenue entre (Ligand)) (L = SP(Ph)<sub>3</sub>) et M<sub>2</sub>(SP(Ph)<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (M = Cu, Ag et Au) de la fonction BP86.

| Complexes                                                           | $\Delta E_{\text{int}}$ | $\Delta E_{\text{Pauli}}$ | $\Delta E_{\text{elstat}}$ | $\Delta E_{\text{orb}}$ |
|---------------------------------------------------------------------|-------------------------|---------------------------|----------------------------|-------------------------|
| [Cu <sub>2</sub> (SPPPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>+2</sup> | 39.11                   | 209.30                    | -115.74 (68.00)            | -54.45(31.99)           |
| [Ag <sub>2</sub> (SPPPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>+2</sup> | 20,61                   | 96.48                     | -43.63 (57.50)             | -32.24 (42.49)          |
| [Au <sub>2</sub> (SPPPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>+2</sup> | 20,26                   | 74.20                     | -22.60 (41.89)             | -31.34 (58.10)          |



**Figure V.2:** Résultats de l'analyse de décomposition de l'énergie (EDA) pour l'état de spin bas du complexe [M<sub>2</sub>(SP(Ph)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+2</sup> en utilisant la fragmentation (Ligand)) (L = SP(Ph)<sub>3</sub>) et M<sub>2</sub>(SP(Ph)<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (M = Cu, Ag et Au) de la fonction BP86.

Pour chaque état de spin, la paire d'histogrammes montre les quatre composantes de  $\Delta E_{\text{int}}$ . Les énergies sont exprimées en kcal/mol

## V.6. Propriétés moléculaires

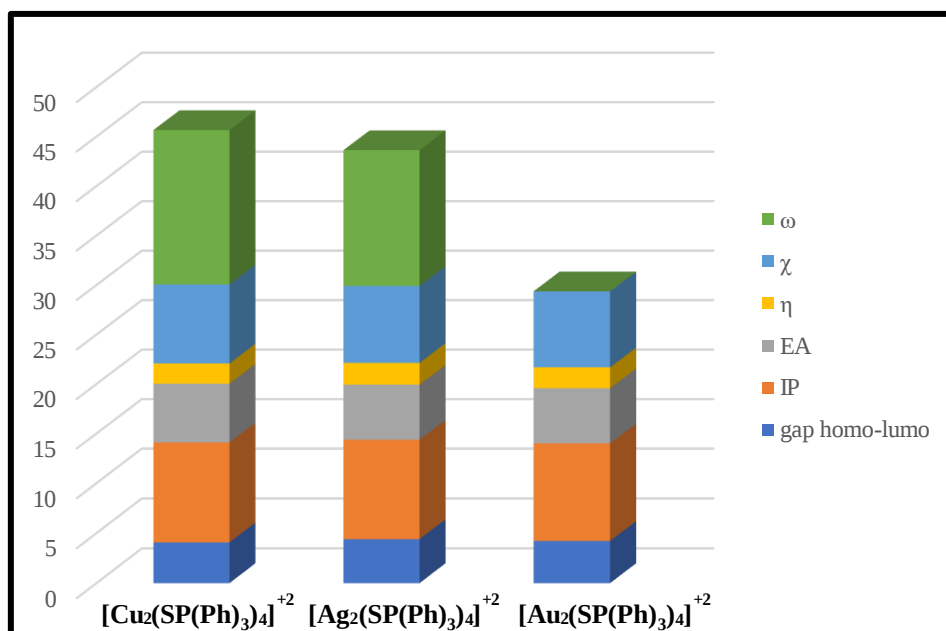
### V.6.1. Les indices de réactivité

#### V.6.1.1. Indices globaux

L'étude des descripteurs globaux de réactivité, regroupés dans le Tableau V.4 et illustrés dans la Figure V.3, met en évidence les propriétés électroniques de la série des complexes binucléaires de formule  $[M_2(SP(Ph)_3)_4]^{2+}$ , où M représente le cuivre (Cu), l'argent (Ag) ou l'or (Au). L'analyse de paramètres tels que l'écart énergétique HOMO–LUMO ( $\Delta E$ ), le potentiel d'ionisation (IP), l'affinité électronique (EA), la dureté chimique ( $\eta$ ), le potentiel chimique ( $\mu$ ) et l'indice d'électrophilicité ( $\omega$ ) permet de mieux comprendre la stabilité électronique, la réactivité chimique ainsi que le comportement donneur–accepteur de ces complexes.

**Tableau V.4 :** Indices de réactivité globaux (A, I,  $\mu$ ,  $\eta$ ,  $\omega$ , S) en eV calculés pour les isomères  $M(SP(Ph)_3)_3$

|                                             | $[Cu_2(SPPH_3)_4]^{+2}$ | $[Ag_2(SPPH_3)_4]^{+2}$ | $[Au_2(SPPH_3)_4]^{+2}$ |
|---------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Homo                                        | -10.02                  | -9.97                   | -9.79                   |
| Lumo                                        | -5.94                   | -5.57                   | -5.57                   |
| Affinité (A)                                | 5.94                    | 5.57                    | 5.57                    |
| Potentiel d'ionisation(I)                   | 10.02                   | 9.97                    | 9.79                    |
| Gap HOMO-LUMO                               | 4.08                    | 4.4                     | 4.22                    |
| Potentiel chimique ( $\mu$ )                | 7.98                    | 7.77                    | 7.68                    |
| Dureté chimique ( $\eta$ )                  | 2.04                    | 2.2                     | 2.11                    |
| Indice d'électrophilie globale ( $\omega$ ) | 15.60                   | 13.72                   | 13.97                   |
| Mollesse globale (S)                        | 0.49                    | 0.45                    | 0.47                    |

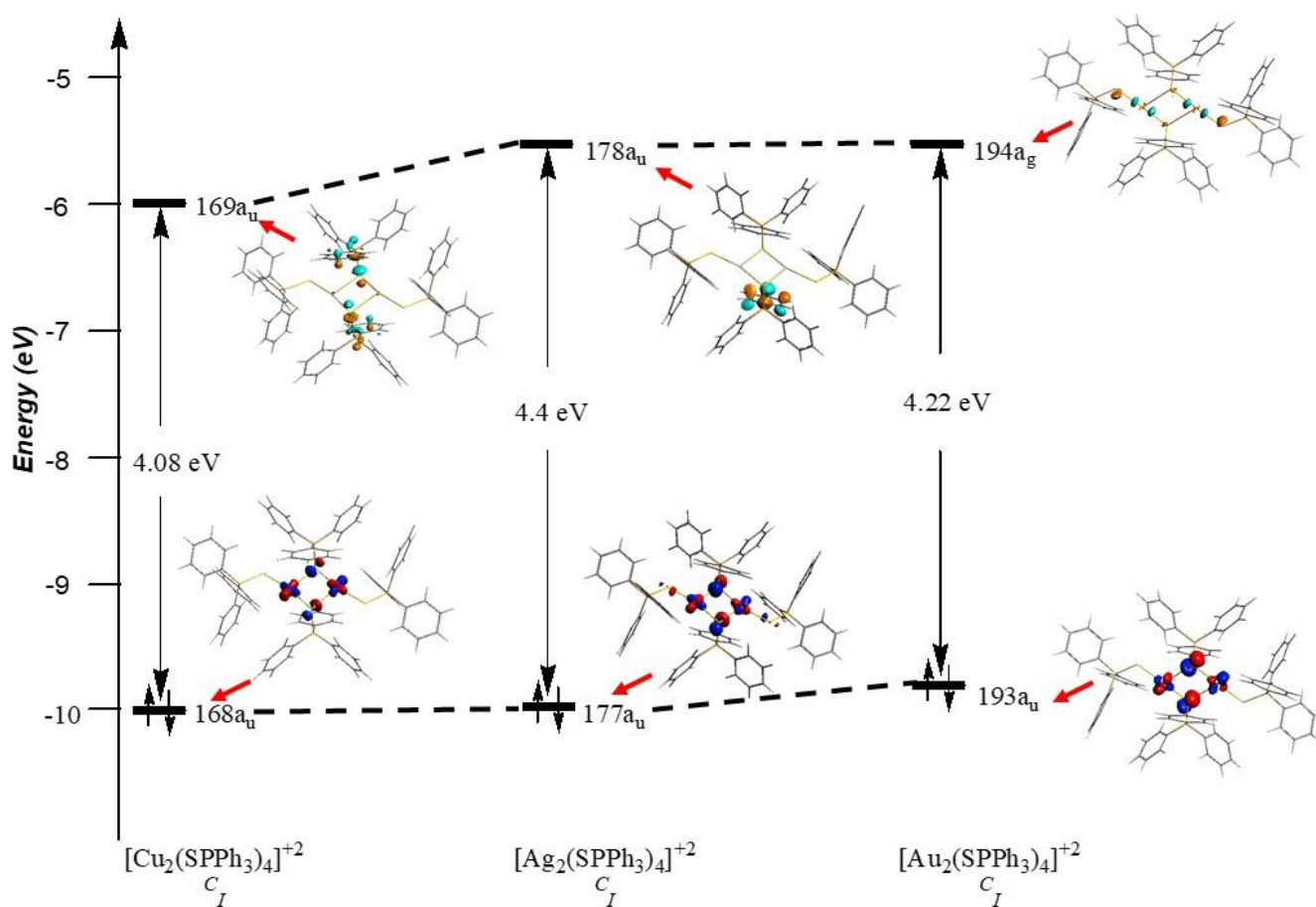


**Figure V.3:** variation des descripteurs globaux : (A), (I), ( $\mu$ ), ( $\eta$ ), ( $\omega$ ), donnés en (eV)

Les résultats obtenus montrent que chaque métal présente un comportement électronique distinct. Le complexe de cuivre  $[\text{Cu}_2(\text{SP}(\text{Ph})_3)_4]^{2+}$  possède la plus forte affinité électronique ( $EA = 5,94$  eV) ainsi que le potentiel d'ionisation le plus élevé ( $IP = 10,02$  eV). Il se caractérise également par le plus faible écart HOMO–LUMO ( $\Delta E = 4,08$  eV), traduisant une plus grande réactivité électronique. Cette tendance est confirmée par une dureté chimique relativement faible ( $\eta = 2,04$  eV), une mollesse élevée ( $S = 0,49$  eV<sup>-1</sup>) et un indice d'électrophilicité particulièrement important ( $\omega = 15,60$  eV), ce qui fait de ce complexe le meilleur accepteur d'électrons de la série.

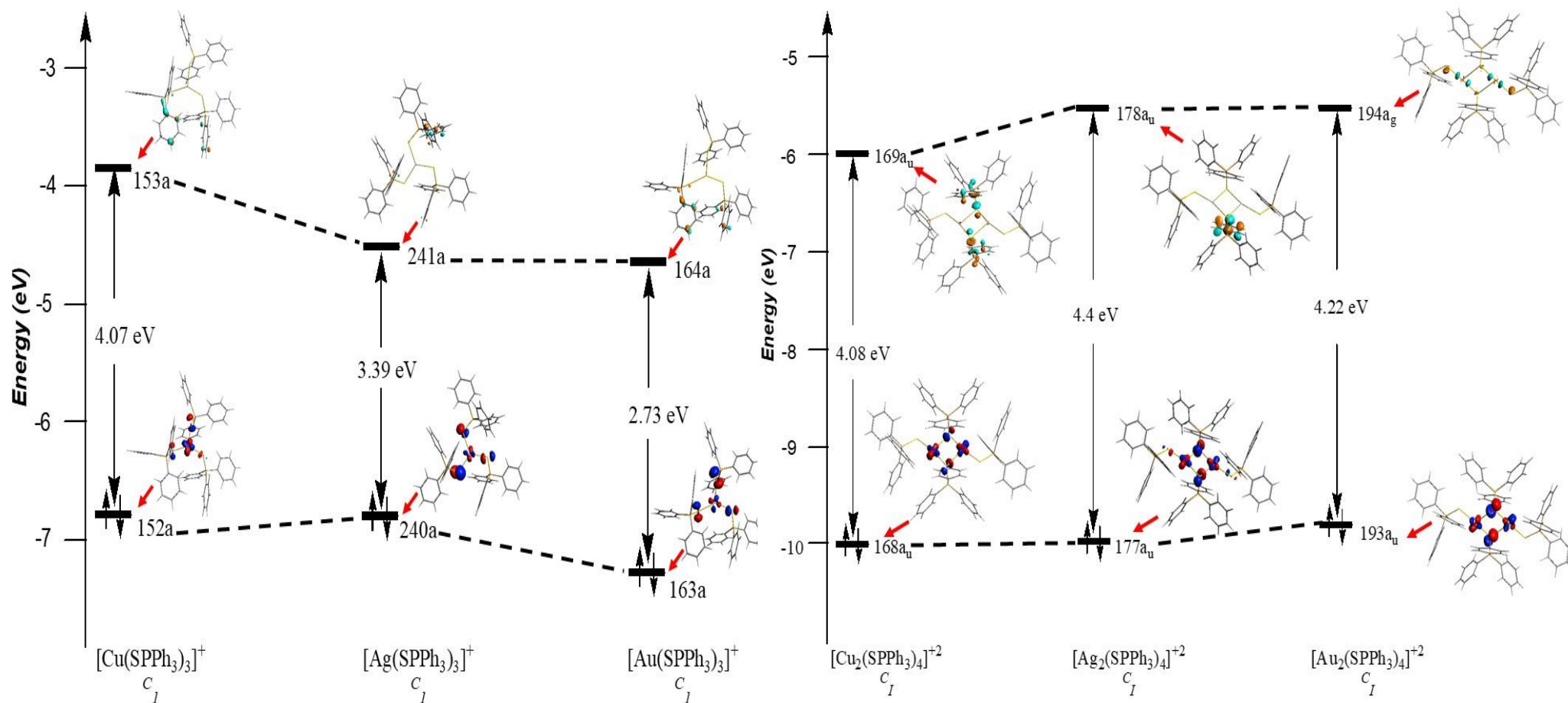
À l'inverse, le complexe d'argent  $[\text{Ag}_2(\text{SP}(\text{Ph})_3)_4]^{2+}$  présente un comportement plus stable et moins réactif. Son large écart HOMO–LUMO ( $\Delta E = 4,40$  eV) et sa dureté chimique plus élevée ( $\eta = 2,20$  eV) traduisent une plus grande rigidité électronique, en accord avec une faible mollesse ( $S = 0,45$  eV<sup>-1</sup>). Son indice d'électrophilicité est le plus faible de la série ( $\omega = 13,72$  eV), ce qui indique une plus faible aptitude à accepter des électrons.

Le complexe d'or  $[\text{Au}_2(\text{SP}(\text{Ph})_3)_4]^{2+}$  présente, quant à lui, un comportement intermédiaire. Avec un écart HOMO–LUMO de 4,22 eV, une dureté chimique de 2,11 eV et une mollesse de 0,47 eV<sup>-1</sup>, il occupe une position intermédiaire entre les complexes de cuivre et d'argent, combinant une bonne stabilité électronique avec une réactivité modérée. Son indice d'électrophilicité ( $\omega = 13,97$  eV) confirme ce comportement intermédiaire.



**Figure V.4 :** Diagrammes OM pour les complexes mononucléaires  $[M_2(SPPPh_3)_4]^{+2}$  (M=Cu, Ag et Au) de l'état singulet.

## V.7. Etude comparative entre les complexes mono et binucléaires



**Figure V.5 :** Diagrammes OM pour les complexes  $[M(SPhPh_3)_3]^+$  et  $[M_2(SPhPh_3)_4]^{+2}$  (M=Cu, Ag et Au) de l'état singlet.

L'analyse comparative des complexes mononucléaires et binucléaires du groupe 11 met en évidence des différences significatives en termes de stabilité électronique et de réactivité, étroitement liées aux valeurs des descripteurs globaux de réactivité. Cette comparaison montre que :

Les complexes binucléaires présentent des écarts HOMO–LUMO plus élevés (Cu : 4,08 eV ; Ag : 4,40 eV ; Au : 4,22 eV) que les complexes mononucléaires (Cu : 4,07 eV ; Ag : 3,39 eV ; Au : 2,73 eV). Ces valeurs traduisent une stabilité électronique globalement plus importante pour les systèmes binucléaires, tandis que les complexes mononucléaires sont plus réactifs, en particulier le complexe d'or, qui possède le plus faible gap (2,73 eV).

La dureté chimique ( $\eta$ ) suit la même tendance. Elle est plus élevée pour les complexes binucléaires (2,04–2,20 eV) que pour les complexes mononucléaires (1,36–2,03 eV), ce qui traduit une plus grande résistance aux variations de la densité électronique et, par conséquent, une meilleure stabilité. À l'inverse, la mollesse ( $S$ ) est plus importante pour les complexes mononucléaires (0,49–0,73 eV<sup>-1</sup>), confirmant leur plus grande flexibilité électronique et leur réactivité plus élevée.

L'indice d'électrophilicité ( $\omega$ ) est également plus élevé pour les complexes binucléaires (13,72–15,60 eV) que pour les complexes mononucléaires (8,34–13,14 eV). Cette tendance indique que les systèmes binucléaires possèdent une plus forte capacité à accepter des électrons et présentent donc un caractère électrophile plus marqué.

## V.8. Conclusion

L'étude des complexes binucléaires  $[M_2(SPh_3)_4]^{2+}$  ( $M = Cu, Ag$  et  $Au$ ) met en évidence une bonne concordance entre les résultats théoriques et les données expérimentales, tant sur le plan géométrique qu'électronique.

Les calculs montrent que l'état singulet constitue l'état fondamental le plus stable pour les trois complexes. Les variations des écarts HOMO–LUMO mettent en évidence des différences de stabilité électronique et de réactivité selon la nature du métal. Les complexes de cuivre présentent la réactivité électronique la plus élevée, tandis que ceux d'argent sont les plus stables. Les complexes d'or occupent une position intermédiaire.

La présence de deux centres métalliques renforce les interactions électroniques par rapport aux complexes mononucléaires, mettant en évidence un effet synergique susceptible d'améliorer la stabilité globale des systèmes. L'analyse des interactions métal–ligand montre que leur nature dépend fortement du métal considéré : les complexes d'or présentent un caractère covalent plus prononcé, ceux d'argent se distinguent par une plus grande stabilité électronique mais une réactivité plus faible, tandis que les complexes de cuivre associent une bonne stabilité à une réactivité électronique relativement élevée.

### Références bibliographiques

- [1] Wu, H., Qu, Y., Wang, C., Wu, Y., & Zhao, K. (2020). Mononuclear copper (I) and binuclear silver (I) complexes of SPPPh3 ligand: Synthesis, crystal structure, properties. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 195(2), 88-95. <https://doi.org/10.1080/10426507.2019.1635597>
- [2] Doux, M. (2005). Nouveaux ligands phosphore soufre: coordination, catalyse et étude théorique (Doctoral dissertation, Ecole Polytechnique X).
- [3] Dem'yanov, P. I., Polestshuk, P. M., & Kostin, V. V. (2017). The Nature of Metal–Metal Interactions in Dimeric Hydrides and Halides of Group 11 Elements in the Light of High Level Relativistic Calculations. *Chemistry–A European Journal*, 23(14), 3257-3261. <https://doi.org/10.1002/chem.201605519>
- [4] Yu, X., Li, D., Wang, K., Xia, T., Xu, C., Wu, Z., & Cheng, L. (2021). The Covalent AuI–AuI Bond in (AuF)<sub>n</sub> (n= 2~ 4): A Perspective to Understand the Closed-Shell AuI⋯ AuI Interaction. *Inorganic Chemistry*, 61(2), 1051-1058. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03151>
- [5] Chekkal, F. (2017). Étude des propriétés structurales et électroniques des complexes organométalliques à ligands riches en électrons  $\pi$  (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [6] Nguyen, T. B. (2022). Convenient synthesis of triphenylphosphine sulfide from sulfur and triphenylphosphine. *Clean Technologies*, 4(2), 234-238. <https://doi.org/10.3390/cleantechnol4020013>
- [7] Tang, X., Qu, Y., Zhao, K., Wang, C., Wu, Y., Mao, S., & Wu, H. (2019). Synthesis, crystal structure, fluorescence, and antioxidant properties of a binuclear Ag (I) complex based on the SPPPh3 ligand. *Journal of Chemical Research*, 43(5-6), 184-188. <https://doi.org/10.1177/1747519819857503>
- [8] Quin, L. D. (2000). *A Guide to Organophosphorus Chemistry*. Wiley-Interscience.
- [9] ADF2022.01. SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Univ. Amsterdam, Netherlands. <http://www.scm.com>
- [10] Baerends, E. J., Ellis, D. E., & Ros, P. J. C. P. (1973). Self-consistent molecular Hartree–Fock–Slater calculations I. The computational procedure. *Chemical Physics*, 2(1), 41–51. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(73\)80059-X](https://doi.org/10.1016/0301-0104(73)80059-X)
- [11] Mokrane Z, Zouchoune B, Zaiter A (2020) Coordination's preference and electronic structure of N- heterocyclic carbene–monometallic complexes: DFT evaluation of  $\sigma$ -bonding and  $\pi$ -back bonding interactions. *Theor Chem Acc* 139:114. <https://doi.org/10.1007/s00214-020-02628-6>
- [12] Zerizer MA, Nemdili H, Zouchoune B (2022) Electron transfers' assessment between stannol ring of triple-decker complexes and M(CO)<sub>5</sub> (M = Cr, Mo, W), MnCp(CO)<sub>2</sub>, and CoCp(CO) metallic fragments: Bonding and energy decomposition analysis. *Polyhedron* 223:115960 <https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.115960>
- [13] Mecheri S, Zouchoune B (2023) Terminal and bridging ligand effects on M(I)–M(I) multiple bonding : A DFT investigation of the coordination in (X)[ M<sub>2</sub>Cl ]L<sub>2</sub> complexes ( M = CR, Fe, L = CO,

- PEt<sub>3</sub>, X= Cl, allyl, Cp, and indenyl). *Int J Quantum Chem* 123:e27089.  
<https://doi.org/10.1002/qua.27089>
- [14] X. Y. Complexes mono- et tétranucléaires de cuivre(I) avec des ligands chélateurs N-hétérocycliques et triphénylphosphine : Crystal Structures, Luminescent and Heterogeneous Catalytic Properties. *Appl.Organometal. Chem.* 2018, 32, e4041. <https://doi.org/10.1002/aoc.4014>.
- [15] Zouchoune B, Mansouri L (2019) Electronic structure and UV–Vis spectra simulation of square planar Bis(1-(4-methylphenylazo)-2-naphtol)-Transition metal complexes [M(L)<sub>2</sub>]<sub>x</sub> (M = Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, and x= – 1, 0, + 1): DFT and TD-DFT study. *Struct Chem* 30:691 701.  
<https://doi.org/10.1007/s11224-018-1215-0>
- [16] Zouchoune F, Zendaoui SM, Bouchakri N, Djedouani A, Zouchoune B (2015) Electronic structure and vibrational frequencies in dehydroacetic acid (DHA) transition-metal complexes: A DFT study *J Mol Struct* 945:78-84.
- [17] Benmachiche A, Zouchoune B (2019) Coordination and ligands' effects in trinuclear [Pd<sub>3</sub>(COT)<sub>2</sub>(L)]<sup>2+</sup> (L = H<sub>2</sub>O, CO, N<sub>2</sub>, HCN, HNC, NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, PCl<sub>3</sub>, PF<sub>3</sub>, CS, CH<sub>2</sub>) sandwich complexes of cyclooctatetraene: theoretical investigation. *Struct Chem* 30:2339-2346.
- [18] Benaïssa A, Bouhadiba A, Naili N, Chekkal F, Khelfaoui M, Bouras I, Madjram MS, Zouchoune B, Mogali S, Malfi N, Nouar L, Madi F (2023) Computational investigation of dimethoate and β-cyclodextrin inclusion complex: molecular structures, intermolecular interactions, and electronic analysis. *Struct Chem* 34:1189–1204. <https://doi.org/10.1007/s11224-023-02162-8>.
- [19] Guajardo Maturana, R. (2015). Study of cyclic metal-ligand complexes containing closed-shell coinage metals: formation and consequence of bonding interactions between the d<sup>10</sup>-d<sup>10</sup> centers.
- [20] Weinhold F, Landis CR (2005). *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*. Cambridge University Press.
- [21] Andrada, D. M., & Foroutan-Nejad, C. (2020). Energy components in energy decomposition analysis (EDA) are path functions; why does it matter?. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(39), 22459-22464. <https://doi.org/10.1039/D0CP04016A>
- [22] Takagi, N., Krapp, A., & Frenking, G. (2010). On the nature of homo-and hetero-dinuclear metal-metal quadruple bonds—Analysis of the bonding situation and benchmarking DFT against wave function methods. *Canadian Journal of Chemistry*, 88(11), 1079-1093.  
<https://doi.org/10.1139/V10-078>
- [23] Brands, M. B., Nitsch, J., & Guerra, C. F. (2018). Relevance of orbital interactions and Pauli repulsion in the metal–metal bond of coinage metals. *Inorganic Chemistry*, 57(5), 2603-2608  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02994>.
- [24] Lein, M., Szabó, A., Kovács, A., & Frenking, G. (2003). Energy decomposition analysis of the chemical bond in main group and transition metal compounds. *Faraday Discussions*, 124, 365-378.  
<https://doi.org/10.1039/B300066B>
- [25] Zouchoune, B. (2020). How ascorbic acid and hesperidin improve the biological activities of the cinnamon: Theoretical investigation. *Structural Chemistry*, 31(6), 2333-2340.

<https://doi.org/10.1007/s11224-020-01594-w>

[26] Hafsi, Y., Mecheri, S., & Zouchoune, B. (2023). Molecular and electronic structures, bonding analysis, and UV–Vis spectra predictions of quinolino [3, 2-b] benzodiazepine and quinolino [3, 2-] benzoxazepine metal transition  $M(L)_2Cl_2$  and  $M(L)Cl_2$  complexes. *Structural Chemistry*, 34(6), 2051- 206.

<https://doi.org/10.1007/s11224-023-02145-9>

[27] Bédé, A. L., Koné, M., Ouattara, S. C., & Bamba, E. H. S. Stabilité et Réactivité de dérivés de Benzothiazole: Étude par la théorie de la fonctionnelle de densité.

### Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans l'axe de recherche du Laboratoire de Chimie Quantique et Théorique (LACTAM), qui s'intéresse à l'étude théorique des propriétés électroniques et structurales des complexes organométalliques. Cette étude permet d'approfondir nos connaissances sur ces complexes en utilisant une approche de chimie théorique. La description théorique de la liaison métal-ligand, qui a représenté un défi en chimie quantique, a été étudiée en combinant les méthodes *ab initio* et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui permettent d'explorer plus précisément des systèmes autrefois difficiles à étudier. Nous nous sommes intéressés aux complexes formés avec deux grandes familles de ligands : les dérivés des bases de Schiff et de la pyridine, ainsi que la triphénylphosphine sulfurée, étudiés en vue de leurs applications dans le domaine de la catalyse.

Les caractéristiques électroniques et géométriques de ces complexes ont été étudiées en utilisant des calculs d'énergies potentielles, l'analyse des fréquences de vibration et l'évaluation des charges naturelles à partir des orbitales naturelles de liaison (NBO). De plus, des descripteurs de réactivité ont été évalués et des simulations des spectres UV-Vis ont été réalisées à l'aide de la méthode TD- DFT.

Nos travaux, basés sur des calculs DFT, ont mis en évidence l'importance du transfert de charge du métal vers le ligand lors de la formation de la liaison, ce qui a enrichi notre compréhension des interactions fondamentales. Ces calculs ont été effectués en utilisant le logiciel ADF, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives pour l'analyse et l'amélioration des complexes métalliques.

En parallèle, l'étude de la stabilité et de la réactivité de ces complexes a montré des comportements variés selon le métal et le ligand utilisés. Les différences dans les écarts HOMO-LUMO reflètent à la fois la stabilité électronique et la tendance des complexes à participer à des transferts de charge.

La première partie de notre étude est dédiée à une revue bibliographique des concepts essentiels de la chimie quantique, nécessaires à la compréhension du reste de la thèse. Elle propose également une présentation générale des complexes de coordination et décrit les caractéristiques électroniques et géométriques des ligands utilisés dans notre étude.

La seconde partie se concentre sur les résultats obtenus. Elle est divisée en deux chapitres : le premier chapitre aborde l'étude théorique des complexes des ligands mixtes dérivés de bases de Schiff et de pyridine. Les calculs DFT réalisés en phase gazeuse ont montré une corrélation

entre la nature du métal et la géométrie adoptée. Des observations telles que l'ordre des longueurs de liaison M-N et M-O, les écarts HOMO-LUMO, ainsi que l'analyse EDA ont permis de mieux comprendre ces complexes. Les résultats issus des calculs DFT de ces complexes ont clairement montré que:

- L'étude des complexes formés par les ligands L1, L2 et L3 avec les cations  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  révèle une corrélation entre la nature du métal et sa géométrie. Ni(II) et Pd(II) ont une géométrie carrée plane, le Zn(II) est tétraédrique et le Cu(II) adopte une géométrie carrée légèrement déformée. Les longueurs de liaison M-N et M-O sont fonction des rayons atomiques ( $\text{Ni} < \text{Cu} < \text{Zn} < \text{Pd}$ ) et varient parallèlement avec les résultats obtenus avec les fonctionnels BP86 et PBE.
- Sur le plan électronique, de grands écarts HOMO-LUMO démontrent que les états fondamentaux sont singulets pour Ni (II), Pd (II) et Zn (II), et doublets pour le Cu (II). Les résultats apportés par l'analyse EDA montrent que les interactions métal-ligand sont maximales avec Ni (II), modérées avec Pd (II), et faibles avec Cu (II) et Zn (II) ; une forte contribution orbitale ( $\Delta E_{\text{orb}}$ ) traduisant un caractère covalent élevé (en particulier dans  $[\text{Ni}(\text{L}2)_2]^{2+}$ ) est mise en évidence. Les spectres électroniques révèlent des transitions dominantes HOMO-LUMO et HOMO<sup>-1</sup>-LUMO, associées à de faibles déplacements bathochromiques lors du passage de L1 à L2 ou L3, suggérant un potentiel d'application dans le domaine des matériaux luminescents.

Le deuxième chapitre se focalise sur le ligand  $\text{SP}(\text{Ph})_3$  complexé par les métaux du groupe 11. Les propriétés structurales et électroniques des complexes mono- et bimétalliques  $[\text{M}(\text{SP}(\text{Ph})_3)_3]^+$  et  $[\text{M}_2(\text{SP}(\text{Ph})_3)_4]^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$  et  $\text{Au}$ ) ont été étudiées, révélant l'influence de la nature du métal sur ces propriétés. Des analyses approfondies des orbitales moléculaires et de l'interaction métal-ligand ont été menées, montrant des différences significatives entre les métaux du groupe 11.

L'optimisation géométrique des deux types de structures a révélé que les configurations à bas spin sont les plus stables. Les énergies de liaison par atome, les énergies de fragmentation et les écarts HOMO-LUMO ont été calculés et analysés.

- Les résultats indiquent que les distances M-S augmentent selon l'ordre de Cu à Au puis à Ag, tandis que les écarts HOMO-LUMO traduisent une réactivité plus élevée pour Cu et Au, et une stabilité électronique renforcée pour Ag.
- L'analyse des orbitales moléculaires montre que la liaison métal-ligand résulte d'un équilibre entre la donation  $\sigma$  ( $\text{S} \rightarrow \text{M}$ ) et la rétrodonation  $\pi$  ( $\text{M} \rightarrow \text{S}$ ), cette dernière étant

particulièrement renforcée pour l'or grâce aux effets relativistes, ce qui confère à la liaison Au–S un caractère plus covalent et une charge métallique plus faible.

- L'analyse EDA confirme que les interactions métal–ligand possèdent une double nature : électrostatique majoritaire pour Cu et Ag, et covalente prédominante pour Au. Les forces attractives sont en grande partie compensées par la répulsion de Pauli, et l'intensité globale de l'interaction suit l'ordre croissant de Ag à Cu puis à Au, illustrant que l'or établit les liaisons les plus fortes. Par ailleurs, la présence de deux centres métalliques dans les complexes binucléaires renforce certaines interactions M–S et métal–métal, mettant en évidence un effet synergique qui influence la stabilité et la réactivité des complexes du groupe 11.

- La comparaison entre les complexes mononucléaires et binucléaires du groupe 11 révèle que les premiers possèdent des gaps HOMO–LUMO plus faibles, traduisant une réactivité électronique accrue mais une stabilité réduite ( $\text{Cu} > \text{Ag} > \text{Au}$ ). En revanche, les complexes binucléaires présentent des gaps plus élevés, indiquant une meilleure stabilité électronique et une réactivité plus atténuée.

Ces résultats montrent les avantages des méthodes DFT dans l'étude structurale des complexes étudiés et ouvrent la voie à des expériences pratiques visant à confirmer les résultats théoriques et à étudier les propriétés lumineuses et catalytiques de ces complexes. L'étude de nouvelles combinaisons de ligands et de métaux pourrait également permettre d'optimiser leurs propriétés structurales et électroniques, en vue d'applications en catalyse et en matériaux photofonctionnels

*Résumé*  
*(Français, Anglais*  
*et Arabe)*

### Résumé

Cette thèse porte sur une étude théorique des propriétés électroniques et structurales de complexes organométalliques comportant deux types de ligands : des ligands mixtes dérivés de bases de Schiff et de pyridine, ainsi que la triphénylphosphine sulfurée ( $\text{SP(Ph)}_3$ ). L'objectif principal est de mieux comprendre la formation et la nature des liaisons métal-ligand, métal-métal en utilisant des méthodes avancées de chimie théorique, notamment les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les résultats des calculs, réalisés par la DFT avec les fonctionnelles BP86, PBE et en utilisant le logiciel ADF, montrent que ces fonctionnelles de type GGA donnent de bons résultats pour la description de la longueur de liaison métal-ligand, métal-métal et pour l'énergie. Les situations de liaison dans les complexes ont été analysées au niveau DFT (BP86) par la méthode des orbitales naturelles de liaison (NBO) et par analyse de décomposition de l'énergie.

L'étude des complexes des ligands mixtes dérivés de bases de Schiff et de pyridine montre que la géométrie des complexes a été influencée par la nature du métal ; les complexes de Ni(II) et Pd(II) adoptent une géométrie carrée plane. Le complexe de Zn(II) se caractérise par une géométrie tétraédrique, tandis que Cu(II) présente une géométrie intermédiaire. Les analyses montrent que Ni(II) présente des interactions métal-ligand les plus fortes et un caractère covalent marqué, tandis que Zn(II) et Cu(II) révèlent moins réactifs. Les propriétés électroniques et spectrales observées offrent des perspectives pour une application éventuelle en tant que matériaux luminescents.

L'étude du ligand  $\text{SP(Ph)}_3$  complexé par les métaux du groupe 11 montre que la nature du métal influence fortement la structure et les propriétés électroniques des complexes mono- et bimétalliques. Les calculs révèlent que l'or établit les liaisons métal-soufre les plus covalentes grâce aux effets relativistes, tandis que le cuivre et l'argent favorisent principalement les interactions électrostatiques. La présence de deux centres métalliques dans les complexes binucléaires provoque un effet synergique qui consolide certaines liaisons et influe sur la stabilité globale. Cette étude met également en lumière l'influence des effets relativistes, des interactions dispersives et des contributions orbitales sur les liaisons métal-métal au sein des systèmes d10–d10. Enfin, il ressort que les complexes mononucléaires du groupe 11 sont plus réactifs mais moins stables, alors que les complexes binucléaires sont plus stables mais moins réactifs.

**Mots-clés :** calculs DFT, analyse NBO, ADF, base de Schiff, ligand  $\text{SP(Ph)}_3$ , liaison métal-métal et décomposition énergétique.

### Abstract

This dissertation focuses on a theoretical investigation of the electronic and structural properties of organometallic complexes involving two types of ligands: mixed ligands derived from Schiff bases and pyridine, as well as triphenylphosphine sulfide ( $\text{SP(Ph)}_3$ ). The main objective is to gain deeper insight into the formation and nature of metal–ligand and metal–metal bonds using advanced theoretical chemistry methods, particularly density functional theory (DFT). The computational results, obtained with DFT using the BP86 and PBE functionals within the ADF software, show that these GGA-type functionals provide reliable descriptions of metal–ligand and metal–metal bond lengths as well as of the associated energies. Bonding situations in the complexes were further analyzed at the DFT (BP86) level by means of the Natural Bond Orbital (NBO) method and Energy Decomposition Analysis (EDA).

The study of mixed-ligand complexes derived from Schiff bases and pyridine indicates that the geometry of the complexes is strongly influenced by the nature of the metal: Ni(II) and Pd(II) complexes adopt a square-planar geometry, Zn(II) exhibits a tetrahedral geometry, while Cu(II) displays an intermediate arrangement. Analyses reveal that Ni(II) exhibits the strongest metal–ligand interactions with pronounced covalent character, whereas Zn(II) and Cu(II) appear less reactive. The observed electronic and spectral properties suggest potential applications of these complexes as luminescent materials.

The study of  $\text{SP(Ph)}_3$  coordinated to group 11 metals shows that the nature of the metal significantly affects the structure and electronic properties of both mono- and binuclear complexes. The calculations reveal that gold establishes the most covalent metal–sulfur bonds due to relativistic effects, while copper and silver favor predominantly electrostatic interactions. The presence of two metal centers in binuclear complexes induces a synergistic effect that strengthens certain bonds and influences overall stability. This study also highlights the impact of relativistic effects, dispersive interactions, and orbital contributions on metal–metal bonding within  $d^{10}$ – $d^{10}$  systems. Finally, mononuclear group 11 complexes are generally more reactive but less stable, whereas bimetallic complexes exhibit greater stability at the expense of reduced reactivity.

**Keywords:** DFT calculations; NBO analysis; ADF; Schiff bases;  $\text{SPPH}_3$  ligand; Metal–metal bonding; Energy decomposition analysis.

## ملخص

تتناول هذه الأطروحة دراسة نظرية معمقة للخصائص الإلكترونية والبنية لمركبات عضوية- فلزية تحتوي على نوعين من الليغندات ليغندات مزدوجة مشتقة من قواعد شف وقاعدة البيريدين، بالإضافة إلى ثلاثي فينيل الفوسفور الكبريتي. يهدف هذا العمل أساساً إلى فهم طبيعة تكوين واستقرار الروابط فلز-ليغند و فلز-فلز باستخدام مناهج متقدمة في الكيمياء النظرية مثل نظرية دالة الكثافة DFT بالاعتماد على الدالتين من نوع PBE و BP86 من نوع GGA المعروفتين بدقتهما في وصف أنظمة الفلزات الانتقالية. تم إجراء الحسابات ببرنامج ADF. وقد أظهرت المعطيات البنوية المتحصّل عليها توافقاً جيداً مع النتائج التجريبية المتوفرة. كما أجريت التحاليل الإلكترونية باستخدام طريقة المدرات الطبيعية للربط و تحليل تفكيك الطاقة مما مكن من تحديد المساهمات الإلكترونية والمدارية و تنافر باولي المشاركة في تكوين الروابط.

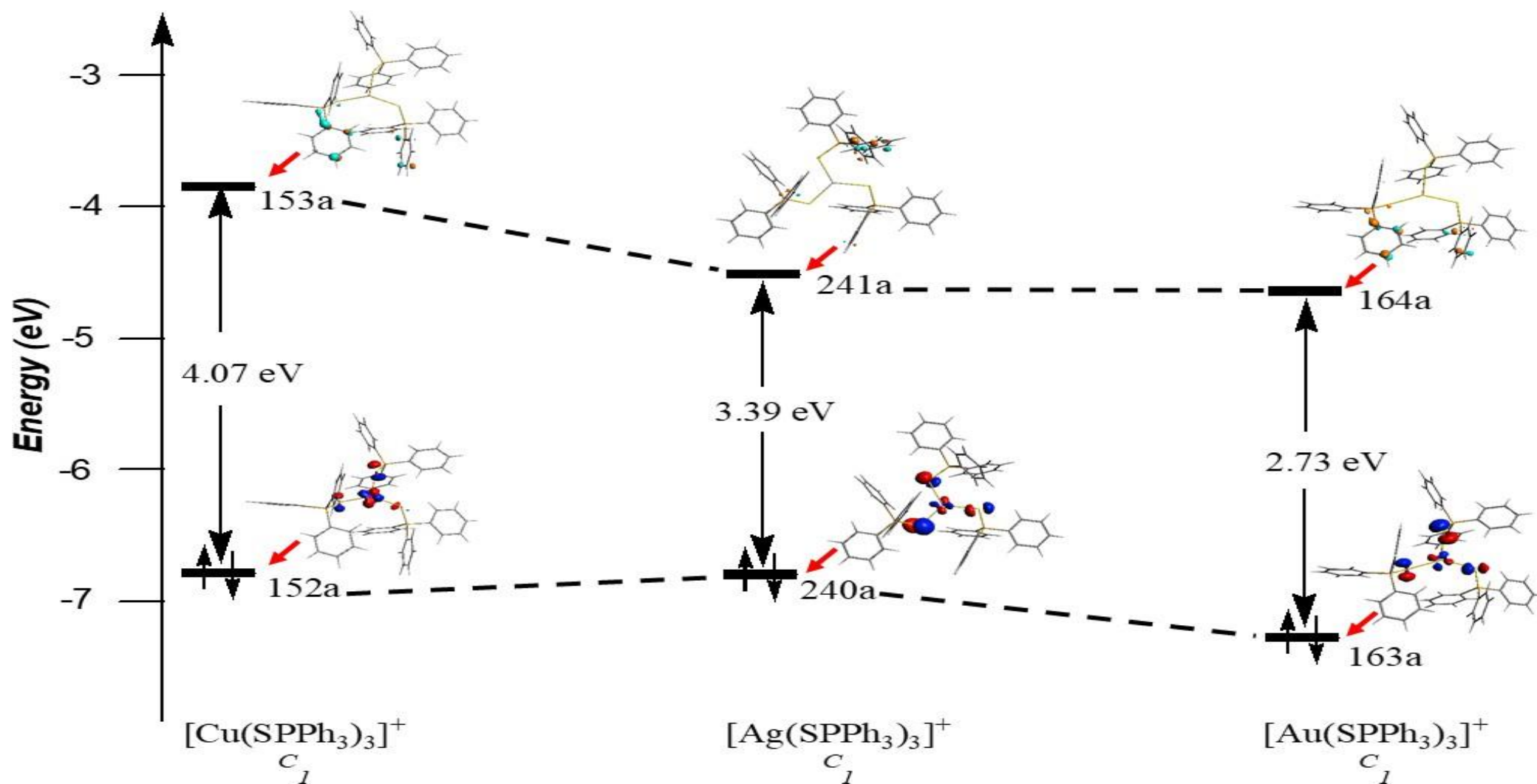
أظهرت دراسة المعقدات المحتوية على الليغندات المختلطة المشتقة من قواعد شيف والبيريدين أن البنية الهندسية للمعقدات تتأثر بطبيعة الفلز. إذ تتبنى معقدات Ni(II) و Pd(II) هندسةً مربعةً مستوية، في حين يتميز معقد Zn(II) بهندسة رباعية السطوح، بينما يُظهر معقد Cu(II) هندسةً وسطية بين الشكليين. كما بينت التحليلات أن Ni(II) يمتلك أقوى تفاعلات فلز-ليغند ويتميز بطابع تساهمي واضح، في حين أن معقدات Zn(II) و Cu(II) تُظهر تفاعلات أضعف وقابليةً أقل للتفاعل. وتشير الخصائص الإلكترونية والطيفية المحسوبة إلى إمكانية استخدام هذه المعقدات مستقبلاً كماد ذات خصائص لومينسنتية (باعثة للضوء).

أما دراسة ليغند  $SP(Ph)_3$  المرتبط بفلزات المجموعة الحادية عشرة، فقد أظهرت أن طبيعة الفلز تؤثر بصورة كبيرة في البنية والخصائص الإلكترونية للمعقدات أحادية وثنائية النواة. وتبين الحسابات أن الذهب يُكوّن أكثر الروابط فلز-كبريت تساهميةً بفضل التأثيرات النسبية، في حين يغلب الطابع الكهروستاتيكي على تفاعلات النحاس والفضة. كما يؤدي وجود مركزين فلزيين في المعقدات ثنائية النواة إلى ظهور تأثير تآزري يعزز بعض الروابط ويؤثر في الاستقرار العام للمعقد. وأبرزت هذه الدراسة كذلك الدور المهم للتأثيرات النسبية، والتأثيرات التشتتية، والمساهمات المدارية في طبيعة روابط فلز-فلز داخل الأنظمة  $d^{10}-d^{10}$ . وأخيراً، أظهرت النتائج أن المعقدات أحادية النواة لفلزات المجموعة الحادية عشرة تتميز بفاعلية كيميائية أعلى لكنها أقل استقراراً، في حين أن المعقدات ثنائية النواة أكثر استقراراً ولكنها أقل تفاعلية.

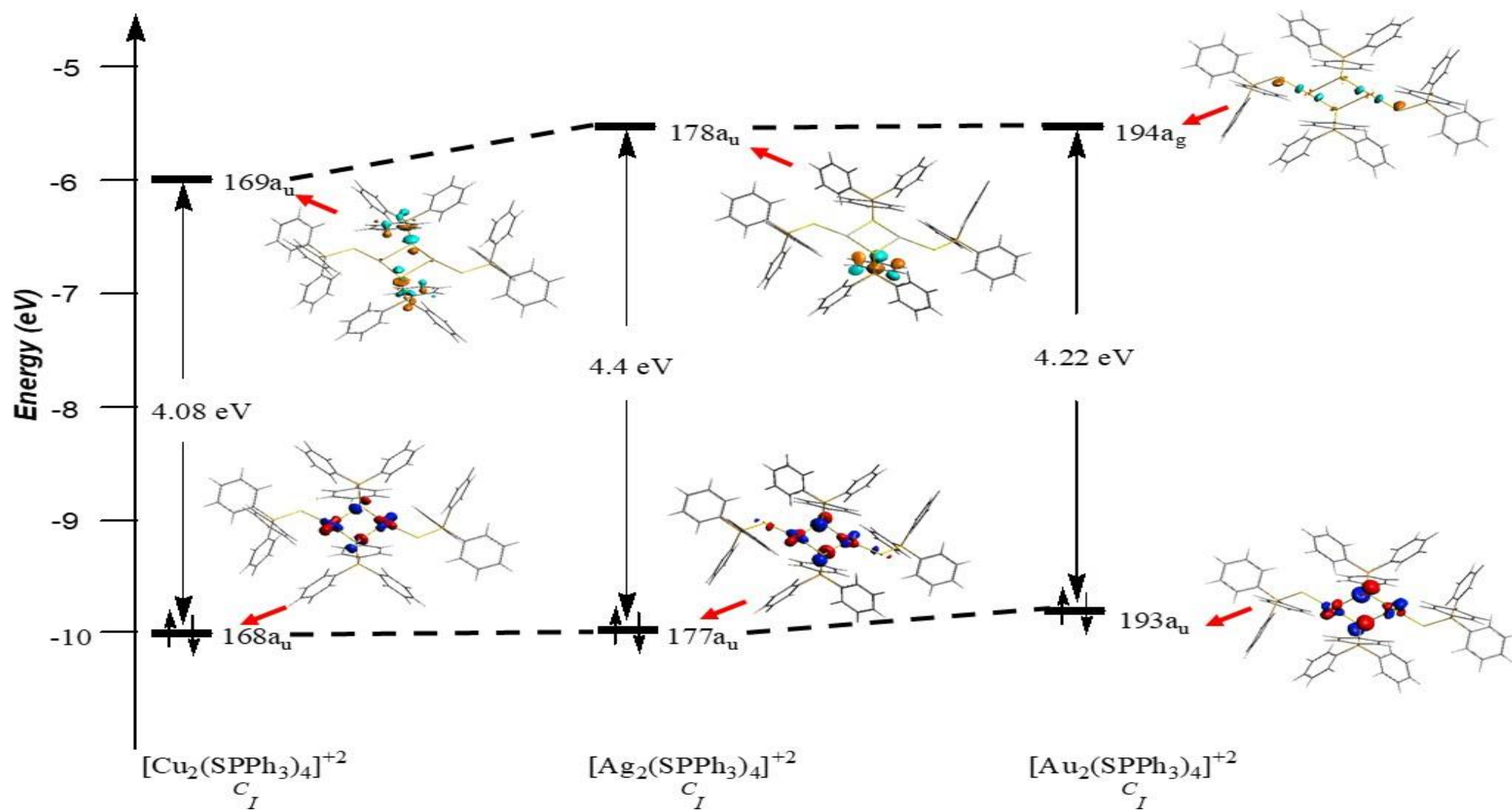
**الكلمات المفتاحية:** حسابات DFT ، تحليل NBO ، برنامج ADF ، قواعد شيف، الليغند  $SP(Ph)_3$  ، رابطة فلز-فلز، تحليل تفكيك الطاقة.

---

# *Annexe*



**Figure IV.4** : Diagrammes OM pour les complexes mononucléaires  $[\text{M}(\text{SPPPh}_3)_3]^+$  (M=Cu, Ag et Au) de l'état singlet.



$[\text{Cu}_2(\text{SPPH}_3)_4]^{+2}$   
 $C_I$

$[\text{Ag}_2(\text{SPPH}_3)_4]^{+2}$   
 $C_I$

$[\text{Au}_2(\text{SPPH}_3)_4]^{+2}$   
 $C_I$

**Figure IV.4 :** Diagrammes OM pour les complexes bionucléaires  $[\text{M}_2(\text{SPPH}_3)_4]^{+2}$  (M=Cu, Ag et Au) de l'état singulet.

