

N°d'ordre

**Université de Saida– Dr. Moulay Tahar**

**Faculté des sciences**

**Thèse**

Présentée pour obtenir le diplôme de

**Doctorat 3ème Cycle**

**Spécialité : Physique du rayonnement**

**Filière : Physique**

Par :

**DAHO NOUR EL HOUDA**

Thème :

**Calcul théorique des propriétés structurales, électronique  
et optique non linéaire des composés organiques à  
transfert de charge**



Thèse soutenue le 30/05/2022 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	DJAAFRI Tayeb	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Président
02	BENHALIMA Nadia	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Encadreur
03	ELKEURTI Mohamed	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Co-encadreur
04	ZEMOULI Mostefa	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur
05	MEBREK Moued	MCA	Centre Universitaire El-Bayadh	Examineur
06	BERBER Mohamed	MCA	Centre Universitaire El-Bayadh	Examineur

N°d'ordre

**Université de Saida– Dr. Moulay Tahar**

**Faculté des sciences**

**Thèse**

Présentée pour obtenir le diplôme de

**Doctorat 3ème Cycle**

**Spécialité : Physique du rayonnement**

**Filière : Physique**

Par :

**DAHO NOUR EL HOUDA**

Thème :

**Calcul théorique des propriétés structurales, électronique  
et optique non linéaire des composés organiques à  
transfert de charge**



Thèse soutenue le 30/05/2022 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	DJAAFRI Tayeb	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Président
02	BENHALIMA Nadia	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Encadreur
03	ELKEURTI Mohamed	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Co-encadreur
04	ZEMOULI Mostefa	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur
05	MEBREK Moued	MCA	Centre Universitaire El-Bayadh	Examineur
06	BERBER Mohamed	MCA	Centre Universitaire El-Bayadh	Examineur

# DEDICACE

*Merci Allah de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la patience d'aller jusqu'au bout*

*A mes parents qui ont été toujours là pour moi*

*« ABED EL HAK & KALTOUM »*

*J'espère qu'ils trouveront dans ce travail ma reconnaissance et mon amour*

*A ma précieuse grands-mères ; Que Dieu la garde « Roukaya & Fatma »*

*Et mes très chers grands-pères « Menouar & Mouhamed »*

*A mon cher mari « ALI »*

*A ma fille « Yasmin »*

*A mes chers frères « Mouhamed & Akrem & Abed el kader »*

*A mes chers soeurs « Manel & Marwa »*

*Je vous dédie ce travail en témoignage du lien solide qui nous unis, vos encouragements en vous souhaitant un avenir prometteur plein de succès et de joie*

*A toute la famille « Daho & Sabeur chwiref »*

*A ma belle famille « Bel bachir »*

*A tous mes professeurs ; A mes amis qui me sont chers*

*A tous ceux qui ont participé de loin ou de près à ma formation*

*Je dédie cette Thèse*

*Daho NOUR EL HOUDA*

# REMERCIEMENT

*Le travail présenté dans cette thèse, dirigée par Madame Benhalima Nadia, Maitre de Conférences classe A à l'Université de Saida – Dr. Moulay Tahar, a été réalisé au Laboratoire de Laboratoire d'Étude Physico- Chimique (Département de Physique Faculté des Sciences, Université de Saida – Dr. Moulay Tahar).*

*Je tiens à remercier sincèrement Madame BENHALIMA Nadia, qui, en tant que directrice de thèse, s'est toujours montrée à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de cette thèse, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'il a bien voulu me consacrer.*

*Je tiens à remercier sincèrement Monsieur EL KEURJI Mohammed, Professeur à Université de Saida – Dr. Moulay Tahar pour avoir co-dirigé très judicieusement ce travail. J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à Monsieur DJAAFRI Tayeb, Maitre de Conférences classe A à l'Université Saida – Dr. Moulay Tahar qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse*

*Mes vifs et sincères remerciements vont également à Monsieur ZEMOULI Mostefa Maitre de Conférences classe A à l'Université de Saida – Dr. Moulay Tahar, d'avoir accepté d'examiner mon travail*

*Mes vifs et sincères remerciements vont également à Monsieur MEBREK Moued Maitre de Conférences classe A à Centre Universitaire El-Bayadh, pour m'avoir fait l'honneur de participer au jury de ce travail.*

*Je tiens à adresser mes vifs remerciements et l'expression de mon profond respect à Monsieur BERBER Mohamed Maitre de Conférences classe A à Centre Universitaire El-Bayadh, qui m'a honoré en acceptant de d'examiner ce travail et de faire le déplacement de El-Bayadh pour participer au jury.*

# *Communications et publications réalisées aux cours de cette thèse*

## **Publications internationales de rang « A » :**

**N Daho**, F Khelfaoui, O Sadouki, M Elkeurti, Z Akil ,Theoretical investigation on tautomerism and NLO properties of Salicylideneaniline derivatives, Canadian Journal of Physics, **2021**

<https://doi.org/10.1139/cjp-2021-0175>

## **Communications Internationales:**

**Daho Nour El Houda**“DFT study on Molecular Structure, Vibrational Frequencies, HOMO–LUMO analysis of monomeric structure of the benzimidazole derivatives” 50th IFF Spring School Scattering! Soft, Functional and Quantum Materials **2019**, Allemagne

**Daho Nour El Houda** “ The effects of electronegative sbstituent atom and dihedral angls on NLO properties of hydrazine and benzohydrazide derivatives”,13JCTC(13<sup>th</sup> International Days of theoretical and Computational Chemistry,2 et 3 fevrier **2020** Université Bisakra.

## **Communications nationales**

**Daho Nour El Houda**« L'étude les propriétés optique non linéaire des composants organiques », la **9<sup>ième</sup> journée doctorale** en physique, 29 /12 /**2018**, Université de Saida – Dr. Moulay Tahar.

**Daho nour el houda**« Méthodes semi-empiriques, ab initio et DFT pour le calcul du moment dipolaire ( $\mu$ ), de la polarisabilité ( $\alpha$ ) et de hyperpolarisabilité ( $\beta$ ) du nouveau Matériau organique », la **10<sup>ième</sup> journée doctorale** en physique, 06 /07/**2019**, Université de Saida – Dr. Moulay Tahar.

**Daho nour el houda** « NLO, HOMO – LUMO et potentiel électrostatique, polarisabilité, hyperpolarisabilité de molécule organique (E)-4-[(3,5-Dimethylphenyl)iminomethyl]-2-methoxy-3-nitrophenol ». La **11<sup>ième</sup> journée doctorale** en physique, 21 /12 /**2019**, Université de Saida – Dr. Moulay Tahar.

# Tables des matières

<i>Introduction générale</i>	01
<i>Bibliographies</i>	05
<i>Chapitre I : Concepts théoriques</i>	
<i>I.1. Introduction</i>	08
<i>I.2. Chimie Théorique : Détermination de la structure par calcul théorique</i>	08
<i>I.2.1. Méthodes quantiques</i>	08
<i>I.2.2. Schrödinger, la fameuse équation</i>	10
<i>I.2.3. Approximation de Born Oppenheimer</i>	11
<i>I.2.4. Approximation Hartree-Fock (HF)</i>	12
<i>I.2.5. Approximation LCAO</i>	16
<i>I.2.6. Approximation "Post-Hartree-Fock" (Post-HF)</i>	17
<i>I.3. Théorie de la fonctionnelle de densité DFT</i>	18
<i>I.3.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn</i>	19
<i>I.3.2. Théorèmes de Kohn-Sham</i>	20
<i>I.3.3. Formulation de l'échange et de corrélation</i>	20
<i>I.3.4. Approximations en DFT</i>	22
<i>I.3.5. Bases utilisées dans le calcul moléculaire</i>	25
<i>I.3.6. Succès et limites de la DFT</i>	27
<i>Bibliographies</i>	29
<i>CHAPITRE II : Etude des propriétés géométriques des dérivés de Salicylideneaniline</i>	
<i>II.1. Introduction</i>	32
<i>II.1.2. Généralités sur les bases de Schiff</i>	32
<i>II.1.3. Domaines d'application des bases de Schiff</i>	34
<i>II.1.4. Tautomérie</i>	34
<i>II.2. Généralités sur les salicylideneanilines et ces salicylideneaniline</i>	34
<i>II.2.1. Domaines d'application</i>	36
<i>II.3. Influence du solvant sur les paramètres géométriques</i>	37
<i>II.4. Analyse structurale</i>	38
<i>II.5. Description de la structure théorique</i>	38
<i>II.5.1. Analyse des données géométriques</i>	39
<i>II.5.2. Processus de transfert intramoléculaire de protons</i>	46
<i>Bibliographies</i>	48

<i>Chapitre III : Analyse spectroscopique des dérivés de salicylideneaniline</i>	
<i>III. Aspects théoriques de la spectroscopie de vibration dans l'infrarouge</i>	54
<i>III.1.1. Spectroscopie infrarouge</i>	54
<i>III.1.2. Principes et mise en œuvre</i>	54
<i>III.1.3. Principe de la spectroscopie IR</i>	55
<i>III.2. Vibration dans les molécules poly-atomiques</i>	56
<i>III.2.1. Modes de vibrations moléculaires</i>	56
<i>III.2.2. Vibration de valence</i>	57
<i>III.2.3. Vibration angulaire</i>	57
<i>III.2.4. Influence de divers facteurs sur les fréquences de vibration</i>	58
<i>III.3.4. Différentes zones du spectre en infrarouge</i>	60
<i>III.4. Calcul analytique des spectres IR</i>	60
<i>III.5. Caractérisation structurale par spectroscopie infrarouge</i>	61
<i>III.5. 1. Analyse spectroscopique vibrationnelle infrarouge du tautomère 1SA-E et 1SA-K</i>	62
<i>III.5. 2. Analyse spectroscopique vibrationnelle infrarouge du tautomère 2SA-E et 2SA-K</i>	67
<i>Bibliographies</i>	73
<i>Chapitre IV : Etude des propriétés physico-chimie des dérivées de salicylideneaniline</i>	
<i>IV.1. Propriétés électroniques</i>	75
<i>IV.1.1. Orbitales moléculaires frontières (FMO)</i>	75
<i>IV. 1.2. Spectroscopie UV-Visible</i>	78
<i>IV. 1.3. Indices de réactivité globaux</i>	83
<i>IV. 1.4. Orbitales naturelles de liaison (NBO)</i>	85
<i>IV. 1.5. Analyse de potentiel électrostatique</i>	89
<i>IV. 1.6. Etude de la distribution de charge</i>	92
<i>IV. 1.7. Propriétés optiques non linéaires</i>	99
<i>IV. 1.8. Analyse du gradient réduit de la densité (RDG)</i>	103
<i>IV. 1.9. Analyse par la théorie quantique des atomes dans les molécules (QTAIM)</i>	105
<i>IV. 2. Effet des substituants (donneur DI et accepteur AI) sur les propriétés optiques linéaires et non linéaires</i>	107
<i>Bibliographies</i>	114

## Liste de figures

Figure I.1 Comparaison entre une STO et une GTO	26
Figure II.1 Processus réactionnel d'obtention d'une base de Schiff	32
Figure II.2 Classification des bases de Schiff	33
Figure II.3 Transfert de protons dans deux formes tautomères	34
Figure II.4 Photochromisme et thermochromisme à l'état solide des anils.	35
Figure II.5 : a) Formule de structure simplifiée d'un N-salicylidèneaniline, b) processus thermiques et photochromiques à l'état fondamental et à l'état excité dans les N-salicylidèneanilines.	36
Figure II.6 Structure des dérivés de salicylidèneaniline : a) N-salicylidèneaniline et b) 2-[(4-Methoxyphényl)iminométhyl]-4-nitrophenol	38
Figure II.7 Optimisation géométrique des dérivées de salicylidèneaniline : N-salicylidèneaniline (1SA-E et 1SA-K) et 2-[(4-Methoxyphényl)iminométhyl]-4-nitrophenol (2SA-E et 2SA-K) au niveau DFT	39
Figure II.8 Valeurs des longueurs de liaisons (Å) de tautomère 1SA-E [1SA-K] au niveau DFT/B3LYP/6-31G (d,p)	45
Figure II.9 Valeurs des Angles de valences (°) de tautomère 1SA-E [1SA-K] au niveau DFT/B3LYP/6-31G (d,p)	46
Figure II.10 Valeurs des longueurs de liaisons (Å) de tautomère 2SA-E [2SA-K] au niveau DFT/B3LYP/6-31G (d,p)	46
Figure II.11 Valeurs des Angles de valences (°) de tautomère 2SA-E [2SA-K] au niveau DFT/B3LYP/6-31G (d,p)	46
Figure II.12 Transition de la forme tautomère OH à la forme tautomère NH Processus de transfert intramoléculaire de protons	47
Figure III.1 Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique	55
Figure III.2 Vibration d'une molécule sous l'effet des radiations	56
Figure III.3 Vibration d'élongation symétrique et asymétrique	57
Figure III.4 Vibration angulaire dans le plan	58
Figure III.5 Vibration angulaire hors du plan	58
Figure III.6 Fréquence de vibration est proportionnelle à la constante de force $k$	59
Figure III.7 Fréquence de vibration est inversement proportionnelle à la masse réduite $\mu$	59
Figure III.8 Différentes zones du spectre infrarouge	60
Figure III.9 Spectre IR de tautomère 1SA-E obtenue par DFT/B3LYP/6-31G (d,p)	64
Figure III.10 Spectre IR de tautomère 1SA-K obtenue par DFT/B3LYP/6-31G (d,p)	66
Figure III.11 Spectre IR de tautomère 2SA-E obtenue par DFT/B3LYP/6-31G (d,p)	72
Figure III.12 Spectre IR de tautomère 2SA-K obtenue par DFT/B3LYP/6-31G (d,p)	72
Figure IV.1 Représentation des orbitales moléculaires frontières de la molécule 1SA-E et 1SA-K	77
Figure IV.2 Représentation des orbitales moléculaires frontières de la molécule 2SA-E et 2SA-K	77
Figure IV.3 Spectre UV-Visible théorique de 2SA-E	81



<i>Figure. IV.4 Spectre UV-Visible théorique de 2SA-K</i>	<b>81</b>
<i>Figure. IV.5 Diagramme de densité d'états totale (TDOS) de 2SA-E</i>	<b>82</b>
<i>Figure. IV.6 Diagramme de densité d'états totale (TDOS) de 2SA-K</i>	<b>83</b>
<i>Figure. IV.7 Représentation graphique de potentiel électrostatique moléculaire (MEP) de 1-SAE [1-SAK]</i>	<b>91</b>
<i>Figure. IV.8 Représentation graphique de potentiel électrostatique moléculaire (MEP) de 2-SAE [2-SAK]</i>	<b>91</b>
<i>Figure. IV.9 Représentation graphique des charges atomiques de 1SA-E calculées avec le niveau B3LYP/6-31G (d,p) en utilisant les analyses de population de Mulliken et NBO</i>	<b>95</b>
<i>Figure. IV.10 Représentation graphique des charges atomiques de 1SA-K calculées avec le niveau B3LYP/6-31G (d,p) en utilisant les analyses de population de Mulliken et NBO</i>	<b>95</b>
<i>Figure. IV. 11 Représentation graphique des charges atomiques de 2SA-E calculées avec le niveau B3LYP/6-31G (d,p) en utilisant les analyses de population de Mulliken et NBO</i>	<b>98</b>
<i>Figure. IV. 12 Représentation graphique des charges atomiques de 2SA-K calculées avec le niveau B3LYP/6-31G (d,p) en utilisant les analyses de population de Mulliken et NBO</i>	<b>98</b>
<i>Figure. IV. 13 Représentation schématique d'une molécule « push-pull »</i>	<b>99</b>
<i>Figure. IV. 14 Variation du moment dipolaire des tautomères étudiés avec la variation de polarité de solvant</i>	<b>102</b>
<i>Figure. IV. 16 Variation d'hyper-polarisabilités des tautomères étudiés avec la variation de polarité de solvant</i>	<b>103</b>
<i>Figure. IV. 17 Isosurfaces RDG colorées représentant des régions d'interaction non covalente (NCI) dans les tautomères étudiés calculées par la fonctionnelle B3LYP</i>	<b>104</b>
<i>Figure. IV. 18 Analyse de la topographie moléculaire des deux tautomères 1-SAE et 1-SAK étudiées obtenues par analyse AIM</i>	<b>106</b>
<i>Figure. IV. 19 Analyse de la topographie moléculaire des deux tautomères 2-SAE et 2-SAK étudiées obtenues par analyse AIM</i>	<b>106</b>
<i>Figure. IV. 20 Squelette des deux tautomères molécules étudiées avec X (donneur : OH, NH<sub>2</sub>, Me) et X (accepteurs : Br, Cl, CF<sub>3</sub>)</i>	<b>110</b>

## Liste des tableaux

Tableau. II.1 Longueurs de liaisons ( $\text{\AA}$ ) de différent tautomères 1SA-E [1SA-K] obtenues par DRX et DFT en différents solvants	41
Tableau. II. 2 Angles de valences ( $^{\circ}$ ) de différent tautomères 1SA-E [1SA-K] obtenues par DRX et DFT en différent solvant	42
Tableau. II. 3 Longueurs de liaisons ( $\text{\AA}$ ) de différent tautomères 2SA-E [2SA-K] obtenues par DRX et DFT en différent solvant	43
Tableau. II. 4 Angles de valences ( $^{\circ}$ ) de différent tautomères 2SA-E [2SA-K] obtenues par DRX et DFT en différent solvant	44
Tableau. II. 4 (suite)	45
Tableau III .1 Fréquences vibrationnelles obtenus par la DFT caractérisant le tautomère 1SA-E	63
Tableau III .1 (Suite)	64
Tableau III .2 Fréquences vibrationnelles obtenus par la DFT caractérisant les totaumers 1SA-K	65
Tableau III .2 (Suite)	66
Tableau III .3 Fréquences vibrationnelles obtenus par la DFT caractérisant le tautomère 2SA-E	68
Tableau III .3 (Suite)	69
Tableau III .4 Fréquences vibrationnelles obtenus par la DFT caractérisant les totaumers 2SA-K	70
Tableau III .4 (suite)	71
Tableau IV. 1 Energies des HOMO-LUMO de molécules étudiées en (eV)	76
Tableau IV.2 Transitions électroniques de 2SA-E [2SA-K] obtenues par la méthode TDDFT avec la fonctionnelle B3LYP et la base de calcul 6-31G (d,p)	79
Tableau IV.2 (suite)	80
Tableau IV.3 Électronégativité ( $\chi$ ), potentiel chimique( $\mu$ ), la dureté ( $\eta$ ) et l'indice d'électrophile( $\omega$ ), et mollesse globale ( $S$ ) de molécules étudiées calculés avec B3LYP/6-31G (d,p)	85
Tableau. IV.4 Analyse de la théorie de perturbation du second ordre de la matrice de Fock dans la base NBO de molécules étudiées optimisée au niveau de calcul DFT/B3LYP/6-31G (d,p)	87
Tableau. IV.4 (Suite)	88
Tableau. IV.5 Charges de Mulliken et de NBO de 1SA-E optimisée aux niveaux de calcul B3LYP/6-31G (d,p)	93
Tableau. IV.6 Charges de Mulliken et de NBO de 1SA-K optimisée aux niveaux de calcul B3LYP/6-31G (d,p)	94
Tableau. IV.7 Charges de Mulliken et de NBO de 2SA-E optimisée aux niveaux de calcul B3LYP/6-31G (d,p)	96
Tableau. IV.8 Charges de Mulliken et de NBO de 2SA-K optimisée aux niveaux de calcul B3LYP/6-31G (d,p)	97
Tableau. IV.9 Valeurs de moments dipolaires(Debye), polarisabilités ( $\square 10^{23}$ esu) et hyper-polarisabilités ( $\square 10^{-30}$ esu) des tautomères étudiées 1-SAE [1-SAK] et 2-SAE [2-SAK] obtenues par DFT avec différents solvants	101
Tableau. IV.10 Paramètres QTAIM (en a.u) et énergies des liaisons hydrogène $E_{HB}$ (en kcal / mol) pour	107

<i>les tautomères étudiées</i>	
<i>Tableau. IV.11 Valeurs d' hyperpolarisabilité quadratique <math>\beta</math> mesurée en solution par la méthode EFISH/THG</i>	<b>108</b>
<i>Tableau. IV.12 Optimisation géométriques des tautomers 1SA-E [1SA-K] avec les donneurs (OH, NH<sub>2</sub>, Me) et les accepteurs (Br, Cl, CF<sub>3</sub>)</i>	<b>111</b>
<i>Tableau. IV.13 Optimisation géométriques des tautomers 2SA-E [2SA-K] avec les donneurs (OH, NH<sub>2</sub>, Me) et les accepteurs (Br, Cl, CF<sub>3</sub>)</i>	<b>112</b>
<i>Tableau. IV.14 Effet de substitution Donneur et Accepteur sur les propriétés optique linéaires et non linéaires des deux tautomères 1SA-E [1SA-K] obtenus au niveau de B3LYP/6-31G (d,p)</i>	<b>113</b>
<i>Tableau. IV.15 Effet de substitution Donneur et Accepteur sur les propriétés optique linéaires et non linéaires des deux tautomères 1SA-E [1SA-K] obtenus au niveau de B3LYP/6-31G (d,p)</i>	<b>113</b>



*Introduction générale*



## *Introduction générale*

---

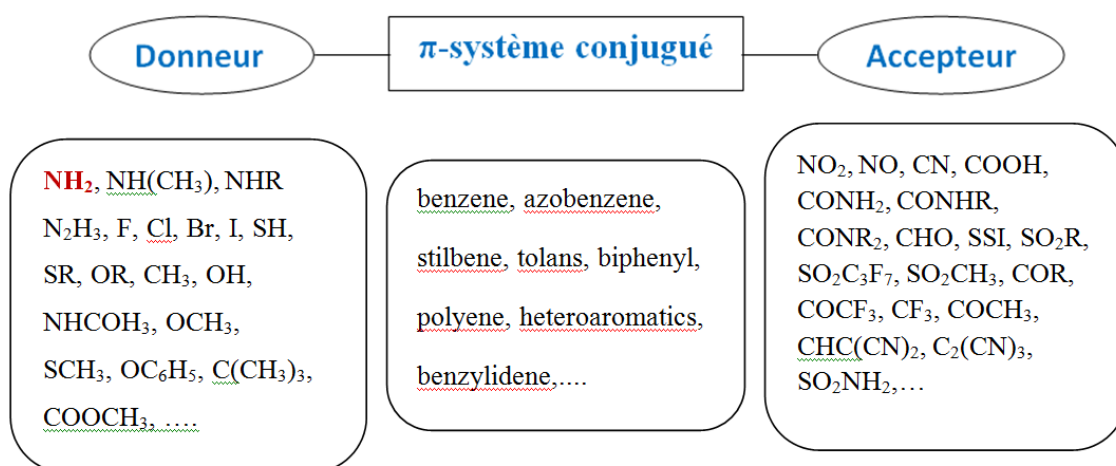
Les progrès de la science imposent de nouveaux choix et de nouvelles stratégies qui sont très différents de ceux employés dans le passé, comme l'utilisation de nouveaux systèmes ou de nouvelles techniques. Durant les dernières années, un grand effort a été porté sur la miniaturisation des dispositifs en vue d'applications photoniques en se basant sur les études de l'interaction lumière-matière. La fabrication de micro et nano structures est ainsi devenue un élément essentiel à la plupart des sciences modernes tel que L'optique non linéaire.

L'optique non linéaire correspond aux phénomènes optiques impliquant des champs électriques intenses de l'ordre du champ inter atomique, alors que le traitement classique d'interaction lumière-matière suppose l'implication de champs électriques faibles donnant lieu à une relation linéaire entre le champ électrique de la lumière et les propriétés du système atomique du matériau. Un faisceau de lumière très intense peut générer une réponse non linéaire du milieu. Un des phénomènes optiques non linéaires concerne l'interaction entre une onde électromagnétique et un milieu non centrosymétrique (nous emploierons le terme de matériau non linéaire) pour donner naissance à une onde de fréquence différente. Parmi les matériaux anisotropes qui donnent lieu à ces phénomènes optiques non linéaires, ceux du second ordre ont trouvé récemment un vaste domaine d'application comme convertisseurs de fréquence. Cela a permis, entre autre, le développement des sources lasers accordables sur des larges plages spectrales (Oscillateurs et Amplificateurs Paramétriques Optiques), qui se basent sur le phénomène de génération paramétrique optique, et des doubleurs de fréquence, qui se basent sur le phénomène de génération de seconde harmonique. Ce dernier phénomène est un cas particulier de la génération paramétrique optique. La première observation d'un phénomène optique non linéaire (ONL) a été faite par Franken en **1961** [1] juste après l'invention du laser. Il s'agissait du doublement de fréquence d'une onde après qu'elle ait traversé un cristal de quartz. Depuis lors, les propriétés ONL sont très étudiées pour leurs multiples applications en photonique (équivalent optique de l'électronique) [2-4]. Bien que les composés ferroélectriques tels que LiNbO<sub>3</sub> [5] constituent la quasi-totalité des matériaux disponibles commercialement, les systèmes moléculaires apparaissent très prometteurs du fait de leurs réponses ONL élevées [6] et de leur capacité à faire coexister plusieurs propriétés sur une même entité [7] ce qui pourrait conduire à une commutation de l'une des propriétés par l'intermédiaire de l'autre, et amener à de nouvelles applications [8, 9].

Les molécules dipolaires « push-pull » représentent la première famille de molécules qui présentent de fortes propriétés ONL quadratiques [10]. Ce sont en fait des molécules

## Introduction générale

constituées d'un groupe électro-accepteur (A) et d'un groupe électro-donneur (D) reliés par un pont  $\pi$ -conjugué polarisable. Le schéma classique des molécules push-pull avec des exemples de groupes (D, A) et de ponts conjugués représenté au dessous. Les propriétés ONL de ce type de molécule sont caractérisées par un fort transfert de charge intramoléculaire (TCI) de faible énergie. Ces molécules sont également appelées molécules en forme de bâtonnet, fortement unidimensionnelles et dipolaires moléculaires.



Dans les années **1990**, J. Zyss a développé des molécules octupolaires [**11-13**] pour l'ONL. Ces molécules se caractérisent par une structure non-centrosymétrique tout en présentant un moment dipolaire nul à l'état fondamental et à l'état excité. Leurs principaux avantages sont leur facilité à cristalliser dans des configurations non-centrosymétriques ainsi que leur absence d'interaction dipolaire évitant ainsi la formation d'agrégats. Leur structure peut être à une, deux ou trois dimensions. Du fait de l'absence de moment dipolaire, l'orientation des chromophores par application d'un champ électrique statique n'est pas possible. La méthode utilisée est alors celle de l'orientation tout-optique [**14, 15**]. Cette orientation par voie optique consiste à illuminer à l'aide d'un laser à impulsion courte (une dizaine de picosecondes ou moins) un chromophore azoïque ou de type octupolaire par la superposition de deux ondes : l'une fondamentale et l'autre de second harmonique. Cette technique s'applique particulièrement aux matériaux ne présentant pas d'absorption aux fréquences excitatrices. L'orientation des chromophores se fait par excitation sélective de la polarisation [**16**].

## *Introduction générale*

---

Le développement important des moyens informatiques (microprocesseur plus puissant, mémoire plus importante, calcul scientifique, infographie,.....) au cours de ces dernières années a permis à la chimie, et le physique de s'enrichir d'outil est apparu permettant à tout chimiste de mieux étudier et résoudre les problèmes liés au domaine moléculaire : la modélisation moléculaire implique l'utilisation de méthodes de calcul théoriques (mécanique moléculaire, dynamique moléculaire, mécanique quantique *ab initio* ou semi-empirique ....) permettant de déterminer la représentation graphique de la géométrie ou de la configuration des atomes d'une molécule et d'évaluer les propriétés physico-chimiques associées [17].

Les bases de Schiff constituent une catégorie importante des composés azotés et sont caractérisées par la présence dans leurs structures du groupement iminique ou azométhine  $>C=N-$ . Elles sont le produit de la condensation des cétones ou aldéhydes avec des amines primaires sous l'effet catalytique d'un acide, d'une base ou thermique. Les bases de Schiff sont largement utilisés dans le domaine de la chimie, biologique à cause de leur propriétés antibactériennes, anti-inflammatoires, antibiotiques, antifongiques, antiprolifératif et anticancéreuses en industrie dans la lutte contre la corrosion [18, 19]. Elles sont souvent utilisées comme chélates en chimie de coordination et leurs complexes métalliques présentent un grand intérêt dans plusieurs domaines d'application notamment en catalyse, en chimie analytique, en biologie, comme agents antibactériens et antifongiques et en médecine, comme systèmes anticancéreux et anti-infectieux [20].

Les salicylideneanilines et ces dérivés sont des molécules à transfert de charges qui trouvent leurs applications dans divers domaines tels que l'optoélectronique, le photovoltaïque [21-26], et le domaine de l'activité biologique [27, 28]. Des recherches sur ce type de composés ont montré qu'ils peuvent avoir des applications dans le domaine de l'optique non linéaire [29-32].

Dans cette étude nous avons mené une étude théorique sur les salicylideneanilines et ces dérivés en choisissant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, Density Functional Theory) à l'aide du logiciel Gaussian09 [33] pour mieux comprendre les propriétés géométriques et électroniques et de donner une description détaillée des assignations spectroscopiques des structures. La stabilité de la structure obtenue ainsi que le transfert de charges au sein de la molécule ont été confirmés par la détermination des énergies des niveaux HOMO et LUMO ainsi que l'énergie du gap théorique.

## *Introduction générale*

---

Cette thèse est structurée en quatre chapitres :

Outre une introduction générale, un rappel bibliographique des différentes méthodes utilisées en chimie quantique moderne y compris celle relatives à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la méthode Hartree-Fock (HF), les méthodes post-Hartree-Fock, les méthodes semi-empiriques et une description des bases d'orbitales atomiques font l'objet du premier chapitre.

Les principaux résultats obtenus ainsi que leurs analyses et discussions sont présentés dans les trois chapitres qui suivent. En effet, le deuxième chapitre regroupe les paramètres géométriques (les distances, les angles) des composés étudiés.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude théorique des spectres infrarouge.

Le dernier chapitre récapitule les propriétés moléculaires obtenus par des calculs théoriques, entre autres, les charges de Mulliken, les charges NBO, le potentiel électrostatique, le moment dipolaire, les orbitales moléculaires frontières, le gap énergétique, les transitions électroniques et les orbitales naturelles de liaison. L'ensemble de ces propriétés permettra de mettre en évidence le transfert de charge au sein de la molécule. Les propriétés optiques non linéaires (polarisabilité, et hyperpolarisabilité), ont été aussi abordées dans ce chapitre.

Nous clôturons ce travail par une conclusion générale et quelques perspectives.



- [1] Franken, P., Hill, A.E., Peters, C.e., Weinreich, G. Generation of optical harmonics. *Physical Review Letters*. 1961, 7, 118.
- [2] Chemla, D.S. *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals V1*, Elsevier, 2012.
- [3] Brasselet, S., Zyss, J. Relation between quantum and geometric dimensionalities in molecular nonlinear optics: Beyond the two-level model for anisotropic systems. *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*. 1996, 5, 671-93.
- [4] Nalwa, H.S., Miyata, S. *Nonlinear optics of organic molecules and polymers*, CRC press, 1996.
- [5] Harper, P.G., Wherrett, B.S. *Nonlinear Optics: Proceedings of the Sixteenth Scottish Universities Summer School in Physics, 1975*, Academic press, 1977.
- [6] Cheng, L.T., Tam, W., Stevenson, S.H., Meredith, G.R., Rikken, G., Marder, S.R. Experimental investigations of organic molecular nonlinear optical polarizabilities. 1. Methods and results on benzene and stilbene derivatives. *The Journal of Physical Chemistry*. 1991, 95, 10631-43.
- [7] Lacroix, P.G. Organic nonlinear optical chromophores in an inorganic environment. Toward an interplay between magnetism, conductivity, and nonlinear optics. *Chemistry of materials*. 2001, 13, 3495-506.
- [8] Lehn, J. *Concept and perspectives. Supramolecular Chemistry*. 1995.
- [9] Coe, B.J. Switchable nonlinear optical metallochromophores with pyridinium electron acceptor groups. *Accounts of Chemical Research*. 2006, 39, 383-93.
- [10] Ledoux, I., Zyss, J. Multipolar engineering of molecules and materials for quadratic nonlinear optics. *Comptes Rendus Physique*. 2002, 3, 407-27.
- [11] Zyss, J., Ledoux, I. Nonlinear optics in multipolar media: theory and experiments. *Chemical reviews*. 1994, 94, 77-105.
- [12] Bredas, J.-L., Meyers, F., Pierce, B., Zyss, J. On the second-order polarizability of conjugated. pi.-electron molecules with octupolar symmetry: the case of triaminotrinitrobenzene. *Journal of the American Chemical Society*. 1992, 114, 4928-9.
- [13] Joffre, M., Yaron, D., Silbey, R.J., Zyss, J. Second order optical nonlinearity in octupolar aromatic systems. *The Journal of chemical physics*. 1992, 97, 5607-15.
- [14] Charra, F., Kajzar, F., Nunzi, J.-M., Raimond, P., Idiart, E. Light-induced second-harmonic generation in azo-dye polymers. *Optics letters*. 1993, 18, 941-3.

- [15] Fiorini, C., Charra, F., Nunzi, J.-M., Samuel, I.D., Zyss, J. Light-induced second-harmonic generation in an octupolar dye. *Optics letters*. 1995, 20, 2469-71.
- [16] Fiorini, C., Charra, F., Raimond, P., Lorin, A., Nunzi, J.-M. All-optical induction of noncentrosymmetry in a transparent nonlinear polymer rod. *Optics letters*. 1997, 22, 1846-8.
- [17] Doucet, J.-P., Weber, J. *Computer-aided molecular design: theory and applications*, Elsevier, 1996.
- [18] Sztanke, K., Maziarka, A., Osinka, A., Sztanke, M. An insight into synthetic Schiff bases revealing antiproliferative activities in vitro. *Bioorganic & medicinal chemistry*. 2013, 21, 3648-66.
- [19] Gupta, N.K., Verma, C., Quraishi, M., Mukherjee, A. Schiff's bases derived from l-lysine and aromatic aldehydes as green corrosion inhibitors for mild steel: experimental and theoretical studies. *Journal of Molecular Liquids*. 2016, 215, 47-57.
- [20] Chiter, C. *Synthese et caractérisation de dérivés iminiques comportant des unités hétérocycliques*. 2021.
- [21] Zhang, Y., Zhao, C.-Y., Fang, W.-H., You, X.-Z. A molecular design view on the first hyperpolarizability of salicylideneaniline derivatives. *Theoretical Chemistry Accounts*. 1997, 96, 129-34.
- [22] Yang, D., Li, P., Zheng, R., Wang, Y., Lv, J. A research on excited-state intramolecular proton-transfer mechanism of a new chemosensor. *Theoretical Chemistry Accounts*. 2016, 135, 42.
- [23] Quertinmont, J., Carletta, A., Tumanov, N.A., Leyssens, T., Wouters, J., Champagne, B. Assessing density functional theory approaches for predicting the structure and relative energy of salicylideneaniline molecular switches in the solid state. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017, 121, 6898-908.
- [24] Robert, F., Naik, A.D., Hidara, F., Tinant, B., Robiette, R., Wouters, J., et al. *Engineering Solid-State Molecular Switches: N-Salicylidene N-Heterocycle Derivatives*. Wiley Online Library, 2010.
- [25] Sliwa, M., Spangenberg, A., Métivier, R., Létard, S., Nakatani, K., Yu, P. Organic crystals for second harmonic generation switching based on anil photochromes. *Research on Chemical Intermediates*. 2008, 34, 181-90.
- [26] Poineau, F., Nakatani, K., Delaire, J.A. Photochromic materials for reversible switching of second order nonlinear optical properties. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2000, 344, 89-94.

- [27] Alias, M., Kassum, H., Shakir, C. Synthesis, physical characterization and biological evaluation of Schiff base M (II) complexes. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*. 2014, 15, 28-34.
- [28] Ramadhan, U.H., Haddad, H.M., Ezaria, Z.G. SYNTHESIS OF SCHIFF BASES COMPLEXES AS ANTI-INFLAMMATORY AGENTS. *World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. 2016, 5, 98-108.
- [29] Ortiz-Sánchez, J.M., Gelabert, R., Moreno, M., Lluch, J.M. Electronic-structure and quantum dynamical study of the photochromism of the aromatic Schiff base salicylideneaniline. *The Journal of chemical physics*. 2008, 129, 214308.
- [30] Ohshima, A., Momotake, A., Arai, T. Photochromism, thermochromism, and solvatochromism of naphthalene-based analogues of salicylideneaniline in solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2004, 162, 473-9.
- [31] Ogawa, K., Harada, J., Fujiwara, T., Yoshida, S. Thermochromism of salicylideneanilines in solution: aggregation-controlled proton tautomerization. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2001, 105, 3425-7.
- [32] Tigineh, G.T., Liu, L.-K. Solvatochromic photoluminescence investigation of functional Schiff-bases: a systematic study of substituent effects. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2017, 338, 161-70.
- [33] Gaussian09, R.A. 1, mj frisch, gw trucks, hb schlegel, ge scuseria, ma robb, jr cheeseman, g. Scalmani, v. Barone, b. Mennucci, ga petersson et al., gaussian. Inc., Wallingford CT. 2009, 121, 150-66.



*Chapitre I*  
*Concepts théoriques*



## I.1.Introduction

A la fin du XIX siècle, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne permettent pas de répondre à toutes les questions, quelques expériences comme la radiation des corps noirs ou l'effet photoélectrique (et plus tard, en 1923, l'effet Compton) étaient encore sources de phénomènes mal expliqués. Les déviations observées par rapport à la physique en place s'avérèrent fatales pour les tenants de la *fin de la physique* puisque un champ totalement novateur de la compréhension de la nature en a émergé : Ceux-ci sont en effet régis par les lois de la mécanique quantique, qui va permettre de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques de systèmes atomiques et moléculaires. Ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein de tels systèmes et peuvent être évaluées à l'aide de calculs de dynamique moléculaire, des calculs de mécanique statistique et des calculs de structures électroniques. Ces derniers utilisent divers formalismes mathématiques afin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique décrite dans la partie suivante.

Alors que la physique dite *classique* observe une continuité des grandeurs d'espace ou d'énergie, la mécanique quantique reflète le comportement discontinu de la nature à l'échelle des atomes. Une nouvelle physique a ainsi dû être développée pour tenir compte d'un monde où les électrons sont à la fois des ondes et des particules, où la position d'un atome en mouvement ne peut pas être parfaitement connue ou encore où les chats sont à la fois morts et vivants.

Ce chapitre présente, nous présenterons tout d'abord des généralités quant au traitement quantique non relativiste d'un système composé de plusieurs particules puis nous aborderons les deux grandes familles de calculs quantiques : l'approximation de Hartree-Fock (HF) et le traitement de la corrélation électronique d'une part, et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) d'autre part.

## I.2.Chimie Théorique : Détermination de la structure par calcul théorique

### I.2.1.Méthodes quantiques

La mécanique quantique est le prolongement de la théorie des quanta, issue des travaux de Planck, de leur interprétation par Einstein et de leur application à la théorie atomique par Bohr et Sommerfeld. Elle explique la quantification de certaines grandeurs (énergie, moment cinétique) et fait émerger le principe d'exclusion de Pauli. La nouvelle conception des particules qui découle de la dualité onde-corpuscule, explicitée dans les

travaux de De Broglie (1923) conduit à la mécanique ondulatoire. Les méthodes de la mécanique quantique, qui font appel à la distribution des électrons répartis en orbitales autour de la molécule, impliquent des temps de calcul souvent élevés qui limitent leur usage à des petites molécules ou nécessitent le recours à de nombreuses approximations. Elles sont particulièrement adaptées au calcul des charges et des potentiels électrostatiques, à l'approche des mécanismes réactionnels ou à la polarisabilité. L'objectif de la mécanique quantique est principalement de déterminer l'énergie et la distribution électronique.

Pour rationaliser les phénomènes chimiques, il existe trois grandes familles de modèles théoriques:

**Méthodes quantiques** qui décrivent le système étudié par résolution (approchée, pour les systèmes supérieurs à un noyau et un électron) de l'équation de Schrödinger. Parmi ces méthodes il faut distinguer celles de type Hartree-Fock (décrites par une fonction d'onde) et celles basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (basée sur la densité électronique et incluant la corrélation dynamique) qui seront employées ici. Les méthodes Hartree-Fock (HF) ne comprennent pas de traitement de la corrélation. Cette dernière est ajoutée dans les méthodes post-Hartree-Fock soit sous la forme d'une perturbation soit d'une interaction de configuration. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) contient la corrélation dynamique des électrons. Ces modèles nécessitent d'importants temps de calcul, ce qui limite leur domaine d'application actuellement à des systèmes contenant moins d'une centaine d'atomes.

**Méthodes semi-empiriques** où un traitement quantique est effectué, mais un Hamiltonien approché est utilisé, qui est paramétré de façon à reproduire des données expérimentales ou des résultats théoriques. Alors que les méthodes quantiques conduisent à une description quantitative de la chimie des systèmes étudiés, les méthodes semi-empiriques fournissent une approche de caractère plus qualitatif.

**Les méthodes de mécanique moléculaire**, qui décrivent les atomes comme des particules classiques (sans expliciter les électrons) et qui utilisent des champs de force paramétrisés sur des valeurs expérimentales pour décrire les interactions. Cette technique offre l'avantage de pouvoir modéliser de grands systèmes tels que les protéines, mais le désagrément de n'être applicable que dans les conditions pour lesquelles la paramétrisation a été effectuée. En outre ces méthodes ne peuvent rendre compte des phénomènes impliquant des ruptures de liaisons.

## I.2.2. Schrödinger, la fameuse équation

La description la plus complète d'un système physique par l'équation de Schrödinger [1] qui décrit l'évolution de l'état quantique d'un système dans le temps. Cette dernière porte le nom de son père, Erwin Schrödinger, qui l'a découverte en 1926.

Pour une seule particule, un électron par exemple, elle s'écrit de la façon suivante

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) \quad (\text{I.1})$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, t) \quad (\text{I.2})$$

$\Psi(\vec{r}, t)$  : est la fonction d'onde de la particule à la position  $\vec{r}$  et au temps  $t$ .

$\hat{H}$  : est l'opérateur Hamiltonien

$V$  : est l'énergie potentielle dans lequel la particule à la position  $\vec{r}$  et au temps  $t$ .

$i$  : est l'unité imaginaire.

$\hbar$  : est la constante de Planck réduite ( $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ )

$\nabla^2$  : est l'opérateur Laplacien,  $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

Dans le cas de plusieurs particules, comme dans un atome ou une molécule,  $\Psi$  sera fonction de leurs positions ( $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots$ ) et du temps  $t$ . Si  $V$  ne dépend pas du temps, l'équation de Schrödinger peut être simplifiée en séparant la variable de position de la variable de temps. On peut décrire alors la fonction d'onde comme étant le produit d'une fonction d'espace et d'une fonction temporelle.

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r})\tau(t) \quad (\text{I.3})$$

.En remplaçant cette écriture dans l'équation (1) après avoir négligé la fonction temporelle, on aboutit à la très familière équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = E\Psi(\vec{r}) \quad (\text{I.4})$$

Où  $E$  c'est la valeur propre de  $\hat{H}$  [2] (l'énergie totale du système).

Cette forme est souvent suffisante en chimie théorique et elle sera utilisée dans le cadre de notre étude. La résolution de cette équation, également appelée équation aux valeurs propres, permet d'obtenir l'énergie d'un système mais aussi beaucoup d'autres propriétés. En théorie, résoudre cette équation permet de tout connaître du système.

Rappelons maintenant quelques notions sur les opérateurs en chimie quantique, à chaque observable physique  $O$  correspond un opérateur  $\hat{O}$ , l'opérateur  $\hat{H}$  Hamiltonien par exemple est

l'opérateur énergie. La seule valeur possible qui peut correspondre aux mesures physiques de l'observable  $\mathbf{H}$  sera la valeur propre  $\mathbf{E}$  (eq. (I.4)). Mais pour l'obtenir numériquement, la connaissance de la fonction d'onde (appelée fonction propre)  $\Psi$  requise. En général, pour retrouver un opérateur, il suffit simplement d'écrire l'expression de l'observable sous la forme "mécanique classique" et de remplacer la coordonnée position  $\mathbf{x}$  par l'opérateur position

### I.2.3. Approximation de Born Oppenheimer

De nombreux calculs en physique de la matière sont basés sur cette approximation [3]. Cette dernière est largement utilisée dans de nombreux calculs en physique de la matière condensée de tels sortes permet de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux en se basant sur le fait que les électrons sont beaucoup plus légers et qu'ils bougent donc beaucoup plus rapidement que les noyaux. Les électrons sont ainsi considérés comme se déplaçant dans un champ moyen créé par des noyaux immobiles, et sont donc sujets à un potentiel nucléaire statique. L'équation de Schrödinger à  $n$  électrons de positions  $\mathbf{r}$  et à  $N$  noyaux de positions  $\mathbf{R}$  peut ainsi être séparée en une partie nucléaire et une partie électronique. Puisque la fonction d'onde nucléaire dépend uniquement des coordonnées des noyaux, la fonction d'onde électronique sera alors calculée pour une position donnée des noyaux et dépendra de paramètres liés aux coordonnées nucléaires.

La fonction d'onde totale se réduira au produit d'une fonction d'onde électronique par une fonction d'onde nucléaire :

$$\Psi_{tot}(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{R}}) = \chi(\vec{\mathbf{R}})\Psi(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{R}}) \quad (\text{I.5})$$

$\chi$  : est une amplitude qui dépend des positions  $\mathbf{R}$  des noyaux, et  $\Psi$  est une solution de l'équation suivante :

$$\{\mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{e-e} + \mathbf{V}_{e-n} + \mathbf{V}_{n-n} - \mathbf{E}\}\Psi(\vec{\mathbf{r}}) = 0 \quad (\text{I.6})$$

Dans ce cas, Hamiltonien peut donc se réduire à un Hamiltonien électronique :

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{T}}_e + \hat{\mathbf{V}}_{e-n} + \hat{\mathbf{V}}_{e-e} \quad (\text{I.7})$$

$\hat{\mathbf{T}}_e$  : L'énergie cinétique des  $n$  électrons.

$\hat{\mathbf{V}}_{e-n}$  : L'énergie d'attraction électrons- noyaux.

$\hat{\mathbf{V}}_{e-e}$  : L'énergie de répulsion électron- électron

$\mathbf{V}_{n-n}$  : L'énergie de répulsion noyau- noyau.

On note que l'approximation de Born-Oppenheimer n'est valable que lorsque les couplages des mouvements électroniques et nucléaires sont négligeables.

Il est nécessaire d'introduire des approximations principalement à deux niveaux : la fonction d'onde et l'Hamiltonien.



La résolution exacte de l'équation (I.5) n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes. Pour les systèmes poly électroniques, il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une manière approchée. Les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger sont multiples. On peut citer entre autres :

- ❖ Structures et énergies moléculaires
- ❖ Energies et structures des états de transition
- ❖ Fréquences de vibration
- ❖ Spectres IR et Raman
- ❖ Propriétés thermochimiques
- ❖ Energies de liaison
- ❖ Chemins réactionnels
- ❖ Orbitales moléculaires
- ❖ Charges atomiques
- ❖ Moments multipolaires
- ❖ Déplacements chimiques RMN et susceptibilités magnétiques
- ❖ Affinités électroniques et potentiels d'ionisation
- ❖ Polarisabilités et hyperpolarisabilités
- ❖ Potentiels électrostatiques et densités électroniques
- ❖ etc.

### I.2.4. Approximation Hartree-Fock (HF)

Aujourd'hui, la méthode Hartree-Fock (HF) peut paraître grossière voire obsolète. Néanmoins, comme elle introduit des concepts importants en chimie quantique, nous trouvons nécessaire de la présenter dans le but d'introduire d'autres méthodes plus évoluées comme la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Cette approximation est à la base de presque toutes les méthodes ab initio. On note qu'une solution exacte de l'équation (I.7) n'est possible que dans le cas de l'atome d'hydrogène à cause de l'absence des termes de répulsion coulombienne multiples présents dans les systèmes poly électroniques [4].

A partir de l'Hamiltonien électronique, donné par l'équation (I.7) et de la forme de la fonction d'onde équation (I.1), on peut trouver l'énergie effective électronique en utilisant la méthode des variations. Dans la méthode variationnelle la meilleure fonction d'onde est recherchée en minimisant l'énergie effective électronique par rapport aux paramètres de la fonction d'onde. En utilisant cette idée, Fock et Slater ont développé de façon simultanée et indépendante ce

qui est maintenant bien connu comme les équations de Hartree-Fock. Alors une première approximation, l'idée de Hartree qui consiste d'abord à approximer la fonction d'onde totale multiélectronique d'un système à  $N$  électrons comme étant le produit de fonctions à une particule (mono-électroniques) Ensuite, une deuxième approximation est faite au niveau de l'hamiltonien électronique qui est écrit en une somme d'opérateurs mono-électroniques appelés opérateurs de Fock. La fonction d'onde du système s'écrit sous la forme [5, 6] :

$$\Psi(x_1, x_2 \dots x_N) = \Psi(x_1)\Psi(x_2) \dots \Psi(x_N) \quad (\text{I.8})$$

La fonction d'onde est appelée « produit de Hartree ». La répulsion coulombienne est considérée comme un effet moyen et le nom de cette approximation : principe du champ moyen. Donc l'équation (I.4) s'écrit sous la forme :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_e(r) + j(r) - K(x) \right] \Psi_i(x) = \varepsilon_i \Psi(x) \quad (\text{I.9})$$

où les termes sont :

$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$  : Énergie cinétique.

$V_e(r)$  : Interaction coulombienne électron-noyau.

$j(r)$  : Répulsion coulombienne électron-électron.

$K(x)$  : Échange.

La fonction d'onde représentée par l'équation ci-dessus n'est cependant pas encore suffisante pour décrire un système polyélectronique car elle ne prend en compte ni l'indiscernabilité entre les électrons, ni le principe d'exclusion de Pauli. Celui-ci a montré que pour les fermions (particules à spin  $\frac{1}{2}$ ), la fonction d'onde totale du système doit être antisymétrique par rapport à la permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin. En permutant deux électrons il vient, par exemple :

$$\Psi(\dots, x_i, \dots, x_k, \dots) = -\Psi(\dots, x_k, \dots, x_i, \dots) \quad (\text{I.10})$$

Il est à noter que la fonction d'onde change de signe au cours de la permutation de deux électrons  $i$  et  $k$ .

Cette égalité n'est possible que si  $\Psi(\dots, x_i, \dots, x_k, \dots) = 0$ . L'écriture la plus simple et la plus utilisée de la fonction d'onde qui tient compte de cette propriété est celle du

Où  $\Psi(\dots, x_i, \dots, x_k, \dots)$  est une combinaison linéaire de fonctions mono-électroniques, les électrons (des fermions), obéissent au principe d'exclusion de Pauli [7] celui-ci interdit à deux électrons d'occuper le même espace quand ils ont le même spin-orbitale, ainsi qu'à l'indiscernabilité des électrons. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron  $i$  occupe précisément la spin-orbitale  $i$ .

Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant construit à partir de  $n$  spin-orbitales [8, 9]. On obtient alors ce qui est connu sous le nom de « déterminant de Slater »

Une approximation consiste à utiliser un déterminant dit de Slater :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_{2n}) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \dots & \phi_{2n}(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \dots & \phi_{2n}(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(x_{2n}) & \phi_2(x_{2n}) & \dots & \phi_{2n}(x_{2n}) \end{vmatrix} \quad (\text{I.11})$$

Les variables  $x_i$  représentent ici les coordonnées d'espace et de spin.  $\frac{1}{\sqrt{2n!}}$  est le facteur de normalisation, les spin orbitales  $\phi_i(x_i)$  sont orthonormées  $2n$  étant le nombre d'électrons.

D'une part on constate que la forme déterminant de la fonction d'onde est antisymétrique par rapport à la permutation de deux électrons puisque l'inversion de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes (ou de deux colonnes), ce qui a pour effet de changer le signe du déterminant. D'autre part les spin-orbitales  $\phi_i$  doivent être différentes les unes des autres car dans le cas contraire, le déterminant (I.11) s'annule. Le problème consiste dès lors à rechercher les meilleures spin-orbitales conférant l'énergie la plus basse possible au système, conformément au principe variationnelle ; ce but est atteint en utilisant la méthode auto-cohérente de Hartree-Fock. Ce dernier est constitué de fonctions mono-électroniques appelées spin-orbitales pour les systèmes à couches fermées où les électrons sont tous appariés. Une fonction bi-électronique écrite sous la forme :

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{[\psi_1(x_1)\psi_2(x_2) - \psi_1(x_2)\psi_2(x_1)]}{\sqrt{2}} \quad (\text{I.12})$$

En outre, on peut générer une fonction générale à  $N$  particules de la forme suivante :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{\det[\psi_i(x_k)]}{\sqrt{n!}} \quad (\text{I.13})$$

Ce déterminant de Slater conduit à une fonction d'onde multiélectronique et antisymétrique, respectant le principe d'exclusion de Pauli. La fonction d'onde entre les électrons de même spin est illustrée par un espace entourant l'électron dans la distribution de spins parallèles qualifié de trou d'échange appelé aussi « trou de Fermi ». Ce trou est représenté par une sphère de densité électronique constante et équivalente à la charge d'un électron. Il suit l'électron dans ses déplacements et, par conséquent, tient compte de l'échange : c'est là toute la différence entre la méthode HF et celle de Hartree.

En outre, la résolution de l'équation HF appliquée à une fonction de départ  $\psi^0$  donne une nouvelle fonction  $\psi^1$  et ainsi de suite jusqu'à l'obtention d'une fonction d'onde auto-cohérente

à l'ordre  $n$ , lorsque  $\psi^n \equiv \psi^{n-1}$  [10, 11]. Après convergence, l'énergie est à son minimum et les orbitales génèrent un champ produisant les mêmes orbitales : d'où le nom de cette méthode. Celle-ci est également variationnelle, dans la mesure où elle permet d'affirmer que pour l'état fondamental, la valeur de l'énergie associée à n'importe quelle autre fonction sera toujours supérieure à l'énergie associée à la fonction d'onde exacte

$$\psi_0: E(\psi) \geq E_0(\psi)$$

L'énergie totale est la somme de l'énergie cinétique et de trois termes d'énergie potentielle.

$$E_{tot} = E_{cin} + E_{ne} + E_{coul} - E_x \quad (\text{I.12})$$

Avec  $E_{cin} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \Delta^2 \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$

$$E_{ne} = \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{I.13})$$

$$E_{coul} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \quad (\text{I.14})$$

$$E_x = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,k}^N \iint \frac{\psi_i^*(\mathbf{r})\psi_k^*(\mathbf{r}')\psi_i(\mathbf{r}')\psi_k(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \quad (\text{I.15})$$

$E_{ne}$  c'est l'énergie potentielle classique d'une densité de charge  $\rho(\mathbf{r})$  dans un potentiel externe  $V_{ext}(\mathbf{r})$ .  $E_{coul}$  est une énergie potentielle due à la répulsion électronique entre deux électrons occupant les positions  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{r}'$ . La dernière contribution à l'énergie potentielle est un terme d'échange  $E_x$  inexistant en mécanique classique. Dans cette méthode, la « self-interaction » désignant l'interaction de l'électron avec lui-même s'annule du fait de son inclusion dans le potentiel  $\mathbf{j}(\mathbf{r})$  et dans l'opérateur d'échange  $k$ . Les méthodes HF considèrent que l'électron est dans un champ moyen des  $N$  électrons [12, 13]. Le fait d'annuler cette « self-interaction » est un avantage de la méthode Hartree-Fock par rapport à la DFT. Par ailleurs, l'échange entre deux électrons de même spin est bien décrit par une séparation spatiale (répulsion coulombienne). De plus, deux électrons voisins peuvent être de spins opposés (up  $\uparrow$  et down  $\downarrow$ ). La méthode Hartree-Fock ne schématise pas la répulsion entre ces deux, par conséquent, il s'agit de la même interprétation pour les paires d'électrons de même spin et de spin différents. L'énergie se trouve généralement supérieure à la valeur exacte. De ce fait l'énergie de corrélation  $E_{corr}$  représentant la différence entre l'énergie exacte  $E_{exactes}$  et celle d'HF  $E_{HF}$ , est une quantité négative :

$$E_{corr} = E_{exactes} - E_{HF} \quad (\text{I.16})$$

$E_{corr}$  sera considérée comme une mesure de l'erreur introduite par l'approximation HF. Comme il y a un trou d'échange excluant les électrons de même spin dans la même région d'espace, un autre trou peut aussi exister pour les électrons de spins opposés, et vu

l'application du principe d'exclusion de Pauli, le trou de corrélation (« trou de Coulomb ») sera plus petit que celui d'échange.

Cependant, il existe deux types de corrélation, suivant la manière de séparer les électrons :

- Une corrélation dynamique à courte distance, due à la répulsion entre deux électrons lors de leurs déplacements respectifs.
- Une corrélation non dynamique, dite statistique, liée à l'existence de déterminants de Slater relativement dégénérés en énergie. Cet effet est présent lorsque l'état fondamental d'un système électronique ne peut pas être décrit par un seul déterminant de Slater.

### I.2.5 Approximation LCAO

Nous avons vu que les orbitales moléculaires optimales s'obtiennent en résolvant un ensemble d'équations différentielles non linéaires (ne pouvant être résolues rigoureusement que pour des atomes dans l'hypothèse d'une distribution électronique globale sphérique). Cette technique conduit à une tabulation des orbitales, ce qui les rend inadéquates pour un bon nombre d'applications. Si l'on désire obtenir des spin-orbitales moléculaires sous une forme analytique, on doit se résigner à résoudre de manière approchée les équations de Hartree-Fock en choisissant pour orbitales moléculaires des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques.

D'une façon générale, la méthode L.C.A.O. (Linear Combinaison of Atomic Orbitals) proposée par Mulliken en 1941 [14] montre que chaque orbitale moléculaire peut se développer en une combinaison linéaire d'orbital atomique (A.O.).  $L$  et  $k$  orbitales moléculaires doublements occupés sont de la forme :

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i} \chi_{\mu} = 1, 2, \dots, K \quad (\text{I.17})$$

Il s'agira de déterminer les coefficients  $C_{\mu i}$ . Le déterminant de Slater, solution de l'équation à  $N$  électrons, est construit à partir des  $N/2$  orbitales de plus basses énergies.

La méthode HF possède deux variantes : l'approche Hartree-Fock restreint ou RHF de l'anglais (« Restricted Hartree-Fock ») et l'approche Hartree-Fock non restreint ou UHF de l'anglais Unrestricted Hartree-Fock [15, 16]. Le premier formalisme qui concerne les systèmes à couches dites *fermées* contraint les spin-orbitales appariées de spins différents à avoir la même partie spatiale. Le second formalisme concerne les systèmes à couches dites *ouvertes* et consiste à traiter indépendamment les orbitales de spin et . Cette approche est plus coûteuse en temps de calcul car elle double le nombre d'intégrales à calculer, les orbitales n'étant plus doublement occupées. Elle consiste à traiter indépendamment les orbitales  $\alpha$  (spin up) et  $\beta$  (spin down). Les orbitales n'étant plus totalement occupées, le nombre des

intégrales à calculer est doublé et demande plus de temps de calcul. Concernant la méthode HF, les électrons sont considérés comme indépendants les uns des autres et se déplacent chacun dans un potentiel moyen créé par l'ensemble des électrons. L'électron se trouve sans interaction avec l'électron voisin, ce qui est un inconvénient de cette méthode. D'autres méthodes viennent remédier à ce problème de manque de corrélation.

### I.2.6. Approximation "Post-Hartree-Fock" (Post-HF)

Le problème principal de la méthode Hartree-Fock est qu'elle ne tient pas compte de la corrélation instantanée de deux électrons. Chaque électron est traité individuellement dans le potentiel moyen des autres électrons. Donc quoi que l'on fasse, l'énergie HF aura une limite inférieure qu'elle ne passera jamais et sera strictement supérieure à l'énergie exacte  $E_0$ . La différence d'énergie  $E_{HF} - E_0$  est appelée énergie de corrélation  $E_{corr}$ . L'objet des méthodes post-HF est de réduire cette lacune d'Hartree-Fock en estimant au mieux  $E_{corr}$  et le but de prendre en compte les effets de corrélation absents dans l'approche de type HF. Cette approximation fait appel à des fonctions d'ondes corrélées, solution du problème à  $N$  électrons sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater.

Il existe un grand nombre de solutions post-HF [17]. On distingue essentiellement deux catégories :

- les méthodes perturbatives dont on citera la méthode Møller-Plesset (MP) ; au second ordre (MP2) ; puis les méthodes MP3 et MP4 plus sophistiquées et par suite plus gourmandes.
- les méthodes dites *multi-configurationnelles* dont on citera la méthode d'interaction de configurations (CI) et les méthodes MSCF « Multi Configuration Self Consistent Field ». Elles sont présentées ici à titre informatif afin de donner au lecteur une vue d'ensemble des méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger basées sur la fonction d'onde.

Il est à noter, que ces dernières ne sont pas adaptées aux grands systèmes moléculaires comme les complexes à transition de spin. Une solution tenant compte de la corrélation pour de tels composés et qui permet de résoudre le système en fonction de sa densité nanoélectronique, est apportée par la théorie de la fonctionnelle de densité DFT [13, 18, 19].

#### ➤ Interaction de configurations (CI)

Cette méthode corrige celle de Hartree-Fock en introduisant la fonction d'onde totale de façon plus étendue, plus précise. L'idée est d'introduire l'interaction électronique en définissant de

nouvelles orbitales fictives *virtuelles* et de les ajouter aux orbitales réelles occupées telles qu'elles sont définies dans la méthode HF. Ceci est la signification du terme *configuration*. Ensuite, On autorisera les électrons qui se trouvaient dans les orbitales réelles à occuper ces orbitales virtuelles. Ce qui veut dire, en fait, qu'on introduit des excitations. D'où le terme *interaction*. Tout comme la fonction d'onde d'HF, ces nouveaux états seront eux aussi décrits par des déterminants de Slater. La nouvelle fonction d'onde sera alors la combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater.

### ➤ **Méthode des perturbations Møller-Plesset (MP)**

Le principe de la méthode des perturbations est relativement simple. Il consiste à séparer un problème particulier en une partie connue que l'on sait exactement résoudre et une petite perturbation. Christian Møller et Milton Spinoza Plesset [20], en 1934, ont adapté ce principe à l'équation de Schrödinger. La partie connue du problème est l'Hamiltonien de Hartree-Fock qu'on sait maintenant résoudre, et que l'on notera.

### **I.3. Théorie de la fonctionnelle de densité DFT**

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT « Density Functional Theory », est une méthode de la chimie quantique où ces bases ont été posées en 1927 par Thomas [21] et Fermi [22] qui calculent l'énergie d'un atome en exprimant son énergie cinétique en fonction de la densité. Cette théorie venant compléter les méthodes HF et Post HF et elle présente plusieurs avantages qui facilitent son utilisation dans différents domaines, sur tout en chimie et science des matériaux.

- D'abord, elle inclut dans son formalisme une grande part de la corrélation électronique.
- Elle peut être appliquée à des systèmes aussi différents que les matériaux covalents et ioniques.
- L'aspect mono-électronique permet de donner une interprétation « chimique » de la fonction d'onde.

Aussi, cette méthode utilise la fonctionnelle de densité électronique  $\rho$  du système comme variable fondamentale définissant l'énergie [23], tandis que dans le cas des méthodes HF, il s'agissait d'exprimer l'énergie du système en fonction de la fonction d'onde  $\Psi$ .

### ➤ **Densité électronique**

Nous avons considérés précédemment les électrons comme étant des particules indissociables. Or, en tant que particule isolée, l'électron ne peut pas être localisé : nous devons parler plutôt de sa probabilité de présence dans un élément de volume, définissant ainsi la densité

électronique. Les électrons sont considérés dans leur ensemble (nuage électronique) et la densité électronique localisera les régions de l'espace où les électrons sont les plus probables. Cette probabilité de présence sera définie comme étant l'intégrale multiple du carré de la fonction d'onde. Il s'agit d'une fonction positive dépendant uniquement des trois coordonnées spatiales (x, y, z). Cette quantité Par ailleurs, la densité électronique est riche d'informations et d'après E. Bright Wilson (1965) : « *La connaissance de la densité électronique est tout ce dont nous avons besoin pour une détermination complète des propriétés moléculaires* ». D'après l'importance de la densité électronique, plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Citons l'approche de Thomas-Fermi, la DFT a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Shan [24] consistant à exprimer toutes les contributions à l'énergie électronique totale en termes de densité électronique s'annule à l'infini ; intégrée sur tout l'espace, elle est égale au nombre total d'électrons.  $N: (r \rightarrow \infty) = 0$  et  $\int \rho(r) dr = N$

### I.3.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

#### ➤ Premier théorème de Hohenberg-Kohn

« *Toute quantité observable d'un système quantique stationnaire est déterminée par la seule densité électronique de l'état fondamental* ». Ce théorème consiste à justifier théoriquement la relation entre le potentiel et la densité électronique. A une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique  $V_{ext}(r)$ . Pour un système à  $N$  électrons (positions  $R_\alpha$ , charges nucléaires  $Z_\alpha$ ), l'Hamiltonien pourra être construit à partir de la densité électronique  $\rho(r)$ , permettant ainsi de connaître la fonction d'onde  $\psi_{fond}$  et l'énergie fondamentale  $E_{fond}$  propre du système. Alors, l'énergie totale du système  $E[\rho(r)]$  sera donc une fonctionnelle de la densité électronique.

#### ➤ Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn

« *La densité électronique exacte de l'état fondamental d'un système dans un potentiel externe donné peut être obtenue par la minimisation de la fonctionnelle d'énergie* ».

Ce dernier se base sur le principe variationnel, **Hohenberg** et **Kohn** ont montré que toute énergie  $E(\Psi)$ , satisfaisant les limites nécessaires  $\rho(r) \geq 0$  et  $\int \rho(r) dr = N(r)$  et qui est associée à un potentiel extérieur  $V_{ext}(r)$ , est toujours supérieure ou égale à celle de l'état fondamental  $[\rho(r)]$ . Dans ce cas, l'énergie de l'état fondamental s'écrira sous la forme :

$$E[\rho(r)] = T'[\rho(r)] + E'_{xc}[\rho(r)] + \int V_{ne}(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_i)\rho(r_j)}{r_{ij}} dr_i dr_j \quad (\text{I.18})$$

$\int V_{ne}(r)\rho(r)dr$  représente l'interaction électrostatique électron-noyau



$\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_i)\rho(r_j)}{r_{ij}} dr_i dr_j$  correspond à la répulsion électrostatique électron-électron.

$T'[\rho(r)]$  représente l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction répartie en :

- Échange dû à l'anti-symétrisation de la fonction d'onde,
- Corrélation « statistique » qui se définit comme étant l'échange des électrons de niveaux d'énergie quasi dégénérées,
- Corrélation « dynamique » qui consiste à minimiser l'énergie des électrons,
- Auto-interaction dépendant du terme de répulsion électron-électron.

### I.3.2. Théorèmes de Kohn-Sham

« La densité électronique de l'état fondamental d'un système de particules en interaction peut être calculée comme la densité électronique de l'état fondamental d'un système auxiliaire sans interaction ». L'idée de Kohn et de Sham est d'utiliser un système fictif de  $N$  électrons non interagissant, de même densité électronique que le système en interaction, et de remplacer ainsi le terme  $T'[\rho(r)]$  par le terme  $T[\rho(r)]$  représentant l'énergie cinétique du gaz d'électron sans interaction. Cette correspondance entre un système d'électrons en interaction et un système sans interaction a en fait plusieurs conséquences, parmi lesquelles le passage d'une description, basée sur la fonction d'onde à  $N$  électrons, à une autre avec  $N$  fonctions d'ondes mono-électroniques. Pour décrire l'état fondamental électronique, Kohn et Sham proposent de remplacer la fonctionnelle d'énergie de Hohenberg et Kohn par un système d'équations auto-cohérentes à un électron [24]. La résolution de ces dernières, appelées équations de Kohn-Sham, permet par conséquent de minimiser l'énergie  $E[\rho(r)]$  Elles sont couplées par la densité électronique  $\rho(r) = \sum_i \Psi_i(r)\Psi_i^*(r)$  incluse dans la solution obtenue d'une façon itérative.

Afin d'augmenter les orbitales en terme de base de fonction d'onde, différentes bases peuvent être utilisées. Une fois ces dernières choisies, les orbitales sont utilisées pour déterminer la meilleure densité  $\rho$  au travers du cycle auto-cohérent.

### I.3.3. Formulation de l'échange et de corrélation

La densité de spin  $\rho_2(r_1, r_2)$  représente la probabilité de trouver deux électrons avec des spins  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  quelconques dans deux éléments de volume  $dr_1$  et  $dr_2$ .

$$\rho(r_1, r_2) = N(N - 1) \int |\Psi(r_1, r_2 \dots r_N)|^2 dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad (\text{I.19})$$

Concernant les fermions chargés tels que les électrons, la probabilité de trouver l'électron 1 en  $r_1$  est largement dépendante de la position de l'électron 2 : nous dirons que leurs mouvements sont corrélés, mais la nature des fermions fait que les électrons se repoussent à

cause de la répulsion Coulombienne. Le principe de Pauli ainsi que la corrélation inter électronique interdisent la présence des électrons de spin  $\sigma = \pm 1/2$  dans la même région de l'espace au moyen du trou d'échange-corrélation (XC). Le terme « trou » représente la diminution de la densité électronique en  $\mathbf{r}_2$  liée aux interactions électron-électron non classiques. La probabilité d'occupation spatiale s'écrit alors

$$\rho(\mathbf{r}_1^{\sigma_1}, \mathbf{r}_2^{\sigma_2}) = \rho(\mathbf{r}_{1/2})$$

$$\rho(\mathbf{r}_{1/2}) = \rho(\mathbf{r}_1)[\rho(\mathbf{r}_2) + \rho_{xc}^{trou}] = \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) + \rho(\mathbf{r}_1)\rho_{xc}^{trou} \quad (\text{I.20})$$

Où le premier terme correspond à l'interaction coulombienne entre deux densités électroniques comme celle décrite dans l'approximation de Thomas-Fermi, alors que le deuxième terme représente l'interaction d'une densité électronique avec celle d'un trou d'échange-corrélation. La matrice densité est ainsi définie et normalisée pour les paires d'électrons  $r_1$  et  $r_2$  de spins respectifs  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$ .

$$\sum_{\sigma_1 \sigma_2} \iint d^3 r_1 d^3 r_2 \rho(\mathbf{r}_1^{\sigma_1}, \mathbf{r}_2^{\sigma_2}) = N(N - 1) \quad (\text{I.21})$$

Par la suite, la densité du trou d'échange-corrélation peut s'exprimer sous la forme

$\rho_{xc}^{trou}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  :

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \iint d^3 r_1 d^3 r_2 \frac{\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (\text{I.22})$$

$$= \frac{1}{2} \iint d^3 r_1 d^3 r_2 \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \frac{1}{2} \iint d^3 r_1 d^3 r_2 \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho_{xc}^{trou}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

$$V_{ee} = U + E_{xc}$$

On note,  $U$  c'est le terme d'énergie électrostatique et  $E_{xc}$  celui d'échange corrélation qui est définie comme étant l'interaction d'une densité électronique avec celle probabiliste d'un trou d'échange-corrélation. Ainsi, un autre paramètre peut également être introduit qui permet de définir l'amplitude de la corrélation  $\lambda$ .

En outre, Pour  $\lambda = 0$ , la corrélation est nulle et il n'y a pas d'interaction sur le système, alors que pour  $\lambda = 1$ , le système sera entièrement corrélé. La densité de probabilité s'écrira alors :

$$\rho_\lambda(\mathbf{r}_1 \sigma_1, \mathbf{r}_2 \sigma_2) = \rho_\sigma(\mathbf{r}_1) n_\lambda(\mathbf{r}_1 \sigma_1, \mathbf{r}_2 \sigma_2) \quad (\text{I.23})$$

$n_\lambda(\mathbf{r}_1 \sigma_1, \mathbf{r}_2 \sigma_2)$  est la probabilité de trouver un électron de spin  $\sigma_2$  dans le volume élémentaire  $d^3 r_2$  en  $\mathbf{r}_2$  pourvu qu'un électron de spin  $\sigma_1$  soit dans le volume  $d^3 r_1$  en  $\mathbf{r}_1$ .

## I.3.4. Approximations en DFT

Les fonctionnelles les plus utilisées en DFT sont choisies parmi trois types :

### ➤ Approximation locale de la densité (LDA)

La fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}$  est une grandeur physique dépendante de plusieurs paramètres comme la densité électronique, l'énergie cinétique, etc. Afin d'obtenir une bonne approximation de cette fonction, elle doit reproduire au mieux les caractéristiques physiques du trou d'échange-corrélation. Elle se base sur les idées de Bloch et sur les propriétés d'un gaz homogène d'électrons ; la densité électronique et la fonction d'onde sont considérées localement comme constantes. La fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{R})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (\text{I.24})$$

où  $\varepsilon_{xc}$  représente la densité d'énergie d'échange-corrélation par quasi-particule. Elle se répartit en deux termes  $E_x$  et  $E_c$  pour l'échange et la corrélation respectivement. Cette répartition permet d'utiliser l'énergie d'échange proposée par Dirac [25] pour le gaz homogène d'électrons :

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = -\frac{3}{4\pi} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{4/3} \quad (\text{I.25})$$

A partir de concept de LDA (local density approximation), il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale d'un système inhomogène. On note aussi, que cette énergie concernant un gaz uniforme d'électrons n'est pas déterminée exactement. Cependant, certaines expressions approchées permettent de décrire les densités électroniques faibles ou élevées. Cette approximation considérée localement permet de décrire correctement les systèmes ayant une densité électronique variant faiblement dans l'espace. Par ailleurs, LDA présente des inconvénients : certaines grandeurs sont surestimées comme les énergies de cohésion et d'autres sont sous-estimées, telles que les longueurs de liaisons. La LDA traite l'échange localement, alors que la méthode HF traite sur tout le système rendant cette dernière mieux adaptée à ce genre de problème. D'un autre côté, Pour un système à spin polarisé, on utilise les mêmes hypothèses en se servant de la densité de l'énergie d'échange-corrélation du gaz à spin polarisé.

$$\varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) = \int dx \rho \varepsilon_{xc}^{HEG}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) \quad (\text{I.26})$$

On appelle cette approximation l'Approximation de densité à spin local **LSDA** (Local Spin Density Approximation) et l'implémentation de cette méthode à la DFT est souvent appelée Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à Spin Local **LSDFT**. Cette approximation donne de bons résultats sur les systèmes ayant une densité électronique qui varie faiblement dans l'espace. Par contre, elle possède un mauvais comportement asymptotique qui entraîne une mauvaise description des systèmes ioniques et une description erronée des dissociations.

La fonctionnelle LDA donne de bons résultats pour les géométries, toutefois les distances des liaisons impliquées dans des liaisons hydrogènes sont généralement trop courtes. Il se peut que, dans certains cas, que la fonctionnelle LDA donne un état de transition comme un minimum. De plus, au contraire de la méthode Hartree-Fock, la LDA surestime les énergies de liaison, par contre, les fréquences de vibrations sont généralement assez bonnes [18].

On pourrait s'attendre à ce qu'une telle approximation, qui ne repose pas sur des critères physiques, ne donne des résultats corrects que dans des cas assez particuliers, où la densité  $\rho$  varie peu. L'expérience a montré qu'au contraire, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une précision équivalente, voire meilleure, que l'approximation de Hartree-Fock. Mais, cette observation doit néanmoins être tempérée en plusieurs domaines. La LDA donne, par exemple, une très mauvaise estimation du gap des isolants et des semi-conducteurs (environ 100% d'erreur), ce qui n'est pas très surprenant, car cette grandeur ne relève que partiellement de l'état fondamental. Plus gênant est le fait qu'elle ne permet pas de corriger le problème de self-interaction. Il a été également noté que :

- ❖ Les énergies de cohésion des solides sont systématiquement surestimées, et l'erreur augmente au fur et à mesure que la taille et/ou la dimensionnalité du système diminuent,
- ❖ Les distances de liaison à l'équilibre sont toujours sous-estimées, souvent faiblement, mais l'erreur peut atteindre 10% dans les petits systèmes.

Si l'on rentre un peu plus dans le détail, on s'aperçoit que pour les atomes, la **LDA** sous-estime d'environ 10% le terme d'échange et surestime d'à peu près 100% le terme de corrélation. Cette erreur de 100% a été attribuée au fait que, contrairement au gaz uniforme où il intervient pour moitié, le terme de corrélation dans les systèmes finis est beaucoup plus faible pour les électrons de même spin que pour des électrons de spin opposé.

Puisque, mis à part la mésestimation du gap, toutes ces insuffisances concernent des propriétés de l'état fondamental, il est tout à fait possible, en principe, d'améliorer la qualité des résultats sans perdre les avantages que procure la DFT.

➤ **L'approximation non-locale du gradient généralisé GGA**

Afin d'améliorer des fonctionnelles d'échange-corrélation, une deuxième génération de fonctionnelles prenant en compte l'inhomogénéité de la densité électronique : ces fonctionnelles dites non-locales prennent en compte à la fois, la densité électronique et son gradient d'où le nom « *Generalized Gradient Approximation* ». L'extension de cette méthode est alors de permettre que ce terme dépend de dérivées de la densité électronique de plus haut ordre.

On écrit en général sous la forme :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{xc}^{GGA}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|) d\mathbf{r} \quad (\text{I.27})$$

Où  $E_{xc}$  est la densité d'énergie d'échange-corrélation. La difficulté réside dès lors dans la recherche d'expressions analytiques de  $E_{xc}$ . Les contributions pour l'échange et la corrélation sont développées séparément :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_X^{GGA}(\rho, \nabla\rho) d\mathbf{r} + E_C^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad (\text{I.28})$$

Le problème de la LDA était l'échange ; une attention particulière sera donnée au développement de cette partie :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_X^{GGA} - \int F(s(\mathbf{r})) \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{I.29})$$

où  $F$  étant la fonction du gradient réduite :

$$s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{4/3}(\mathbf{r})} \quad (\text{I.30})$$

De nombreuses fonctionnelles GGA ont été développées, tant pour l'échange que pour la corrélation. Les fonctionnelles d'échange les plus connues et les plus utilisées on peut citer celle Becke (B88) [26] et de Perdew et Wang (PW91) [27] .. Pour la corrélation, on dispose, entre autres, des fonctionnelles de Perdew (P86) [28, 29] , de Lee, Yang et Parr (LYP) [30] et de Perdew et Wang (PW91) [31] . Toutes ces fonctionnelles permettent une amélioration de l'estimation des énergies de liaison dans les molécules, ainsi que des barrières d'énergie par rapport à l'approximation locale LDA.

### ➤ Fonctionnelles hybrides pour le calcul moléculaire

Les fonctionnelles les plus utilisées de nos jours ce qu'on appelle les fonctionnels hybrides : on ajoute un certain pourcentage de l'énergie d'échange Hartree-Fock à EXGGA, EXHF étant calculable de manière exacte et le pourcentage étant empirique. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et contient 50 % d'échange HF; c'est la fonctionnelle « half and half ». Parmi ces méthodes mixtes, la méthode B3LYP est très utilisée par les chimistes, B3LYP signifie que l'énergie d'échange est calculée par la méthode de Becke à trois paramètres et les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient par la méthode de Lee, Yang et Parr, mais on rencontre aussi B3PW91, B3LYP ou encore PBE. L'énergie totale d'échange corrélation de B3LYP peut être représentée par l'équation suivante :

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - \alpha)E_X^{LSDA} + \alpha E_{XC} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1 - C)E_C^{LSDA} \quad (I.31)$$

avec  $a=0.2$ ,  $b=0.72$  et  $c=0.81$ . Les paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont des quantités semi empiriques déterminées par un lissage des chaleurs de formation d'un ensemble standard de molécules. Cette fonctionnelle donne des résultats remarquablement précis sur un grand nombre de systèmes [32].

### I.3.5. Bases utilisées dans le calcul moléculaire

Dans cette partie, nous allons décrire les fonctions de base ou orbitales atomiques les plus utilisées qui sont :

- Les orbitales de type Slater ou STO « Slater Type Orbitals » [33].
- Les orbitales de type Gaussienne ou GTO « Gaussian Type Orbitals » [34].
- Les fonctions de base numérique.
- Les ondes planes.

Les orbitales de type Slater s'écrivent en coordonnées sphériques sous la forme :

$$\chi^{STO} = (r, \theta, \phi) = N Y_{l,m} r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (I.32)$$

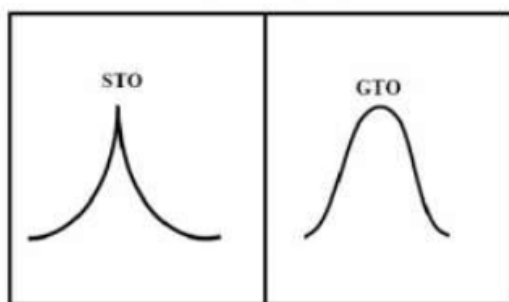
Où  $N$  étant le facteur de normalisation.  $n$ ,  $l$  et  $m$  sont les nombres quantiques.  $Y_{l,m}$  sont les fonctions harmoniques usuelles décrivant la partie angulaire de la fonction. Ces fonctions présentent une décroissance correcte avec  $r$  de type exponentiel. Pour les orbitales de type gaussienne, chaque fonction est centrée sur un atome défini par sa position  $\mathbf{RA}$ . Elle possède une certaine ressemblance avec les orbitales atomiques (OA) correspondant aux solutions des équations HF pour les atomes isolés.

$$\chi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = P(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \sum_{p\mu} d_{p\mu} g_p(\alpha_{p\mu}, |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|) \quad (\text{I.33})$$

avec  $g_p$  et  $P(r)$  définis par :  $g_p(\alpha, r) = e^{-\alpha r^2} g_p(\alpha, r) = e^{-\alpha r^2}$

$$P(r) = cx^n y^m z^l$$

Les gaussiennes de type s, p, d, etc. ... ne sont que les solutions du polynôme de degré 0, 1, 2, etc. ... . La partie angulaire de la fonction est constituée d'un polynôme de degré variable et la partie radiale est une combinaison linéaire de gaussiennes primitives, notées  $g_p$ . Selon que les différents paramètres nécessaires à l'expression des GTO, les coefficients  $d_{p\mu}$  et les exposants  $\alpha_{p\mu}$  de la contraction, ainsi que ceux du polynôme sont fixés, ils définiront la base du travail.



**Figure I.1** Comparaison entre une STO et une GTO

Même si la base est qualifiée de minimale, elle permet de décrire tous les électrons dans un atome. Nous pouvons définir les bases suivantes selon les fonctions harmoniques  $\xi$ :

- La base simple- $\zeta$  ou SZ lorsqu'il s'agit d'une seule contraction,
- La base double- $\zeta$  ou DZ lorsqu'il s'agit de deux contractions,
- La base triple- $\zeta$  ou TZ dans le cas de trois contractions,

La DZ est en fait construite en doublant le nombre de fonctions de base minimale pour décrire la fonction d'onde avec plus de souplesse et de précision. Encore, il existe aussi les orbitales de valences « *Split-Valence* » (SV) construites en augmentant le nombre de fonctions de chaque type de symétrie pour les niveaux de cœur. Des fonctions de polarisations peuvent être ajoutées permettant d'accroître la qualité des résultats. Elles serviront à décrire la distorsion du nuage électronique par rapport à la symétrie sphérique de l'atome.

Les bases désignées par Pople sont de type SV, caractérisées par :

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

$n$  étant le nombre de primitives pour les orbitales internes alors que  $i$ ,  $j$  et  $k$  sont les nombres de primitives pour les orbitales de valence. Une fonction de polarisation ajoutée donnera une notation  $n$ - $ijG^{**}$ .

On note que la DFT permet d'obtenir le résultat à plus faible coût. Elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines, de telle sorte que cette méthode est très utilisée pour étudier les propriétés de systèmes moléculaires complexes ou même biologiques. Il est à remarquer au cours ces dernières années, que les calculs DFT donnent de bons résultats pour les états fondamentaux de systèmes très divers (semi-conducteurs, métalliques, ioniques, organométalliques, organique, hybrides, métaux de transition...), pour de nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, densité électronique, potentiel électrostatique, analyse topologique ...) et en particulier la fonctionnelle hybride B3LYP.

### I.3.6. Succès et limites de la DFT

Historiquement, la description de système chimique par la mécanique quantique a commencé par un formalisme très peu intuitif au début du XX<sup>ème</sup> siècle. En effet, la fonction d'onde est un concept difficile à concevoir pour le cerveau humain habitué à des espaces à trois, voir quatre dimensions (la fonction d'onde en possède  $4N$ ). Pourtant, c'est dans ce cadre à priori peu propice que s'est développée une théorie puissante: le formalisme Hartree-Fock. Les équations de Hartree-Fock, ou *ab initio*, négligent l'énergie de corrélation mais peuvent être résolue d'une manière exacte au prix d'une coûteuse méthode de calcul de l'énergie d'échange inter-électronique. Des variantes utilisant des paramètres expérimentaux, les méthodes semi-empiriques, permettent d'améliorer les résultats et d'alléger les calculs, mais malgré tout le concept de fonction d'onde reste difficile d'accès et les systèmes étudiés de taille moyenne voire petite (molécules organiques, complexes peu importants ou systèmes très symétriques). D'un autre côté, et malgré des tentatives infructueuses dans les années 20, une approche conceptuellement simple basée sur la densité électronique a été plus longue à émerger. En effet, il a fallu les théorèmes de Hohenberg et Kohn, en 1964, pour que la DFT prenne son essor. A titre de comparaison, les premières méthodes semi-empiriques ont été mises au point à partir des années 60.

La DFT stipule que la connaissance de la densité électronique de l'état fondamental d'un système chimique revient à connaître l'équivalent de sa fonction d'onde et du potentiel de ses noyaux. Les équations de Kohn-Sham fournissent un outil de travail exact pour évaluer l'énergie d'un tel système chimique, mais l'exactitude en question est confrontée à un



## *Chapitre I : Concepts théoriques*

---

problème majeur : aucune expression exacte pour évaluer le potentiel d'échange-corrélation n'a été trouvée à ce jour. Néanmoins, des approximations satisfaisantes ont été proposées et permettent déjà d'obtenir des résultats satisfaisants pour de nombreux systèmes chimiques. L'approche locale ou "semi-locale" (le gradient de densité est techniquement estimé par l'exploration de la densité autour du point considéré) utilisée pour calculer l'énergie d'échange et de corrélation permet de simplifier considérablement l'effort numérique par rapport au formalisme *ab initio*. Grâce à cette simplification dans la méthode de calcul, des systèmes bien plus importants peuvent être étudiés, et ce avec une précision parfois meilleure qu'avec les méthodes Hartree-Fock. Bien sûr, la DFT comporte encore des lacunes, notamment dans le cadre des états excités, mais elle a apporté une approche un champ très dynamique de la recherche actuelle en chimie théorique.

- [1] Schrödinger, E. The Schrödinger equation. *Phys Rev.* 1926, 28, 1049-70.
- [2] Atkins, P. The kinetic theory of gases. *Physical chemistry*, 4th edition. Oxford University Press, Oxford. 1990, 730.
- [3] Born, M., Oppenheimer, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der physik.* 1927, 389, 457-84.
- [4] Hartree, D.R. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. In: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge university press, 1928, Vol. 24, pp. 89-110.
- [5] Slater, J.C. Cohesion in monovalent metals. *Physical Review.* 1930, 35, 509.
- [6] Slater, J.C. Statistical exchange-correlation in the self-consistent field. In: *Advances in quantum chemistry*, Elsevier, 1972, Vol. 6, pp. 1-92.
- [7] Pauli, W. The connection between spin and statistics. *Physical Review.* 1940, 58, 716.
- [8] Levy, M. Electron densities in search of Hamiltonians. *Physical Review A.* 1982, 26, 1200.
- [9] Slater, J.C. *Quantum Theory of Molecular and Solids. The self-Consistent Field for Molecular and solids.* 1974, 4.
- [10] Rivail, J. *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, inter-Editions. Editions du CNRS: Paris. 1989.
- [11] Szabo, A., Ostlund, N.S. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*, Courier Corporation, 2012.
- [12] Dreizler, R.M., Gross, E.K. *Density functional theory: an approach to the quantum many-body problem*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [13] Paulsen, H., Trautwein, A.X. Density functional theory calculations for spin crossover complexes. In: *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*, Springer, 2004, pp. 197-219.
- [14] Mulliken, R.S. Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions. I. *The Journal of chemical physics.* 1955, 23, 1833-40.
- [15] Slater, J.C. A simplification of the Hartree-Fock method. *Physical Review.* 1951, 81, 385.
- [16] Vosko, S.H., Wilk, L., Nusair, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *CANADIAN JOURNAL OF PHYSICS.* 1980, 58, 1200-11.

- [17] Baer, T., Ng, C.-Y., Powis, I. structure, energetics, and dynamics of organic ions, Wiley, 1996.
- [18] Chermette, H. Density functional theory: a powerful tool for theoretical studies in coordination chemistry. *Coordination chemistry reviews*. 1998, 178, 699-721.
- [19] Yi, S.S., Reichert, E.L., Holthausen, M.C., Koch, W., Weisshaar, J.C. Crossed-beam study of  $\text{Co}^+$  ( $3F_4$ ) $^+$  propane: Experiment and density functional theory. *Chemistry–A European Journal*. 2000, 6, 2232-45.
- [20] Møller, C., Plesset, M.S. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Physical Review*. 1934, 46, 618.
- [21] Thomas, L.H. The calculation of atomic fields. In: *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, Cambridge University Press, 1927, Vol. 23, pp. 542-8.
- [22] Fermi, E. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Zeitschrift für Physik*. 1928, 48, 73-9.
- [23] Kohn, W. Density functional theory: fundamentals and applications. *Highlights of condensed matter theory*. 1985, 2, 1-15.
- [24] Kohn, W., Sham, L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*. 1965, 140, A1133.
- [25] Dirac, P.A. Note on exchange phenomena in the Thomas atom. In: *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, Cambridge University Press, 1930, Vol. 26, pp. 376-85.
- [26] Becke, A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*. 1988, 38, 3098.
- [27] Perdew, J.P. Unified theory of exchange and correlation beyond the local density approximation. *Electronic structure of solids' 91*. 1991, 11.
- [28] Perdew, J.P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical review B*. 1986, 33, 8822.
- [29] Perdew, J.P. Erratum: Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical review B*. 1986, 34, 7406.
- [30] Lee, C., Yang, W., Parr, R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*. 1988, 37, 785.
- [31] Becke, A.D. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *The Journal of chemical physics*. 1993, 98, 1372-7.

- [32] Barone, V. Inclusion of Hartree-Fock exchange in the density functional approach. Benchmark computations for diatomic molecules containing H, B, C, N, O, and F atoms. *Chemical physics letters*. 1994, 226, 392-8.
- [33] Ceperley, D.M., Alder, B.J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*. 1980, 45, 566.
- [34] Ditchfield, R., Hehre, W.J., Pople, J.A. Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules. *The Journal of chemical physics*. 1971, 54, 724-8.



*CHAPITRE II*

*Etude des propriétés géométriques des dérivées de salicylideneaniline*



## Chapitre II : Etude des propriétés géométriques des dérivés de salicylideneaniline

### II.1.Introduction

Ce chapitre donne un aperçu sur les bases de Schiff, Tautomérie, salicylideneaniline et ces dérivés et leurs structures. Généralement une structure est décrite par les différentes positions des atomes qui la constituent. A partir des positions atomiques il est possible de calculer les distances interatomiques, les angles de valence et les angles de torsion d'un composé. Nous présentons ci-dessous la description de la différent structure les dérivés des salicylideneaniline. Les paramètres géométriques obtenus théoriquement sont comparés à ceux de l'expérimentation.

### II.1.2.Généralités sur les bases de Schiff

Les composés azotés sont, largement répandus dans la nature et essentiels pour la vie. Ils jouent un rôle vital dans le métabolisme de toutes les cellules vivantes. Les composés azotés notamment les imines (base de Schiff) occupent une place essentielle dans le domaine de la chimie organique, médical et pharmaceutique. Elles sont considérées comme étant les composés organiques les plus convoités en raison de leurs usages, notamment comme pigments et colorants, catalyseurs, intermédiaires en synthèse organique et en qualité de polymères stabilisateur. Dans le domaine biologique, elles ont montré des activités antibactériennes, antifongique, anti inflammatoire, antiprolifératif, ainsi que des propriétés antivirales et antipyrétiques. Une base de Schiff est toute composée comportant une fonction imine (C=N). Le savant chimiste allemand Hugo Schiff [1] fut le premier à avoir synthétisé ce type de composés en 1864, c'est ainsi que ceux-ci gardent son nom jusqu'à présent (Bases de Schiff). Ils sont réalisés par condensation d'une amine primaire avec un aldéhyde ou une cétone, comme le montre le schéma réactionnel suivant :

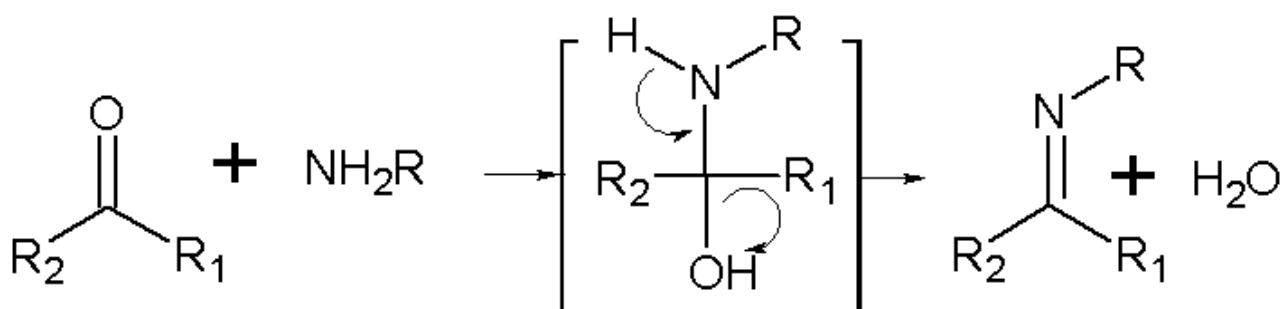
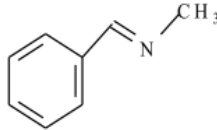
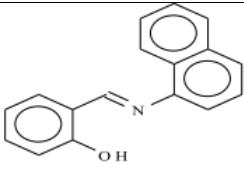
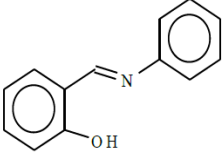
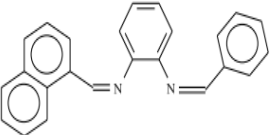
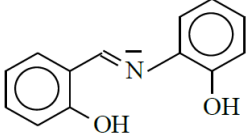
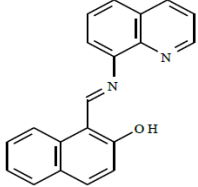
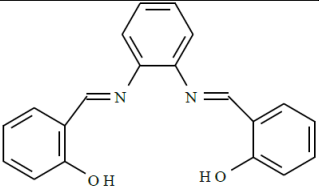
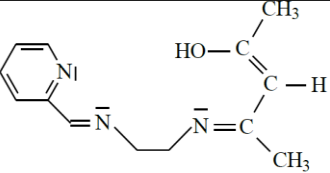
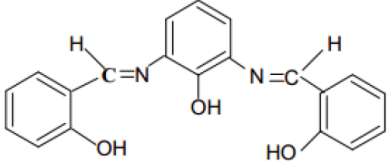
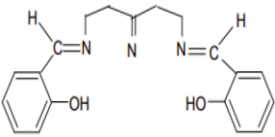


Figure II.1 Processus réactionnel d'obtention d'une base de Schiff

## *Chapitre II : Etude des propriétés géométriques des dérivés de salicylideneaniline*

Les bases de Schiff peuvent se présenter comme des structures monodentate [2, 3], bidentates (NO et NN) [4, 5], tridentates (ONO et NON) [6], tétradentates (NNOO, NNNO) [7-9] ou polydentates [10] capables de former des complexes très stables avec les métaux de transition.

<b>Monodentate</b>		
<b>Bidentate</b>	 <p style="text-align: center;"><b>Type NO</b></p> 	 <p style="text-align: center;"><b>Type NN</b></p>
<b>Tridentate</b>	 <p style="text-align: center;"><b>Type ONO</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>Type NON</b></p>
<b>Tétradentate</b>	 <p style="text-align: center;"><b>Type NNOO</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>Type NNNO</b></p>
<b>Polydentate</b>		

**Figure II.2** Classification des bases de Schiff

## Chapitre II : Etude des propriétés géométriques des dérivés de salicylideneaniline

### II.1.3. Domaines d'application des bases de Schiff

L'importance des bases de Schiff réside dans leur utilisation comme antibactériennes, antivirale, antioxydante, antifongique, antimicrobiennes, antituberculeuses, antimalariales et ont aussi des activités anti-VIH et antagonistes calciques, ainsi que leurs capacités de capturer les ions métalliques. Les bases de Schiff jouent un rôle important dans la chimie analytique et industrielle, comme elles ont l'habitude de résister à la corrosion des métaux [11-13].

### II.1.4. Tautomérie

Tautomérie des hydroxy bases de Schiff dont le groupe -OH en position ortho par rapport au groupe imine à la fois à l'état solide et en solution ont été étudiés par UV-Visible et DRX. Des ortho-hydroxy bases de Schiff sont d'un intérêt principalement en raison de l'existence à un équilibre entre deux formes tautomères une forme enol-imine et une forme cétonique-amine (OH... N ou O... HN), ces formes appartiennent à l'existence de la liaison intramoléculaire d'hydrogène en présence du groupe d'hydroxyle avec la fonction d'imine [14-16]. Les bases de Schiff dérivées d'aldéhydes ortho-hydroxyaromatique qui sont des systèmes conjugués dans lequel le transfert de proton du groupe hydroxyle de l'oxygène à l'azote de l'imine, par l'intermédiaire de la liaison hydrogène NHO est observée (Figure II.3), pour avoir une meilleure idée sur l'équilibre entre deux formes tautomères; une structure zwitterionique [O...H-N<sup>+</sup>] apparaît également en raison d'un transfert de protons dans enol-imine et céto-amine a été largement étudiée [17-20]. Par conséquent, la structure zwitterionique est favorisée et l'hydrogène est localisé avec l'atome d'azote.

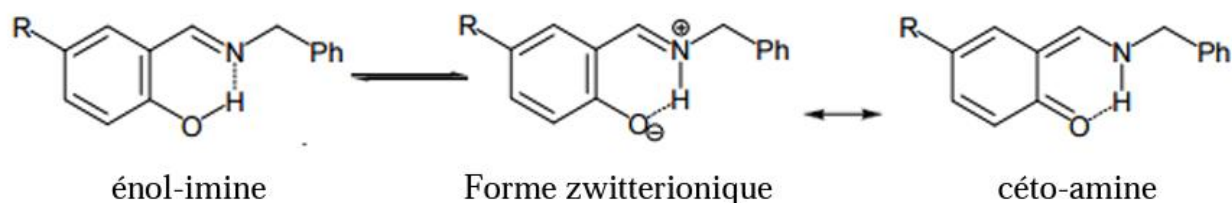


Figure II.3 Transfert de protons dans deux formes tautomères

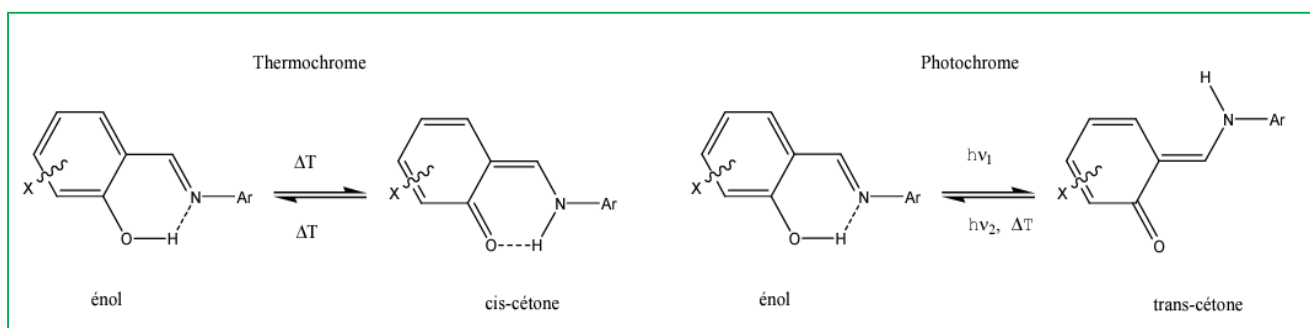
## II.2. Généralités sur les salicylideneanilines et ces salicylideneaniline

La synthèse des anils s'effectue généralement par condensation d'un dérivé du salicylaldéhyde avec un dérivé de l'aniline en solution alcoolique. Le salicylidène-aniline



## Chapitre II : Etude des propriétés géométriques des dérivés de salicylidèneaniline

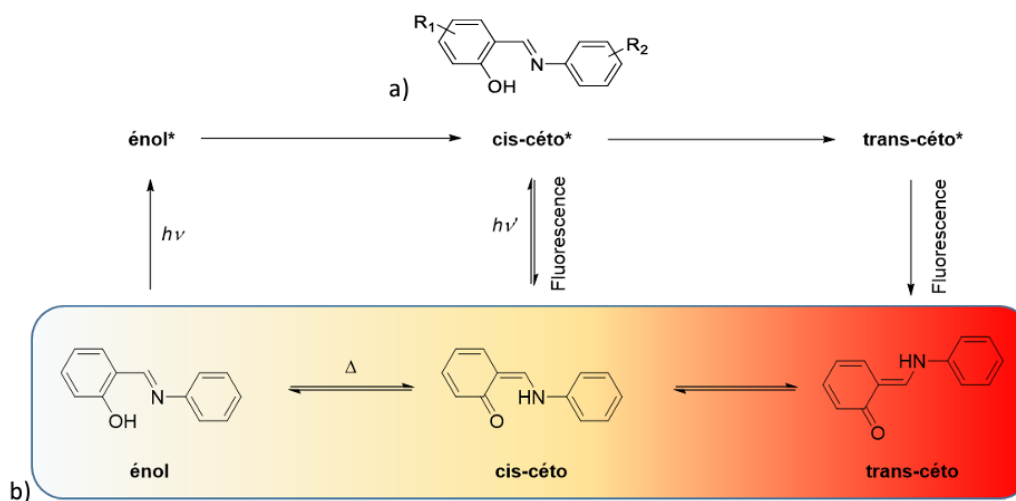
obtenu y est peu soluble et précipite sous forme de cristaux de couleur allant du jaune pâle à l'orange. Ils existent deux types d'anils, le premier est le plus souvent jaune à température ambiante et photochrome (N-salicylidène-4-bromo-aniline et le N-salicylidène-2chloro-aniline) et le deuxième (N-salicylidène-4-chloro-aniline) orange rouge à température ambiante et thermochrome (**Figure II.4**). Le transfert de proton intramoléculaire entre la forme énol stable jaune (forme OH) et la forme cétone orange-rouge (forme NH) est à l'origine de ces deux propriétés. La différence essentielle entre photochrome et thermochrome réside en la nature de la forme cétone : cis-cétone dans le cas du thermochromisme et trans-cétone dans le cas du photochromisme [21-24]



**Figure II.4** Photochromisme et thermochromisme à l'état solide des anils.

Les différents travaux montrent que dans la plupart des photochromes, la forme stable est l'énol absorbant en dessous de 400 nm (UV). (**Figure II .5**) Après un transfert de proton et une rotation cis-trans à l'état excité, le composé trans-cétone métastable apparaît autour de 500 nm (UV). Cette bande est attribuée à la transition  $n-\pi^*$  du doublet de l'atome d'oxygène libre de la trans-cétone [25]. Ce photochromisme est de type T et la forme trans-cétone retourne sous la forme énol en quelques ms [26, 27], en solution et dans un intervalle de temps allant de la seconde à quelques mois en phase cristalline [22, 28, 29].

## Chapitre II : Etude des propriétés géométriques des dérivés de salicylidéneaniline



**Figure II.5** : a) Formule de structure simplifiée d'un N-salicylidéneaniline, b) processus thermiques et photochromiques à l'état fondamental et à l'état excité dans les N-salicylidéneanilines.

### II.2.1. Domaines d'application

Les dérivés de salicylidéneaniline sont utilisés comme antibactérienne, anti tuberculose, anticancéreux et anti tumeurs, ainsi que leurs capacités de capturer les ions métalliques. Ces dérivés ont été utilisés dans divers domaines tels que la catalyse, le commutateur optique. Plusieurs applications ont été proposées telles que les capteurs chimiques, les polymères sensibles aux stimuli, les machines moléculaires, le stockage d'informations et l'affichage [30-35]. De nombreux travaux ont étudié les propriétés optiques non linéaires (NLO) des dérivés de salicylidéneaniline qui basculent entre les formes E et K [36-39]. La synthèse et la caractérisation de diverses bases de schiff pour des applications optiques non linéaires ont été étudiées par Bhat et al [36]. De plus, l'analyse optique structurale, spectrale, thermique et non linéaire du cristal de 4-fluorosalicylidéneaniline a été examinée par Prabu et al [37]. De plus, Gökce et al [38] ont mené des études structurales, spectroscopiques, d'activité de piégeage des radicaux, d'amarrage moléculaire et de théorie fonctionnelle de la densité (DFT) d'un composé à base de schiff synthétisé.

## *Chapitre II : Etude des propriétés géométriques des dérivés de salicylideneaniline*

---

### **II.3. Influence du solvant sur les paramètres géométriques**

L'effet de solvant joue un rôle important notamment avec la formation de liaisons hydrogènes, les interactions hydrophobes (c'est une propriété d'un objet moléculaire de ne pas être soluble dans l'eau ni dans les produits polaires) ou hydrophiles (Un composé hydrophile est typiquement polaire. Cela lui permet de créer des liaisons hydrogène avec l'eau ou un solvant polaire.), Il est donc nécessaire d'introduire ces effets de manière précise dans les calculs chimie quantiques. Les méthodes de chimie théorique sont importantes outils à la compréhension et détermination des interactions soluté-solvant [40]. Pour représenter cet environnement on peut citer deux types :

- Implicite décrit les molécules de solvant de manière atomique
- Explicite représente le solvant comme un milieu homogène dit continuum diélectrique

L'idée originale de modéliser les interactions électrostatiques dues au solvant en plaçant le soluté dans une cavité de taille définie date des travaux de Kirkwood et Onsager [41] sur les effets de la solvatation sur les molécules polaires [42]. A partir de l'équation de Poisson, et sous certaines conditions limites, plusieurs modèles ont été proposés [43, 44]. Il existe deux modèles les plus simple implicite:

- modèle Born qui considère une charge ponctuelle placée dans une cavité de solvant de forme sphérique.
- modèle Onsager l'étend à un dipôle placé dans une cavité sphérique.

Alors que le modèle de Born n'est approprié que pour les espèces chimiques possédant une charge formelle, celui d'Onsager est applicable aux nombreuses molécules.

#### **a) Modèle SCRF (Self-Consistent Reaction Field)**

La cavité est construite à partir d'un ensemble de sphères centrées sur les noyaux et ayant un rayon de type van der Waals. La formation de cette cavité coûte une certaine quantité d'énergie (positive):

- l'énergie libre de cavitation. Cette quantité dépend de la nature du solvant ainsi que de la topologie de la cavité.
- le soluté est placé dans la cavité et celui-ci interagit avec le continuum.

On distingue trois types d'interactions soluté-continuum:

- électrostatiques
- répulsives

## Chapitre II : Etude des propriétés géométriques des dérivés de salicylideneaniline

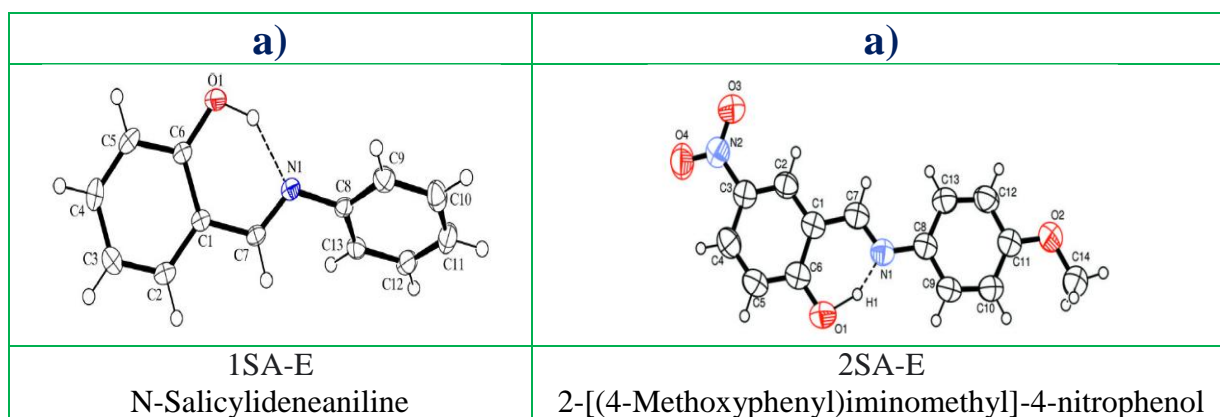
- dispersives

### b) Modèle PCM (polarizable continuum model)

Dans ce modèle, la molécule se trouve dans une cavité formée par des sphères emboîtées et centrées sur les atomes [45-47]. Chaque sphère est calculée en fonction du rayon de van der Waals de chaque atome et la densité de charge est répartie sur la surface de la cavité.

### II.4. Analyse structurale

Le N-salicylideneaniline [48] et 2-[(4-Methoxyphenyl)iminométhyl]-4-nitrophenol [49] et sont des composés organiques des formules brute  $C_{13}H_{11}NO$  et  $C_{14}H_{12}N_2O_4$  respectivement. La Figure II. 6 présente la formule développée des tautomères étudié dans ce travail.



**Figure II. 6** Structure des dérivés de salicylideneaniline : **a)** N-salicylideneaniline et **b)** 2-[(4-Methoxyphenyl)iminométhyl]-4-nitrophenol

### II.5. Description de la structure théorique

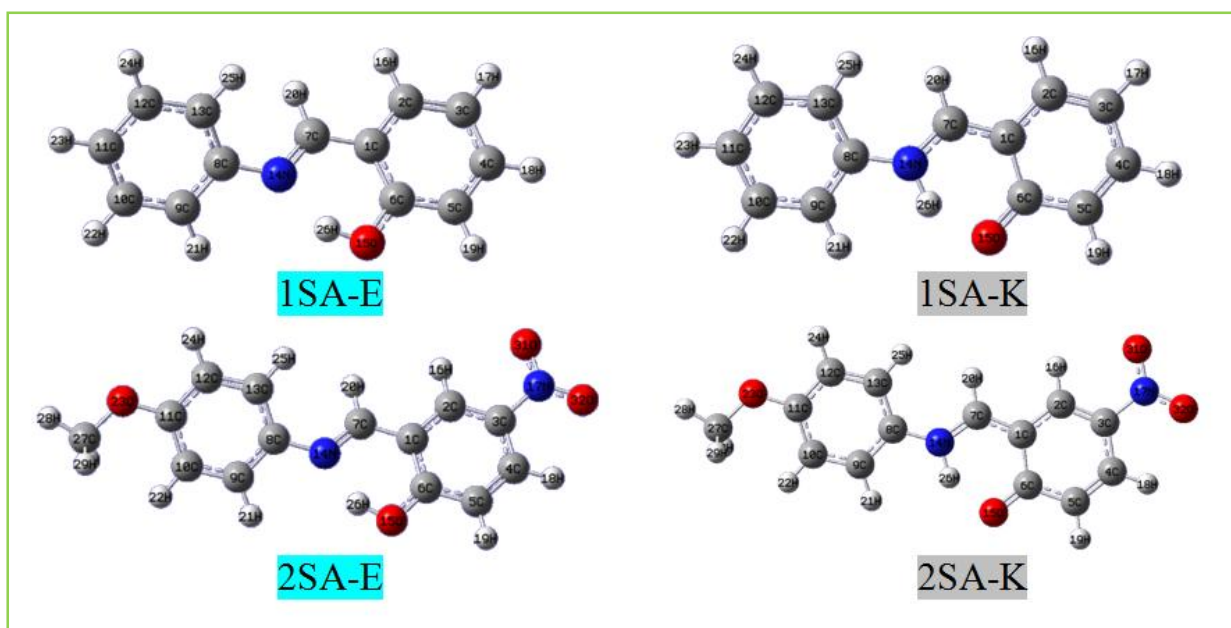
La détermination de structures géométriques moléculaires est d'une importance primordiale lors de l'étude de toutes les propriétés physico-chimiques, ces structures géométriques sont optimisées aux niveaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Le choix de la méthode de calcul est l'outil le plus important pour reproduire des résultats expérimentaux ou encore pour offrir des données satisfaisantes à l'application, mais le choix de la base d'orbitales atomiques et aussi un autre outil d'une importance à ne pas négliger. La grande majorité des optimisations de géométrie réalisées avec GAUSSIAN09 utilise la base d'orbitale atomique 6-31G\*\* (6-31G (d,p)) décrit une orbitale atomique par la combinaison de six fonctions gaussiennes par orbitale de cœur, de trois autres pour la description des électrons de valence et d'une dernière pour description des électrons de valence les plus éloignés du noyau (externe). L'astérisque signifie l'utilisation

## Chapitre II : Etude des propriétés géométriques des dérivés de salicylidèneaniline

d'orbitales de polarisation pour les atomes lourds c'est à dire d pour les orbitales p, f pour les orbitales d, etc. (Ce qui permet une bonne adaptation à l'environnement de l'atome).

### II.5.1. Analyse des données géométriques

Du point de vue général, la détermination de structures géométriques moléculaires est très intéressante pour l'étude de toutes les propriétés physico-chimiques. Ces dernières années des nombreux travaux ont été réalisés, montrent que les calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité permettent de donner des prédictions très précises pour l'optimisation géométrique, sur les positions atomiques, les distances interatomiques, les angles de valence et les angles de torsion. Par ailleurs, le choix de la méthode de calcul est un outil important pour attester les résultats expérimentaux [50-54]. Généralement une structure est décrite par les différentes positions des atomes qui la constituent. A partir des positions atomiques il est possible de calculer les distances interatomiques, les angles de valence et les angles de torsion d'un composé. Le travail que nous avons réalisé dans cette partie concerne l'étude théorique des propriétés structurales de N-salicylidèneaniline (1SA-E et 1SA-K) et 2-[(4 Methoxyphenyl)iminomethyl]-4-nitrophenol (2SA-E et 2SA-K). Les calculs sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité avec la fonctionnelle B3LYP. La base de calcul employée est 6-31G (d,p) (Pour la numérotation des atomes, voir la **Figure II.7**).



**Figure II.7** Optimisation géométrique des dérivées de salicylidèneaniline : N-salicylidèneaniline (1SA-E et 1SA-K) et 2-[(4 Methoxyphenyl)iminomethyl]-4-nitrophenol (2SA-E et 2SA-K) au niveau DFT

## *Chapitre II : Etude des propriétés géométriques des dérivés de salicylidèneaniline*

---

Tous les calculs théoriques et la visualisation des molécules ont été effectués à l'aide du programme Gaussian 09 [55] et le programme Gauss-View 5 [56]. Toutes les structures ont été vérifiées comme étant les minima locaux par des analyses de fréquence. Les résultats B3LYP/6-31G (d, p) pour un ensemble sélectionné de paramètres géométriques des formes tautomères E et K des dérivés de salicylidèneaniline, obtenus dans les phases gazeuse et solvant avec le modèle IEFPCM [57], sont présentés dans les Tableaux II.1-4

### **Phase gazeuse**

Pour le composé 1SA-E, d'après les résultats regroupés dans les Tableau II.1-4, les longueurs des liaisons O15-H26 et N14...H26 ainsi que l'angle de valence N14...H26-O15 sont 0.998Å, 1.722Å, 148.1°, respectivement, ces distances ont été observés à 1.020 Å, 1.715 Å et, 144.7°, respectivement [48], tandis que pour le composé 2SA-E avec deux substituants NO<sub>2</sub> et OCH<sub>3</sub>, les longueurs des liaisons O15-H26 et N14...H26 ainsi que l'angle de valence N14...H26-O15 sont 1.005 Å, 1.686Å et 146.4°, respectivement, de manière correspondante. Le raccourcissement des liaisons N14...H26 et l'augmentation des liaisons N14...H26-O15 confirment que la liaison hydrogène intramoléculaire (N14...H26) du composé 2SA-E est plus forte que celle du composé 1SA-E. De plus, les distances [O15...H26], [N14-H26] et [N14- H26...O15] pour la forme Keto [1SA-K] sont de 1.635 Å, 1.053 Å et 143.2°, tandis que pour [2SA-K] forme céto avec deux substituants des groupes NO<sub>2</sub> et OCH<sub>3</sub> sont 1.6851 Å, 1.0450 Å et 140,8° respectivement.

Également à partir des résultats regroupés dans les Tableau II.1-4, lorsque en comparant les valeurs théoriques à celles obtenues par l'expérience, quelques écarts apparaissent au niveau des paramètres géométriques (Distances, Angle, Angles de torsion). Cet écart est dû au fait que dans les calculs, on considère la molécule isolée dans son état fondamental, alors que dans l'analyse par rayons X, la molécule est décrite en tenant compte des interactions intermoléculaires telles que les liaisons hydrogène, les interactions de Van Der Waals, les interactions de type  $\pi$ - $\pi$ ..., qui peuvent avoir lieu avec les molécules voisines dans le système cristallin.

## *Chapitre II : Etude des propriétés géométriques des dérivés de salicylideneaniline*

**Tableau. II.1** Longueurs de liaisons (Å) de différent tautomères **ISA-E [ISA-K]** obtenues par DRX et DFT en différentes solvants

Distances (Å)	<b>ISA-E [ISA-K]</b>				
	Gaz DRX <sup>a</sup>	chloroforme	méthanol	acétonitrile	eau
C1-C7	<b>1.449</b> , 1.455a <b>[1.398]</b>	1.449 [1.401]	1.450 [1.403]	1.450 [1.403]	1.450 [1.403]
C7-N14	<b>1.293</b> , 1.280a <b>[1.332]</b>	1.293 [1.328]	1.293 [1.327]	1.293 [1.327]	1.293 [1.327]
N14-C8	<b>1.408</b> , 1.428a <b>[1.404]</b>	1.409 [1.407]	1.409 [1.408]	1.409 [1.408]	1.409 [1.409]
C1-C6	<b>1.424</b> , <b>[1.470]</b>	1.423 [1.466]	1.423 [1.464]	1.423 [1.464]	1.423 [1.464]
C1-C2	<b>1.409</b> , <b>[1.429]</b>	1.409 [1.427]	1.409 [1.427]	1.409 [1.427]	1.409 [1.427]
C2-C3	<b>1.386</b> , <b>[1.368]</b>	1.386 [1.370]	1.387 [1.371]	1.387 [1.371]	1.387 [1.371]
C3-C4	1.404, <b>[1.428]</b>	1.403 [1.425]	1.403 [1.424]	1.403 [1.424]	1.403 [1.424]
C4-C5	1.389, <b>[1.369]</b>	1.390 [1.390]	1.390 [1.373]	1.390 [1.373]	1.390 [1.373]
C5-C6	1.404, <b>[1.444]</b>	1.402 [1.441]	1.402 [1.440]	1.402 [1.440]	1.402 [1.440]
C8-C9	1.404, <b>[1.404]</b>	1.404 [1.402]	1.404 [1.402]	1.404 [1.402]	1.404 [1.402]
C9-C10	1.392, <b>[1.392]</b>	1.392 [1.392]	1.393 [1.392]	1.393 [1.392]	1.393 [1.392]
C10-C11	1.397, <b>[1.396]</b>	1.397 [1.396]	1.397 [1.396]	1.397 [1.396]	1.397 [1.396]
C11-C12	<b>1.396</b> , <b>[1.396]</b>	1.396 [1.396]	1.397 [1.397]	1.397 [1.397]	1.397 [1.397]
C12-C13	<b>1.394</b> , <b>[1.392]</b>	1.394 [1.393]	1.394 [1.393]	1.394 [1.393]	1.394 [1.393]
C13-C8	<b>1.405</b> , <b>[1.403]</b>	1.405 [1.40]	1.406 [1.402]	1.406 [1.402]	1.406 [1.402]
<b>C6-O15</b>	1.340, 1.352a [1.266]	1.343 [1.271]	1.344 [1.273]	1.344 [1.273]	1.344 [1.273]
<b>O15-H26</b> <b>[O15...H26]</b>	0.998, 1.020a [1.635]	1.001 [1.669]	1.002 [1.681]	1.002 [1.681]	1.002 [1.683]
<b>N14...H26</b> <b>[N14-H26]</b>	1.722, 1.715a [1.053]	1.703 [1.047]	1.695 [1.045]	1.695 [1.045]	1.695 [1.045]
<b>O15...N14</b>	2.622, [2.557]	2.611 [2.577]	2.606 [2.585]	2.606 [2.586]	2.605 [2.587]

a Ref. [48]

## *Chapitre II : Etude des propriétés géométriques des dérivés de salicylideneaniline*

**Tableau. II. 2** Angles de valences (°) de différent tautomères **ISA-E [ISA-K]** obtenues par DRX et DFT en différent solvant

Angles de valences (°)	<b>ISA-E [ISA-K]</b>				
	Gaz	chloroforme	méthanol	acétonitrile	eau
C6-C1-C7	121.12, [119.6]	121.12 [119.9]	121.13 [120.1]	121.13 [120.1]	121.13 [120.1]
C2-C1-C7	<b>119.93,</b> <b>[120.1]</b>	119.933 [119.6]	119.93 [119.4]	119.93 [119.4]	119.93 [119.4]
C2-C1-C6	118.95, [120.3]	118.941 [120.4]	118.93 [120.4]	118.93 [120.4]	118.93 [120.4]
C1-C2-C3	121.33, [121.0]	121.26 [121.0]	121.24 [121.0]	121.24 [121.0]	121.23 [121.0]
C2-C3-C4	119.07, [119.4]	119.13 [119.1]	119.16 [119.1]	119.17 [119.1]	119.17 [119.1]
C3-C4-C5	121.09, [119.3]	121.03 [121.9]	121.00 [121.9]	121.00 [121.9]	121.00 [121.9]
C4-C5-C6	120.22, [121.3]	120.16 [121.4]	120.14 [121.4]	120.14 [121.4]	120.14 [121.4]
C5-C6-C1	119.34, [116.0]	119.44 [115.9]	119.49 [115.9]	119.49 [115.9]	119.50 [115.9]
C1-C6-O15	121.89, <b>[121.9]</b>	121.66 [122.0]	121.57 [122.0]	121.57 [122.0]	121.56 [122.0]
O15-C6-C5	118.77, <b>[122.0]</b>	118.88 [122.0]	118.92 [121.9]	118.92 [121.9]	118.93 [121.9]
C1-C7-N14	122.24, <b>[122.0]</b>	121.92 [122.1]	121.77 [122.2]	121.77 [122.2]	121.75 [122.2]
C7-N14-C8	121.28, <b>[128.5]</b>	121.44 [128.2]	121.55 [128.2]	121.56 [128.2]	121.57 [128.4]
N14-C8-C9	117.72, <b>[117.3]</b>	117.57 [117.3]	117.47 [117.3]	117.47 [117.3]	117.46 [117.2]
C13-C8-C9	119.09, <b>[119.5]</b>	119.14 [119.7]	119.15 [119.8]	119.15 [119.8]	119.16 [119.7]
C13-C8-N14	123.15, <b>[123.2]</b>	123.24 [122.8]	123.33 [122.8]	123.33 [122.8]	123.34 [122.9]
C8-C9-C10	120.39, <b>[120.2]</b>	120.39 [120.0]	120.40 [120.0]	120.40 [120.0]	120.40 [120.0]
C9-C10-C11	120.31, <b>[120.4]</b>	120.27 [120.3]	120.24 [120.3]	120.24 [120.3]	120.24 [120.3]
C10-C11-C12	119.56, <b>[119.3]</b>	119.57 [119.4]	119.58 [119.4]	119.58 [119.4]	119.58 [119.4]
C11-C12-C13	120.46, <b>[120.8]</b>	120.48 [120.7]	120.50 [120.7]	120.50 [120.7]	120.50 [120.7]
C12-C13-C8	120.16, <b>[119.8]</b>	120.09 [119.6]	120.07 [119.5]	120.07 [119.5]	120.06 [119.5]
C6-O15-H26 [C6-O15...H26]	107.1, 109.1a [103.2]	106.77 [103.0]	106.65 [102.8]	106.65 [102.8]	106.64 [102.8]
C7-N14...H26 [C7-N14-H26]	99.6 [110.1]	99.82 [110.6]	99.94 [110.8]	99.95 [110.8]	99.96 [110.8]
N14...H26-O15 [N14-H26...O15]	148.1, 144.7a [143.2]	148.68 [142.1]	148.90 [141.8]	148.91 [141.8]	148.93 [141.8]

**a Ref. [48]**



## *Chapitre II : Etude des propriétés géométriques des dérivés de salicylideneaniline*

**Tableau. II. 3** Longueurs de liaisons (Å) de différent tautomères **2SA-E [2SA-K]** obtenues par DRX et DFT en différent solvant

<b>2SA-E [2SA-K]</b>					
Longueurs de liaisons (Å)	Gaz	chloroforme	méthanol	acétonitrile	eau
C1-C2	<b>1.400,</b> ( 1.392b) [1.413]	1.397 [1.407]	1.397 [1.405]	1.397 [1.405]	1.397 [1.405]
C2-C3	<b>1.388,</b> ( 1.370b) [1.377]	1.390 [1.381]	1.391 [1.383]	1.391 [1.383]	1.391 [1.383]
C3-C4	<b>1.402,</b> ( 1.390b) [1.426]	1.403 [1.423]	1.403 [1.423]	1.403 [1.423]	1.403 [1.423]
C4-C5	<b>1.383,</b> ( 1.369b) [1.367]	1.382 [1.367]	1.382 [1.367]	1.382 [1.367]	1.382 [1.367]
C5-C6	<b>1.408,</b> ( 1.401b) [1.441]	1.408 [1.445]	1.408 [1.446]	1.408 [1.446]	1.408 [1.446]
C1-C6	<b>1.429,</b> ( 1.421b) [1.466]	1.429 [1.469]	1.429 [1.468]	1.429 [1.468]	1.429 [1.468]
C1-C7	<b>1.453,</b> (1.442b) [1.410]	1.454 [1.416]	1.455 [1.418]	1.455 [1.418]	1.455 [1.418]
C7-N14	<b>1.292,</b> (1.2837b) [1.329]	1.292 [1.317]	1.292 [1.316]	1.292 [1.316]	1.292 [1.316]
N14-C8	<b>1.407,</b> (1.4177b) [1.416]	1.407 [1.410]	1.407 [1.411]	1.407 [1.411]	1.407 [1.411]
C8-C9	<b>1.400,</b> ( 1.377b) [1.400]	1.400 [1.398]	1.401 [1.399]	1.401 [1.399]	1.401 [1.399]
C9-C10	<b>1.393,</b> ( 1.376b) [1.395]	1.393 [1.393]	1.393 [1.393]	1.393 [1.393]	1.393 [1.393]
C10-C11	<b>1.401,</b> (1.380b) [1.399]	1.401 [1.401]	1.401 [1.401]	1.401 [1.401]	1.401 [1.401]
C11-C12	<b>1.405,</b> (1.386b) [1.399]	1.406 [1.406]	1.406 [1.407]	1.406 [1.407]	1.406 [1.407]
C12-C13	<b>1.385,</b> (1.374b) [1.395]	1.385 [1.385]	1.385 [1.385]	1.385 [1.385]	1.385 [1.385]
C8-C13	<b>1.409,</b> (1.391b) [1.400]	1.409 [1.405]	1.409 [1.405]	1.409 [1.405]	1.409 [1.405]
C6-O15	<b>1.330,</b> (1.3186b) [1.290]	1.330 [1.265]	1.330 [1.265]	1.330 [1.265]	1.330 [1.265]
C3-N17	<b>1.460,</b> (1.452b) [1.446]	1.453 [1.443]	1.450 [1.439]	1.450 [1.439]	1.450 [1.438]
N17-O31	<b>1.233,</b> (1.230b) [1.274]	1.236 [1.240]	1.236 [1.241]	1.236 [1.241]	1.237 [1.241]
N17-O32	<b>1.233,</b> (1.220) [1.272]	1.235 [1.239]	1.236 [1.241]	1.236 [1.241]	1.236 [1.241]
C11-O23	<b>1.361,</b> (1.367b) [1.386]	1.359 [1.358]	1.359 [1.358]	1.359 [1.358]	1.359 [1.357]
O23-C27	<b>1.421,</b> (1.428b) a[1.455]	1.425 [1.427]	1.427 [1.429]	1.427 [1.429]	1.427 [1.429]
O15-H26 [O15...H26]	<b>1.005,</b> (1.25b)[1.68513]	1.011 [1.675]	1.013 [1.694]	1.013 [1.695]	1.013 [1.697]
N14...H26 [N14-H26]	<b>1.686,</b> (1.38b) [1.045]	1.660 [1.048]	1.651 [1.046]	1.651 [1.046]	1.650 [1.0457]
O15...N14 [O15-N14]	2.599,(2.555b) [2.581]	2.582 [2.585]	2.577 [2.597]	2.577 [2.597]	2.576 [2.5987]

**b Ref. [49]**

## *Chapitre II : Etude des propriétés géométriques des dérivés de salicylideneaniline*

**Tableau. II. 4** Angles de valences (°) de différent tautomères **2SA-E [2SA-K]** obtenues par DRX et DFT en différent solvant

<b>2SA-E [2SA-K]</b>					
Angles de valences	gaz	chloroforme	méthanol	acétonitrile	eau
C2-C1-C6	118.5,( 119.07b) [120.0]	118.7 [120.1]	118.7 [120.1]	118.7 [120.1]	120.0 [120.1]
C6-C1-C7	121.2,(121.01b) [120.2]	120.8 [120.7]	120.7 [120.8]	120.7 [120.8]	120.75 [120.79]
C2-C1-C7	120.1,(119.93b) [119.6]	120.4 [119.1]	120.5 [118.9]	120.5 [118.9]	120.53 [119.13]
C1-C2-C3	120.0(120.01b) [120.0]	119.9 [120.1]	119.9 [120.2]	119.9 [120.2]	119.9 [120.1]
C2-C3-C4	121.4,( 121.78b) [121.2]	121.4 [121.0]	121.4 [120.9]	121.4 [120.9]	121.4 [121.1]
C4-C3-N17	119.4,( 119.31b) [119.4]	119.3 [119.5]	119.3 [119.5]	119.3 [119.5]	119.38 [119.44]
C2-C3-N17	119.0,( 118.91b) [119.3]	119.1 [119.4]	119.2 [119.4]	119.2 [119.4]	119.2 [119.4]
C3-C4-C5	119.3,( 119.01b) [120.1]	119.3 [120.0]	119.3 [120.9]	119.3 [120.0]	119.3 [119.9]
C4-C5-C6	120.2,( 121.16b) [121.5]	120.2 [121.6]	120.2 [121.7]	120.2 [121.7]	120.2 [121.6]
C5-C6-C1	120.3,( 118.95b) [116.8]	120.3 [116.9]	120.3 [116.9]	120.3 [116.9]	120.34 [117.1]
C1-C6-O15	120.9,( 120.71b) [121.1]	120.5 [121.2]	120.4 [121.3]	120.4 [121.3]	120.43 [121.20]
O15-C6-C5	118.6,( 120.34b) [121.9]	119.1 [121.7]	119.2 [121.7]	119.2 [121.7]	119.21 [121.68]
C1-C7-N14	121.2,( 121.00b) [122.2]	120.5 [122.4]	120.3 [122.5]	120.3 [122.5]	120.37 [122.12]
N14-C8-C9	116.8,( 116.64b) [117.6]	117.0 [117.5]	117.0 [117.5]	117.0 [117.5]	117.03 [117.51]
C13-C8-C9	118.7,( 118.42b) [119.3]	118.8 [119.5]	118.8 [119.6]	118.8 [119.6]	118.87 [119.62]
C13-C8-N14	124.4,( 124.94b) [123.0]	124.0 [122.8]	124.0 [122.8]	124.0 [122.8]	124.08 [122.85]
C8-C9-C10	121.2,( 122.15b) [120.7]	121.1 [120.6]	121.1 [120.6]	121.1 [120.6]	121.15 [120.67]
C9-C10-C11	119.3,( 118.97b) [119.5]	119.3 [119.5]	119.3 [119.4]	119.3 [119.4]	119.35 [119.45]
C10-C11-C12	120.0,( 119.71b) [119.8]	120.0 [119.9]	120.0 [119.9]	120.0 [119.9]	120.02 [119.99]
C10-C11-O23	124.5,( 124.40b) [124.6]	124.4 [124.5]	124.4 [124.4]	124.4 [124.4]	124.4 [124.3]
C12-C11-O23	115.3,( 115.88b) [115.4]	115.5 [115.5]	115.5 [115.5]	115.5 [115.5]	115.5 [115.6]
C11-C12-C13	120.2,( 120.75b) [120.4]	120.2 [120.4]	120.2 [120.4]	120.2 [120.4]	120.29 [120.43]
C12-C13-C8	120.4,( 119.99b) [120.0]	120.3 [119.8]	120.2 [119.8]	120.2 [119.8]	120.28 [119.80]

**b Ref. [49]**

## Chapitre II : Etude des propriétés géométriques des dérivés de salicylideneaniline

Tableau. II. 4 (suite)

Angles de valences	2SA-E [2SA-K]				
	gaz	chloroforme	méthanol	acétonitrile	eau
C7-N14-C8	124.7,( 124.42b) [128.6]	124.6 [128.5]	124.8 [128.5]	124.8 [128.5]	124.82 [128.52]
C3-N17-O31	118.3,( 118.24b) [118.6]	118.8 [119.2]	119.0 [119.4]	119.0 [119.4]	119.0 [119.3]
C3-N17-O32	118.2,( 119.16b) [118.2]	118.7 [118.8]	118.8 [118.9]	118.9 [118.9]	118.9 [118.9]
O31-N17-O32	123.3,(122.58b) [123.0]	122.3 [121.9]	122.0 [121.6]	122.3 [121.6]	121.6 [121.5]
C11-O23-C27	119.3,( 117.30b) [119.3]	119.2 [119.3]	119.2 [119.2]	119.2 [119.2]	119.2 [119.3]
C6-O15-H26 [C6-O15...H26]	108.4,( 102.6b) [103.7]	108.0 [103.4]	107.8 [103.3]	107.9 [103.3]	107.8 [103.37]
C7-N14...H26 [C7-N14-H26]	101.6,( 102.0b) [111.6]	102.4 [112.4]	102.6 [112.7]	102.6 [112.7]	102.6 [112.3]
N14...H26-O15 [N14-H26...O15]	146.4, (153b) [140.8]	147.5 [139.5]	147.8 [139.1]	147.8 [139.1]	147.9 [140.1]

b Ref. [49]

### Phase solvant

Les effets du solvant ont un faible impact sur les longueurs de liaison, les angles de liaison et les angles de torsion, mais ils peuvent affecter la longueur des liaisons hydrogène intramoléculaires. En passant du processus gazeux au chloroforme, au méthanol et à l'eau, la longueur de la liaison hydrogène N14H26 diminue de 0,019, 0,026 et 0,027 pour 1SA-E, tandis que la longueur de la liaison hydrogène O15H26 augmente de 0,035, 0,047 et 0,049 pour 1SA-K, respectivement. Les paramètres géométriques, obtenus pour le chloroforme, le méthanol et les solvants aqueux, sont cohérents avec ceux calculés pour la phase gazeuse.

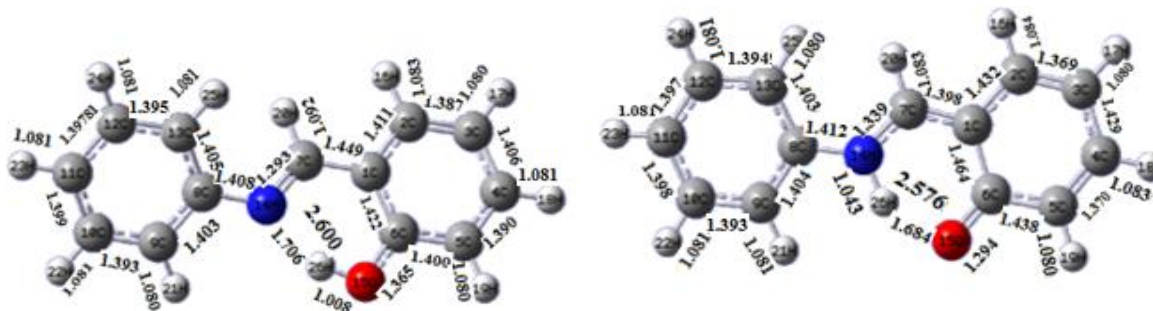
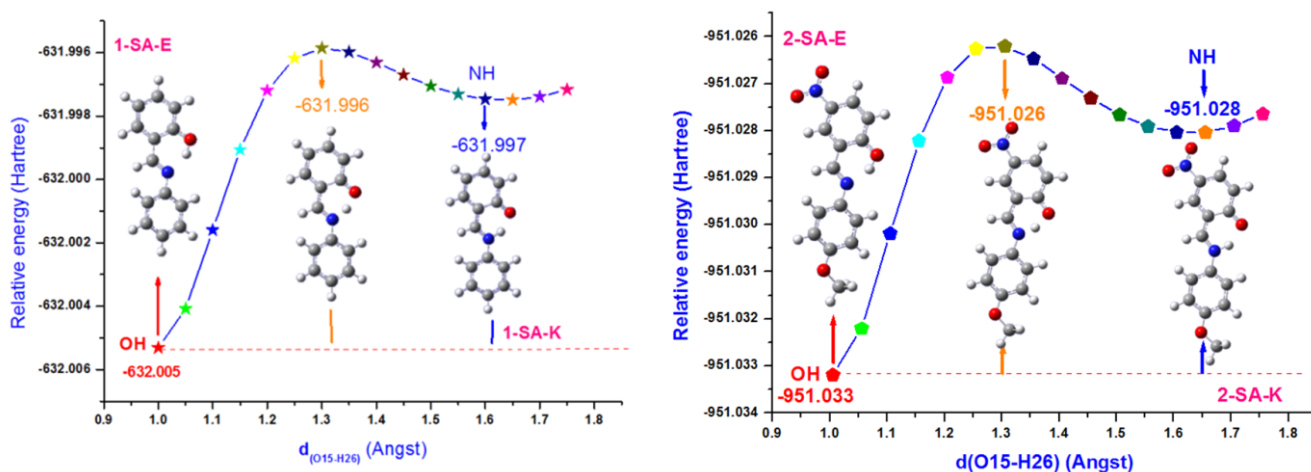


Figure. II.8 Valeurs des longueurs de liaisons (Å) de tautomère **1SA-E [1SA-K]** au niveau DFT /B3LYP/6-31G (d,p)



## Chapitre II : Etude des propriétés géométriques des dérivés de salicylideneaniline

Comme on le voit sur la **Figure II.12**, deux minima représentent les formes stables. Alors que le premier et le plus profond est un minimum global et correspond à la forme OH stable, le second est un minimum local et correspond à la forme NH stable de 1SA-E. La barrière d'énergie potentielle a été déterminée comme -631.996 Hartree (1SA-E) et -951.026 Hartree (2SA-E) pour la transition de la forme tautomère OH à la forme tautomère NH.



**Figure II.12** Transition de la forme tautomère OH à la forme tautomère NH Processus de transfert intramoléculaire de protons

- [1] Schiff, H. Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa: eine neue Reihe organischer Basen. Justus Liebigs Annalen der Chemie. 1864, 131, 118-9.
- [2] Kuzmina, M., Ponge, D., Raabe, D. Grain boundary segregation engineering and austenite reversion turn embrittlement into toughness: example of a 9 wt.% medium Mn steel. Acta Materialia. 2015, 86, 182-92.
- [3] Watkins, B.F., Behling, J.R., Kariv, E., Miller, L.L. Chiral electrode. Journal of the American Chemical Society. 1975, 97, 3549-50.
- [4] El-Bayoumi, M.A., El-Aasser, M., Abdel-Halim, F. Electronic spectra and structures of Schiff's bases. I. Benzanils. Journal of the American Chemical Society. 1971, 93, 586-90.
- [5] Dutta, S., Chakravorty, A. Water soluble manganese (III) and manganese (IV) complexes of tridentate ono ligands. Polyhedron. 1994, 13, 1811-6.
- [6] Wong, C.Y., McDonald, R., Cavell, R.G. Hexacoordinate Phosphorus. 7. Synthesis and Characterization of Neutral Phosphorus (V) Compounds Containing Divalent Tridentate Diphenol Imine, Azo, and Thio Ligands. Inorganic chemistry. 1996, 35, 325-34.
- [7] Ray, M.S., Bhattacharya, R., Chaudhuri, S., Righi, L., Bocelli, G., Mukhopadhyay, G., et al. Synthesis, characterisation and X-ray crystal structure of copper (II) complexes with unsymmetrical tetradentate Schiff base ligands: first evidence of Cu (II) catalysed rearrangement of unsymmetrical to symmetrical complex. Polyhedron. 2003, 22, 617-24.
- [8] Mikuriya, M., Hashimoto, Y., Kawamori, A. Synthesis of a tetranuclear manganese complex with a cubane core at the MnIIMnIIIMnIIMnIII oxidation level. Chemistry letters. 1995, 24, 1095-6.
- [9] Salehzadeh, S., Nouri, S.M., Keypour, H., Bagherzadeh, M. Synthesis of gadolinium (III) and samarium (III) complexes of new potentially heptadentate (N4O3) tripodal Schiff base ligands, and a theoretical study. Polyhedron. 2005, 24, 1478-86.
- [10] Wada, S., Mikuriya, M. Synthesis and structural characterization of dinuclear manganese (III) complexes with cyclam-based macrocyclic ligands having Schiff-base pendant arms as chelating agents. Bulletin of the Chemical Society of Japan. 2008, 81, 348-57.
- [11] Alekshun, M.N., Levy, S.B. Molecular mechanisms of antibacterial multidrug resistance. Cell. 2007, 128, 1037-50.
- [12] Mahdi, S.H., Karem, L.A. Synthesis, spectral and biochemical studies of new complexes of mixed ligand Schiff base and anthranilic acid. Oriental Journal of Chemistry. 2018, 34, 1565-72.

- [13] Rathelot, P., Vanelle, P., Gasquet, M., Delmas, F., Crozet, M., Timon-David, P., et al. Synthesis of novel functionalized 5-nitroisoquinolines and evaluation of in vitro antimalarial activity. *European journal of medicinal chemistry*. 1995, 30, 503-8.
- [14] Hadjoudis, E., Mavridis, I.M. Photochromism and thermochromism of Schiff bases in the solid state: structural aspects. *Chemical Society Reviews*. 2004, 33, 579-88.
- [15] Vargas, V., Amigo, L. A study of the tautomers of N-salicylidene-p-X-aniline compounds in methanol. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. 2001, 1124-9.
- [16] Mikami, M., Nakamura, S. First-principles study of salicylideneaniline molecular crystals: Tautomerization reaction involving intermolecular hydrogen bonds. *Physical review B*. 2004, 69, 134205.
- [17] Koşar, B., Albayrak, Ç., Ersanlı, C.C., Odabaşoğlu, M., Büyükgüngör, O. Molecular structure, spectroscopic investigations, second-order nonlinear optical properties and intramolecular proton transfer of (E)-5-(diethylamino)-2-[(4-propylphenylimino) methyl] phenol: A combined experimental and theoretical study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2012, 93, 1-9.
- [18] Jia, L., Liu, Y. The effects of electron-withdrawing and electron-donating groups on the photophysical properties and ESIPT of salicylideneaniline. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2020, 242, 118719.
- [19] Aakeröy, C.B., Beatty, A.M., Helfrich, B.A., Nieuwenhuyzen, M. Do polymorphic compounds make good cocrystallizing agents? A structural case study that demonstrates the importance of synthon flexibility. *Crystal growth & design*. 2003, 3, 159-65.
- [20] Pis-Diez, R., Echeverría, G.A., Piro, O.E., Jios, J.L., Parajón-Costa, B.S. A structural, spectroscopic and theoretical study of an o-vanillin Schiff base derivative involved in enol-imine and keto-amine tautomerism. *New Journal of Chemistry*. 2016, 40, 2730-40.
- [21] Ortiz-Sánchez, J.M., Gelabert, R., Moreno, M., Lluch, J.M. Electronic-structure and quantum dynamical study of the photochromism of the aromatic Schiff base salicylideneaniline. *The Journal of chemical physics*. 2008, 129, 214308.
- [22] Ohshima, A., Momotake, A., Arai, T. Photochromism, thermochromism, and solvatochromism of naphthalene-based analogues of salicylideneaniline in solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2004, 162, 473-9.

- [23] Ogawa, K., Harada, J., Fujiwara, T., Yoshida, S. Thermochromism of salicylideneanilines in solution: aggregation-controlled proton tautomerization. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2001, 105, 3425-7.
- [24] Tigineh, G.T., Liu, L.-K. Solvatochromic photoluminescence investigation of functional Schiff-bases: A systematic study of substituent effects. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2017, 338, 161-70.
- [25] Cohen, M., Flavian, S. Topochemistry. Part XXIV. The luminescence properties of N-salicylideneaniline and related anils in solution. *Journal of the Chemical Society B: Physical Organic*. 1967, 317-21.
- [26] Nakagaki, R., Kobayashi, T., Nakamura, J., Nagakura, S. Spectroscopic and kinetic studies of the photochromism of N-salicylideneanilines and related compounds. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1977, 50, 1909-12.
- [27] Hadjoudis, E.K., Hayon, E. Flash photolysis of some photochromic N-benzylideneanilines. *The Journal of Physical Chemistry*. 1970, 74, 3184-8.
- [28] Carletta, A., Spinelli, F., d'Agostino, S., Ventura, B., Chierotti, M.R., Gobetto, R., et al. Halogen-Bond Effects on the Thermo-and Photochromic Behaviour of Anil-Based Molecular Co-crystals. *Chemistry—A European Journal*. 2017, 23, 5317-29.
- [29] Ogawa, K., Kasahara, Y., Ohtani, Y., Harada, J. Crystal structure change for the thermochromy of N-salicylideneanilines. The first observation by X-ray diffraction. *Journal of the American Chemical Society*. 1998, 120, 7107-8.
- [30] Zhang, Y., Zhao, C.-Y., Fang, W.-H., You, X.-Z. A molecular design view on the first hyperpolarizability of salicylideneaniline derivatives. *Theoretical Chemistry Accounts*. 1997, 96, 129-34.
- [31] Yang, D., Li, P., Zheng, R., Wang, Y., Lv, J. A research on excited-state intramolecular proton-transfer mechanism of a new chemosensor. *Theoretical Chemistry Accounts*. 2016, 135, 42.
- [32] Quertinmont, J., Carletta, A., Tumanov, N.A., Leyssens, T., Wouters, J., Champagne, B. Assessing density functional theory approaches for predicting the structure and relative energy of salicylideneaniline molecular switches in the solid state. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017, 121, 6898-908.
- [33] Robert, F., Naik, A.D., Hidara, F., Tinant, B., Robiette, R., Wouters, J., et al. *Engineering Solid-State Molecular Switches: N-Salicylidene N-Heterocycle Derivatives*. Wiley Online Library, 2010.



- [34] Sliwa, M., Spangenberg, A., Métivier, R., Létard, S., Nakatani, K., Yu, P. Organic crystals for second harmonic generation switching based on anil photochromes. *Research on Chemical Intermediates*. 2008, 34, 181-90.
- [35] Poineau, F., Nakatani, K., Delaire, J.A. Photochromic materials for reversible switching of second order nonlinear optical properties. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2000, 344, 89-94.
- [36] Bhat, K., Gebre, T., Batra, A.K., Aggarwal, M.D., Edwards, M.E., Curley, M.J., et al. Synthesis, characterization, and bulk crystal growth of nonlinear 3-substituted salicylidene aniline derivatives. In: *Linear and Nonlinear Optics of Organic Materials III*, International Society for Optics and Photonics, 2003, Vol. 5212, pp. 30-42.
- [37] Prabu, P., Aarthi, R. Structural, spectral, thermal and nonlinear optical analysis of 4-fluoro salicylideneaniline crystal. *Optik*. 2019, 182, 458-63.
- [38] Gökce, H., Alpaslan, Y.B., Zeyrek, C.T., Açar, E., Güder, A., Özdemir, N., et al. Structural, spectroscopic, radical scavenging activity, molecular docking and DFT studies of a synthesized Schiff base compound. *Journal of Molecular Structure*. 2019, 1179, 205-15.
- [39] Guillaume, M., Champagne, B., Markova, N., Enchev, V., Castet, F. Ab Initio Investigation on the Second-Order Nonlinear Optical Responses in Keto– Enol Equilibria of Salicylideneanilines. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2007, 111, 9914-23.
- [40] Cramer, C.J., Truhlar, D.G. Implicit solvation models: equilibria, structure, spectra, and dynamics. *Chemical reviews*. 1999, 99, 2161-200.
- [41] Ušćumlić, G.S., Muškatirović, M.D. Reactivity of 2-substituted cyclohex-1-enylacetic acids with diazodiphenylmethane in various alcohols. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. 1994, 1799-802.
- [42] Onsager, L. Electric moments of molecules in liquids. *Journal of the American Chemical Society*. 1936, 58, 1486-93.
- [43] Baldrige, K., Klamt, A. First principles implementation of solvent effects without outlying charge error. *The Journal of chemical physics*. 1997, 106, 6622-33.
- [44] Cossi, M., Mennucci, B., Pitarch, J., Tomasi, J. Correction of cavity-induced errors in polarization charges of continuum solvation models. *Journal of computational chemistry*. 1998, 19, 833-46.
- [45] Miertuš, S., Scrocco, E., Tomasi, J. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilizaion of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. *Chemical Physics*. 1981, 55, 117-29.

- [46] Tomasi, J., Persico, M. Molecular interactions in solution: an overview of methods based on continuous distributions of the solvent. *Chemical reviews*. 1994, 94, 2027-94.
- [47] Cammi, R., Tomasi, J. Remarks on the use of the apparent surface charges (ASC) methods in solvation problems: Iterative versus matrix-inversion procedures and the renormalization of the apparent charges. *Journal of computational chemistry*. 1995, 16, 1449-58.
- [48] Arod, F., Gardon, M., Pattison, P., Chapuis, G. The  $\alpha$ 2-polymorph of salicylideneaniline. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*. 2005, 61, o317-o20.
- [49] Kılıç, I., Açar, E., Erşahin, F., Işık, Ş. 2-[(4-Methoxyphenyl) iminomethyl]-4-nitrophenol. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*. 2009, 65, o737-o.
- [50] Benhalima, N., Toubal, K., Chouaih, A., Chita, G., Maggi, S., Djafri, A., et al. Synthesis and molecular structure investigation by DFT and X-Ray diffraction of ARNO. *Journal of Chemical Crystallography*. 2011, 41, 1729-36.
- [51] Drissi, M., Benhalima, N., Megrouss, Y., Rachida, R., Chouaih, A., Hamzaoui, F. Theoretical and experimental electrostatic potential around the m-nitrophenol molecule. *Molecules*. 2015, 20, 4042-54.
- [52] Toubal, K., Boukabcha, N., Tamer, Ö., Benhalima, N., Altürk, S., Avcı, D., et al. Spectroscopic (FT-IR,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR) characterization and density functional theory calculations for (Z)-5-(4-nitrobenzylidene)-3-N (2-ethoxyphenyl)-2-thioxo-thiazolidin-4-one (ARNO). *Journal of Molecular Structure*. 2017, 1147, 569-81.
- [53] Kourat, O., Djafri, A., Benhalima, N., Megrouss, Y., Belkafouf, N.E.H., Rahmani, R., et al. Synthesis, crystal structure, Hirshfeld surface analysis, spectral characterization, reduced density gradient and nonlinear optical investigation on (E)-N'-(4-nitrobenzylidene)-2-(quinolin-8-yloxy) acetohydrazide monohydrate: A combined experimental and DFT approach. *Journal of Molecular Structure*. 2020, 1222, 128952.
- [54] Djafri, A., Perveen, F., Benhalima, N., Khelloul, N., Rahmani, R., Djafri, A., et al. Experimental spectral characterization, Hirshfeld surface analysis, DFT/TD-DFT calculations and docking studies of (2Z, 5Z)-5-(4-nitrobenzylidene)-3-N (2-methoxyphenyl)-2-N'(2-methoxyphenylimino) thiazolidin-4-one. *Heliyon*. 2020, 6, e05754.
- [55] Frisch, M., Trucks, G., Schlegel, H., Scuseria, G., Robb, M., Cheeseman, J., et al. *Gaussian 09 D. 01. Revision A. 1. Gaussian: Wallingford, CT, USA*. 2009.
- [56] Frisch, A., Dennington, I., Keith, T., Millam, J., Nielsen, A., Holder, A., et al. Reference, Version 4.0, Gaussian Inc. Pittsburgh, 2007.

[57] Tomasi, J., Mennucci, B., Cammi, R. Quantum mechanical continuum solvation models. *Chemical reviews*. 2005, 105, 2999-3094.



---

*Chapitre III*  
*Analyse spectroscopique des dérivés de*  
*salicylideneaniline*

---



# Chapitre III : Analyse spectroscopique des dérivés de salicylideneaniline

---

## III. Aspects théoriques de la spectroscopie de vibration dans l'infrarouge

Les mouvements des atomes d'une molécule peuvent être classés en trois catégories : les translations, les rotations et les vibrations. De nos jours, les études par spectroscopie vibrationnelle sont, de plus en plus, complétées par des calculs de chimie quantique [1, 2]. Dans ce cas, l'apport de la modélisation moléculaire est très important pour comprendre des mécanismes réactionnels ou avoir accès à des propriétés chimiques. En effet, les méthodes de la chimie quantique permettent de modéliser un très grand nombre de grandeurs caractéristiques des systèmes atomiques ou moléculaires ou de simuler une grande variété de processus réactionnels. Aussi, la combinaison de ces deux techniques se révèle très puissante pour expliquer à l'échelle moléculaire des détails mécanistiques [3]. Le but principal de la spectroscopie vibrationnelle est la détermination des fréquences de vibration d'une molécule. Ces fréquences dépendent de la masse des atomes impliqués dans le mode normal de vibration ainsi que de la force des liaisons interatomiques. En conséquent, des informations précises sur la structure d'une molécule peuvent être déduites à partir d'un spectre vibrationnel [4]. Les vibrations moléculaires ont lieu à différentes fréquences ( $\nu_{\text{vib}}$ ) qui dépendent de la nature des liaisons ainsi que de leur environnement. Ces fréquences correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique [5].

### III.1.1. Spectroscopie infrarouge

Le rayonnement infrarouge (IR) a été découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Herschel. La spectroscopie infrarouge est une méthode rapide permettant la caractérisation des groupements fonctionnels et des composantes majeures de différents échantillons. Cette technique analytique consiste à produire un rayonnement infrarouge et lorsque la molécule reçoit ce rayonnement à une fréquence où elle peut entrer en résonance, celle-ci absorbe cette énergie et l'amplitude de ses vibrations se trouve augmentée. La spectroscopie infrarouge produit un rayonnement dont la fréquence (nombre d'onde) varie de 660 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . La notation "nombre d'onde" exprimée en  $\text{cm}^{-1}$  correspond à l'inverse de la longueur d'onde exprimé en  $\mu\text{m}$ .

### III.1.2. Principes et mise en œuvre

Les vibrations moléculaires sont à l'origine de l'absorption du rayonnement infrarouge (IR) par la matière, car les niveaux d'énergie moléculaires vibrationnels sont séparés par des énergies qui tombent dans le domaine infrarouge du spectre électromagnétique. Cette radiation électromagnétique est découverte en 1800 par Frédéric Wilhelm Herschel, le

## Chapitre III : Analyse spectroscopique des dérivés de salicylideneaniline

domaine infrarouge s'étend de 0,8 à 1000  $\mu\text{m}$  (10 à 12500  $\text{cm}^{-1}$ ). Il est situé entre la région du spectre visible et micro-onde, peut être divisé en trois catégories selon les longueurs d'onde :

- Le proche infrarouge entre 0,8 et 2,5  $\mu\text{m}$  (4000 - 12500  $\text{cm}^{-1}$ ), le plus énergétique peut provoquer les vibrations complexes (harmoniques, combinaisons) ;
- Le moyen infrarouge entre 2,5 et 25  $\mu\text{m}$  (400 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ ), peut être utilisé pour étudier les vibrations et les rotations des molécules, cette région la plus riche en informations sur les structures des composés examinés ;
- Le lointain infrarouge entre 25 et 1000  $\mu\text{m}$  (10 - 400  $\text{cm}^{-1}$ ), faible énergie, peut être utilisé pour étudier les rotations des molécules.

(Figure.III.1). La mise en œuvre de l'interaction d'un rayonnement infrarouge avec un échantillon, puis la détection et l'analyse spectrale (par transmission ou par réflexion) de ce rayonnement après qu'il ait interagi avec la matière est l'objet de la spectroscopie infrarouge. Cette spectroscopie, très sélective, est couramment utilisée pour l'identification de composés mais elle permet également d'obtenir des informations très importantes sur les interactions inter- et/ou intramoléculaires, sur la conformation des molécules, sur l'organisation de la matière [3].

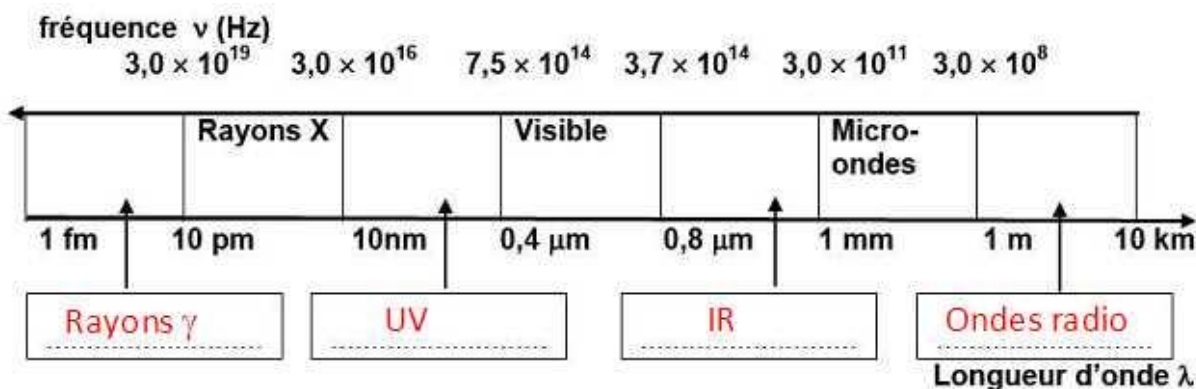


Figure III.1 Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique

### III.1.3. Principe de la spectroscopie IR

L'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde du milieu infrarouge ( $2,5 \mu\text{m} < \lambda < 50 \mu\text{m}$ ). Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de

## Chapitre III : Analyse spectroscopique des dérivés de salicylideneaniline

vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction créée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré. Par convention, les spectres infrarouges obtenus expérimentalement ne sont pas indexés en longueur d'onde ou en fréquence mais en nombre d'onde exprimé en  $\text{cm}^{-1}$  [6].

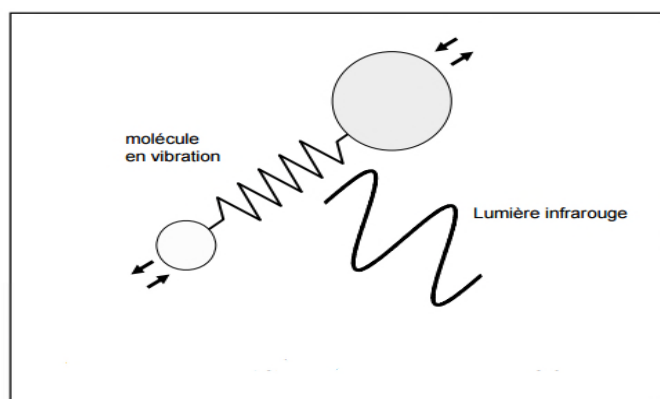


Figure III.2 Vibration d'une molécule sous l'effet des radiations

### III.2. Vibration dans les molécules poly-atomiques

Considérons une molécule composée de  $N$  atomes.  $3N$  coordonnées sont nécessaires pour définir la position de  $N$  atomes. Le mouvement global d'une molécule non linéaire est repéré par 6 coordonnées (3 pour la translation du centre de gravité, et 3 pour les rotations du système autour de celui-ci), et le mouvement global d'une molécule linéaire est repéré par 5 coordonnées (3 pour la translation du centre de gravité, et 2 pour les rotations parce que la rotation autour de l'axe de la molécule n'a pas de signification physique).

Donc, en règle générale, le nombre de modes de vibration est :

- $3N - 6$  pour une molécule poly-atomique non linéaire ;
- $3N - 5$  pour une molécule poly-atomique linéaire.

#### III.2.1. Modes de vibrations moléculaires

Les vibrations moléculaires dépendent de la géométrie de la molécule, des atomes qui la composent et de la nature des liaisons entre les atomes. Une vibration moléculaire se produit lorsque les atomes d'une molécule sont dans un mouvement périodique pendant que la molécule dans son ensemble subit un mouvement de translation et de rotation. La fréquence du mouvement périodique est appelée fréquence de vibration. Une vibration est un

## Chapitre III : Analyse spectroscopique des dérivés de salicylideneaniline

mouvement oscillatoire, donc on peut modéliser la molécule comme un ensemble d'oscillateurs liés les uns aux autres. Tous les atomes de la molécule vibrent avec une fréquence autour de leur position d'équilibre. Chacune de ces vibrations est appelée mode normal de vibration. Les modes normaux des molécules poly-atomiques sont indépendants les uns des autres, chacun d'entre eux impliquant des vibrations simultanées des différentes parties de la molécule. Les vibrations simples peuvent être classées en deux grands groupes

- Vibration de valence (élongation, stretching) ;
- Vibration angulaire (déformation, bending).

### III.2 .2.Vibration de valence

Il concerne les vibrations du nombre d'atomes lesquelles deux atomes liés oscillent continuellement en changeant la distance entre eux sans changement ni de l'axe, ni de l'angle de liaison. Il peut se produire dans des molécules linéaires ou poly atomiques. Les vibrations d'élongation sont symbolisées par « $\nu$ ». Ces vibrations se situent dans la région du spectre allant de 4000 à 1000  $\text{cm}^{-1}$  [7, 8] .

**Vibration symétrique ( $\nu_s$ )** : c'est une vibration avec conservation de la symétrie moléculaire.

**Vibration asymétrique ( $\nu_{as}$ )** :c'est une vibration avec une perte d'un ou plusieurs éléments de symétrie de la molécule ce qui exige plus d'énergie.

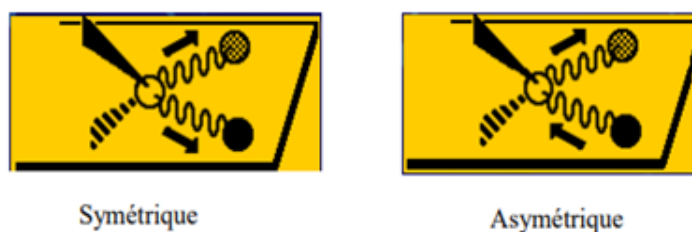


Figure III.3 Vibration d'élongation symétrique et asymétrique

### III.2 .3.Vibration angulaire

Lors de ce mouvement, la distance interatomique reste constante, l'angle formé par les deux liaisons varie. Ces vibrations sont d'intensité plus faible que celle d'élongation, et constituent la région du spectre dite «empreinte digitale» (1000 à 600  $\text{cm}^{-1}$ ). Elles sont nombreuses et beaucoup plus sensibles à l'environnement, car elles ont besoin pour se produire d'un volume plus important et risquent donc d'être entravées par la présence d'atomes voisins. Elles sont



## Chapitre III : Analyse spectroscopique des dérivés de salicylideneaniline

souvent difficiles à attribuer. Ces vibrations peuvent être classées en deux catégories : dans le plan et hors du plan.

### Vibration angulaire dans le plan

Dans le plan : on distingue les déformations angulaires symétriques et antisymétriques correspondent à des mouvements de cisaillement  $\delta$  (scissoring) ou de rotation  $\rho$  (rocking) de trois atomes formant l'angle.



Symétrique : cisaillement.

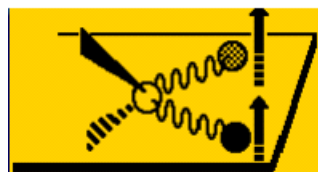


Asymétrique: balancement.

Figure III.4 Vibration angulaire dans le plan

### Vibration angulaire hors du plan

Hors du plan : il s'agit des déformations angulaires hors d'un plan moléculaire qui peuvent induire un mouvement collectif de la molécule correspondant à des mouvements de torsion  $\tau$  (twisting) ou de balancement  $\omega$  (wagging).



Symétrique : va et vient.



Asymétrique : torsion.

Figure III.5 Vibration angulaire hors du plan

### III.2.4. Influence de divers facteurs sur les fréquences de vibration

Les fréquences d'élongation peuvent être estimées par l'application de la loi de Hooke. Dans l'application de cette loi, deux atomes et leur liaison se traitent comme un oscillateur harmonique simple composé de deux masses reliées par un ressort. Loi de Hooke établit la relation entre la fréquence d'oscillations, les masses atomiques et la constante de force de la liaison.

$$\nu = \frac{2}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{III.1})$$

- $\nu$  = fréquence de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ )

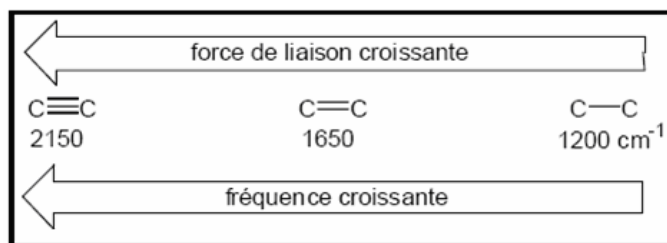
## Chapitre III : Analyse spectroscopique des dérivés de salicylideneaniline

- $c = \text{vitesse de la lumière } (\frac{cm}{s})$
- $K = \text{constante de force de la liaison } (\frac{dyne}{cm})$
- $\mu = \text{masse réduite } \mu = \frac{m_x m_y}{m_x + m_y}$

On peut remarquer que la fréquence augmente avec la force de la liaison ( $k$ ), et diminue quand la masse des atomes augmente.

### ➤ Effet de $k$

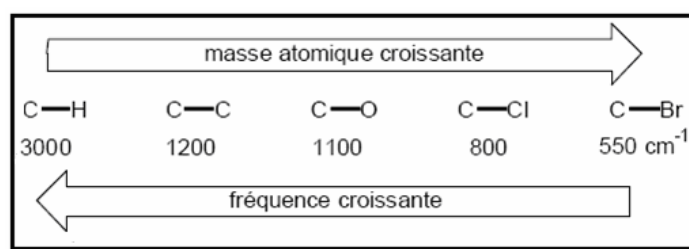
On peut remarquer que la fréquence augmente avec la force de la liaison ( $k$ ), et diminue quand la masse des atomes augmente. La fréquence de vibration est proportionnelle à la constante de force  $k$ .



**Figure III.6** Fréquence de vibration est proportionnelle à la constante de force  $k$

### ➤ Effet de $\mu$

L'augmentation de la masse réduite  $\mu$  déplace logiquement la fréquence de vibration  $\nu$  vers les basses fréquences, par exemple : C-H (3000 cm<sup>-1</sup>), C-C (1200 cm<sup>-1</sup>), C-O (1100 cm<sup>-1</sup>), C-Cl (800 cm<sup>-1</sup>) et C-Br (550 cm<sup>-1</sup>).



**Figure III.7** Fréquence de vibration est inversement proportionnelle à la masse réduite  $\mu$

### ➤ Influence de la multiplicité

La constante de force  $k$  augmente avec la multiplicité, par exemple :

- $\nu_{C-C}(1200 \text{ cm}^{-1}) < \nu_{C=C}(1650 \text{ cm}^{-1}) < \nu_{C\equiv C}(2150 \text{ cm}^{-1})$
- $\nu_{-C-H}(sp^3, 2900 \text{ cm}^{-1}) < \nu_{=C-H}(sp^2, 3100 \text{ cm}^{-1}) < \nu_{\equiv C-H}(sp, 3300 \text{ cm}^{-1})$

### ➤ Influence des liaisons hydrogène

## Chapitre III : Analyse spectroscopique des dérivés de salicylideneaniline

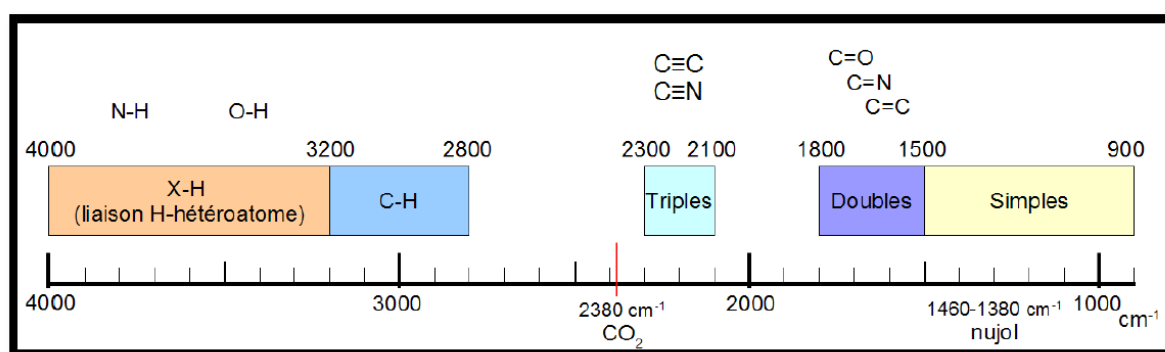
Les liaisons hydrogènes apparaissent dans tout système contenant un groupe donneur de proton (X...H) et un groupe accepteur de proton (Y). Les liaisons hydrogène modifient la constante de force des deux groupes ; ainsi, les fréquences des vibrations d'élongation et de déformation angulaire sont modifiées. Les bandes d'élongation X...H se déplacent vers des fréquences plus basses et Avec un accroissement d'intensité et d'un élargissement de la bande.

### III.3.4. Différentes zones du spectre en infrarouge

D'une manière générale, les masses des atomes étudiés en chimie organique (C, N, O...) sont quasiment identiques, de même, les énergies des liaisons sont relativement semblables, ce qui conduit à dégager différentes zones du spectre en fonction de l'absorption observée. La **Figure III.8** représente les différentes zones du spectre infrarouge :

On peut distinguer quatre régions principales :

- ❖ 4000-2500  $\text{cm}^{-1}$  : Elongations X-H (O-H , N-H, C-H)
- ❖ 2500-1900- $\text{cm}^{-1}$  : Elongations des triples liaisons  $\text{C}\equiv\text{C}$  et  $\text{C}\equiv\text{N}$  et des doubles liaisons cumulées  $\text{X}=\text{Y}=\text{Z}$  (allènes, iso cyanates....)
- ❖ 1900-1500  $\text{cm}^{-1}$  : Elongations des doubles liaisons ( $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{NO}_2$ )
- ❖ 1500-200  $\text{cm}^{-1}$  : Elongations de simples liaison ( $\text{C}-\text{N}$  ( $\text{NO}_2$  : forte a  $\approx 1350 \text{ cm}^{-1}$ ) ;  $\text{C}-\text{O}$  : forte entre 1000 et 1300  $\text{cm}^{-1}$ ...). Cette zone, appelée région des empreintes digitales, est utilisée pour identifier avec certitude un composé et attester de sa pureté.



**Figure III.8** Différentes zones du spectre infrarouge

### III.4. Calcul analytique des spectres IR

Les constantes de force permettent le calcul des fréquences vibrationnelles harmoniques. Elles sont obtenues en coordonnées cartésiennes à partir des dérivées secondes analytiques de l'énergie par rapport aux coordonnées nucléaires ( $\partial^2 E / \partial x^2$ ,  $\partial^2 E / \partial y^2$ ,  $\partial^2 E / \partial z^2$ ,  $\partial^2 E / \partial x \dots$ ),

## Chapitre III : Analyse spectroscopique des dérivés de salicylideneaniline

déterminées pour chaque géométrie optimisée en utilisant la technique de différenciation analytique grâce au programme Gaussian09 [9]. Ces constantes de force cartésiennes sont ensuite transformées en constantes de force exprimées en coordonnées internes pour chaque mode de vibration par le programme VEDA4 (Vibrational Energy Distribution Analysis version 4) [10]. Outre les fréquences vibrationnelles, un calcul de modes normaux permet aussi d'obtenir les distributions d'énergie potentielle PED qui donnent des informations sur les contributions relatives (exprimées en %) des constantes de force à l'énergie potentielle d'un mode normal de vibration. La PED est une donnée importante qui constitue la seule indication permettant de savoir si une fréquence calculée est conforme ou non à l'attribution en termes de vibration de groupe. Les calculs de la PED et des vecteurs propres ont été effectués pour chaque mode de vibration à partir des constantes de force exprimées en coordonnées locales de symétrie grâce au programme VEDA 4.

### III.5. Caractérisation structurale par spectroscopie infrarouge

Les propriétés vibratoires ont été étudiées pour déterminer les modes de vibration liés à la structure moléculaire. L'analyse vibratoire théorique a également été réalisée sur la base de la géométrie optimisée. Les spectres vibrationnels calculés par la méthode chimique quantique DFT/B3LYP avec la base 6-31G (d, p). Aucun des spectres vibrationnels prévus n'a une fréquence imaginaire ont confirmé que les points stationnaires correspondent à des minima des surfaces d'énergie potentielles. Les affectations des bandes vibratoires ont été effectuées à l'aide de la distribution d'énergie potentielle (PED) à l'aide du programme VEDA. Les géométries moléculaires des **1SA-E (26 atomes)** Il en résulte **72** modes de vibration), **1SA-K (26 atomes)** Il en résulte **72** modes de vibration), **1SA-E (32 atomes)** Il en résulte **90** modes de vibration) et **1SA-K (32 atomes)** Il en résulte **90** modes de vibration). Ils comportent quatre types de vibration fondamentaux à savoir; vibration d'élongation apparaît entre deux atomes **v**, vibration de déformation apparaît entre trois atomes ; vibration de déformation angulaire dans le plan (cisaillement **δ**, rotation **ρ**), vibration de torsion apparaît entre quatre atomes dans le même plan ; vibration de déformation hors de plan (torsion **τ**, balancement **ω**), vibration de torsion hors plan (au moins un atome de quatre est hors plan atomique **β**). Les résultats de l'analyse vibrationnelle, expérimentale et théorique, des dérivés de salicylideneaniline sont regroupés dans les tableaux **III.1, III.2, III.3 et III.4**. En raison de l'écart entre les fréquences de vibration théoriques et expérimentales, l'ensemble recommandé des facteurs d'échelle transférables [11] a été utilisé pour affiner les facteurs d'échelle. Par conséquent, les

## Chapitre III : Analyse spectroscopique des dérivés de salicylideneaniline

facteurs d'échelle estimés pour les principaux modes vibrationnels ont été introduits comme suit: 0.959 for  $> 2000 \text{ cm}^{-1}$  et 0.978  $< 2000 \text{ cm}^{-1}$ . Nous remarquons que les fréquences de vibration obtenues en phase gazeuse et celles obtenues dans les solvants eau et éthanol ne présentent pas de grande divergences entre elles. Donc, seulement les nombres d'onde vibrationnels en phase gazeuse sont discutés ci-dessous.

### III.5. 1. Analyse spectroscopique vibrationnelle infrarouge du tautomère 1SA-E et 1SA-K

#### Vibrations C-H, O-H et N-H

Les vibrations d'élongation C-H dans les composés aromatiques apparaissent dans la région  $3000\text{-}3124 \text{ cm}^{-1}$  [12], ces vibrations d'élongation C-H sont calculées dans l'intervalle  $3080\text{-}3038 \text{ cm}^{-1}$  pour tautomère 1SA-E, et dans l'intervalle  $3081\text{-}3031 \text{ cm}^{-1}$  pour tautomère 1SA-K, avec une distribution d'énergie potentielle de 75 % jusqu'à 98%. Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs observées à , 3067, 3053, 3035 et 3025  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre IR [13]. L'observation d'une faible bande entre  $3100$  et  $2700 \text{ cm}^{-1}$  indique que le groupe OH forme une forte liaison hydrogène intermoléculaire OH...N, les vibrations d'élongation OH apparaissent à  $3025 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre [13-16], le nombre d'onde de vibration élongation de la liaison (vOH) calculé a été trouvé pour 1SA-E  $3038 \text{ cm}^{-1}$  avec PED 98 % présentés dans le Tableau III.1 [numéro de mode 72]. La bande observée à  $2792 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre IR correspond à la vibration d'élongation N-H (vNH) [14, 17, 18], le nombre d'onde de vibration élongation de la liaison (vOH) calculé a été trouvé pour 1SA-K  $3081 \text{ cm}^{-1}$  avec PED 85 %.

#### Vibrations du groupe carbonyle C=N, C=O

Généralement, les vibrations d'élongation se produisent dans la région  $1627\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$  [19]. Pour le tautomère 1SA-E, cette vibration apparaît à  $1647 \text{ cm}^{-1}$  avec une contribution du PED de 58%, cette vibration (vC=N) est bon accord avec la valeur observée expérimentalement à  $1620 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre IR [13]. Les vibrations d'élongation C=O se produisent dans la région  $1870\text{-}1540 \text{ cm}^{-1}$  [19]. Dans la présente étude, les vibrations d'élongation C=O apparaissent à  $1675 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre IR [13]. Pour le tautomère 1SA-K, cette vibration apparaît à  $1578 \text{ cm}^{-1}$  avec une contribution du PED de 51%,

## Chapitre III : Analyse spectroscopique des dérivés de salicylideneaniline

**Tableau III.1** Fréquences vibrationnelles obtenus par la DFT caractérisant le tautomère **1SA-E**

N°	EX freq	Gaz freq	IR	CH <sub>3</sub> OH freq	H <sub>2</sub> O freq	CH <sub>3</sub> CN freq	CHCl <sub>3</sub> freq	Attribution des modes normaux avec PED (%)
72	2940	3085	15.7	3085	3085	3085	3085	vCH(A) (98)
71	3082	3080	15.8	3082	3082	3082	3081	vCH(A) (94)
70		3078	19.2	3078	3078	3078	3078	vCH(A) (85)
69		3074	18.8	3075	3075	3075	3075	vCH(A) (87)
68	3067	3068	15.2	3070	3070	3070	3069	vCH(A) (88)
67	3053	3058	5.2	3061	3061	3061	3060	vCH(A) (75)
66		3057	1.0	3061	3061	3061	3060	vCH(A) (94)
65		3051	1.5	3055	3055	3055	3053	vCH(A) (98)
64	3035	3045	98.7	3052	3052	3052	3050	vOH (14)+ vCH(A) (78)
63	3025	3038	396.8	2959	2959	2959	2975	vOH (82)+ vCH(A) (12)
62	2889	2932	48.3	2938	2936	2938	2944	vCH (99)
61	1620	1647	222.7	1640	1640	1640	1641	vN=C (58)
60		1642	30.9	1637	1637	1637	1640	vCC(A) (10)+ vN=C (43)+ δHOC (31) (11)
59	1594	1614	93.1	1609	1608	1609	1610	vCC(A) (43)+ δHCC(A) (15)
58		1596	5.5	1594	1594	1594	1594	vCC(A) (48)+ δHCC(A) (10)+ δCCC(A) (15)
57	1573	1589	162.3	1584	1584	1584	1586	vCC(A) (46)+ δHOC (31) (16)
56	1497	1515	43.9	1514	1514	1514	1515	vCC(A) (11)+ δHOC (31) (21)+ δHCC(A) (16)
55	1485	1497	57.4	1494	1494	1494	1495	vCC(A) (10)+ δHCC(A) (53)
54	1458	1476	74.2	1468	1468	1468	1471	vN=C (12)+ vOC (14)+ δHCC(A) (14)
53	1413	1460	3.0	1458	1458	1458	1459	vCC(A) (24)+ δHCC(A) (44)
52	1397	1435	43.3	1434	1434	1434	1435	δHOC (31)+ δHCC(A) (21)
51	1363	1374	15.7	1374	1374	1374	1374	vCC (12)+ vHC=N (59)
50	1320	1345	2.2	1339	1338	1339	1341	vCC(A) (54)
49		1331	3.0	1330	1330	1330	1330	vCC(A) (36)+ ρHCC(A) (52)
48	1304	1311	50.1	1303	1303	1303	1304	vOC (36)
47	1286	1303	4.2	1295	1295	1295	1299	vCC(A) (27) + ρHCC(A) (26)
46	1231	1248	7.7	1247	1247	1247	1247	vCC (20)+ δHCC(A) (36)
45	1225	1230	12.9	1229	1229	1229	1229	vCC (19)+ δHCC(A) (19)
44	1189	1194	98.0	1190	1190	1190	1191	vN-C (51)
43	1171	1172	10.1	1169	1169	1169	1170	vCC(A) (14)+ δHCC(A) (65)
42		1160	0.5	1155	1155	1155	1157	vCC(A) (11)+ δHCC(A) (78)
41	1151	1156	29.5	1153	1153	1153	1154	δHCC(A) (77)
40	1118	1120	7.1	1117	1117	1117	1118	vCC(A) (32)+ δHCC(A) (40)
39	1075	1086	5.3	1084	1084	1084	1085	vCC(A) (31)+ δHCC(A) (46)
38	1032	1035	3.9	1034	1034	1034	1034	vCC(A) (61)+ δHCC(A) (20)
37	1026	1029	3.3	1027	1027	1027	1028	vCC(A) (33)+ δHCC(A) (20)+ δCCC(A) (23)
36	1001	994	2.2	993	993	993	993	δCCC(A) (43)+ τHCNC (17)
35	979	983	7.1	986	986	986	985	τHCNC (68)
34	972	974	0.2	981	981	981	978	τHCCC (73)
33		964	0.3	970	970	970	968	τHCCC (67)
32		950	0.2	956	956	956	954	τHCCC (77)+ τCCCC(A) (15)
31	936	924	1.3	933	933	933	930	τHCCC (62)
30	917	911	10.2	912	912	912	911	δHCC(A) (12)+ δCCN (11)+ τHCCC (42)
29	896	891	17.5	893	893	893	892	δHCC(A) (14)+ τHCCC (37)
28	856	853	1.1	853	853	853	853	τHCCC (71)+ βOCCC (10)
27	845	844	11.0	842	842	842	842	vCC (14)+ δCCC(A) (35)
26		830	21.2	832	832	832	831	τHOCC (42)+ τHCCC (47)

## Chapitre III : Analyse spectroscopique des dérivés de salicylideneaniline

Tableau III .1 (Suite)

N°	EX freq	Gaz freq	IR	CH <sub>3</sub> OH freq	H <sub>2</sub> O freq	CH <sub>3</sub> CN freq	CHCl <sub>3</sub> freq	Attribution des modes normaux avec PED (%)
25		830	57.4	825	824	824	828	$\tau$ HOCC (43)+ $\tau$ HCCC (47)
24		782	16.8	780	780	780	780	$\delta$ CCC(A) (18)+ $\omega$ HCCC (11)
23		759	41.4	760	760	760	760	$\omega$ HCCC (45)
22		751	35.6	753	753	753	752	$\omega$ HCCC (78)
21		722	2.3	722	722	722	722	$\tau$ HCCC (12)+ $\beta$ OCCC (61)
20	692	692	18.4	691	691	691	691	$\omega$ HCCC (43)+ $\tau$ CCCC(A) (42)
19	657	657	4.6	656	656	656	656	$\delta$ CCC(A) (56)
18		618	0.0	616	616	616	617	$\delta$ CCC(A) (73)
17		571	6.2	569	569	569	569	$\delta$ CCC(A) (39)
16	555	551	1.4	552	552	552	551	$\tau$ CCCC(A) (53)
15	546	543	11.0	542	542	542	543	$\delta$ CCC(A) (22)+ $\delta$ CNC (19)+ $\tau$ CCCC(A) (11)
14	523	524	7.9	523	523	523	523	$\tau$ CCCC(A) (38)
13	493	490	0.8	490	491	490	490	$\delta$ CNC (31)+ $\tau$ CCCC(A) (10)
12	448	450	2.5	450	450	450	450	$\delta$ CCO (29)+ $\tau$ CCCC(A) (19)
11	438	439	2.8	440	440	440	439	$\delta$ CCO (34)+ $\tau$ CCCC(A) (17)
10	409	414	0.7	413	413	413	413	$\tau$ HCCC (21)+ $\tau$ CCCC(A) (71)
9		338	0.5	335	335	335	336	$\beta$ OCCC (45)
8	311	312	2.6	308	308	308	310	$\delta$ CCC (18)+ $\beta$ OCCC (21)+ $\tau$ CC=NC (15)
7		262	0.9	263	263	263	262	$\delta$ CCC (12)+ $\tau$ CC=NC (15)
6		219	1.5	219	219	219	219	$\tau$ CCC=N (61)
5		197	1.4	198	198	198	197	$\delta$ CCN (33)+ $\delta$ CCC (10)+ $\tau$ CC=NC (12)
4		147	0.3	146	146	146	146	$\tau$ CCCC (48)+ $\tau$ CCC=N (11)+ $\tau$ CCCC(A) (12)
3		76	0.1	76	76	76	76	$\delta$ CNC (67)
2		56	0.3	56	56	56	56	$\tau$ CC=NC (77)
1		39	0.4	37	37	37	37	$\tau$ CCC=N (77)

v: Vibration de valence ou d'élongation ;  $\delta$ : Vibrations de déformation dans le plan (Scissoring);  $\rho$ : Vibrations de déformation dans le plan (rocking) ;  $\omega$  : balancement (wagging);  $\tau$ : torsion (twisting);  $\beta$ : Vibrations de déformation hors du plan; (A): cycle aromatique .

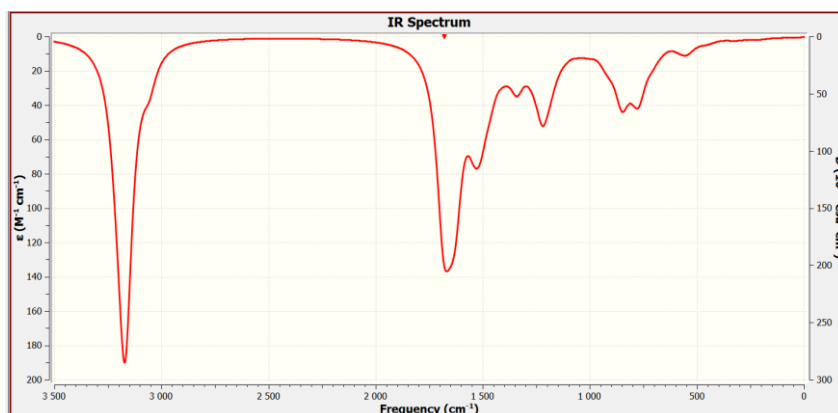


Figure III.9 Spectre IR de tautomère 1SA-E obtenue par DFT /B3LYP /6-31G (d,p)

## Chapitre III : Analyse spectroscopique des dérivés de salicylideneaniline

**Tableau III.2** Fréquences vibrationnelles obtenus par la DFT caractérisant les totaumers **1SA-K**

N°	Gaz freq	IR	CH <sub>3</sub> OH freq	H <sub>2</sub> O freq	CH <sub>3</sub> CN freq	CHCl <sub>3</sub> freq	Attribution des modes normaux avec PED (%)
72	3083	11.8	3089	3089	3089	3087	vCH(A) (85)
71	3081	21.4	3083	3083	3083	3081	vCH(A) (85)
70	3077	24.1	3081	3081	3081	3080	vCH(A) (83)
69	3076	18.0	3074	3074	3074	3073	vCH(A) (94)
68	3070	10.4	3070	3070	3070	3072	vCH(A) (80)
67	3061	2.1	3068	3069	3068	3065	vCH(A) (18)
66	3055	6.3	3065	3065	3065	3062	vCH(A) (81)
65	3049	5.2	3060	3060	3060	3059	vCH (80)
64	3045	17.6	3047	3048	3047	3047	vCH(A) (84)
63	3031	9.4	3043	3044	3043	3040	vCH(A) 85)
62	2792	137.0	2899	2905	2899	2872	vNH (93)
61	1662	812.1	1649	1650	1649	1652	vNC (22)+ δHNC (29)+ δHCN (18)
60	1656	102.5	1640	1639	1640	1645	vCC(A) (61)+ δHCC(A) (11)
59	1621	237.7	1613	1613	1613	1615	vCC(A) (54)+ δHCC(A) (19)
58	1605	13.5	1603	1603	1603	1603	vCC(A) (46)
57	1578	95.0	1557	1557	1557	1564	vO=C (51)+ δHNC (10)
56	1535	182.7	1527	1527	1527	1530	vCC(A) (60)+ δHCC(A) (11)
55	1511	106.5	1508	1508	1508	1508	vNC (10)+ δHCC(A) (45)+ δCCC(A) (10)
54	1476	11.3	1475	1475	1475	1475	vCC(A) (10)+ δHCC(A) (36)
53	1465	9.0	1464	1464	1464	1464	δHCC(A) (18)+ δHCC(A) (28)
52	1402	12.9	1395	1394	1395	1398	vCC (36)+ vCC(A) (11)+ δHCC(A) (20)
51	1369	12.7	1367	1367	1367	1368	vCC(A) (10)+ vOC (11)+ ρHCC(A) (30)
50	1351	69.3	1355	1355	1355	1355	vCC(A) (13)+ δHCN (30)
49	1341	13.6	1340	1341	1340	1340	vCC(A) (32)+ ρHCC(A) (40)
48	1325	244.6	1326	1327	1326	1326	vNC (32)+ δHNC (12)
47	1315	7.6	1314	1314	1314	1314	vCC(A) (38)+ ρHCC(A) (27)
46	1242	95.7	1245	1245	1245	1244	vCC(A) (22)+ δHCN (37)
45	1214	38.0	1214	1214	1214	1215	vCC(A) (11)+ vNC (11)+ δHCC(A) (37)
44	1187	18.3	1182	1182	1182	1183	vCC(A) (21)+ δHCC(A) (44)
43	1176	17.3	1175	1175	1175	1175	δHCC(A) (42)
42	1163	1.3	1159	1159	1159	1160	vCC(A) (12)+ δHCC(A) (79)
41	1146	82.3	1143	1143	1143	1144	vCC(A) (12)+ δHCC(A) (67)
40	1127	8.5	1124	1124	1124	1125	vCC(A) (31)+ δHCC(A) (36)
39	1091	7.5	1090	1090	1090	1090	vCC(A) (38)+ δHCC(A) (47)
38	1033	2.7	1030	1031	1030	1031	vCC(A) (49)+ δHCC(A) (20)+ δCCC(A) (17)
37	1004	3.4	1009	1009	1009	1008	vCC(A) (52)+ δHCC(A) (24)
36	1000	80.0	994	994	994	994	τHNCC (64)+ τHCCC (22)
35	991	2.5	990	990	990	989	vCC(A) (27)+ δCCC(A) (55)
34	976	0.0	980	980	980	978	τHCCC(A) (69)+ τCCCC(A) (12)
33	971	1.8	978	978	978	977	τHCCC(A) (62)+ τCCCC(A) (10)
32	945	0.3	954	953	954	952	τHCCC(A) (77)
31	933	0.7	939	940	939	937	τHCCC (68)
30	904	2.8	904	903	904	906	τHNCC (15)+ τHCCC (61)
29	892	6.0	894	894	894	894	vCC(A) (13)+ δCCC(A) (52)
28	885	1.8	891	891	891	890	τHCCC(A) (76)
27	846	7.3	845	844	845	846	τHCCC(A) (63)+ τCCCC(A) (29)
26	828	3.6	827	827	827	827	vCC(A) (11)+ vNC (14)+ δCCC (37)



## Chapitre III : Analyse spectroscopique des dérivés de salicylideneaniline

Tableau III .2 (Suite)

N°	Gaz freq	IR	CH <sub>3</sub> OH freq	H <sub>2</sub> O freq	CH <sub>3</sub> CN freq	CHCl <sub>3</sub> freq	Attribution des modes normaux avec PED (%)
25	813	0.1	819	818	819	819	$\tau$ HCCC(A) (87)
24	757	27.1	761	760	761	760	$\omega$ HCCC(A) (13)
23	753	12.2	755	755	755	754	$\omega$ HCCC(A) (15)
22	751	59.9	752	753	752	752	$\omega$ HCCC(A) (46)
21	730	7.4	733	733	733	733	$\omega$ HCCC(A) (43)+ $\tau$ CCCC(A) (33)
20	684	16.9	685	684	685	686	$\omega$ HCCC(A) (51)+ $\tau$ CCCC(A) (40)
19	633	0.8	634	634	634	634	$\delta$ CCC (63)
18	617	0.4	616	616	616	616	$\delta$ CCC(A) (16)+ $\delta$ CCC(A) (69)
17	565	25.8	564	564	564	564	$\delta$ CCC (50)
16	540	4.1	541	540	541	541	$\delta$ CCC(A) (60)
15	524	0.2	527	528	527	526	$\tau$ HCCC(A) (13)+ $\tau$ CCCC(A) (62)
14	510	9.6	511	511	511	511	NCCC (61)
13	491	5.3	492	492	492	492	$\delta$ CCC(A) (64)
12	471	4.1	467	466	467	467	$\delta$ CCC(A) (23)+ $\delta$ CCO (54)
11	436	0.5	439	439	439	439	$\tau$ CCCC (49)+ $\tau$ CCCC(A) (10)
10	405	0.0	405	404	405	406	$\tau$ HCCC(A) (11)+ $\tau$ CCCC(A) (75)
9	350	0.2	346	345	346	348	$\tau$ CCCC (14)+ $\tau$ CCCN (49)+ $\tau$ CCCC(A) (10)
8	288	2.8	292	289	292	293	$\delta$ CCC(A) (11)+ $\tau$ CCNC (16)
7	273	0.8	273	275	273	272	$\tau$ CCNC (43)+ $\tau$ CCCC (11)
6	211	3.1	211	210	211	211	$\nu$ NC (10)+ $\delta$ CCN (44)
5	195	1.2	195	195	195	195	$\tau$ CCCN (63)
4	135	1.3	134	134	134	135	$\tau$ CCCN (13)+ $\tau$ CCCC (48)
3	81	0.4	81	81	81	81	$\delta$ CNC (72)
2	49	0.3	50	50	50	51	$\tau$ CCNC (69)
1	6	0.9	21	4	21	24	$\tau$ CNCC (84)

$\nu$ : Vibration de valence ou d'élongation ;  $\delta$ : Vibrations de déformation dans le plan (Scissoring);  $\rho$ : Vibrations de déformation dans le plan (rocking) ;  $\omega$  : balancement (wagging);  $\tau$ : torsion (twisting);  $\beta$ : Vibrations de déformation hors du plan; (A): cycle aromatique .

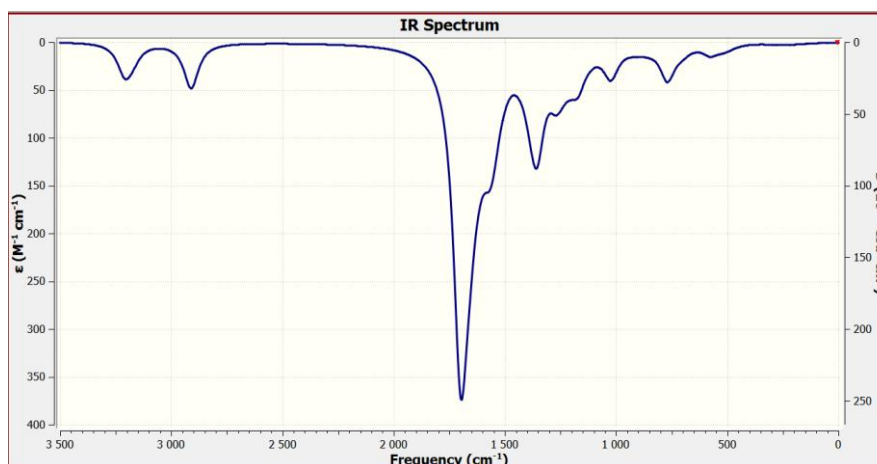


Figure III.10 Spectre IR de tautomère 1SA-K obtenue par DFT /B3LYP /6-31G (d,p)

## *Chapitre III : Analyse spectroscopique des dérivés de salicylideneaniline*

---

### **III.5. 2. Analyse spectroscopique vibrationnelle infrarouge du tautomère 2SA-E et 2SA-K**

#### **Vibrations NO<sub>2</sub>**

Les bandes les plus caractéristiques du groupement nitro dans les spectres des molécules organiques sont dues aux vibrations d'élongation  $\nu\text{NO}_2$ . Dans les composés aromatiques contenant un groupement nitro, les vibrations d'élongation asymétriques sont toujours observées à un nombre d'ondes plus élevé que les vibrations d'élongation symétriques. Les vibrations d'élongation asymétriques du nitrobenzène substitué se produisent dans la région 1570-1485  $\text{cm}^{-1}$  par contre, les vibrations d'élongation symétriques apparaissent dans la région 1370-1320  $\text{cm}^{-1}$  [20, 21]. Pour 2SA-K les composés du groupement nitro sont facilement identifiés par des bandes asymétriques et symétriques. Les vibrations élongation asymétriques du NO<sub>2</sub> sont généralement observées dans la région **1602-1534**  $\text{cm}^{-1}$  avec une distribution d'énergie potentielle de 12 % jusqu'à 33%, tandis que la vibration d'élongation symétriques du NO<sub>2</sub> est estimée à **1351**  $\text{cm}^{-1}$  avec une contribution du PED de 67%.

#### **Vibrations du groupement méthyle (CH<sub>3</sub>)**

Les vibrations d'élongation ( $\nu\text{CH}$ ) asymétriques et symétriques de groupement méthyle sont estimées à 3029, 2961 et 2899  $\text{cm}^{-1}$  avec une contribution du PED de 91%, 100 %,91 %, respectivement.

#### **Vibrations C–H, N–H**

Les vibrations d'élongation C–H sont calculées dans l'intervalle 3105-3065  $\text{cm}^{-1}$  pour tautomère 2SA-k, et dans l'intervalle 3112 – 3066  $\text{cm}^{-1}$  pour tautomère 2SA-E, avec une distribution d'énergie potentielle de 87% jusqu'à 99%. La vibration d'élongation N-H ( $\nu\text{NH}$ ) a été trouvée pour 2SA-k à 2757  $\text{cm}^{-1}$  avec PED 92%.

#### **Vibrations C=N et C=C**

La vibration d'élongation C=N ( $\nu\text{N=N}$ ) a été trouvée pour 2SA-k à 1667  $\text{cm}^{-1}$  avec une contribution du PED de 24%. Les vibrations d'élongation de la liaison C-C de cycle aromatique sont attribuées dans l'intervalle 1650-1336  $\text{cm}^{-1}$ , avec une contribution du PED de 11 à 44%

## Chapitre III : Analyse spectroscopique des dérivés de salicylideneaniline

**Tableau III.3** Fréquences vibrationnelles obtenus par la DFT caractérisant le tautomère **2SA-E**

N°	Gaz freq	IR	CH <sub>3</sub> OH freq	H <sub>2</sub> O freq	CH <sub>3</sub> CN freq	CHCl <sub>3</sub> freq	Attribution des modes normaux avec PED (%)
90	3112	3.42	3117	3117	3117	3115	vCH(A) (93)
89	3096	1.8	3102	3102	3102	3101	vCH(A) (99)
88	3096	12.42	3101	3101	3101	3100	vCH(A) (100)
87	3089	3.66	3091	3091	3091	3091	vCH(A) (93)
86	3084	5.18	3084	3084	3084	3084	vCH(A) (99)
85	3071	4.46	3072	3073	3072	3072	vCH(A) (98)
84	3066	6.35	3070	3071	3070	3069	vCH(A) (97)
83	3027	24.72	3033	3033	3033	3031	vasCH <sub>3</sub> (91)
82	2959	38.13	2975	2976	2975	2970	vasCH <sub>3</sub> (100)
81	2952	8.4	2974	2975	2974	2968	vCH (96)
80	2905	702.45	2909	2909	2909	2906	vOH (94)
79	2896	97.86	2760	2755	2759	2799	vsCH <sub>3</sub> (91)
78	1649	124.13	1643	1643	1643	1645	vN=C (52)
77	1646	322.88	1638	1637	1638	1640	vCC(A) (59)+ δHOC (10)
76	1618	35.52	1609	1609	1609	1612	vCC(A) (45)+ δHCC(A) (11)
75	1597	123.4	1589	1589	1589	1590	vN=C (64)
74	1589	60.54	1582	1582	1582	1584	vCC (32)+ vCC(A) (12)+ δHOC (18)
73	1584	4.69	1562	1561	1562	1570	vCC(A) (43)
72	1520	141.18	1516	1516	1516	1517	vOC (13)+ δHCC(A) (35)
71	1505	118.65	1499	1499	1499	1502	vCC (17)+ δHOC (24)+ δHCC(A) (18)
70	1485	63.74	1476	1476	1476	1479	δCH <sub>3</sub> (71)+ τHCOC (22)
69	1478	12.19	1473	1472	1473	1474	vOC (18)+ δHCC(A) (24)
68	1472	6.27	1464	1464	1464	1467	δCH <sub>3</sub> (74)+ τHCOC (24)
67	1455	26.18	1452	1452	1452	1453	δCH <sub>3</sub> (78)
66	1437	0.24	1436	1436	1436	1436	vCC(A) (39)+ δHCC(A) (27)
65	1430	22.36	1431	1431	1431	1431	vCC(A) (45)+ δHOC (13)
64	1368	27.1	1367	1367	1367	1367	δHCN (42)
63	1359	580.91	1354	1354	1354	1354	vON <sub>2</sub> (65)+ δON <sub>2</sub> (12)
62	1353	25.42	1339	1338	1339	1345	vCC (54)
61	1325	153.31	1320	1319	1320	1322	vCC(A) (36)+ vOC (19)
60	1314	14.57	1311	1311	1311	1313	vOC (18)+ vCC(A) (11)
59	1303	7.29	1304	1304	1304	1304	ρHCC(A) (68)
58	1274	425.19	1264	1264	1264	1267	vOC (42)
57	1243	1.09	1244	1244	1244	1244	vCC (25)+ ρHCC(A) (22)+ δHCN (13)
56	1224	24.76	1224	1224	1224	1224	vCC (A)(14)+ vCC (15)+ ρHCC(A) (31)
55	1197	67.25	1195	1195	1195	1196	vCC (44)
54	1184	5.01	1181	1181	1181	1182	δCH <sub>3</sub> (19)+ τHCOC (64)
53	1167	51.53	1165	1164	1165	1166	δHCC(A) (71)
52	1152	0.76	1149	1149	1149	1150	δCH <sub>3</sub> (26)+ τHCOC (64)
51	1124	7.05	1125	1125	1125	1125	vCC(A) (12)+ δHCC(A) (44)
50	1118	10.73	1118	1118	1118	1118	vCC(A) (21)+ δHCC(A) (61)
49	1093	113.43	1090	1090	1090	1091	vN-C (16)+ vCC(A) (29)+ δHCC(A) (28)
48	1049	78.13	1035	1035	1035	1039	vOC (77)
47	1000	0.22	999	999	999	999	δCCC(A) (82)
46	974	10.75	976	976	976	974	τHCNC (83)
45	966	0.58	963	963	963	964	τHCCC(A) (82)
44	944	15.09	944	944	944	944	vN-C (10)+ vCC(A) (12)+ δCCC (11)+ τHCCC(A) (13)

## Chapitre III : Analyse spectroscopique des dérivés de salicylideneaniline

Tableau III .3 (Suite)

N°	Gaz freq	IR	CH <sub>3</sub> OH freq	H <sub>2</sub> O freq	CH <sub>3</sub> CN freq	CHCl <sub>3</sub> freq	Attribution des modes normaux avec PED (%)
43	937	4.03	940	941	940	939	$\tau$ HCCC(A) (73)
42	930	4.52	934	934	934	933	$\tau$ HCCC(A) (65)
41	911	7.4	911	911	911	911	$\tau$ HCCC(A) (70)
40	891	67.92	906	906	906	904	$\tau$ HOCC (89)
39	878	11.04	877	877	877	877	$\nu$ CC(A) (14)+ $\delta$ CC=N (31)
38	834	26.67	829	829	829	830	$\omega$ HCCC(A) (69)+ $\beta$ OCCC (15)
37	830	60.32	827	827	827	829	$\omega$ HCCC(A) (58)+ $\tau$ CCCC(A) (15)
36	822	8.87	820	820	820	821	$\delta$ ON <sub>2</sub> (37)
35	803	1.39	803	803	803	803	$\omega$ HCCC(A) (93)
34	786	8.32	786	786	786	786	$\nu$ OC (10)
33	773	34.61	771	771	771	772	$\nu$ CC(A) (12)+ $\delta$ CCC(A) (23)
32	738	22.31	740	740	740	739	$\beta$ OCCC (12)+ $\beta$ OCON (68)
31	719	2.38	719	719	719	719	$\tau$ CCCC (21)+ $\tau$ CCCC(A) (12)+ $\beta$ OCCC (19)
30	705	4.01	704	704	704	704	$\tau$ CCCC(A) (36)+ $\beta$ OCCC (15)
29	668	14.62	667	667	667	668	$\delta$ ON <sub>2</sub> (13)+ $\delta$ CCC(A) (29)
28	643	7.17	641	641	641	642	$\nu$ CC(A) (11)+ $\delta$ CCC(A) (37)+ $\delta$ CC-N (10)
27	633	5.37	632	632	632	632	$\delta$ CCC(A) (43)+ $\delta$ CCC(A) (32)
26	557	19.19	558	558	558	558	$\delta$ CCC(A) (38)+ $\delta$ CC-N (10)
25	550	2.88	550	550	550	550	$\tau$ HCCC(A) (11)+ $\tau$ CCCC (53)
24	536	17.63	536	536	536	536	$\delta$ CNO (57)
23	524	6.87	523	523	523	523	$\tau$ HCCC(A) (13)+ $\tau$ CCCC(A) (45)
22	481	5.72	481	481	481	481	$\delta$ CNO (12) + $\tau$ CCCC(A) (23)
21	465	0.78	464	464	464	464	$\delta$ COC (14)+ $\tau$ CCCC(A) (19)
20	459	0.64	459	459	459	459	$\delta$ COC (39)
19	423	0.54	423	423	423	423	$\delta$ CCO (38)+ $\tau$ CCCC(A) (13)
18	421	4.96	421	421	421	421	$\delta$ CCO (10)+ $\tau$ CCCC(A) (54)
17	391	1.51	390	390	390	391	$\beta$ OCCC (45)
16	358	0.41	359	359	359	358	$\nu$ N-C (24)+ $\delta$ CCC (37)
15	341	2.35	340	340	340	340	$\tau$ CCCC (12)+ $\tau$ CCCC(A) (27)+ $\beta$ OCCC (22)
14	309	0.76	309	309	309	309	$\delta$ CNO (39)+ $\delta$ CCC(A) (28)
13	264	1.55	263	262	263	263	$\tau$ CCCN (67)
12	253	1.5	251	250	251	253	$\tau$ HCOC (43)+ $\beta$ NCCC (15)
11	237	3.86	236	236	236	237	$\delta$ COC (63)
10	208	1.57	208	207	208	209	$\beta$ NCCC (29)+ $\tau$ CCCC (15)
9	185	2.2	187	187	187	187	$\nu$ CC (15)+ $\delta$ CNC (16) + $\delta$ CCC(A)(11)
8	158	4.58	159	159	159	159	$\delta$ CCC(A) (13)+ $\delta$ CC-N (36)
7	134	3.93	133	133	133	133	$\tau$ CCOC (64)
6	115	2.66	114	113	113	114	$\beta$ NCCC (35)+ $\beta$ NCCC (26)
5	88	3.7	87	87	87	88	$\tau$ HCOC (14)+ $\tau$ ONCC (17)+ $\tau$ CCOC (48)
4	63	0.41	60	60	60	61	$\tau$ ONCC (63)+ $\tau$ CCOC (10)
3	51	0.51	51	51	51	51	$\delta$ CNC (45)+ $\tau$ CCOC (16)
2	37	0.1	36	36	36	37	$\tau$ CCN-C (55)
1	26	0.68	23	23	23	24	$\delta$ CNC (10)+ $\tau$ C=NCC (61)

$\nu$ : Vibration de valence ou d'élongation ;  $\delta$ : Vibrations de déformation dans le plan (Scissoring);  $\rho$ : Vibrations de déformation dans le plan (rocking );  $\omega$  : balancement (wagging);  $\tau$ : torsion (twisting);  $\beta$ : Vibrations de déformation hors du plan; (A): cycle aromatique .

## *Chapitre III : Analyse spectroscopique des dérivés de salicylideneaniline*

**Tableau III .4** Fréquences vibrationnelles obtenus par la DFT caractérisant les totaumers **2SA-K**

N°	Gaz freq	IR	CH <sub>3</sub> OH freq	H <sub>2</sub> O freq	CH <sub>3</sub> CN freq	CHCl <sub>3</sub> freq	K-NO <sub>2</sub>
90	3105	1.78	3107	3107	3107	3106	vCH(A) (99)
89	3100	10.22	3106	3106	3106	3105	vCH(A) (96)
88	3090	3.52	3094	3094	3094	3093	vCH(A) (91)
87	3086	1.12	3093	3093	3093	3092	vCH(A) (93)
86	3083	3.48	3081	3082	3081	3082	vCH(A) (93)
85	3074	5.09	3080	3080	3080	3080	vCH(A) (87)
84	3065	5.3	3076	3076	3076	3071	vCH(A) (95)
83	3054	4.17	3069	3069	3069	3068	vCH (93)
82	3029	23.57	3036	3036	3036	3035	vasCH <sub>3</sub> (91)
81	2961	36.26	2979	2979	2979	2975	vasCH <sub>3</sub> (100)
80	2899	75.21	2912	2915	2912	2909	vsCH <sub>3</sub> (91)
79	2757	160.39	2912	2912	2912	2868	vNH (92)
78	1667	444.7	1659	1659	1659	1661	vCC (10)+ vN=C (24)+ δHN=C (37)+ δHCC (11)
77	1650	747.62	1633	1633	1633	1637	vO=C (18)+ vCC (28)+ vCC(A) (10)
76	1631	1.34	1621	1621	1621	1623	vCC(A) (51)
75	1602	272.05	1594	1594	1594	1595	vO=C (10)+ vasON <sub>2</sub> (33)+ vCC(A) (16)
74	1591	77.15	1571	1570	1571	1576	vasON (21)+ vCC(A) (36)
73	1576	13.34	1558	1557	1558	1564	vO=C (31)+ vCC (10)+ vasON <sub>2</sub> (15)
72	1534	0.14	1526	1526	1526	1528	vasON <sub>2</sub> (12)+ vCC (16)+ vCC(A) (13)
71	1526	339.97	1509	1509	1509	1515	δHCC(A) (28)
70	1485	64.65	1477	1476	1476	1479	δCH <sub>3</sub> (71)+ τHCOC (21)
69	1473	6.75	1465	1465	1465	1467	δCH <sub>3</sub> (56)+ δCH <sub>3</sub> (18)+ τHCOC (18)
68	1461	7.33	1460	1459	1460	1460	vCC(A) (14)+ δCH <sub>3</sub> (44)
67	1454	63.19	1452	1452	1452	1453	δCH <sub>3</sub> (52)
66	1445	21.43	1444	1444	1444	1445	vCC(A) (34)+ δHCC(A) (21)
65	1400	6.36	1396	1396	1396	1397	vCC (19)+ vN=C (13)
64	1369	8.92	1377	1377	1377	1375	vO=C (10)+ vCC(A) (10)+ δCCC (13)
63	1352	116.1	1365	1365	1365	1362	vN=C (21)+ δHCC (13)
62	1351	900.71	1345	1345	1345	1344	vsON <sub>2</sub> (67)+ vN-C (12)+ δNO <sub>2</sub> (12)
61	1336	54.64	1322	1321	1322	1331	vCC(A) (44)
60	1314	18.28	1317	1317	1317	1317	ρHCC(A) (66)
59	1303	68.01	1306	1306	1306	1306	vN-C (10)+ ρHCC(A) (10)+ δCH <sub>3</sub> (15)
58	1279	683.03	1269	1269	1269	1272	vCC(A) (12)+ vO-C (39)
57	1240	115.23	1242	1242	1242	1242	δHCC (37)
56	1215	43.87	1217	1217	1217	1216	vN-C (17)+ δCH <sub>3</sub> (28)
55	1186	15.47	1184	1184	1184	1184	δCH <sub>3</sub> (18)+ τHCOC (59)
54	1178	109.8	1177	1177	1177	1178	vCC(A) (12)+ δHCC(A) (45)
53	1169	22.89	1173	1173	1173	1173	vCC(A) (16)+ δHCC(A) (13)
52	1152	0.77	1149	1149	1149	1150	ρCH <sub>3</sub> (28)+ τHCOC (57)
51	1127	16.85	1127	1127	1127	1126	δHCC (A)(54)
50	1123	23.76	1126	1126	1126	1125	vCC(A) (19)+ δHCC(A) (58)
49	1089	160.07	1090	1090	1090	1090	vCC(A) (18)+ vN-C (19)+ δCH <sub>3</sub> (26)
48	1048	96.85	1033	1033	1033	1037	vOC (75)
47	1032	81.07	1021	1021	1021	1027	τHNCC (70)+ τHCCN (10)
46	1001	0.36	1000	1000	1000	1001	ρHCC(A) (12)+ δCCC(A) (73)
45	983	0.27	978	978	978	979	τHCCN (84)
44	941	20.8	942	942	942	942	vCC (A)(10)+ δCCC (28)

## Chapitre III : Analyse spectroscopique des dérivés de salicylideneaniline

Tableau III .4 (suite)

N°	Gaz freq	IR	CH <sub>3</sub> OH freq	H <sub>2</sub> O freq	CH <sub>3</sub> CN freq	CHCl <sub>3</sub> freq	K-NO <sub>2</sub>
43	937	0.1	939	940	939	939	τHNCC (10)+ τHCCN (58)
42	928	1.99	935	935	935	934	τHCCC(A) (73)
41	921	0.03	927	927	927	925	τHCCC(A) (63)+ τCCCC (A)(11)
40	896	6.8	904	904	904	905	τHCCN (67)
39	852	0.96	856	856	856	855	νCC(A) (43)+ δCC=N (10)
38	837	20.14	830	830	830	832	ωHCCN (55)+ βOCON (19)
37	823	54.91	824	824	824	824	ωHCCC(A) (62)+ βNCCC (17)
36	822	13.1	821	821	821	822	νsON <sub>2</sub> (10)+ δNO <sub>2</sub> (36)
35	796	0.31	797	797	797	797	ωHCCC(A) (96)
34	768	3.5	770	770	770	770	νCC (10)+ δCCC(A) (24)
33	760	33.71	762	762	762	762	νO-C (39 (11)+ δCCC (11)
32	745	12.69	745	745	745	745	βOCCC (61)
31	719	9.7	721	721	721	721	τHCCN (19)+ βOCON (51)
30	702	0.53	702	702	702	702	τHCCC(A) (25)+ τCCCC(A) (61)
29	660	12.46	661	661	661	661	δCCC (11)+ δNO <sub>2</sub> (16)
28	640	2.14	638	638	638	638	νCC(A) (11)+ δCCC(A) (64)
27	623	8.16	625	625	625	624	δCCC (52)
26	561	23.53	563	563	563	563	δCC=O (45)+ δNCC (12)
25	533	21.58	534	534	534	534	δCC-O (10)+ δCNO (52)
24	529	5.57	531	531	531	530	τHCCC(A) (18)+ βNCCC (43)
23	509	5.35	511	511	511	511	τCCCC (A)(24)+ βOCCC (12)
22	483	16.66	481	481	481	482	δCC=O (66)
21	474	8.52	469	469	469	471	δCC=N (37)+ δCC=O (11)+ δNCC (11)
20	451	0.91	452	452	452	452	τCCCC (A) (70)
19	429	18.03	427	427	427	428	δCCC(A) (11)+ δCC-O (42)
18	415	0.07	417	417	417	416	τCCCC (A)(71)
17	388	0.66	389	389	389	389	τCCCN (15)+ τCCCC (51)
16	356	1.21	358	358	358	358	νN-C (19 (28)+ δCCC(A) (18)
15	348	0.22	349	349	349	351	τCCCC (37)+ τCCNC (17)
14	307	8.41	306	306	306	306	δCCC(A) (33)+ δCOC (20)
13	271	0.04	270	270	270	271	τCCCC(A) (14)+ τCCCN (42)
12	248	0.36	247	247	247	246	τHCOC (43)+ τCCNC (14)
11	237	0.85	236	236	236	236	δCC=N (10)+ δNCC (13)+ δCOC (44)
10	205	0.16	205	205	205	205	τHCOC (18)+ τCCCN (10)+ τCCCC (A) (16)+ τCCNC (17)
9	182	2.07	183	183	183	183	νN-C (19 (11)+ δCC=N (10 (28)
8	159	0.91	160	159	160	160	δCCC(A) (10)+ δNCC (24)+ δCOC (14)
7	128	7.37	128	128	128	128	τCCNO (11)+ τCCOC (57)
6	107	3.32	107	107	107	108	τCCCC(A) (47)
5	86	3.54	87	88	87	86	τCCO-C (53)+ τCCNC (10)
4	64	0.13	63	64	63	63	τCCNO (62)+ τCCO-C (11)
3	51	0.12	51	51	51	52	δCNC (72)
2	32	0.12	37	37	37	36	τCCNC (73)
1	12	0.32	25	25	25	24	τC=NCC (84)

vas : Vibration de valence ou d'élongation asymétrique; vs : Vibration de valence ou d'élongation aymétrique; δ: Vibrations de déformation dans le plan (Scissoring); ρ: Vibrations de déformation dans le plan (rocking ); ω : balancement (wagging); τ: torsion (twisting); β: Vibrations de déformation hors du plan; (A): cycle aromatique .

## Chapitre III : Analyse spectroscopique des dérivés de salicylideneaniline

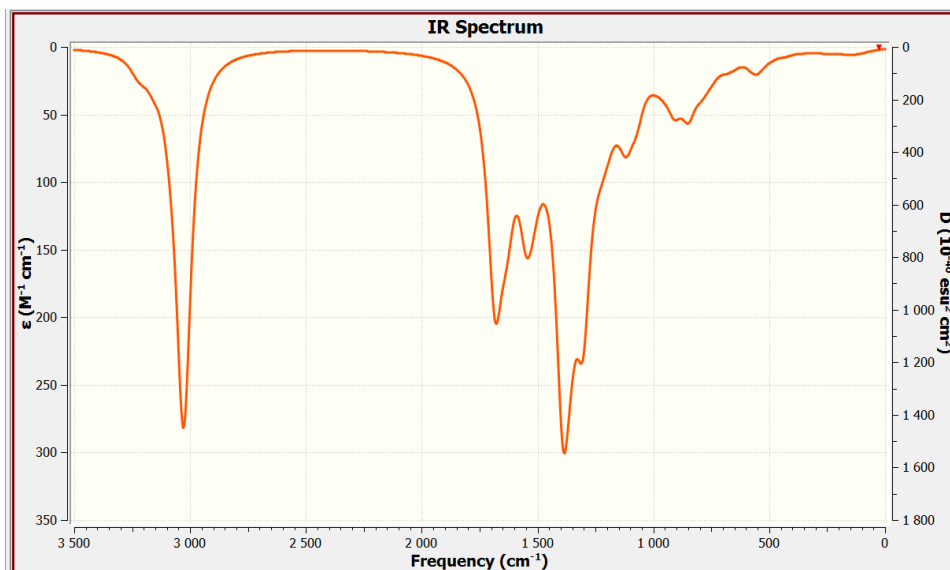


Figure III.11 Spectre IR de tautomère 2SA-E obtenue par DFT /B3LYP /6-31G(d,p)

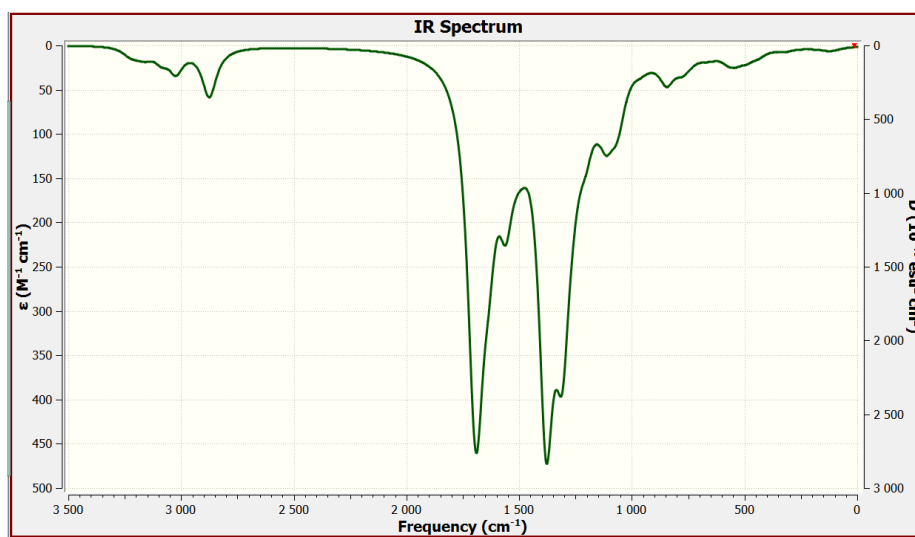


Figure III.12 Spectre IR de tautomère 2SA-K obtenue par DFT /B3LYP /6-31G (d,p)

- [1] Zhou, X., Wang, L., Qin, P. Free vibration of micro-and nano-shells based on modified couple stress theory. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*. 2012, 9, 814-8.
- [2] Wilson, E.B., Decius, J.C., Cross, P.C. *Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra*, Courier Corporation, 1980.
- [3] Biémont, É. *Spectroscopie moléculaire: Structures moléculaires et analyse spectrale*, De Boeck Supérieur, 2008.
- [4] Mantz, A.W. *High resolution infrared spectra of linear triatomic molecules*, The Ohio State University, 1969.
- [5] Dalibart, M. *Spectroscopie Dans l'infrarouge*, Ed. Techniques Ingénieur, 2000.
- [6] Bertrand, D., Dufour, E. *La spectroscopie infrarouge*, Lavoisier, 2006.
- [7] Morino, Y., Kuchitsu, K. A note on the classification of normal vibrations of molecules. *The Journal of chemical physics*. 1952, 20, 1809-10.
- [8] Konkoli, Z., Cremer, D. A new way of analyzing vibrational spectra. I. Derivation of adiabatic internal modes. *International journal of quantum chemistry*. 1998, 67, 1-9.
- [9] Frisch, M., Trucks, G., Schlegel, H., Scuseria, G., Robb, M., Cheeseman, J., et al. *Gaussian 09 D. 01. Revision A. 1. Gaussian: Wallingford, CT, USA*. 2009.
- [10] Jamróz, M.H. Vibrational energy distribution analysis (VEDA): scopes and limitations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2013, 114, 220-30.
- [11] Pulay, P., Fogarasi, G., Pongor, G., Boggs, J.E., Vargha, A. Combination of theoretical ab initio and experimental information to obtain reliable harmonic force constants. Scaled quantum mechanical (QM) force fields for glyoxal, acrolein, butadiene, formaldehyde, and ethylene. *Journal of the American Chemical Society*. 1983, 105, 7037-47.
- [12] Rafilovich, M., Bernstein, J. Serendipity and four polymorphic structures of benzidine, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>. *Journal of the American Chemical Society*. 2006, 128, 12185-91.
- [13] Moosavi-Tekyeh, Z., Dastani, N. Intramolecular hydrogen bonding in N-salicylideneaniline: FT-IR spectrum and quantum chemical calculations. *Journal of Molecular Structure*. 2015, 1102, 314-22.
- [14] Anbarasu, S., Devarajan, P.A. A phase matchable nonlinear optical crystal salicylideneaniline: Synthesis, growth and characterization. *Optik*. 2014, 125, 333-7.
- [15] Freedman, H.H. Intramolecular H-bonds. I. A spectroscopic study of the hydrogen bond between hydroxyl and nitrogen. *Journal of the American Chemical Society*. 1961, 83, 2900-5.
- [16] Coates, J. *Interpretation of infrared spectra, a practical approach*. Citeseer, 2000.



- [17] Mol, G.P.S., Dhas, D.D.A., Joe, I.H., Balachandran, S. Normal coordinate analysis and fungicidal activity study on anilazine and its related compound using spectroscopic techniques. *Chemical physics letters*. 2016, 654, 125-34.
- [18] Fujiwara, T., Harada, J., Ogawa, K. Solid-state thermochromism studied by variable-temperature diffuse reflectance spectroscopy. A new perspective on the chromism of salicylideneanilines. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004, 108, 4035-8.
- [19] Socrates, G. *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*, John Wiley & Sons, 2004.
- [20] Tamer, Ö., Avcı, D., Atalay, Y. The effects of electronegative substituent atoms on structural, vibrational, electronic and NLO properties of some 4-nitrostilbene derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2015, 136, 644-50.
- [21] Baqi, K.A.A., Ali, A., Asif, M., Mashrai, A., Khanam, H., Sherwani, A., et al. Synthesis, characterization, biological evaluation and molecular docking of steroidal spirothiazolidinones. *Journal of Molecular Structure*. 2015, 1085, 104-14.



---

*Chapitre IV*  
*Etude des propriétés physico-chimie*  
*des dérivées de salicylideneaniline*

---



# Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie des dérivées de salicylideneaniline

## IV.1. Propriétés électroniques

Les propriétés intéressantes de cette molécule proviennent essentiellement de la présence des liaisons doubles conjuguées ainsi que de la délocalisation des électrons  $\pi$  le long de la chaîne.

Aussi, un effort considérable a été consacré à la compréhension des propriétés fondamentales de cette molécule. Théoriquement, il est difficile d'étudier les propriétés électroniques de ce système où le désordre structural joue un rôle majeur dans la détermination de leurs propriétés physiques.

### IV.1.1. Orbitales moléculaires frontières (FMO)

Les orbitales moléculaires frontières jouent un rôle principal dans la détermination de la réactivité chimique, la stabilité moléculaire, ainsi que les propriétés électriques et optiques [1]. Les orbitales moléculaires les plus importantes sont l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital) qui peut intervenir dans une réaction en tant que donneur d'électrons, et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital), qui, puisqu'elle est vide, peut recevoir des électrons. Conventionnellement, La HOMO représente la capacité de donner un électron tandis que la LUMO représente la capacité d'accepter un électron. L'écart entre ces deux orbitales donne le gap énergétique. Il faut noter que cette quantité d'énergie est décrite comme une excitation électronique des orbitales HOMO et LUMO et elle correspond à l'énergie d'absorption électronique. A partir de la structure optimisée des molécules en question, nous avons effectué une analyse des orbitales moléculaires. Les orbitales moléculaires frontières et l'écart énergétique, pour tous les tautomères, sont calculés par les niveaux DFT/B3LYP/6-31G (d,p). Le **Tableau IV.1**, montre que les énergies totales des tautomères obtenues diminuent avec l'augmentation de la polarité du solvant. Les valeurs énergétiques calculées pour les formes énoles [céto] 1SA-E [1SA-K], en phase gazeuse, sont  $E_{\text{HOMO}} = -5.7807$  [-5.2634] eV,  $E_{\text{LUMO}} = -1.7034$  [-2.0012] eV,  $\Delta E = 4.0773$  [3.2621] eV. Pour les formes énoles (2SA-E) [céto (2SA-K)], avec substitution, ce sont  $E_{\text{HOMO}} = -5.9233$  [-5.7758] eV,  $E_{\text{LUMO}} = -2.1446$  [-2.5064] eV,  $\Delta E = 3.7787$  eV [3.2694] eV. Ces résultats montrent que les tautomères n'ont besoin que d'un minimum d'énergie pour passer de HOMO à LUMO. Dans les deux phases, l'écart énergétique ( $\Delta E$ ) entre l'HOMO et le LUMO diminue de 1SA-E [2SA-E] à 1SA-K [2SA-K]. De plus, il augmente et diminue avec l'augmentation de la polarité du solvant pour les composés avec et sans substitution, respectivement. Ainsi, 2SA-E et 2SA-K sont en outre

## *Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie des dérivées de salicylideneaniline*

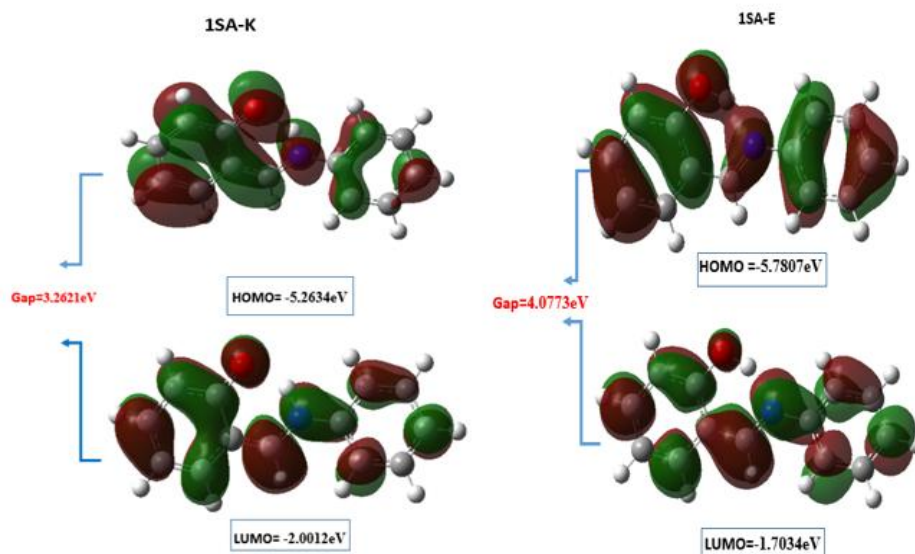
réactifs en solution. Les HOMO et LUMO de tous les tautomères ont des énergies négatives, indiquant la stabilité des composés synthétisés dans les phases gazeuse et solvant. D'autre part, l'énergie totale indique que la forme énol est plus stable que la forme céto, dans les deux phases. Ces petits écarts énergétiques obtenus pour les deux tautomères font des matériaux étudiés des candidats potentiels pour les applications NLO. La faible valeur du gap énergétique ( $\Delta E$ ) obtenue permettra un écoulement facile des électrons. Par conséquent, ce gap facilite ainsi le transfert de charge intramoléculaire qui se produit dans la molécule à travers le trajet  $\pi$ -conjugué. Cette absorption électronique correspond à la transition de l'état fondamental au premier état excité et c'est une excitation électronique de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée vers l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée.

**Tableau IV. 1** Energies des HOMO-LUMO de molécules étudiées en (eV)

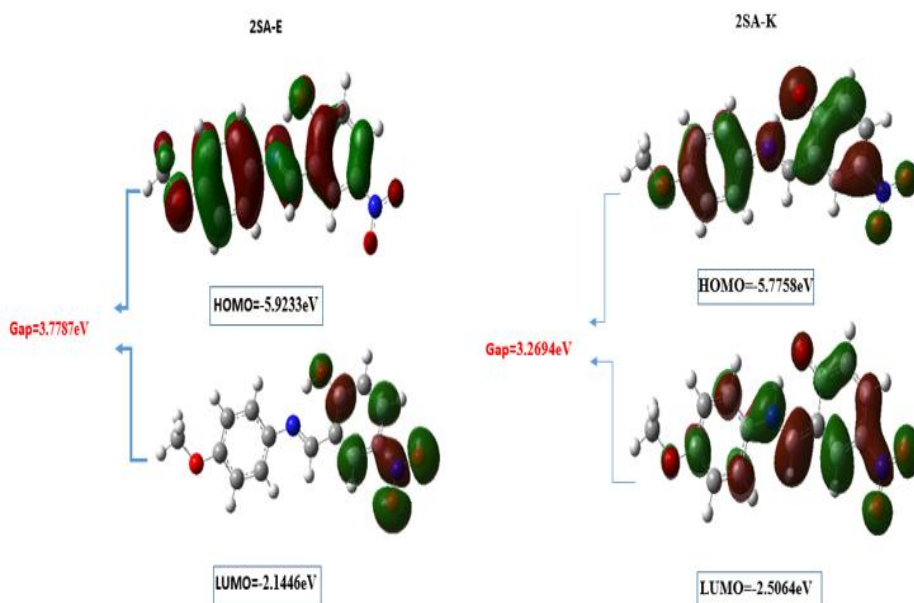
	Gaz	CHCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> CN	H <sub>2</sub> O
<b>E<sub>total</sub> (a.u.)</b>					
1SA-E	-632.0053	-632.0096	-632.0115	-632.0115	-632.0117
1SA-K	-631.9975	-632.0043	-632.0072	-632.0072	-632.0075
2SA-E	-951.0332	-951.0417	-951.0449	-951.0449	-951.0452
2SA-K	-951.0281	-951.0402	-951.0447	-951.0448	-951.0452
<b>E<sub>HOMO</sub> (eV)</b>					
1SA-E	-5.7807	-5.8614	-5.8998	-5.9006	-5.9044
1SA-K	-5.2634	-5.3692	-5.4200	-5.4208	-5.4246
2SA-E	-5.9233	-5.8155	-5.7904	-5.7902	-5.7880
2SA-K	-5.7758	-5.7515	-5.7407	-5.7405	-5.7394
<b>E<sub>LUMO</sub> (eV)</b>					
1SA-E	-1.7034	-1.7555	-1.7858	-1.7863	-1.7896
1SA-K	-2.0012	-2.0544	-2.0863	-2.0868	-2.0933
2SA-E	-2.1446	-2.3347	-2.4035	-2.4046	-2.4108
2SA-K	-2.5064	-2.4843	-2.4813	-2.4813	-2.4813
<b><math>\Delta E</math> (eV)</b>					
1SA-E	4.0773	4.1059	4.1140	4.1143	4.1148
1SA-K	3.2621	3.3148	3.3337	3.3340	3.3313
2SA-E	3.7787	3.4808	3.3869	3.3855	3.3772
2SA-K	3.2694	3.2673	3.2594	3.2592	3.2581

La phase positive est représentée en rouge tandis que la phase négative est représentée en verte. Ces orbitales moléculaires des tautomères sont illustrées dans les **Figure IV.1** et **Figure IV.2**.

## Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie des dérivées de salicylideneaniline



**Figure. IV.1** Représentation des orbitales moléculaires frontières de la molécule 1SA-E et 1SA-K



**Figure. IV.2** Représentation des orbitales moléculaires frontières de la molécule 2SA-E et 2SA-K

# Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie des dérivées de salicylideneaniline

---

## IV. 1.2. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie d'absorption UV-Visible est une technique importante dans la spécification des propriétés structurales électroniques et optoélectroniques des nouveaux matériaux fonctionnels [2-5]. Dans cette partie, on s'intéresse plus particulièrement à la description des spectres UV-Visible théorique ou expérimental. La simulation des spectres UV-Vis par les méthodes de calcul chimique est particulièrement très utile, puisque les approches modernes peuvent fournir de bons résultats comparables à ceux obtenus par l'expérience. Dans ce sens, la méthode basée sur la théorie "Time-Dependent-Density Functional" (TD-DFT) [6, 7], donne des résultats très précis. Les résultats obtenus tels que, les valeurs des longueurs d'onde ( $\lambda$ ) en nm, les valeurs des forces de l'oscillateur, les énergies des transitions en eV ainsi que les contributions des orbitales moléculaires dans chaque transition sont regroupés dans le **Tableau IV.2**, représentent le spectre UV-Visible théorique de molécules étudiées. La superposition des spectres UV-Visible théoriques avec et sans solvant de composés **2-SAE** et **2-SAK** est illustrée dans les **Figures IV.3** et **IV.4**. Le spectre UV-Visible théorique pour la **2-SAE** révèle la présence de deux bandes de longueurs d'onde égales à 355.24 et 289.18 nm. Ces bandes d'absorption sont attribuées à des transitions électroniques de types  $\pi \rightarrow \pi^*$  et  $n \rightarrow \pi^*$ . Le **Tableau IV.2** regroupe les transitions électroniques de l'état fondamental des molécules étudiées ( $S_0$ ) aux états excités qui sont au nombre de 6 ( $S_1, S_2, \dots, S_6$ ). Les bandes d'absorptions les plus intenses situées à 360.59, 355.24, 303.88 et 289.18 nm proviennent des quatre transitions électroniques avec des forces d'oscillateur de 0.0300, 0.6822, 0.0179 et 0.2013 respectivement. Ces transitions électroniques sont:  $S_0 \rightarrow S_1, S_0 \rightarrow S_2, S_0 \rightarrow S_4, S_0 \rightarrow S_5$  et correspondent bien aux énergies d'excitation : 3.4384 eV, 3.4902 eV, 4.0800 eV, 4.2874 eV respectivement. Le transfert électronique prépondérant dans ces transitions électroniques a été attribué entre les orbitales moléculaires suivantes: HOMO  $\rightarrow$  LUMO (54%), HOMO  $\rightarrow$  LUMO +1 (53%), HOMO  $\rightarrow$  LUMO +1(60%) et HOMO -1  $\rightarrow$  LUMO (58%). Pour la phase gazeuse, les valeurs calculées des spectres d'absorption des tautomères 2SA-E [2SA-K] consistent en premières bandes d'absorption fortes, situées à 360,59 [415,82]nm et 3,4384[2,9817] avec de grandes valeurs de force d'oscillation de 0,0300[0,5477]. Cette première transition correspond à une contribution de 54 % [98 %] du niveau HOMO au niveau LUMO.

## *Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie des dérivées de salicylideneaniline*

**Tableau IV.2** Transitions électroniques de 2SA-E [2SA-K] obtenues par la méthode TDDFT avec la fonctionnelle B3LYP et la base de calcul 6-31G (d,p)

	Energy (eV)	$\lambda$ (nm)	Oscillator Strength	Major contributions
<b>Gaz</b>				
S1	3.4384 [2.9817]	360.59 [415.82]	0.0300 [0.5477]	H → L (54%), H → L + 1 (42%)[H → L (98%)]
S2	3.4902 [3.3274]	355.24 [372.62]	0.6822 [0.0006]	H → L (44%), H → L + 1 (53%)[H -2 → L (90%)]
S3	3.8310 [3.6887]	323.63 [336.11]	0 [0.2267]	H → L (51%), H → L + 1 (45%)[H -1 → L (85%)]
S4	4.0800 [3.7502]	303.88 [330.61]	0.0179 [0.0011]	H → L (29%), H → L + 1(60%) [H -3 → L (41%), H -3 → L+1 (44%), H -2 → L + 1 (13%)]
S5	4.2874 [3.8671]	289.18 [320.62]	0.2013 [0.1835]	H -1 → L (58%), H -1 → L + 1(35%)[H → L + 1 (89%)]
S6	4.3643 [4.2951]	284.09 [288.66]	0.0002 [0.0312]	H → L (50%), H → L + 1(44%) [H -2 → L + 1 (50%), H -1 → L + 1 (31%)]
<b>CHCl<sub>3</sub></b>				
S1	3.1206 [2.8847]	397.31 [429.80]	0.0387 [0.7924]	H → L (98%)[H → L (99%)]
S2	3.3786 [3.4494]	366.97 [359.44]	0.8639 [0.0017]	H → L + 1 (97%)[H-2 → L (82%), H-2 → L+1 (12%)]
S3	3.8413 [3.5633]	322.76 [347.95]	0 [0.0826]	H-5 → L (92%) [H → L+1 (86%)]
S4	4.0587 [3.6006]	305.48 [344.34]	0.1966 [0.1595]	H -1 → L (81%), H -1 → L + 1(15%) [H-1 → L (84%), H → L+1 (10%)]
S5	4.1171 [3.7796]	301.14 [328.04]	0.0959 [0.0004]	H -1 → L (14%), H -1 → L + 1(73%) [H-5 → L (38%), H-5 → L+1 (38%), H-2 → L+1 (20%)]
S6	4.4134 [4.0540]	280.93 [305.83]	0.0111 [0.2402]	H -2 → L + 1(74%), H → L + 2 (17%)[H-1 → L+1 (90%)]
<b>CH<sub>3</sub>OH</b>				
S1	3.0303 [2.9057]	409.15[426.69]	0.0333 [0.7937]	H → L (98%) [H → L (98%)]
S2	3.4005[3.4891]	364.61[355.34]	0.8493 [0.0702]	H → L + 1(97%) [H → L+1 (87%)]
S3	3.8459[3.5015]	322.38[354.09]	0 [0.0094]	H -5 → L (95%) [H-2 → L (68%), H-2 → L+1 (15%)]
S4	4.0250[3.5890]	308.03[345.46]	0.2276 [0.0910]	H -1 → L (90%) [H-1 → L (87%)]
S5	4.1335[3.7797]	299.95[328.02]	0.0554 [0.0005]	H -3 → L (10%), H -1 → L + 1(78%) [H-5 → L (38%), H-5 → L+1 (30%), H-2 → L+1 (27%)]
S6	4.3771 [4.0047]	283.26[309.60]	0.0048[0.2780]	H -2 → L (92%)[H-1 → L+1 (88%)]

## *Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie des dérivées de salicylideneaniline*

Tableau IV.2 (suite)

				<b>CH<sub>3</sub>CN</b>
S1	3.0286 [2.9029]	409.38 [427.11]	0.0337 [0.7983]	H→L (98%) [H→L (98%)]
S2	3.3978 [3.4867]	364.89 [355.59]	0.8532 [0.0730]	H→L+1(97%) [H→L+1 (89%)]
S3	3.8459 [3.5020]	322.38 [354.03]	0 [0.0075]	H -5→L (95%) [H-2→L (70%), H-2→L+1 (16%)]
S4	4.0224 [3.5877]	308.24 [345.58]	0.2301 [0.0899]	H -1→L (90%) [H-1→L (87%)]
S5	4.1331 [3.7796]	299.98 [328.03]	0.0544 [0.0005]	H -3→L (10%), H -1→ L +1(78%) [H-5→L (38%), H-5→L+1 (30%), H-2→L+1 (27%)]
S6	4.3756 [4.0024]	283.35 [309.77]	0.0047 [0.2802]	H -2→L (92%)[H-1→L+1 (89%)]
				<b>H<sub>2</sub>O</b>
S1	3.0207 [2.9050]	410.45 [426.79]	0.0333 [0.7978]	H→L (98%) [H→L (98%)]
S2	3.4003 [3.4795]	364.63 [356.3] [353.58]	0.8515 [0.0741]	H→L+1(97%) [H→L+1 (92%)]
S3	3.8463 [3.5065]	322.34 [353.58]	0 [0.0049]	H -5→L(95%) [H-2→L (71%), H-2→L+1 (17%)]
S4	4.0195 [3.5877]	308.46 [345.58]	0.2311 [0.0860]	H -1→L (91%) [H-1→L (85%)]
S5	4.1345 [3.7792]	299.87 [328.07]	0.0525 [0.0005]	H -3→L (10%),H -1→ L +1(78%) [H-5→L (38%), H-5→L+1 (29%), H-2→L+1 (28%)]
S6	4.3673 [3.9989]	283.89 [310.05]	0.0040 [0.2827]	H -2→L(94%) [H-1→L+1 (88%)]

Les spectres d'absorption électronique et les énergies de transition de 2SA-E [2SA-K] sont enregistrés dans différents solvants, pour le chloroforme, il se situe à 397,31 [429,80] nm, correspondant à l'énergie de transition de 3,1206 [2,9817] eV. Cette transition correspond à une contribution de 98 % [99 %] de HOMO à LUMO et de HOMO-5 à LUMO 92 % [38 %] de contribution dans les tautomères 2SA-E [2SA-K]. Dans les calculs TDDFT, il est bien connu que le déplacement de la bande d'absorption maximale vers les basses énergies avec l'augmentation de la polarité du solvant. La valeur élevée et la faible différence d'énergie HOMO-LUMO montrent que tous les tautomères sont un matériau hautement actif dans le domaine ONL.



## Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie des dérivées de salicylideneaniline

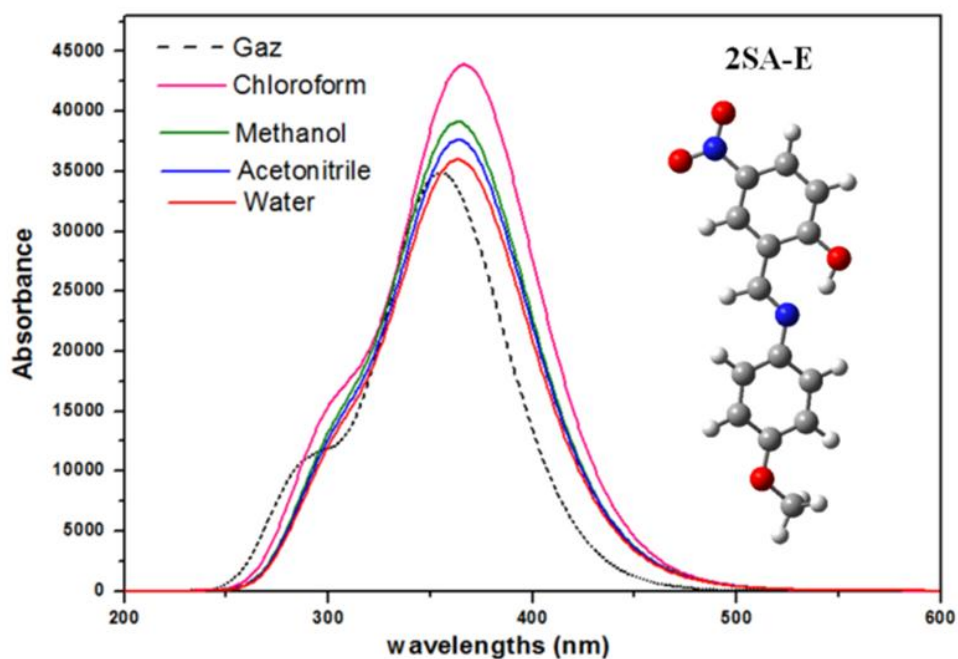


Figure. IV.3 Spectre UV-Visible théorique de 2SA-E

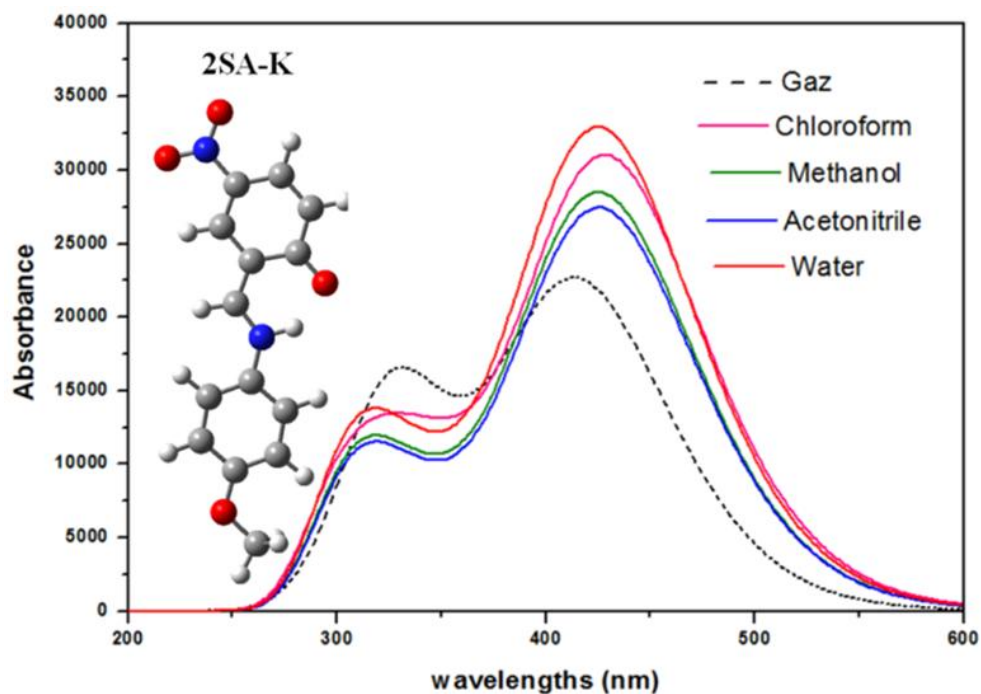
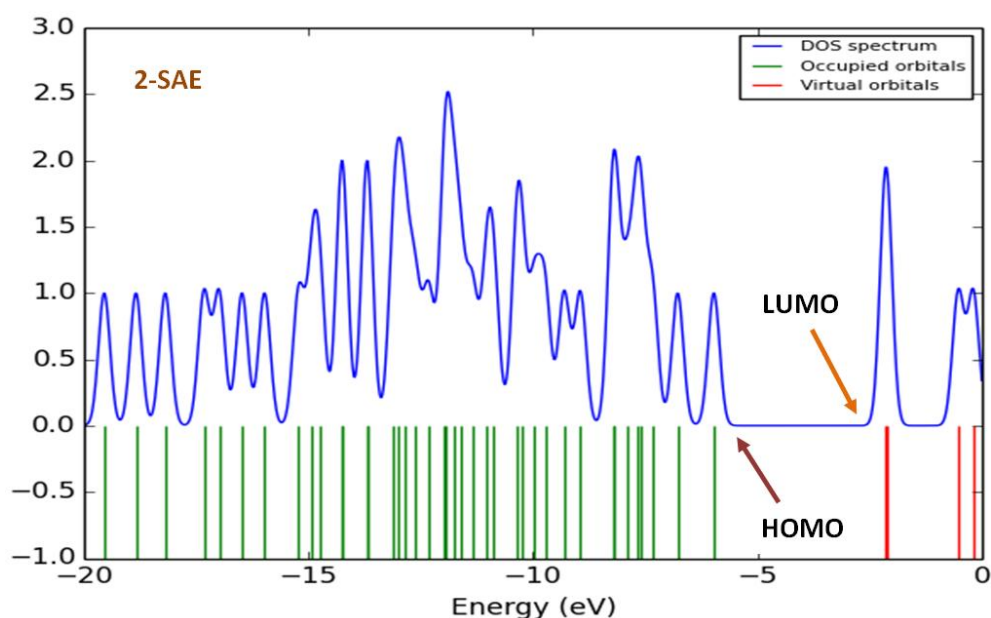


Figure. IV.4 Spectre UV-Visible théorique de 2SA-K

## Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie des dérivées de salicylideneaniline

Le spectre UV-Visible théorique pour la **2-SAK** révèle la présence de deux bandes de longueurs d'onde égales à 415.82 et 336.11 nm. Ces bandes d'absorption sont attribuées à des transitions électroniques de types  $\pi \rightarrow \pi^*$  et  $n \rightarrow \pi^*$ . Le **Tableau IV.2** regroupe les transitions électroniques de l'état fondamental des molécules étudiées (S0) aux états excités qui sont au nombre de 6 (S1, S2, ...S6). Les bandes d'absorptions les plus intenses situées à 415.82, 336.11, 320.62 et 288.66nm proviennent des quatre transitions électroniques avec des forces d'oscillateur de 0.5477, 0.2267, 0.1835 et 0.0312 respectivement. Ces transitions électroniques sont: S0→S1, S0→S3, S0→S5, S0→S6 et correspondent bien aux énergies d'excitation : 2.9817 eV, 3.6887 eV, 3.8671 eV, 4.2951 eV respectivement. Le transfert électronique prépondérant dans ces transitions électroniques a été attribué entre les orbitales moléculaires suivantes: HOMO→LUMO (98%), HOMO -1→ LUMO (85%), HOMO → LUMO +1 (89%) et HOMO -2→ LUMO +1 (50%). Les spectres de la densité d'états totale (TDOS) des deux structures moléculaires étudiées obtenus avec la méthode B3LYP/6-31G (d,p) sont représentés dans les **Figures IV.5** et **IV.6**. Les lignes rouges désignent les orbitales virtuelles (LUMO) alors que les lignes vertes représentent les orbitales occupées (HOMO). Généralement, le diagramme DOS résulte de l'effet simultané des groupes donneurs et accepteurs sur la délocalisation des électrons.



**Figure. IV.5** Diagramme de densité d'états totale (TDOS) de **2SA-E**

## Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie des dérivées de salicylideneaniline

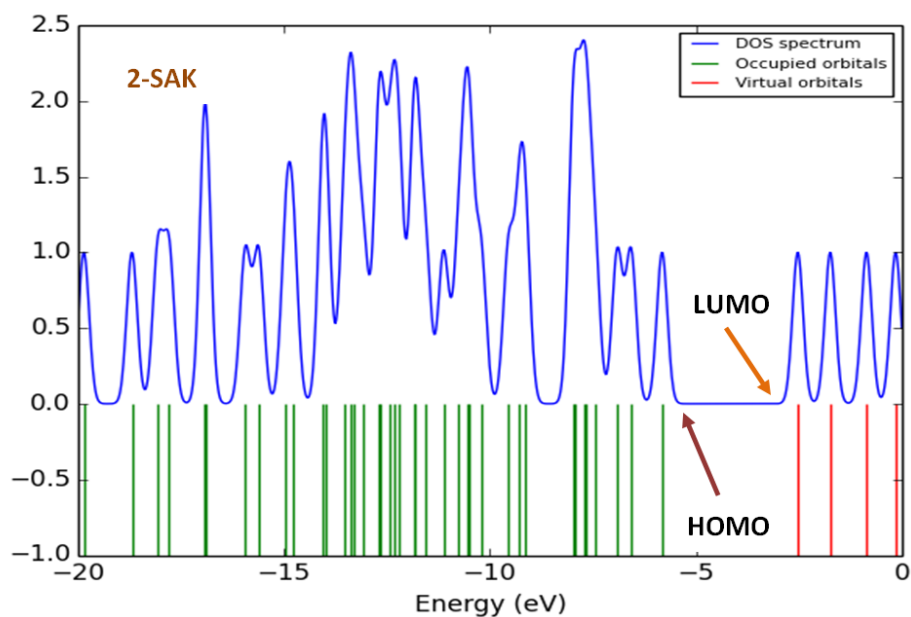


Figure. IV.6 Diagramme de densité d'états totale (TDOS) de 2SA-K

### IV. 1.3. Indices de réactivité globaux

Les énergies HOMO et LUMO sont utilisées pour déterminer descripteurs globaux de réactivité chimique (GCRD), tels que le potentiel d'ionisation ( $IP$  : L'énergie d'ionisation d'un atome ou d'un ion est l'énergie minimale à fournir pour 'soustraire' complètement un électron à cet atome (ou ion). C'est à dire l'énergie nécessaire pour passer de la molécule neutre à un cation, pris à l'état gazeux.), l'affinité électronique ( $EA$  : C'est l'énergie gagnée par un système lorsqu'il capte un électron. C'est à dire le gain d'énergie qu'accompagne le passage d'un système neutre à un anion), l'indice d'électrophile ( $\omega$ ), le potentiel chimique ( $\mu$ ), l'électronégativité ( $\chi$ ) et la dureté ( $\eta$ ). Dans les approches de la théorie de l'orbitale moléculaire simple, l'énergie de HOMO ( $EHOMO$ ) est lié à ( $IP$ ) et l'énergie de LUMO ( $ELUMO$ ) est lié à ( $EA$ ) par le théorème de Koopmann avec ( $IP = -EHOMO$  et  $EA = -ELUMO$ ) [8] :

$$\chi = \frac{IP+EA}{2} = -\frac{[ELUMO+EHOMO]}{2} \quad (IV.1)$$

L'électronégativité ( $\chi$ ) C'est l'énergie gagnée par un système lorsqu'il capte un électron. C'est à dire le gain d'énergie qu'accompagne le passage d'un système neutre à un anion. L'électronégativité, exprimée en (eV), est définie comme l'écart entre l'énergie d'ionisation ( $IP$ ) et l'affinité électronique ( $EA$ )

## Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie des dérivées de salicylideneaniline

---

$$\mu = -\frac{IP+EA}{2} = -\chi \quad (IV.2)$$

Le potentiel chimique ( $\mu$ ) sert à déterminer le sens du transfert d'électrons lors d'une condensation entre deux molécules.

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (IV.3)$$

L'indice global d'électrophile ( $\omega$ ), il s'agit d'une grandeur positive. Plus la valeur de  $\omega$  est élevée, plus le système est électrophile.

$$\eta = \frac{IP-EA}{2} \quad (IV.4)$$

La dureté ( $\eta$ ) donne une idée sur la durée relative d'une molécule à conserver les électrons dans son environnement.

$$S = \frac{1}{2\eta} \quad (IV.5)$$

La mollesse globale ( $S$ ) d'une molécule est exprimée comme l'inverse de la dureté et traduit une mesure de la polarisabilité de la molécule.

Comme mentionné dans plusieurs travaux de recherche, la stabilité des molécules organiques peut être décrite en utilisant des paramètres de la dureté globale ( $\eta$ ) et la mollesse chimique ( $S$ ) [9]. Les indices de réactivité globaux sont regroupés dans le **Tableau IV.3**. Les calculs théoriques effectués avec la méthode B3LYP/6-31G (d,p) montrent que la structure moléculaire du composé 1SA-E [1SA-K] est caractérisée par une électronégativité de -3.7421[-3.6323] eV, un potentiel électronique de 3.7421 [3.6323] eV, une dureté globale de 2.0387 [1.6311] eV, une mollesse globale de 0.2453 [.3065] eV et une électrophilicité de 3.4344 [4.0444] eV. Les structures moléculaires de 1SA-E [1SA-K], elles sont caractérisées par une électronégativité de -4.0340 [-4.1411] eV, un potentiel électronique de 4.0340 [4.1411] eV, une dureté globale de 1.8894 [1.6347] eV, une mollesse globale de 0.2646 [0.3059] eV et une électrophilicité de 4.3064 [5.2452] eV.

## *Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie des dérivées de salicylideneaniline*

**Tableau IV.3** Électronégativité ( $\chi$ ), potentiel chimique( $\mu$ ), la dureté ( $\eta$ ) et l'indice d'électrophile( $\omega$ ), et mollesse globale ( $S$ ) de molécules étudiées calculés avec B3LYP /6-31G (d,p)

	Gaz	CHCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> CN	H <sub>2</sub> O
<b>électronégativité <math>\chi</math> (eV)</b>					
1SA-E	-3.7421	-3.8085	-3.8428	-3.8435	-3.8470
1SA-K	-3.6323	-3.7118	-3.7532	-3.7538	-3.7590
2SA-E	-4.0340	-4.0751	-4.0970	-4.0974	-4.0994
2SA-K	-4.1411	-4.1179	-4.1110	-4.1109	-4.1104
<b>potentiel chimique <math>\mu</math> (eV)</b>					
1SA-E	3.7421	3.8085	3.8428	3.8435	3.8470
1SA-K	3.6323	3.7118	3.7532	3.7538	3.7590
2SA-E	4.0340	4.0751	4.0970	4.0974	4.0994
2SA-K	4.1411	4.1179	4.1110	4.1109	4.1104
<b>dureté <math>\eta</math> (eV)</b>					
1SA-E	2.0387	2.0530	2.0570	2.0572	2.0574
1SA-K	1.6311	1.6574	1.6669	1.6670	1.6657
2SA-E	1.8894	1.7404	1.6935	1.6928	1.6886
2SA-K	1.6347	1.6336	1.6297	1.6296	1.6291
<b>indice global d'électrophile <math>\omega</math> (eV)</b>					
1SA-E	3.4344	3.5325	3.5895	3.5904	3.5966
1SA-K	4.0444	4.1563	4.2254	4.2265	4.2415
2SA-E	4.3064	4.7709	4.9559	4.9589	4.9760
2SA-K	5.2452	5.1901	5.1851	5.1852	5.1855
<b>mollesse globale <math>S</math> (eV<sup>-1</sup>)</b>					
1SA-E	0.2453	0.2436	0.2431	0.2431	0.2430
1SA-K	0.3065	0.3017	0.3000	0.2999	0.3002
2SA-E	0.2646	0.2873	0.2953	0.2954	0.2961
2SA-K	0.3059	0.3061	0.3068	0.3068	0.3069

### IV. 1.4. Orbitales naturelles de liaison (NBO)

Une analyse NBO a été réalisée afin de décrire la structure électronique et d'élucider le processus de délocalisation électronique des molécules étudiées. Ceci donne une indication sur la force du transfert de charge intramoléculaire (ICT) dans les deux formes. Dans la présente étude, les énergies de stabilisation ont été calculées à l'aide de la théorie de

## Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie des dérivées de salicylidèneaniline

perturbation du second ordre en utilisant le programme NBO 3.1 [10] implémenté dans le programme Gaussian 09 par la méthode DFT avec la base 6-31G (d,p). Les résultats ainsi obtenus sont listés dans le **Tableau IV.4**. Dans ce Tableau, nous avons choisi les interactions ICT les plus importantes qui ont des énergies de stabilisation supérieures à 10 kcal/mol. La valeur élevée de  $E^{(2)}$  indique l'interaction la plus intense entre les groupes donneurs et accepteurs [11]. L'analyse NBO a été réalisée sur la molécule au niveau B3LYP/6-31G (d,p) pour élucider l'intramoléculaire, la réhybridation et la délocalisation de la densité électronique au sein de la molécule. Les interactions entraînent une perte d'occupation du NBO localisé de la structure de Lewis idéalisée vers une orbitale non-Lewis vide. Pour chaque donneur (i) et accepteur (j), l'énergie de stabilisation  $E^{(2)}$ , associée à la délocalisation  $i(\text{donneur}) \rightarrow j(\text{accepteur})$ , est donnée par :

$$E^{(2)} = -q_i \frac{(F_{ij})^2}{\epsilon_j - \epsilon_i} \quad (\text{IV.6})$$

Où  $q_i$  est l'occupation orbitale du donneur,  $\epsilon_i$ ,  $\epsilon_j$  sont des éléments diagonaux (énergies orbitales) et  $F_{ij}$  est l'élément de matrice NBO Fock hors diagonale. Certaines énergies d'orbitales de donneur d'électrons, d'orbitales d'accepteur et de stabilisation d'interaction  $E^{(2)}$  sont tabulées. L'analyse NBO décrit également la liaison en termes d'orbitale hybride naturelle avec des orbitales d'énergie supérieure et inférieure. Le **Tableau IV.4** présente les interactions de perturbation les plus pertinentes au sein des orbitales naturelles des dérivés de salicylidèneaniline. Comme on peut le voir dans ce **Tableau**, La délocalisation de la charge dans la molécule 1-SAE peut être expliquée par, d'une part, les interactions donneur-accepteur entre les orbitales  $\pi$  (C-C) et les orbitales anti-liantes  $\pi^*$ (C-C) avec des valeurs d'énergie qui varient entre 15.03 et 22.19 Kcal/mol dans la phase gazeuse. D'autre part, les interactions entre les doublets libre des atomes d'oxygène et d'azote et les orbitales anti-liantes (C-C) et (C-H). Ces interactions contribuent de façon significative à la stabilisation du système avec des valeurs d'énergie très importantes. Parmi ces interactions, l'interaction intramoléculaire  $n_2$  (O15)  $\rightarrow \pi^*$  (C1-C6) entre le doublet libre de l'oxygène  $n_2$  (O15) et l'orbitale vacante anti-liante  $\pi^*$  (C1-C6) est la plus forte avec une énergie de stabilisation de l'ordre de 35.95 Kcal/mol. L'interaction intramoléculaire  $n_1$  (N14)  $\rightarrow \sigma^*$  (C7-H20) entre le doublet libre de l'azote  $n_1$  (N14) et l'orbitale vacante anti-liante  $\sigma^*$  (C7-H20) est la plus forte avec une énergie de stabilisation de l'ordre de 10.89 Kcal/mol. De même, Les interactions hyperconjugatives intramoléculaires entre l'orbitale  $\pi$ (C1-C6) et les orbitales anti-liantes

## *Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie des dérivées de salicylideneaniline*

$\pi^*(C7-N14)$  , l'orbitale  $\pi(C7-N14)$  et les orbitales anti-liantes  $\pi^*(C8-C13)$  participe à la stabilisation du système avec des énergies considérables qui sont égales à 23.77 et 10.18 Kcal / mol, respectivement.

**Tableau. IV.4** Analyse de la théorie de perturbation du second ordre de la matrice de Fock dans la base NBO de molécules étudiées optimisée au niveau de calcul DFT/B3LYP/6-31G (d,p)

	Donor-acceptor interactions	E2 (kcal/mol)					
		gaz	CHCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> CN	H <sub>2</sub> O	
1SA-E	$\pi(C1-C6) \rightarrow \pi^*(C2-C3)$	22.19	17.50	17.49	17.49	17.49	
	$\pi(C1-C6) \rightarrow \pi^*(C4-C5)$	15.03	23.38	23.54	23.54	23.56	
	$\pi(C1-C6) \rightarrow \pi^*(C7-N14)$	23.77	26.44	26.41	26.42	26.41	
	$\pi(C2-C3) \rightarrow \pi^*(C1-C6)$	15.79	25.93	25.91	25.92	25.91	
	$\pi(C2-C3) \rightarrow \pi^*(C4-C5)$	21.72	18.22	18.28	18.28	18.28	
	$\pi(C4-C5) \rightarrow \pi^*(C1-C6)$	23.75	17.23	17.08	17.07	17.06	
	$\pi(C4-C5) \rightarrow \pi^*(C2-C3)$	17.01	25.11	24.87	24.87	24.85	
	$\pi(C7-N14) \rightarrow \pi^*(C8-C13)$	10.18	10.51	10.43	10.45	10.45	
	$\pi(C8-C13) \rightarrow \pi^*(C9-C10)$	18.60	9.61	11.65	11.67	11.67	
	$\pi(C8-C13) \rightarrow \pi^*(C11-C12)$	21.03	18.78	20.68	20.68	20.67	
	$\pi(C9-C10) \rightarrow \pi^*(C8-C13)$	21.40	20.76	19.53	19.53	19.53	
	$\pi(C9-C10) \rightarrow \pi^*(C11-C12)$	20.17	21.25	21.01	21.01	21.02	
	$\pi(C11-C12) \rightarrow \pi^*(C8-C13)$	20.17	20.11	21.31	21.31	21.30	
	$\pi(C11-C12) \rightarrow \pi^*(C9-C10)$	20.53	20.47	21.17	21.16	21.17	
	$(LP1)(N14) \rightarrow \sigma^*(C7-H20)$	10.89	20.60	19.62	19.62	19.63	
	$(LP2)(O15) \rightarrow \pi^*(C1-C6)$	35.95	10.45	10.30	10.30	10.29	
	1SA-K	$\pi^*(C1-C6) \rightarrow \pi^*(C2-C3)$	233.19	32.49	34.41	34.42	34.59
		$\pi^*(C1-C6) \rightarrow \pi^*(C4-C5)$	226.70	33.38	33.00	33.00	32.96
$\pi^*(C7-N14) \rightarrow \pi^*(C1-C6)$		99.82	76.95	75.53	75.50	75.40	
$\pi^*(C7-N14) \rightarrow \pi^*(C8-C13)$		38.63	38.65	30.81	30.84	30.82	
$\pi(C1-C7) \rightarrow \pi^*(C2-C3)$		22.74	23.89	33.30	33.31	33.35	
$\pi(C1-C7) \rightarrow \pi^*(C6-O15)$		30.81	34.29	20.36	20.37	20.41	
$\pi(C1-C7) \rightarrow \pi^*(C8-N14)$		8.84	14.17	13.98	13.98	13.97	
$\pi(C2-C3) \rightarrow \pi^*(C1-C7)$		14.62	19.91	30.59	30.59	30.64	
$\pi(C2-C3) \rightarrow \pi^*(C4-C5)$		18.70	14.08	10.06	10.05	10.05	
$\pi(C4-C5) \rightarrow \pi^*(C2-C3)$		14.34	30.10	13.59	13.58	13.56	
$\pi(C4-C5) \rightarrow \pi^*(C6-O15)$		28.59	37.74	13.05	13.05	13.06	
$\pi(C8-N14) \rightarrow \pi^*(C1-C7)$		35.85	46.50	20.39	20.39	20.37	
$\pi(C9-C10) \rightarrow \pi^*(C8-N14)$		34.47	44.98	21.10	21.10	21.11	
$\pi(C12-C13) \rightarrow \pi^*(C8-N14)$		35.53	68.18	22.04	22.04	22.04	
$(LP2)(O15) \rightarrow \sigma^*(C5-C6)$		14.05	20.88	128.57	128.66	129.17	
$(LP2)(O15) \rightarrow \sigma^*(N14-H26)$		23.22	45.81	203.30	203.17	202.38	
$\pi^*(C1-C7) \rightarrow \pi^*(C2-C3)$		46.17	203.43	13.45	13.45	13.44	
$\pi^*(C6-O15) \rightarrow \pi^*(C4-C5)$		57.63	59.83	20.12	20.11	20.05	
$\pi^*(C8-N14) \rightarrow \pi^*(C1-C7)$	38.41	43.30	60.74	60.75	60.84		
$\pi^*(C8-N14) \rightarrow \pi^*(C9-C10)$	79.61	77.95	19.83	19.82	19.79		
$\pi^*(C8-N14) \rightarrow \pi^*(C12-C13)$	88.18	83.53	274.85	274.60	273.19		

# Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie des dérivées de salicylideneaniline

Tableau. IV.4 (Suite)

	Donor-acceptor interactions	E2 (kcal/mol)				
		gaz	CHCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> CN	H <sub>2</sub> O
2SA-E	$\pi(\text{C8-C9}) \rightarrow \pi^*(\text{C7-N14})$	16.30	15.78	11.30	15.97	11.30
	$\pi(\text{C8-C9}) \rightarrow \pi^*(\text{C10-C11})$	18.19	18.17	16.00	18.15	16.00
	$\pi(\text{C8-C9}) \rightarrow \pi^*(\text{C12-C13})$	20.64	20.77	18.15	20.81	18.15
	$\pi(\text{C10-C11}) \rightarrow \pi^*(\text{C8-C9})$	22.84	22.97	20.81	23.02	20.82
	$\pi(\text{C10-C11}) \rightarrow \pi^*(\text{C12-C13})$	17.02	17.11	23.02	17.09	23.02
	$\pi(\text{C12-C13}) \rightarrow \pi^*(\text{C8-C9})$	17.96	17.89	17.09	17.83	17.09
	$\pi(\text{C12-C13}) \rightarrow \pi^*(\text{C10-C11})$	20.99	21.08	17.82	21.11	17.82
	LP(1)(N14) $\rightarrow \sigma^*(\text{C7-H20})$	11.05	46.24	46.01	10.29	45.98
	LP(1)(N14) $\rightarrow \sigma^*(\text{O15-H26})$	32.81	10.43	10.29	44.05	10.27
	LP(1) N14 $\rightarrow \pi^*(\text{C1-C7})$	58.9	61.28	62.14	62.15	62.12
	LP(1) N14 $\rightarrow \pi^*(\text{C8-C9})$	34.13	32.17	31.83	31.83	32.09
	LP(1) O15 $\rightarrow \sigma^*(\text{C1-C6})$	6.37	6.06	5.95	5.95	5.94
	LP(1) O15 $\rightarrow \sigma^*(\text{N14-H26})$	6.33	5.73	5.51	5.51	5.48
	LP(2) O15 $\rightarrow \sigma^*(\text{C1-C6})$	9.39	9.47	9.47	9.47	9.49
	LP(2) O15 $\rightarrow \sigma^*(\text{C5-C6})$	14.88	14.75	14.67	14.67	14.66
	LP(2) O15 $\rightarrow \sigma^*(\text{N14-H26})$	32.05	28.3	27.13	27.1	26.97
	$\pi^*(\text{C7-N14}) \rightarrow \pi^*(\text{C1-C2})$	72.12	74.32	75.05	75.14	75.25
	$\pi^*(\text{C7-N14}) \rightarrow \pi^*(\text{C8-C9})$	31.09	29.55	29.66	29.64	29.67
	$\pi^*(\text{C10-N11}) \rightarrow \pi^*(\text{C12-C13})$	283.60	528.95	466.07	465.49	460.66
	2SA-K	$\pi(\text{C2-C3}) \rightarrow \pi^*(\text{C4-C5})$	18.28	31.85	31.95	31.94
$\pi(\text{C4-C5}) \rightarrow \pi^*(\text{C2-C3})$		14.49	37.10	37.06	37.06	37.06
$\pi(\text{C4-C5}) \rightarrow \pi^*(\text{C6-O15})$		28.86	29.28	29.28	29.28	29.27
$\pi(\text{C7-N14}) \rightarrow \pi^*(\text{C8-C9})$		12.97	15.81	16.07	16.08	16.10
$\pi(\text{C8-C9}) \rightarrow \pi^*(\text{C7-N14})$		15.03	17.62	17.55	17.55	17.55
$\pi(\text{C8-C9}) \rightarrow \pi^*(\text{C10-C11})$		17.89	20.21	20.26	20.26	20.26
$\pi(\text{C8-C9}) \rightarrow \pi^*(\text{C12-C13})$		20.00	23.20	23.35	23.35	23.36
$\pi(\text{C10-C11}) \rightarrow \pi^*(\text{C8-C9})$		22.68	17.63	17.52	17.52	17.51
$\pi(\text{C10-C11}) \rightarrow \pi^*(\text{C12-C13})$		17.92	18.85	18.77	18.76	18.76
$\pi(\text{C12-C13}) \rightarrow \pi^*(\text{C8-C9})$		19.10	20.53	20.65	20.65	20.66
$\pi(\text{C12-C13}) \rightarrow \pi^*(\text{C10-C11})$		20.22	10.44	9.68	9.68	84.24
LP(1) O15 $\rightarrow \sigma^*(\text{C1-C6})$		6.42	5.97	5.79	5.78	5.77
LP(1) O15 $\rightarrow \sigma^*(\text{N14-H26})$		6.41	5.73	5.47	5.47	5.44
LP(2) O15 $\rightarrow \sigma^*(\text{C1-C6})$		9.47	10.02	10.26	10.27	10.29
LP(2) O15 $\rightarrow \sigma^*(\text{C5-C6})$		15.01	15.2	15.27	15.27	15.28
LP(2) O15 $\rightarrow \sigma^*(\text{N14-H26})$		33	27.6	25.59	25.56	25.38
LP(2) O15 $\rightarrow \sigma^*(\text{C5-C6})$		14.33	29.76	29.73	29.73	29.73
LP(2) O15 $\rightarrow \sigma^*(\text{N14-H31})$		23.32	17.59	17.53	17.53	17.52
LP(2) O15 $\rightarrow \pi^*(\text{C10-C11})$		29.77	158.23	156.42	156.39	156.22
LP(2) O15 $\rightarrow \sigma^*(\text{N17-O31})$		17.78	17.67	17.54	17.54	17.53
LP(2) O15 $\rightarrow \pi^*(\text{N17-O31})$	164.56	116.52	107.23	107.10	106.32	
LP(2) O15 $\rightarrow \pi^*(\text{C4-C5})$	93.56	50.92	51.34	51.34	51.39	
LP(2) O15 $\rightarrow \pi^*(\text{C4-C5})$	49.84	47.58	46.69	46.69	46.60	
LP(2) O15 $\rightarrow \pi^*(\text{C8-C9})$	19.59	18.28	17.88	17.88	17.84	
LP(2) O15 $\rightarrow \pi^*(\text{C2-C3})$	14.59	576.56	508.90	508.07	502.97	

E<sup>(2)</sup>: Energie de stabilisation ; E(j)-E(i): Différence d'énergie entre donneur (i) et accepteur (j) des orbitales NBO ; F(i,j): Elément de la matrice de Fock entre les orbitales NBO (i) et (j).



## Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie des dérivées de salicylideneaniline

En outre, les interactions les plus remarquables se produisent principalement entre les orbitales anti-liantes  $\pi^*(C1-C6)$  et  $\pi^*(C7-N14)$  comme donneur et les orbitales anti-liantes  $\pi^*(C2-C3)$ ,  $\pi^*(C4-C5)$ ,  $\pi^*(C1-C6)$  et  $\pi^*(C8-C13)$  comme accepteur avec de fortes énergies de stabilisation de l'ordre de 233.19, 226.70, 99.82 et 38.63 Kcal/mol, respectivement. La délocalisation de la charge dans la molécule **1-SAK** expliquée par les interactions donneur-accepteur entre les orbitales  $\pi$  (C-C) et les orbitales anti-liantes  $\pi^*(C-C)$  avec des valeurs d'énergie qui varient entre 14.34 et 18.70 Kcal/mol dans la phase gazeuse. D'autre part, les interactions entre les doublets libre d'atome d'oxygène et les orbitales anti-liantes (C-C) et (N-H). Ces interactions contribuent de façon significative à la stabilisation du système avec des valeurs d'énergie très importantes. Parmi ces interactions, l'interaction intramoléculaire  $n_2(O15) \rightarrow \sigma^*(C5-C6)$  entre le doublet libre de l'oxygène  $n_2(O15)$  et l'orbitale vacante anti-liante  $\sigma^*(C5-C6)$  et  $(LP_2)(O15) \rightarrow \sigma^*(N14-H26)$  entre le doublet libre de l'oxygène  $n_2(O15)$  et l'orbitale vacante anti-liante  $\sigma^*(N14-H26)$  est la plus forte avec une énergie de stabilisation de l'ordre de 14.05 et 23.22 Kcal/mol, respectivement. Les interactions les plus remarquables se produisent principalement entre les orbitales anti-liantes  $\pi^*(C1-C7)$ ,  $\pi^*(C6-O15)$  et  $\pi^*(C8-N14)$  comme donneur et les orbitales anti-liantes  $\pi^*(C2-C3)$ ,  $\pi^*(C4-C5)$ ,  $\pi^*(C1-C7)$ ,  $\pi^*(C9-C10)$  et  $\pi^*(C12-C13)$  comme accepteur avec de fortes énergies de stabilisation de l'ordre de 46.17, 57.63, 38.41, 79.61 et 88.18 Kcal/mol, respectivement. Les résultats de l'analyse NBO ont montré que les interactions  $\pi(C-C) \rightarrow \pi^*(C-C)$  ainsi que les interactions  $n(O)$  et  $n(N) \rightarrow \pi^*(C-C)$  et  $\sigma^*(C-H)$  ont conduit à une délocalisation dans les molécules 1-SAE[1-SAK] et 2-SAE[2-SAK]. Ces interactions confirment la conjugaison du système étudié et entraînent un transfert de charge intramoléculaire (ICT) provoquant sa stabilisation.

### IV. 1.5. Analyse de potentiel électrostatique

Une façon courante pour visualiser la distribution de charge dans une molécule est de cartographier le potentiel électrostatique sous la forme d'un tracé de contour à deux dimensions ou de la distribution du potentiel électrostatique de surface (ESP) ou du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) à trois dimensions. Le MEP est très important et plus largement utilisés. Son importance réside dans le fait qu'il présente simultanément la taille moléculaire, la forme ainsi que les régions de potentiel électrostatique positif, négatif et neutre en termes de graduation de couleur. Cette propriété physique est très utile dans l'étude de la structure moléculaire. En général, les différentes valeurs du potentiel électrostatique sont représentées par des couleurs différentes dans un intervalle donné. Le rouge représente les

## Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie des dérivées de salicylideneaniline

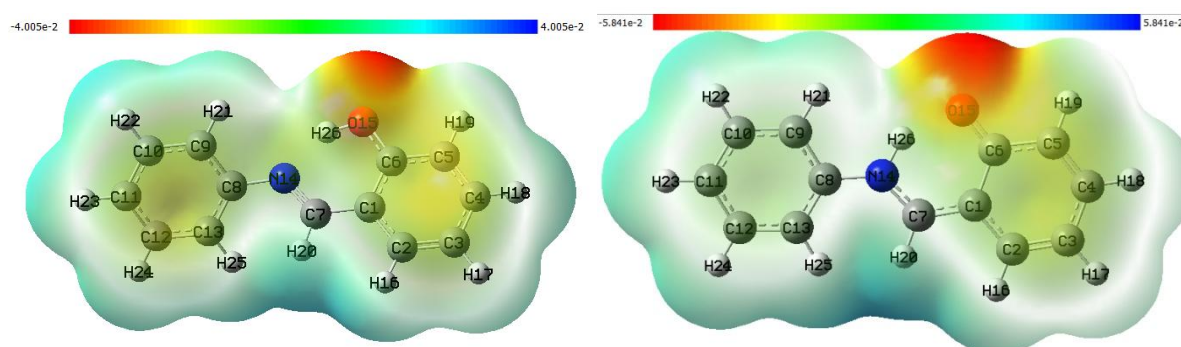
---

régions les plus négatives (potentiel électrostatique négatif correspond à une attraction du proton par la densité des électrons dans la molécule), le vert et le jaune montrent les régions les moins électrostatiques et le bleu indique les régions les plus positives (potentiel électrostatique positif correspond à la répulsion du proton par les noyaux atomiques dans les régions où la densité électronique est faible) du potentiel électrostatique et le vert représente la région du potentiel zéro. La **Figure IV.7.** représente la carte du potentiel électrostatique moléculaire dans le plan moyen de la molécule, elle montre des régions de différentes couleurs qui signifient que, les régions de couleur rouge et jaune sont des zones négatives où ils ont une réactivité électrophile ou il y a un maximum de densité électronique et la couleur bleu présente la zone positive qui a une réactivité nucléophile caractérisées par un minimum de densité électronique et Les zones proches de la neutralité sont apparues en vert au sein de la structure moléculaire étudiée. Les valeurs du potentiel électrostatique de la structure moléculaire de 1-SAE et [1-SAK] ont été représentées par des couleurs situées entre deux limites extrêmes. La limite inférieure est  $-4.005 \times 10^{-2}$  [ $-5.841 \times 10^{-2}$ ] eV et la limite supérieure est  $4.005 \times 10^{-2}$  [ $5.841 \times 10^{-2}$ ] eV. Le graphique représentant le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) de cette structure est illustré dans la **Figure IV.7.** On remarque que les régions moléculaires polarisées négativement sont schématisées en rouge et en jaune. Ces deux couleurs ont été localisées dans l'espace entourant les atomes d'oxygène. Ces régions sont caractérisées par les plus faibles valeurs de potentiel électrostatique où la densité électronique est majoritaire. Elles sont donc des sites électrophiles. Les régions moléculaires polarisées positivement sont schématisées en bleu. Ces régions sont localisées sur les atomes d'hydrogène liés aux cycles aromatiques. Elles sont caractérisées par les valeurs les plus élevées de potentiel électrostatique où la densité électronique est minoritaire. Elles sont donc des sites nucléophiles. Les zones proches de la neutralité sont apparues en vert au sein de la structure moléculaire étudiée.

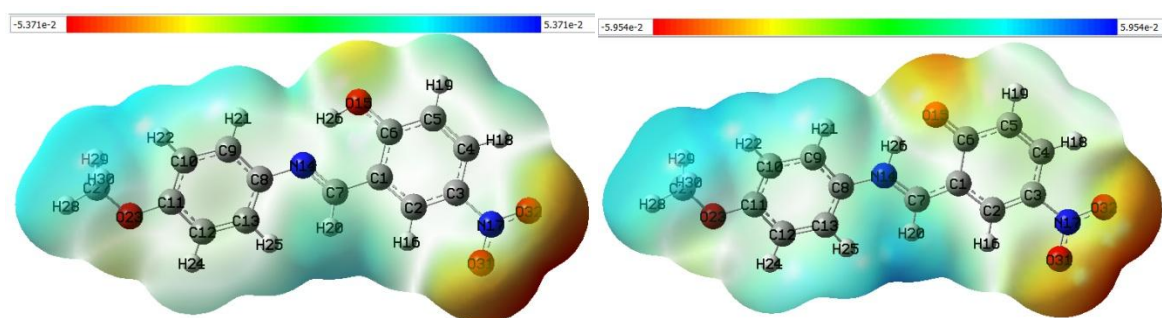
Concernant les géométries moléculaires de 2-SAE et [2-SAK], la carte du potentiel électrostatique a été représentée par les valeurs de potentiel moléculaire avec deux limites extrêmes situées entre  $5.371 \times 10^{-2}$  [ $-5.954 \times 10^{-2}$ ] eV et  $5.371 \times 10^{-2}$  [ $5.954 \times 10^{-2}$ ] eV dans un ruban affichant les sites réactifs en fonction des couleurs qui traduisent les valeurs de la densité électronique ou de potentiel électrostatique dans les régions moléculaires électrophile, nucléophile et neutre. Le graphique représentant le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) de cette structure est illustré dans la **Figure IV.8.** Le potentiel positif est situé autour

## Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie des dérivées de salicylideneaniline

des atomes d'hydrogène et le potentiel négatif est situé sur des atomes les plus électronégatifs O. La distribution de potentiel électrostatique montre que les régions de groupe C-H sont électropositifs tandis que les régions de potentiel électrostatique négatif sont situés autour de groupe hydroxyle OH. Le MEP [12] est un meilleur moyen pour identifier les sites d'interactions intra et intermoléculaires et ces sites donnent des informations sur la région où le composé peut avoir des interactions non covalentes comme les liaisons hydrogènes et les interactions ioniques.



**Figure. IV.7** Représentation graphique de potentiel électrostatique moléculaire (MEP) de 1-SAE [1-SAK]



**Figure. IV.8** Représentation graphique de potentiel électrostatique moléculaire (MEP) de 2-SAE [2-SAK]

Les résultats obtenus précédemment montrent ainsi que les sites les plus réactifs les tautomères étudiées 1-SAE [1-SAK] et 2-SAE [2-SAK] sont des sites contenant les atomes d'oxygène et d'hydrogène. Ces sites donnent des indications de l'effet électrostatique obtenu par la distribution de charges de la molécule et corrèle avec le moment dipolaire, les charges de Mulliken, l'électronégativité, la réactivité chimique de la molécule et les interactions

## *Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie des dérivées de salicylideneaniline*

---

intermoléculaires dans le cristal. Cette tendance de réactivité chimique des structures moléculaires étudiées peut être aussi prédite par la distribution de charges.

### **IV. 1.6. Etude de la distribution de charge**

Les charges atomiques contribuent à la caractérisation de comportement physicochimique des composés moléculaires organiques. Elles sont à l'origine de la création et même de la description de certaines propriétés des systèmes moléculaires (moment dipolaire, polarisabilité moléculaire, structure électronique...). Elles peuvent être utilisées dans la prédiction des sites réactionnels nucléophiles ou électrophiles favorisant les interactions intermoléculaires telles que les liaisons d'hydrogène dans les matériaux organiques [13, 14]. La distribution des charges sur les atomes suggèrent la formation des paires donneur et accepteur impliquant le transfert de charge dans la molécule. Les **Tableaux IV.5 et IV.6** regroupent les résultats de la distribution des charges sur les différents sites des molécules étudiées, calculés suivant l'analyse de population de Mulliken

(MPA) et l'analyse de l'orbitale naturelle de liaison (NBO) en utilisant la méthode DFT/B3LYP/6-31G (d,p). La distribution des charges atomiques obtenues par la MPA et la NBO de la structure moléculaire de 1SA-E [1SA-K] et 2SA-E [2SA-K] est représentée sur les **Figures. IV.9- IV.12**, respectivement. Les valeurs des charges atomiques des structures moléculaires 1SA-E [1SA-K], et Pour les formes 2SA-E [(2SA-K)] calculées par les deux analyses populationnelles (MPA et NBO) ont montré une même tendance. La seconde observation qu'on a remarquée est que, les valeurs absolues des charges atomiques déterminées par la NBO et celles obtenues par la MPA en phase gazeuse et dans les solvants ne présentent pas de grande divergences entre elles. En plus, tous les atomes d'hydrogène associés à structures moléculaires 1SA-E [1SA-K] sont chargés positivement. Tandis que la structure moléculaire 2SA-E a eu une même tendance sauf pour la structure [2SA-K] le cas des atomes H26 et H30. Pour les deux analyses populationnelles, Les valeurs les plus élevée des charges atomiques positives pour les tautomères 1SA-E et [1SA-K] est celle de l'atome C6 de groupement carbonyle. Cette charge atomique a été influencée principalement par l'électronégativité de l'atome d'oxygène O15. Et pour les tautomères 2SA-E est celle de l'atome O32 on revanche que pour le tautomère [2SA-K] est celle de l'atome N17 avec l'analyse NBO et C6 avec l'analyse Mulliken. La distribution des charges atomiques calculée par la NBO révèle que les valeurs les plus élevés des charges atomiques négatives (à l'exception des atomes de carbone liés aux atomes d'hydrogène) ont été accordées aux

## *Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie des dérivées de salicylideneaniline*

hétéroatomes suivants : N14, N17, O15, O26, O31, O32. Dans ce cas, la NBO a été plus prévisible que la MPA en ce qui concerne la tendance de la réactivité chimique. En fait, la NBO montre que l'atome O15 du groupement carbonyle et les atomes d'azote dans le groupement nitro sont plus favorables d'être accepteurs dans les interactions intermoléculaires. D'autre part, les charges positives les plus élevées sont portées par les hydrogènes de la molécule 1SA-E [1SA-K] et 1SA-E H26et on trouve H16 pour [2SA-K] car Cette charge atomique a été influencée principalement par l'électronégativité de l'atome d'oxygène O31. Ceci indique clairement la présence d'une liaison hydrogène moléculaire intramoléculaire (O ... N-H). Une même prédiction a été montrée par les deux analyses de population MPA et NBO. Ces atomes d'hydrogène ont formé donc une région nucléophile qui possède plus d'aptitude d'interagir par des interactions intermoléculaires.

**Tableau. IV.5** Charges de Mulliken et de NBO de 1SA-E optimisée aux niveaux de calcul B3LYP/6-31G (d,p)

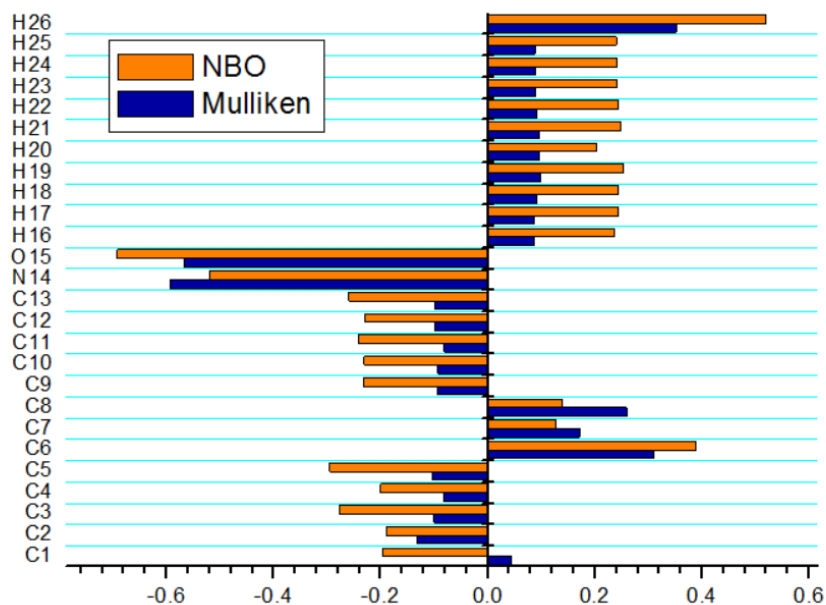
atome	Mulliken					NBO				
	gaz	CHCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> CN	H <sub>2</sub> O	gaz	CHCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> CN	H <sub>2</sub> O
C1	0.045	0.038	0.034	0.034	0.033	-0.197	-0.198	-0.198	-0.198	-0.198
C2	-0.133	-0.140	-0.143	-0.143	-0.143	-0.189	-0.190	-0.190	-0.190	-0.190
C3	-0.100	-0.111	-0.115	-0.115	-0.115	-0.278	-0.281	-0.282	-0.282	-0.282
C4	-0.083	-0.092	-0.095	-0.095	-0.095	-0.200	-0.203	-0.204	-0.204	-0.204
C5	-0.104	-0.116	-0.121	-0.121	-0.121	-0.295	-0.302	-0.305	-0.305	-0.305
C6	0.310	0.305	0.302	0.302	0.302	0.388	0.381	0.377	0.377	0.377
C7	0.171	0.173	0.174	0.174	0.174	0.127	0.129	0.131	0.131	0.131
C8	0.259	0.256	0.254	0.254	0.254	0.139	0.135	0.133	0.133	0.133
C9	-0.094	-0.105	-0.110	-0.110	-0.110	-0.232	-0.237	-0.239	-0.239	-0.240
C10	-0.093	-0.103	-0.107	-0.107	-0.107	-0.231	-0.236	-0.238	-0.238	-0.238
C11	-0.081	-0.091	-0.095	-0.095	-0.096	-0.242	-0.246	-0.247	-0.247	-0.247
C12	-0.099	-0.109	-0.114	-0.114	-0.114	-0.229	-0.233	-0.234	-0.234	-0.235
C13	-0.099	-0.107	-0.110	-0.110	-0.111	-0.260	-0.261	-0.262	-0.262	-0.262
N14	-0.594	-0.601	-0.604	-0.604	-0.604	-0.519	-0.523	-0.525	-0.525	-0.526
O15	-0.567	-0.586	-0.593	-0.593	-0.593	-0.692	-0.707	-0.713	-0.713	-0.714
H16	0.086	0.104	0.112	0.112	0.113	0.237	0.246	0.250	0.250	0.250
H17	0.086	0.099	0.104	0.104	0.105	0.243	0.249	0.252	0.252	0.252
H18	0.092	0.105	0.110	0.111	0.111	0.243	0.249	0.252	0.252	0.252
H19	0.099	0.104	0.105	0.105	0.105	0.253	0.255	0.255	0.255	0.255
H20	0.096	0.115	0.123	0.123	0.124	0.202	0.212	0.216	0.216	0.217
H21	0.095	0.102	0.105	0.105	0.105	0.248	0.251	0.252	0.252	0.252
H22	0.091	0.102	0.107	0.107	0.107	0.243	0.249	0.251	0.251	0.251
H23	0.088	0.100	0.104	0.104	0.105	0.241	0.247	0.249	0.249	0.250
H24	0.090	0.102	0.108	0.108	0.108	0.242	0.248	0.251	0.251	0.251
H25	0.088	0.102	0.109	0.109	0.110	0.240	0.247	0.250	0.250	0.250
H26	0.352	0.354	0.355	0.355	0.355	0.520	0.520	0.520	0.520	0.520

## *Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie des dérivées de salicylideneaniline*

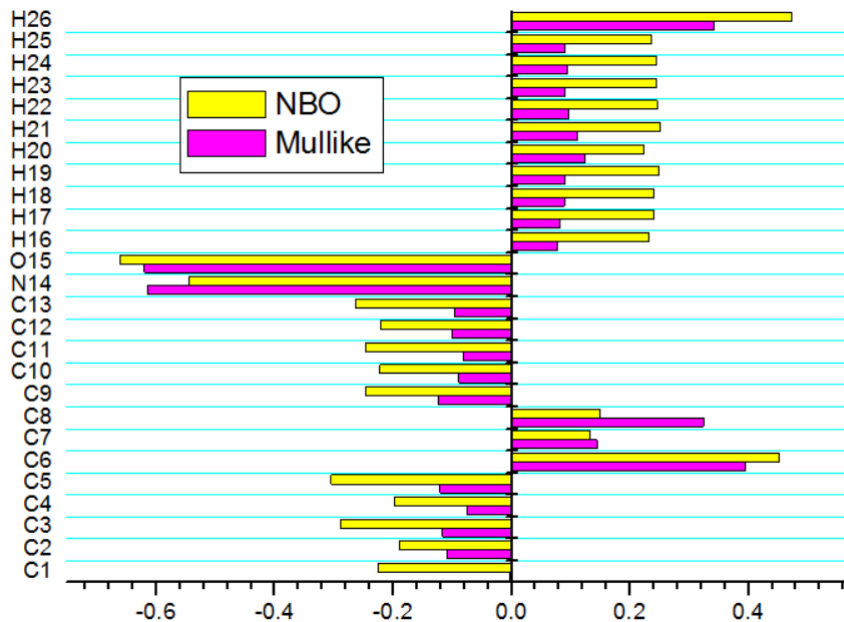
**Tableau. IV.6** Charges de Mulliken et de NBO de 1SA-K optimisée aux niveaux de calcul B3LYP/6-31G (d,p)

atome	Mulliken					NBO				
	gaz	CHCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> CN	H <sub>2</sub> O	gaz	CHCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> CN	H <sub>2</sub> O
C1	-0.004	-0.013	-0.017	-0.018	-0.018	-0.225	-0.231	-0.233	-0.233	-0.233
C2	-0.109	-0.117	-0.120	-0.120	-0.120	-0.189	-0.187	-0.186	-0.186	-0.186
C3	-0.117	-0.130	-0.135	-0.135	-0.136	-0.289	-0.298	-0.301	-0.301	-0.302
C4	-0.075	-0.083	-0.086	-0.086	-0.086	-0.197	-0.197	-0.198	-0.198	-0.198
C5	-0.121	-0.137	-0.144	-0.144	-0.145	-0.305	-0.318	-0.324	-0.325	-0.325
C6	0.394	0.386	0.382	0.382	0.382	0.451	0.442	0.438	0.438	0.437
C7	0.144	0.148	0.151	0.151	0.152	0.133	0.144	0.149	0.149	0.149
C8	0.324	0.314	0.312	0.312	0.313	0.149	0.143	0.140	0.140	0.140
C9	-0.124	-0.128	-0.131	-0.131	-0.132	-0.246	-0.248	-0.250	-0.250	-0.250
C10	-0.089	-0.098	-0.102	-0.102	-0.102	-0.223	-0.227	-0.229	-0.229	-0.230
C11	-0.082	-0.090	-0.093	-0.093	-0.093	-0.247	-0.247	-0.247	-0.247	-0.248
C12	-0.100	-0.109	-0.113	-0.113	-0.114	-0.221	-0.224	-0.225	-0.225	-0.225
C13	-0.097	-0.104	-0.107	-0.107	-0.107	-0.263	-0.262	-0.261	-0.261	-0.261
N14	-0.615	-0.604	-0.602	-0.602	-0.603	-0.545	-0.537	-0.534	-0.534	-0.534
O15	-0.620	-0.650	-0.662	-0.662	-0.663	-0.662	-0.694	-0.707	-0.707	-0.708
H16	0.078	0.098	0.107	0.107	0.108	0.232	0.241	0.246	0.246	0.246
H17	0.082	0.093	0.098	0.098	0.099	0.241	0.246	0.249	0.249	0.249
H18	0.089	0.100	0.105	0.105	0.106	0.240	0.246	0.248	0.248	0.248
H19	0.091	0.089	0.088	0.088	0.087	0.248	0.246	0.245	0.245	0.245
H20	0.124	0.150	0.161	0.162	0.163	0.224	0.237	0.243	0.243	0.244
H21	0.112	0.119	0.121	0.121	0.121	0.251	0.254	0.255	0.255	0.255
H22	0.097	0.109	0.113	0.113	0.114	0.246	0.252	0.255	0.255	0.255
H23	0.091	0.104	0.109	0.109	0.109	0.244	0.250	0.252	0.252	0.253
H24	0.094	0.108	0.114	0.114	0.114	0.244	0.251	0.254	0.254	0.255
H25	0.090	0.110	0.119	0.119	0.120	0.237	0.247	0.251	0.251	0.252
H26	0.342	0.334	0.332	0.332	0.332	0.473	0.472	0.471	0.471	0.471

## Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie des dérivées de salicylideneaniline



**Figure. IV.9** Représentation graphique des charges atomiques de 1SA-E calculées avec le niveau B3LYP/6-31G (d,p) en utilisant les analyses de population de Mulliken et NBO



**Figure. IV.10** Représentation graphique des charges atomiques de 1SA-K calculées avec le niveau B3LYP/6-31G (d,p) en utilisant les analyses de population de Mulliken et NBO

## *Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie des dérivées de salicylideneaniline*

**Tableau. IV.7** Charges de Mulliken et de NBO de 2SA-E optimisée aux niveaux de calcul B3LYP/6-31G (d,p)

atome	Mulliken					NBO				
	gaz	CHCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> CN	H <sub>2</sub> O	gaz	CHCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> CN	H <sub>2</sub> O
C1	0.047	-0.182	0.018	0.018	0.018	-0.180	0.021	-0.180	-0.180	-0.180
C2	-0.176	-0.166	-0.139	-0.139	-0.139	-0.232	-0.142	-0.164	-0.164	-0.164
C3	0.344	0.022	0.244	0.244	0.244	0.284	0.241	0.022	0.022	0.022
C4	-0.128	-0.187	-0.089	-0.089	-0.089	-0.283	-0.089	-0.186	-0.186	-0.186
C5	-0.118	-0.290	-0.124	-0.124	-0.124	-0.278	-0.121	-0.291	-0.291	-0.291
C6	0.309	0.410	0.337	0.337	0.337	0.363	0.336	0.410	0.410	0.410
C7	0.173	0.119	0.194	0.194	0.194	0.125	0.191	0.121	0.121	0.121
C8	0.257	0.102	0.261	0.261	0.261	0.131	0.263	0.101	0.100	0.100
C9	-0.093	-0.207	-0.122	-0.122	-0.122	-0.224	-0.117	-0.208	-0.208	-0.209
C10	-0.128	-0.321	-0.149	-0.149	-0.150	-0.229	-0.146	-0.321	-0.321	-0.321
C11	0.129	0.328	0.357	0.357	0.357	-0.033	0.358	0.327	0.327	0.327
C12	-0.136	-0.271	-0.146	-0.146	-0.147	-0.227	-0.141	-0.274	-0.274	-0.275
C13	-0.096	-0.238	-0.107	-0.107	-0.107	-0.252	-0.104	-0.238	-0.238	-0.238
N14	-0.595	-0.507	-0.621	-0.621	-0.621	-0.514	-0.619	-0.508	-0.508	-0.508
O15	-0.577	-0.686	-0.573	-0.574	-0.574	-0.700	-0.569	-0.689	-0.689	-0.689
H16	0.094	0.276	0.148	0.148	0.148	0.247	0.144	0.278	0.278	0.278
O17	-0.528	0.514	0.377	0.377	0.377	-0.526	0.378	0.515	0.515	0.515
H18	0.090	0.279	0.144	0.144	0.145	0.244	0.143	0.279	0.279	0.279
H19	0.099	0.267	0.127	0.127	0.127	0.253	0.124	0.268	0.268	0.268
H20	0.096	0.216	0.134	0.134	0.135	0.201	0.125	0.220	0.220	0.221
H21	0.094	0.254	0.113	0.114	0.114	0.247	0.110	0.256	0.256	0.256
H22	0.082	0.255	0.118	0.118	0.118	0.239	0.111	0.258	0.258	0.259
C23	-0.382	-0.520	-0.528	-0.528	-0.528	-0.700	-0.524	-0.523	-0.523	-0.523
H24	0.081	0.258	0.112	0.112	0.112	0.238	0.110	0.259	0.259	0.259
H25	0.087	0.249	0.117	0.117	0.117	0.240	0.110	0.252	0.252	0.253
H26	0.349	0.522	0.369	0.369	0.369	0.519	0.366	0.522	0.522	0.522
C27	-0.077	-0.334	-0.095	-0.095	-0.095	-0.327	-0.092	-0.335	-0.335	-0.335
H28	0.109	0.239	0.138	0.138	0.138	0.204	0.137	0.239	0.239	0.239
H29	0.123	0.214	0.130	0.130	0.130	0.232	0.126	0.216	0.216	0.216
H30	0.109	0.214	0.130	0.130	0.130	0.204	0.126	0.216	0.216	0.216
H31	0.113	-0.416	-0.437	-0.438	-0.438	0.242	-0.430	-0.422	-0.422	-0.422
H32	0.118	-0.412	-0.435	-0.435	-0.436	0.244	-0.427	-0.420	-0.420	-0.421
H33	0.128	-0.182	0.018	0.018	0.018	0.249	0.021	-0.180	-0.180	-0.180

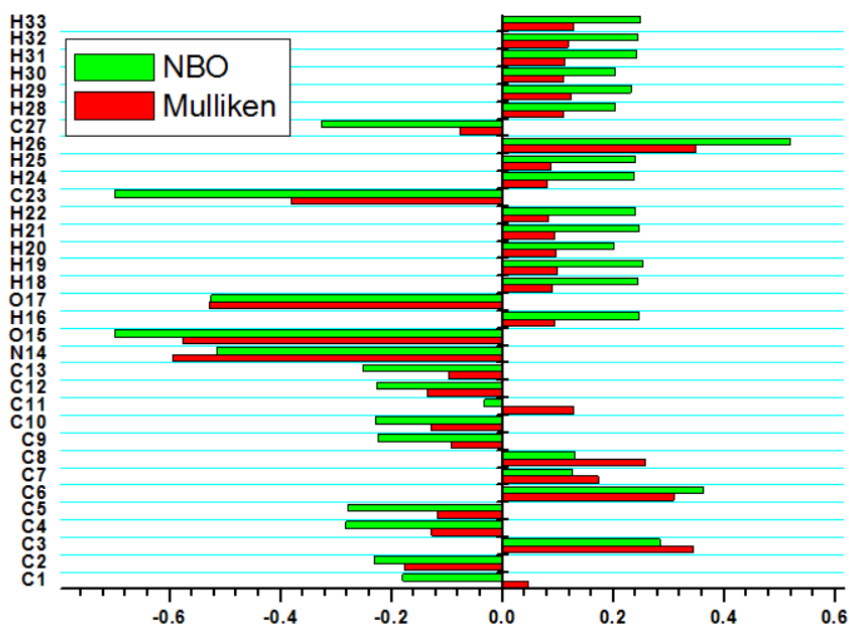


## *Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie des dérivées de salicylideneaniline*

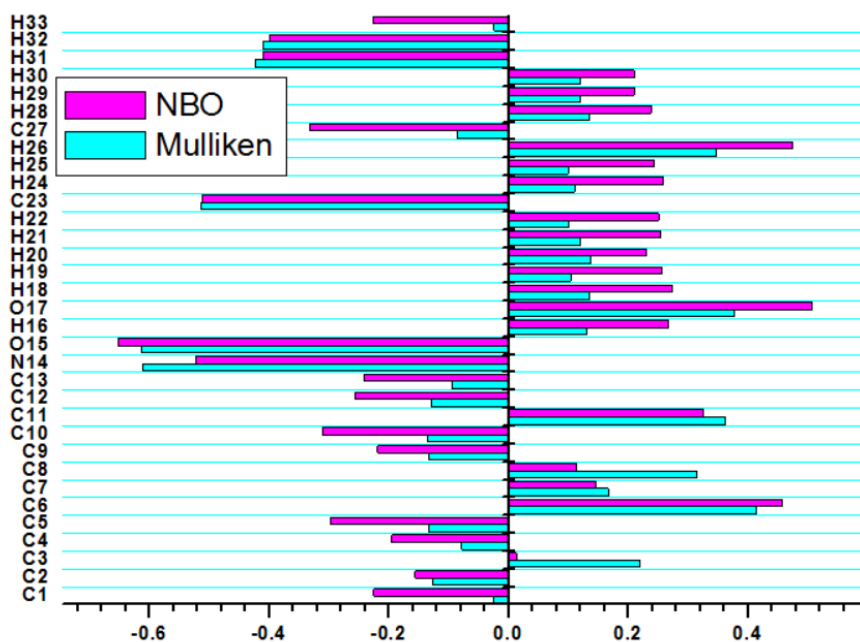
**Tableau. IV.8** Charges de Mulliken et de NBO de 2SA-K optimisée aux niveaux de calcul B3LYP/6-31G (d,p)

atome	Mulliken					NBO				
	gaz	CHCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> CN	H <sub>2</sub> O	gaz	CHCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> CN	H <sub>2</sub> O
C1	-0.024	-0.029	-0.031	-0.031	-0.031	-0.225	-0.225	-0.224	-0.224	-0.224
C2	-0.126	-0.122	-0.120	-0.120	-0.120	-0.156	-0.148	-0.144	-0.144	-0.144
C3	0.219	0.224	0.227	0.227	0.227	0.013	0.008	0.006	0.006	0.006
C4	-0.078	-0.081	-0.082	-0.082	-0.082	-0.195	-0.196	-0.196	-0.196	-0.196
C5	-0.133	-0.144	-0.148	-0.148	-0.149	-0.297	-0.304	-0.306	-0.306	-0.307
C6	0.414	0.412	0.411	0.411	0.411	0.457	0.455	0.455	0.455	0.455
C7	0.167	0.178	0.183	0.183	0.184	0.145	0.158	0.163	0.163	0.163
C8	0.315	0.308	0.305	0.305	0.305	0.114	0.108	0.106	0.106	0.106
C9	-0.132	-0.136	-0.138	-0.138	-0.138	-0.219	-0.219	-0.219	-0.219	-0.219
C10	-0.136	-0.142	-0.145	-0.145	-0.145	-0.311	-0.312	-0.313	-0.313	-0.313
C11	0.362	0.363	0.363	0.363	0.363	0.326	0.330	0.330	0.330	0.330
C12	-0.129	-0.139	-0.144	-0.144	-0.144	-0.256	-0.262	-0.264	-0.264	-0.265
C13	-0.095	-0.099	-0.099	-0.099	-0.099	-0.242	-0.239	-0.237	-0.237	-0.237
N14	-0.611	-0.600	-0.596	-0.596	-0.595	-0.522	-0.506	-0.501	-0.501	-0.500
O15	-0.613	-0.633	-0.640	-0.640	-0.641	-0.653	-0.673	-0.680	-0.680	-0.681
H16	0.131	0.141	0.145	0.145	0.146	0.267	0.272	0.274	0.274	0.275
O17	0.377	0.370	0.367	0.367	0.367	0.507	0.507	0.507	0.507	0.507
H18	0.135	0.136	0.135	0.135	0.135	0.274	0.274	0.274	0.274	0.274
H19	0.104	0.107	0.108	0.108	0.108	0.256	0.257	0.257	0.257	0.257
H20	0.137	0.165	0.176	0.176	0.177	0.230	0.245	0.250	0.251	0.251
H21	0.119	0.128	0.131	0.131	0.132	0.254	0.259	0.261	0.261	0.261
H22	0.101	0.119	0.125	0.125	0.126	0.251	0.259	0.263	0.263	0.263
C23	-0.513	-0.522	-0.526	-0.526	-0.526	-0.512	-0.517	-0.519	-0.519	-0.519
H24	0.111	0.118	0.120	0.120	0.120	0.259	0.262	0.263	0.263	0.263
H25	0.100	0.120	0.128	0.128	0.129	0.243	0.253	0.257	0.257	0.257
H26	0.347	0.342	0.341	0.341	0.341	0.475	0.474	0.474	0.474	0.474
C27	-0.086	-0.094	-0.097	-0.097	-0.097	-0.331	-0.334	-0.336	-0.336	-0.336
H28	0.134	0.139	0.140	0.140	0.140	0.238	0.240	0.241	0.241	0.241
H29	0.119	0.129	0.132	0.132	0.132	0.210	0.216	0.218	0.218	0.218
H30	0.119	0.128	0.132	0.132	0.132	0.210	0.215	0.218	0.218	0.218
H31	-0.423	-0.447	-0.455	-0.456	-0.456	-0.410	-0.433	-0.441	-0.441	-0.441
H32	-0.411	-0.438	-0.449	-0.449	-0.451	-0.400	-0.426	-0.436	-0.436	-0.438
H33	-0.024	-0.029	-0.031	-0.031	-0.031	-0.225	-0.225	-0.224	-0.224	-0.224

## Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie des dérivées de salicylideneaniline



**Figure. IV. 11** Représentation graphique des charges atomiques de 2SA-E calculées avec le niveau B3LYP/6-31G (d,p) en utilisant les analyses de population de Mulliken et NBO

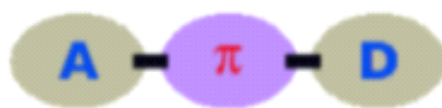


**Figure. IV. 12** Représentation graphique des charges atomiques de 2SA-K calculées avec le niveau B3LYP/6-31G (d,p) en utilisant les analyses de population de Mulliken et NBO

# Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie des dérivées de salicylideneaniline

## IV. 1.7. Propriétés optiques non linéaires

Les molécules organiques utilisées pour l'optique non linéaire contiennent généralement une combinaison donneur-accepteur connectée par un pont conjugué. Ce système d'électrons  $\pi$  délocalisés reliant les cycles aromatiques utilisés comme donneurs ou accepteurs, autorise un transfert de charges important entre les groupes à ses extrémités, et par conséquent des moments dipolaires élevés d'états fondamentaux et excités sont possibles. Les moments dipolaires conduisent encore à une hyperpolarisabilité élevée du deuxième ordre qui est la condition pour l'utilisation en ONL. Les molécules dipolaires « push-pull » représentent la première famille de molécules qui présentent de fortes propriétés optiques non linéaires (ONL). Ce sont en fait des molécules constituées d'un groupe électro-donneur (D) et d'un groupe électro-accepteur (A) reliés par un pont  $\pi$ -conjugué polarisable. La **Figure. IV. 13** présente le schéma classique des molécules push-pull avec des exemples de groupes (D, A) et de ponts conjugués. Les propriétés optiques non linéaires (ONL) de ce type de molécule sont caractérisées par un fort transfert de charges intramoléculaire (TCI) de faible énergie.



**Figure. IV. 13** Représentation schématique d'une molécule « push-pull »

Les équations complètes pour calculer la grandeur du moment dipolaire totale ( $\mu_{\text{tot}}$ ), la polarisabilité totale ( $\alpha_{\text{tot}}$ ) et le premier ordre de l'hyper polarisabilité ( $\beta_{\text{tot}}$ ), en utilisant les composantes x, y, z du programme Gaussienne 09 sont les suivantes:

$$\mu_{\text{tot}} = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (\text{IV.7})$$

$$\alpha_{\text{tot}} = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3} \quad (\text{IV.8})$$

$$\beta_{\text{tot}} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (\text{IV.9})$$

Où :

- $\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz}$
- $\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{xyy} + \beta_{yzz}$
- $\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yzz}$

## Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie des dérivées de salicylideneaniline

Cependant, les valeurs  $\beta$  et  $\alpha$  sont exprimées en unités atomiques (a.u), de sorte qu'elles ont été converties en unités électroniques (esu).

- $\alpha : 1 \text{ a.u} = 0.1482 \times 10^{-24} \text{ esu}$
- $\beta : 1 \text{ a.u} = 8.6393 \times 10^{-33} \text{ esu}$

Généralement, l'activité optique non linéaire est directement liée aux valeurs de la polarisabilité  $\alpha_{\text{tot}}$  et de l'hyperpolarisabilité de premier ordre  $\beta_{\text{tot}}$ . A partir des géométries optimisées, les composantes du tenseur de polarisabilité sont obtenues en calculant les dérivées premières, et secondes de l'énergie par rapport aux coordonnées cartésiennes du champ électrique. Nous nous sommes intéressés alors à faire une étude comparative entre les résultats des propriétés NLO trouvées par la fonctionnelle B3LYP dans la phase gazeuse et ceux obtenus par la même fonctionnelle danses différent solvant c'est-à-dire l'étude de l'effet de solvants sur ces propriétés NLO des tautomères étudiées 1-SAE [1-SAK] et 2-SAE [2-SAK]. Les propriétés ONL étant affectées par l'environnement [15]. Le moment dipolaire moléculaire, la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité du premier ordre ont été calculés en considérant le modèle du continuum polarisable (PCM) à l'aide du la variante du formalisme d'équation intégral (IEFPCM)) [16] au niveau B3LYP/6-31G (d,p). Les solvants chloroforme (**CHCl<sub>3</sub>**), méthanol (**CH<sub>3</sub>OH**), acétonitrile (**CH<sub>3</sub>CN**), eau (**H<sub>2</sub>O**) et gaz ont été utilisés. Les paramètres NLO ainsi que l'écart énergétique HOMO-LUMO sont regroupés dans le **Tableau. IV.9**. Généralement, l'activité optique non linéaire est directement liée aux valeurs de la polarisabilité  $\alpha$  et de l'hyperpolarisabilité de premier ordre  $\beta$ . Nous pouvons voir que la valeur la plus élevée de la polarisabilité obtenue par (DFT/B3LYP) dans le **Tableau. IV.9**, pour le tautomère 2SA-K, les valeurs du moment dipolaire moléculaire sont de 9.5102, 11.8432, 12.6364, 12.6490, 12.7228 Debye, respectivement. A partir des géométries optimisées, les composantes du tenseur de polarisabilité sont obtenues en calculant les dérivées premières, et secondes de l'énergie par rapport aux coordonnées cartésiennes du champ électrique. Dans l'approche ab initio et de la DFT réalisée par GAUSSIAN 09, les dérivées secondes de l'énergie sont calculées analytiquement [17]. Les valeurs de polarisabilité moléculaire sont égales à  $3.3873 \times 10^{-23}$ ,  $4.2997 \times 10^{-23}$ ,  $4.67589 \times 10^{-23}$ ,  $4.68224 \times 10^{-23}$  et  $4.71946 \times 10^{-23}$  esu, respectivement. Les valeurs de l'hyperpolarisabilité  $\beta$  en phase gazeuse, calculées sont égales à  $59.6471 \times 10^{-30}$ ,  $141.872 \times 10^{-30}$ ,  $185.42 \times 10^{-30}$ ,  $186.19 \times 10^{-30}$  et  $190.726 \times 10^{-30}$  esu, respectivement. Dans le **Tableau. IV.9**, Il apparaît clairement que les valeurs du moment dipolaire, polarisabilités et l'hyper-polarisabilités de la

## *Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie des dérivées de salicylideneaniline*

forme énol sont inférieurs à ceux de la forme céto en phases gazeuse et en solvant. Pour les tautomères étudiées 1SA-E, [1SA-K], 2SA-E et [2SA-K] les valeurs de l'hyperpolarisabilité dans la solution sont supérieurs à ceux obtenus dans la phase gazeuse. le classement de  $\beta$  est de l'ordre  $\beta_{1SA-E} < \beta_{[1SA-K]} < \beta_{2SA-E} < \beta_{[2SA-K]}$ . Les valeurs plus élevées du moment dipolaire, de la polarisabilité et de l'hyper-polarisabilité expliquent le transfert de charge intramoléculaire au sein de la molécule, qui est importants pour des propriétés NLO plus actives.

**Tableau. IV.9** Valeurs de moments dipolaires(Debye), polarisabilités ( $\times 10^{-23}$  esu) et hyper-polarisabilités ( $\times 10^{-30}$  esu) des tautomères étudiées 1-SAE [1-SAK] et 2-SAE [2-SAK] obtenues par DFT avec différents solvants

	gaz	CHCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> CN	H <sub>2</sub> O
Moments dipolaires $\mu$ (D)					
1SA-E	2.2188	2.8493	3.1450	3.1502	3.1807
1SA-K	3.5588	4.8242	5.3741	5.3834	5.4357
2SA-E	7.2012	8.4723	8.8329	8.8383	8.8695
2SA-K	9.5102	11.8432	12.6364	12.6490	12.7228
Polarisabilités $\alpha \times 10^{-23}$ (esu)					
1SA-E	2.40452	2.96323	3.19147	3.19532	3.21793
1SA-K	2.55419	3.18484	3.44154	3.44588	3.47721
2SA-E	3.17009	3.93726	4.24818	4.25342	4.2842
2SA-K	3.3873	4.2997	4.67589	4.68224	4.71946
hyper-polarisabilités $\beta \times 10^{-30}$ (esu)					
1SA-E	3.02449	6.09849	8.01743	8.05362	8.26833
1SA-K	5.59875	14.5435	19.7898	19.8896	20.8369
2SA-E	43.1318	94.5643	118.877	119.294	121.751
2SA-K	59.6471	141.872	185.42	186.19	190.726

La valeur de  $\beta$  en phase gazeuse de tautomère 2SA-K est égale à  $59.6471 \times 10^{-30}$  (186 fois celle de l'urée) [18], (L'urée est l'une des molécules prototypiques utilisées dans l'étude des propriétés NLO des systèmes moléculaires et elle a été utilisée comme une valeur seuil pour faire la comparaison.) . Enfin, nous pouvons nous dire que nos tautomères pourraient être des candidats potentiels pour de futures recherches sur les propriétés optiques non linéaires.

## Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie des dérivées de salicylideneaniline

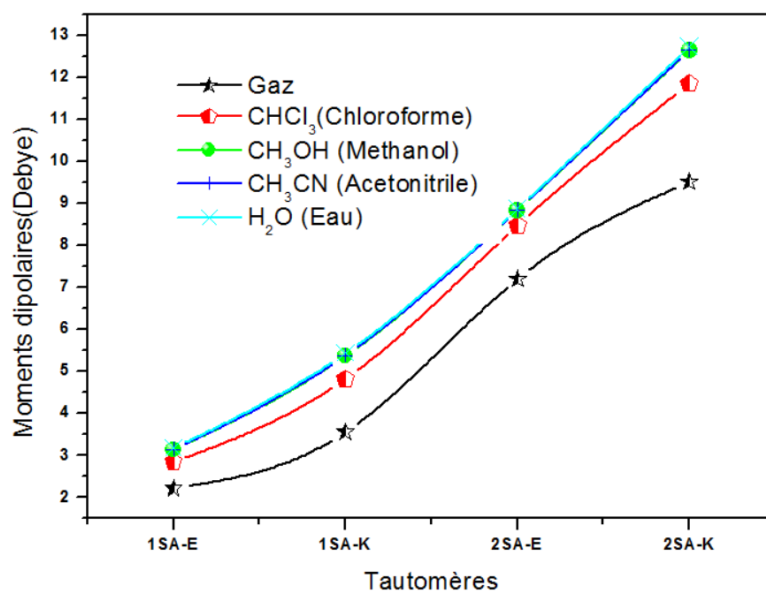


Figure. IV. 14 Variation du moment dipolaire des tautomères étudiés avec la variation de polarité de solvant

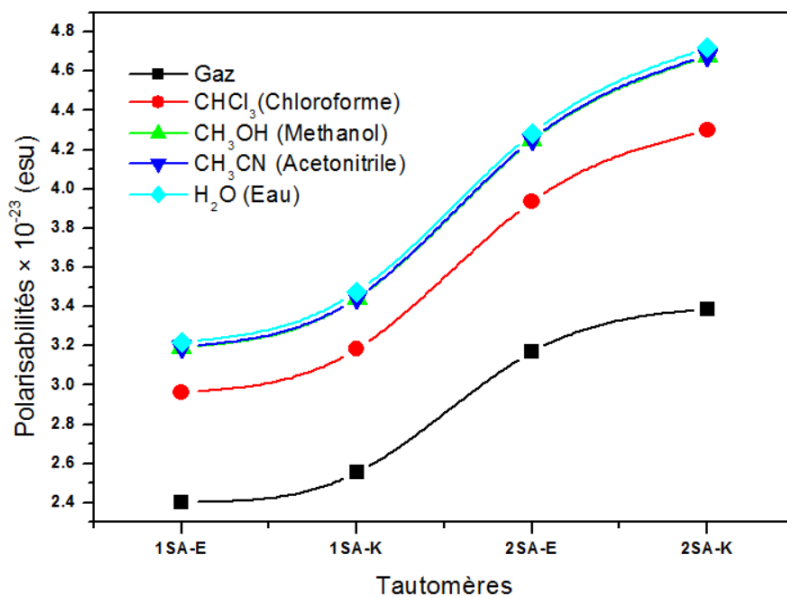
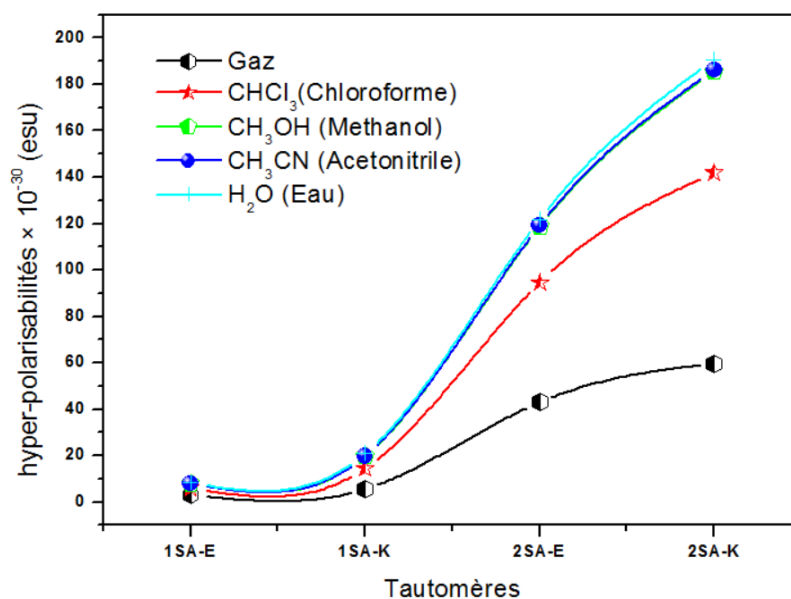


Figure. IV. 15 Variation de la polarisabilité des tautomères étudiés avec la variation de polarité de solvant

## Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie des dérivées de salicylideneaniline



**Figure. IV. 16** Variation d'hyper-polarisabilités des tautomères étudiées avec la variation de polarité de solvant

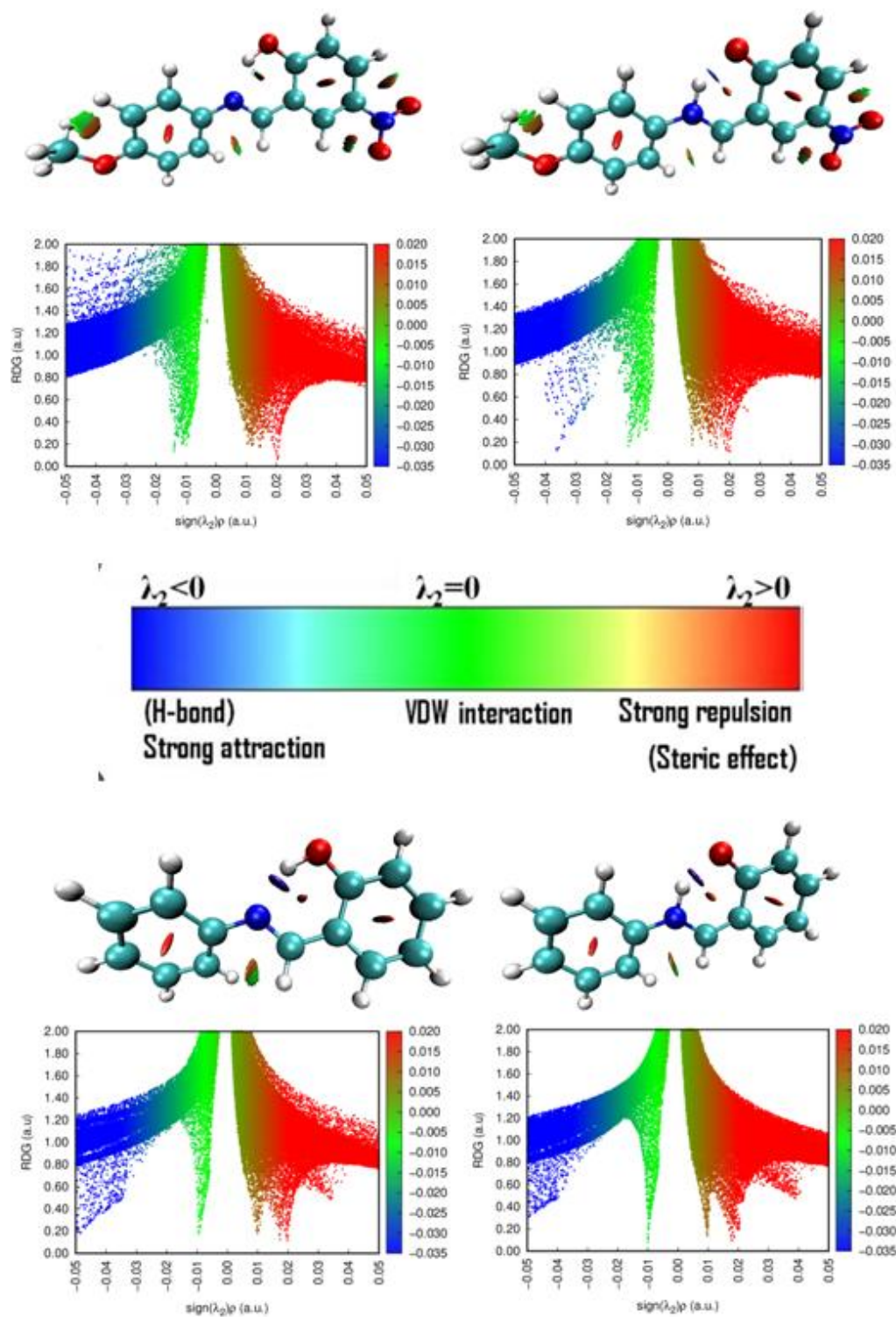
### IV. 1.8. Analyse du gradient réduit de la densité (RDG)

La méthode d'analyse des interactions non covalentes fournit la visualisation graphique des régions où des interactions non-covalentes se produisent dans l'espace réel, cette méthode capable de distinguer les liaisons hydrogène, les interactions de van der Waals et les interactions stériques répulsives [19]. Elle est basée sur l'étude du gradient réduit de la densité ("Reduced Gradient Density", RDG),  $RDG(\mathbf{r})$ , en fonction de la densité :

$$RDG(\mathbf{r}) = \frac{1}{2(3\pi r^2)^{\frac{1}{3}}} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r})} \quad (\text{IV.10})$$

Où  $\rho(\mathbf{r})$  est la densité électronique et  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  est le vecteur gradient de la densité électronique. La densité et le gradient réduit de la densité peuvent être calculés en tout point de l'espace. Les résultats du calcul de l'interaction faible dépendent de la densité électronique et de la valeur propre  $\lambda_2$ . La valeur  $\lambda_2$  a été utilisée pour discriminer les types et les intensités d'interaction.

## Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie des dérivées de salicylideneaniline



**Figure. IV. 17** Isosurfaces RDG colorées représentant des régions d'interaction non covalente (NCI) dans les tautomères étudiés calculées par la fonctionnelle B3LYP



## *Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie des dérivées de salicylideneaniline*

---

Les liaisons sont représentées par une valeur supérieure à zéro, tandis que l'anti liaison est représenté par une valeur inférieure à zéro. Plus précisément, le grand signe négatif  $(\lambda^2)\rho$  indique les interactions attractives, telles que la liaison hydrogène ou dipôle-dipôle, tandis que les grandes valeurs positives du signe  $(\lambda^2)\rho$  indiquent une interaction sans liaison. Dans un fort effet de répulsion ou stérique dans un anneau ou un boîtier, la valeur  $(\lambda^2)\rho$  est proche de zéro donc les interactions de Van der Waal (interaction faible) apparaissent. Les diagrammes de dispersion RDG colorés sont obtenus à l'aide du logiciel Multiwfn [20] et les isosurfaces RDG colorées sont tracées à l'aide du logiciel VMD [21]. La visualisation spatiale 3D de l'isosurface NCI des tautomères étudiées est représentée sur la **Figure. I7**. À partir de cette figure, nous pouvons voir que la valeur de contour des diagrammes de dispersion RDG est fixée à 0,05 et la plage de l'isosurface RDG est de -0,035 à 0,02 au. Dans laquelle la région bleue montre de fortes interactions attractives correspondant aux fortes liaisons hydrogène N14-H26...O15. La région verte peut être identifiée comme des interactions attractives faibles de Van der Waal dues à l'interaction H...H ou à des interactions intermédiaires, tandis que la région rouge, principalement observée au centre des cycles aromatique, indique forte interaction répulsive.

### **IV. 1.9. Analyse par la théorie quantique des atomes dans les molécules (QTAIM)**

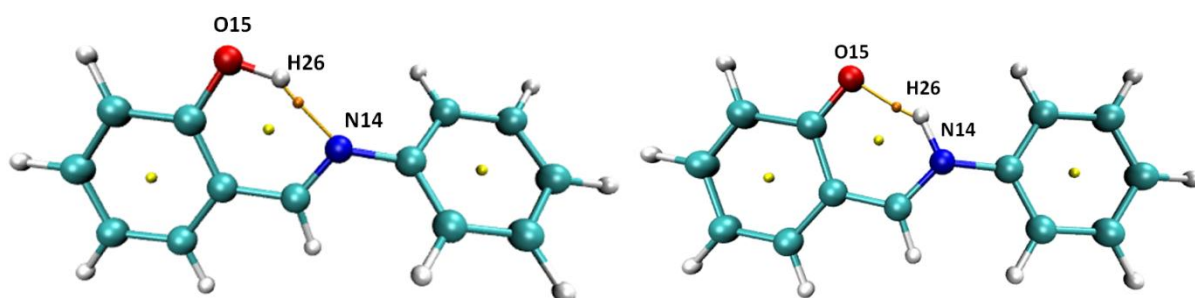
La théorie quantique des atomes dans les molécules (QTAIM) proposée par Bader [19], a été largement appliquée pour analyser la nature des interactions dans divers systèmes moléculaires et pour classer et comprendre les interactions de liaison en termes de mécanique quantique comme la densité électronique aux points critiques de liaison (PCL). La densité électronique  $\rho(r)$ , le Laplacien de la densité de charge  $\nabla^2\rho(r)$ , la densité d'énergie potentielle locale  $V(r)$ , la densité d'énergie cinétique du gradient local  $G(r)$  et la densité d'énergie totale  $H(r) = (V(r) + G(r))$  aux points des bandes critiques (BCP) et l'énergie des liaisons hydrogène, pour la liaison intermoléculaire dans les tautomères étudiées sont regroupées dans le **Tableau. IV.10** et illustrées sur les Figures **IV. 18** et **IV. 19**. La valeur mesurée de la densité électronique au PCL fournit des informations sur la nature de la liaison. Si  $\nabla^2\rho(r) > 0$  cela, indique que  $G(r) > V(r)$  donc les interactions observées dans les systèmes et de nature non covalente. Si  $\nabla^2\rho(r) < 0$  la liaison est covalente. On peut donner aussi la nature de

## Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie des dérivées de salicylideneaniline

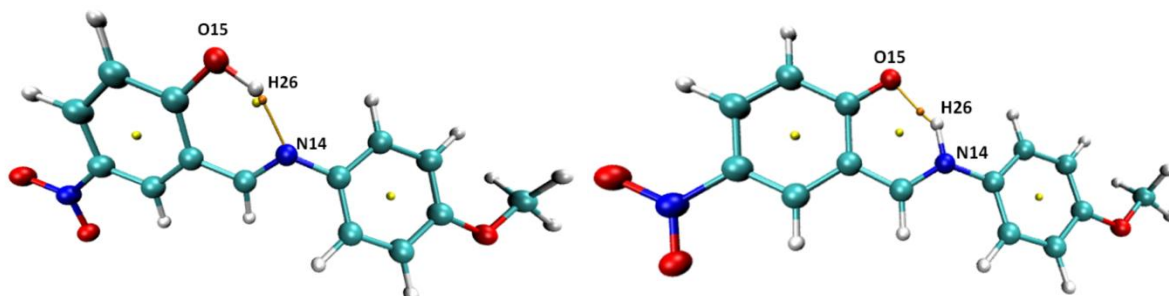
la liaison par le rapport  $|-G(r) / V(r)|$ , si le  $|-G(r) / V(r)| > 1$  alors la liaison est non covalente [22, 23].

Selon les travaux de Rozas et al. [24], La force d'une liaison hydrogène peut-être classée en trois types, à savoir :

- 1- liaison hydrogène forte :  $\nabla^2 \rho(r) < 0$  et  $H(r) > 0$ ;
- 2- liaison hydrogène moyenne :  $\nabla^2 \rho(r) > 0$  et  $H(r) < 0$ ;
- 3- liaison hydrogène faible :  $\nabla^2 \rho(r) > 0$  et  $H(r) > 0$ .



**Figure. IV. 18** Analyse de la topographie moléculaire des deux tautomères 1-SAE et 1-SAK étudiées obtenues par analyse AIM



**Figure. IV. 19** Analyse de la topographie moléculaire des deux tautomères 2-SAE et 2-SAK étudiées obtenues par analyse AIM

Comme on peut le voir dans le **Tableau. IV.10**, les valeurs de  $\nabla^2 \rho(r)$  sont positives pour les deux tautomères 1-SAE et 1-SAK. L'énergie cinétique hamiltonienne  $H(r)$  est aussi positive pour les deux tautomères 1-SAE et 1-SAK et le rapport  $|-G(r) / V(r)| > 1$ , indiquant qu'une forte liaison hydrogène existant dans les deux tautomères 1-SAE et 1-SAK et sont de nature non-covalente et sont électrostatiques dominantes. Les valeurs de  $\nabla^2 \rho(r)$  et l'énergie cinétique hamiltonienne  $H(r)$  sont positives pour le tautomère 2-SAK et le rapport  $|-G(r) / V(r)| > 1$ , indiquant qu'une forte liaison hydrogène existant dans 2-SAK en phase

## *Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie des dérivées de salicylideneaniline*

gazeuse et en solvant, et aussi la liaison est de nature non-covalente et sont électrostatiques dominantes.

**Tableau. IV.10** Paramètres QTAIM (en a.u) et énergies des liaisons hydrogène  $E_{HB}$  (en kcal / mol) pour les tautomères étudiés

O15-H26...N14					
1-SAE					
	gaz	CHCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> CN	H <sub>2</sub> O
$\rho$ (r)	0.0329	0.0337	0.0341	0.0341	0.0341
$\nabla^2\rho$ (r)	0.2312	0.2439	0.2494	0.2494	0.2500
$G$ (r)	0.0531	0.0560	0.0573	0.0573	0.0575
$V$ (r)	-0.0484	-0.0511	-0.0523	-0.0523	-0.0524
$H$ (r)	0.0047	0.0050	0.0050	0.0050	0.0050
$ -G(r) / V(r) $	1.0971	1.0959	1.0956	1.0956	1.0973
1-SAK					
$\rho$ (r)	0.0392	0.0371	0.0364	0.0364	0.0363
$\nabla^2\rho$ (r)	0.2764	0.2487	0.2397	0.2395	0.2383
$G$ (r)	0.0641	0.0578	0.0558	0.0558	0.0555
$V$ (r)	-0.0590	-0.0535	-0.0518	-0.0517	-0.0515
$H$ (r)	0.0050	0.0043	0.0041	0.0041	0.0040
$ -G(r) / V(r) $	1.0864	1.0804	1.0772	1.0793	1.0777
2-SAE					
$\rho$ (r)	0.0061	0.0062	0.0062	0.0062	0.0062
$\nabla^2\rho$ (r)	0.0602	0.0649	0.0667	0.0668	0.0669
$G$ (r)	0.0251	0.0267	0.0273	0.0273	0.0273
$V$ (r)	-0.0352	-0.0372	-0.0379	-0.0379	-0.0379
$H$ (r)	-0.0101	-0.0105	-0.0106	-0.0106	-0.0106
$ -G(r) / V(r) $	0.7131	0.7177	0.7203	0.7203	0.7203
2-SAK					
$\rho$ (r)	0.0395	0.0366	0.0355	0.0355	0.0354
$\nabla^2\rho$ (r)	0.2812	0.2435	0.2294	0.2292	0.2279
$G$ (r)	0.0651	0.0566	0.0535	0.0534	0.0531
$V$ (r)	-0.0600	-0.0523	-0.0496	-0.0495	-0.0493
$H$ (r)	0.0052	0.0043	0.0039	0.0039	0.0038
$ -G(r) / V(r) $	1.0850	1.0822	1.0786	1.0788	1.0771

### IV. 2. Effet des substituants (donneur DI et accepteur AI) sur les propriétés optiques linéaires et non linéaires

La présence d'un donneur et d'un accepteur sur les extrémités de la molécule aboutit à une contribution additionnelle due au transfert de charge intramoléculaire. Cette contribution dépend surtout de la force de l'interaction entre les substituants. Plusieurs études théoriques et expérimentales ont été réalisées sur un nombre de molécules conjuguées substituées par des groupes donneurs et accepteurs dans le but d'établir un rapport entre la longueur du système

## *Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie des dérivées de salicylideneaniline*

non saturé, la planéité de la molécule substituée, la force de l'interaction entre les substituants et les propriétés de non linéarité optiques des molécules [25-29]

Les résultats ont révélés que des effets de nonlinéarité optique du second ordre très intéressants sont obtenus avec des molécules relativement longues contenant des groupes donneurs et accepteurs très forts. Pour les molécules très flexibles des composés : trans-stilbène, styrène et biphenyl, les meilleures réponses mesurées à partir des solutions diluées ont été observées dans le cas du groupe donneur diméthylamino (NMe<sub>2</sub>) et le groupe accepteur nitro (NO<sub>2</sub>). La force de l'interaction entre ces substituants est aussi confirmée par la valeur du moment dipolaire qui passe de moins de 0.3 D pour le styrène [30, 31] à plus de 8 D dans le cas de 4-diméthylamino-β -nitrostyrène (DANS) [32]. L'hyperpolarisabilité quadratique β mesurée en solution par la méthode EFISH/THG (electric field induced second-harmonic and third-harmonic generation) pour des molécules de 4,4'-trans-stilbène, 4, β-styrène et 4,4'-biphenyl disubstituées (d'après Cheng & al. ) [33, 34].

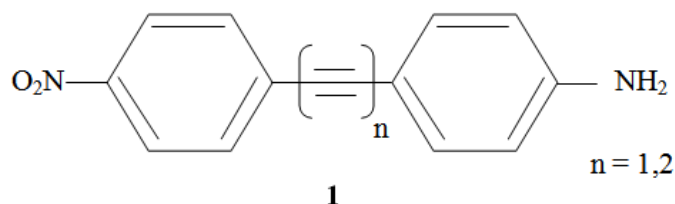
**Tableau. IV.11** Valeurs d' hyperpolarisabilité quadratique β mesurée en solution par la méthode EFISH/THG

Donneur (4)	Accepteur (4'ou β)	solvant	β×10 <sup>-31</sup> (esu) Trans-stilbène	solvant	β×10 <sup>-31</sup> (esu) Styrène	solvant	β×10 <sup>-31</sup> (esu) Biphenyl
H	H	CHCl <sub>3</sub>	0.0		-	p-dioxane	0.0
H	NO <sub>2</sub>	p-dioxane	11	CHCl <sub>3</sub>	8.0	p-dioxane	4.0
NMe <sub>2</sub>	H	p-dioxane	10		-		-
NMe <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>	73	CHCl <sub>3</sub>	50	CHCl <sub>3</sub>	50
OMe	NO <sub>2</sub>	p-dioxane	28	CHCl <sub>3</sub>	17	p-dioxane	9.2

Dans le cas d'une substitution multiple par des substituants à faible interaction, leurs effets sur la molécule conjuguée n'interfèrent que faiblement et la perturbation induite est approximativement additive, mais dans le cas où l'interaction entre les substituants est forte (l'un très donneur et l'autre très accepteur, placés en position para) elle donne une contribution en plus due à l'interaction entre les substituants qui se manifeste par le transfert d'une quantité de charge Δq du donneur vers l'accepteur par l'intermédiaire des états π de la molécule conjuguée. Cet effet de transfert de charge renforce la géométrie plane de la molécule par l'augmentation du recouvrement de ses électrons π. Les premières études de transfert de charge d'une famille de molécules de type 1 contenant les groupements donneur et accepteur NH<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub> ont été abordées par Stiegman et al. [35]. Ces composés présentent

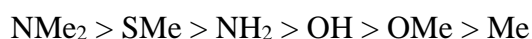
## Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie des dérivées de salicylideneaniline

une bande d'absorption (de plus faible énergie) vers 380 nm, large et intense. Cette bande disparaît lors de l'addition de HCl dans la solution. Elle est donc attribuée à la transition de TCI de la paire d'électron de l'azote du groupe donneur  $\text{NH}_2$  vers une orbitale  $\pi^*$  libre du groupe accepteur  $\text{NO}_2$ . Ces molécules présentent également une bande d'émission intense issue de l'état de transfert de charge.



Différentes séries de composés de cette catégorie, obtenues en faisant varier les groupements donneurs – accepteurs, ont été synthétisées et étudiées par la même équipe [33, 36]. Des effets résultant soit du changement de la structure moléculaire, soit de la force des groupes donneurs et accepteurs ont été décrits. Les propriétés en optique non linéaire de ces composés ont également été étudiées. Il a été montré que la valeur de l'hyperpolarisabilité du second ordre  $\beta$  en optique non linéaire augmente avec la force des groupes donneurs et accepteurs ( $\text{NO}_2 > \text{CN} > \text{C(O)OCH}_3 > \text{SO}_2\text{CH}_3 > \text{C(O)CH}_3$  et  $\text{N(CH}_3)_2 > \text{NHCH}_3 > \text{NH}_2 > \text{CH}_3\text{S} > \text{CH}_3\text{O}$ ). Il a aussi été établi que dans cette famille de molécules, les composés substitués par des groupements  $\text{NMe}_2$  et  $\text{NO}_2$  comme donneur - accepteur disposent d'une meilleure valeur de  $\beta$ . En revanche, l'augmentation de la longueur de la chaîne par une ou deux fonctions acétylène ne produit aucun effet sur la valeur de  $\beta$  [37, 38]. D'autres structures moléculaires à deux ou trois dimensions ont également été étudiées en vue d'applications en optique non linéaire. Ces structures sont intéressantes en termes de non linéarité significative et de propriété  $\beta$  non nulle à plusieurs polarisations de la lumière incidente. Ce type de structure comporte souvent plusieurs groupes donneurs et accepteurs. Les structures multi-branches possèdent souvent des valeurs de l'hyperpolarisabilité  $\beta$  plus importantes que celles à une branche, en gardant une même transparence [39-41]. Des études complémentaires réalisées par modélisation moléculaire [25, 26] ont permis d'obtenir un classement global des substituants selon leur efficacité :

en tant que donneur **D** :

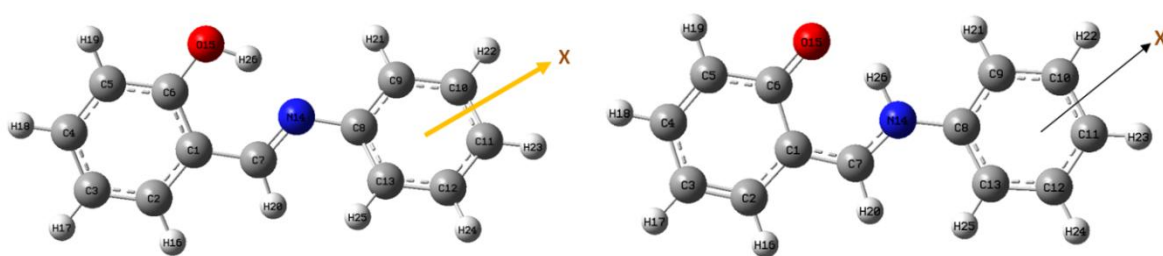


en tant qu'accepteur **A** :

## Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie des dérivées de salicylideneaniline



Les groupements donneurs qui ont été choisi pour cette étude sont : OH, NH<sub>2</sub>, Me et les groupements accepteur sont : Br, Cl, CF<sub>3</sub> en différent position méta, ortho et para. Au cours de cette étude les géométries ont été obtenues par DFT/B3LYP/6-31G (d,p) , cette étude comporte la détermination du moment dipolaire, polarisabilité et l'hyperpolarisabilité du premier ordre pour tous les systèmes.



**Figure. IV. 20** Squelette des deux tautomères moléculaires étudiés avec X (donneur : OH, NH<sub>2</sub>, Me) et X (accepteurs : Br, Cl, CF<sub>3</sub>)

Les valeurs de  $\beta$  pour les tautomères 1SA-E [1SA-K] sont plus importantes pour le groupement donneur d'électrons Me en position para  $12.58 \times 10^{-30}$  (esu). NH<sub>2</sub> en position ortho  $20.90 \times 10^{-30}$  (esu) et le groupement accepteur d'électrons Br en position para  $17.64 \times 10^{-30}$  (esu) et Cl en position para  $13.22 \times 10^{-30}$  (esu) obtenu au niveau de la DFT.

Et Les valeurs de  $\beta$  pour les tautomères 2SA-E [2SA-K] sont plus importantes pour le groupement donneur d'électrons NH<sub>2</sub> en position para  $98.95 \times 10^{-30}$  (esu). OH en position para  $60.73 \times 10^{-30}$  (esu) d'après c'est valeur on remarque que les valeurs de hyper polarisabilité en position para sont supérieure à ces en position méta et ortho car l'interaction entre les substituants placés en position para est forte.

Les résultats de l'hyperpolarisabilité trouvent confirment que les tautomères étudiées présentent des non linéarités fortes. On peut conclure qu'à présence des groupements donneurs et attracteurs augmentent le non linéarité moléculaire et donc l'efficacité de ces groupements dans l'optique non linéaire

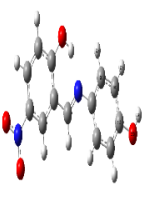
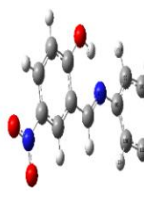
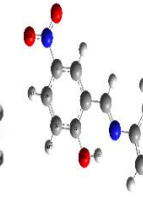
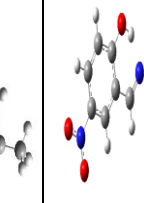
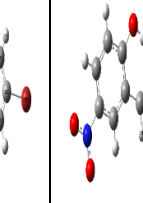
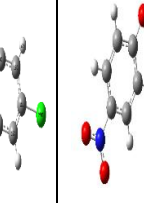
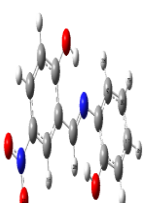
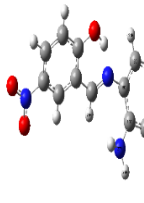
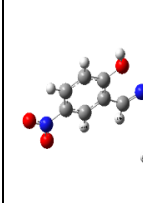
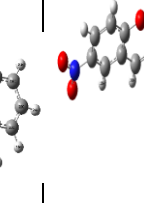
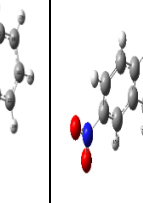
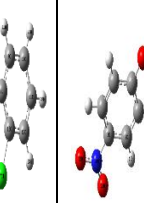
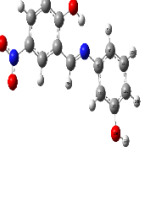
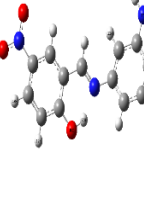
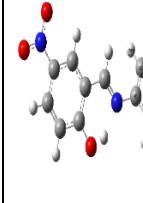
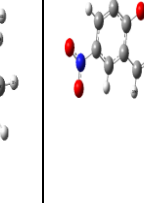
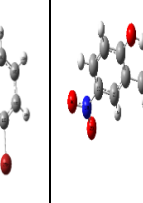
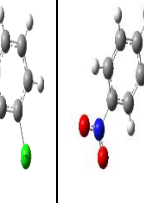
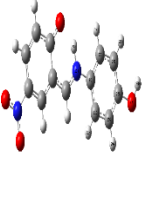
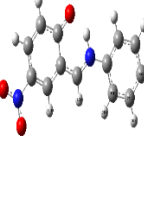
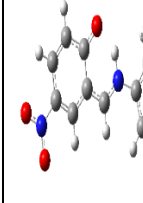
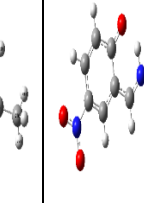
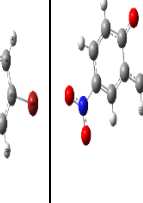
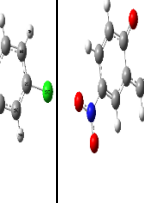
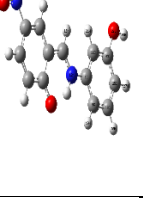
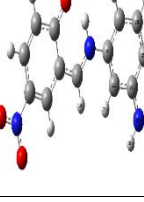
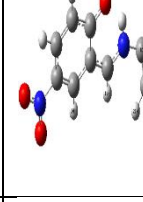
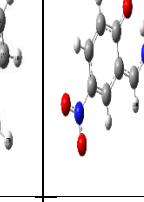
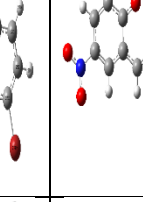
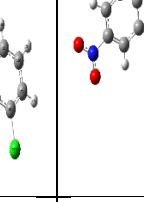
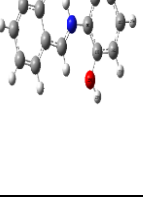
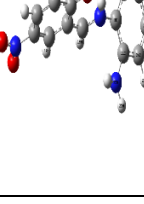
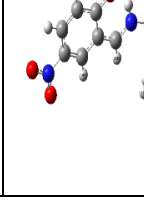
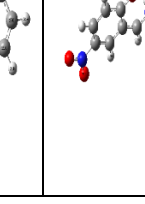
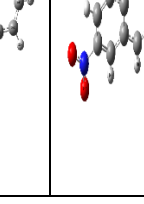
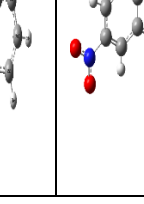
# *Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie des dérivées de salicylideneaniline*

**Tableau. IV.12** Optimisation géométriques des tautomers 1SA-E [1SA-K] avec les donneurs (OH, NH<sub>2</sub>, Me) et les accepteurs (Br, Cl, CF<sub>3</sub>)

1SA-E						
	Donneur			Accépteur		
	OH	NH <sub>2</sub>	Me	Br	Cl	CF <sub>3</sub>
Para						
Ortho						
Méta						
1SA-K						
Para						
Méta						
Ortho						

# *Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie des dérivées de salicylideneaniline*

**Tableau. IV.13** Optimisation géométriques des tautomers 2SA-E [2SA-K] avec les donneurs (OH, NH<sub>2</sub>, Me) et les accepteurs (Br, Cl, CF<sub>3</sub>)

2SA-E						
	Donneur			Accepteur		
	OH	NH <sub>2</sub>	Me	Br	Cl	CF <sub>3</sub>
Para						
Ortho						
Méta						
2SA-K						
Para						
Méta						
Ortho						



## *Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie des dérivées de salicylideneaniline*

**Tableau. IV.14** Effet de substitution Donneur et Accepteur sur les propriétés optique linéaires et non linéaires des deux tautomères 1SA-E [1SA-K] obtenus au niveau de B3LYP/6-31G (d,p)

		OH			NH <sub>2</sub>			Me			
		meta	ortho	para	meta	ortho	para	meta	ortho	para	
<b>1-SAE</b>	$\mu$ (D)	3.15	1.99	3.78	3.79	2.37	3.20	5.74	3.55	2.80	
	$\alpha \times 10^{-23}$ (esu)	2.56	2.48	2.59	2.56	2.68	4.46	2.67	3.80	3.71	
	$\beta \times 10^{-30}$ (esu)	3.33	3.17	7.84	5.29	6.96	4.23	2.38	3.56	5.60	
	Gap (eV)	4.01	4.01	3.98	3.86	3.70	4.20	4.02	4.04	4.00	
<b>1-SAK</b>	$\mu$ (D)	4.48	6.26	5.08	4.95	2.51	3.39	4.88	4.81	4.21	
	$\alpha \times 10^{-23}$ (esu)	2.71	2.69	2.77	2.76	2.75	2.79	2.84	2.81	2.89	
	$\beta \times 10^{-30}$ (esu)	6.45	2.02	2.49	5.40	20.90	9.49	7.40	6.79	12.58	
	Gap (eV)	3.20	3.25	3.17	3.21	3.24	3.20	3.21	3.24	3.21	
<b>1-SAE</b>		Br			Cl			CF <sub>3</sub>			
		$\mu$ (D)	1.65	2.49	2.50	2.48	3.29	4.34	1.46	2.53	2.84
		$\alpha \times 10^{-23}$ (esu)	2.75	2.61	2.82	2.66	2.54	2.71	2.67	2.56	2.72
		$\beta \times 10^{-30}$ (esu)	6.17	8.06	7.76	8.79	1.13	13.71	6.70	8.13	5.00
<b>1-SAK</b>		$\mu$ (D)	1.57	2.96	3.58	0.52	3.49	3.91	0.92	3.00	2.83
		$\alpha \times 10^{-23}$ (esu)	2.90	2.86	2.99	2.81	2.75	2.88	2.82	2.78	2.88
		$\beta \times 10^{-30}$ (esu)	3.04	1.14	17.64	2.97	1.03	9.22	2.39	1.52	13.22
		Gap (eV)	3.19	3.21	3.17	3.18	3.20	3.13	3.18	3.21	3.18

**Tableau. IV.15** Effet de substitution Donneur et Accepteur sur les propriétés optique linéaires et non linéaires des deux tautomères 1SA-E [1SA-K] obtenus au niveau de B3LYP/6-31G (d,p)

		OH			NH <sub>2</sub>			Me			
		meta	ortho	para	meta	ortho	para	meta	ortho	para	
<b>2-SAE</b>	$\mu$ (D)	7.64	5.39	7.25	7.35	6.25	9.86	6.37	4.80	6.90	
	$\alpha \times 10^{-23}$ (esu)	8.74	2.85	3.02	3.01	3.00	3.26	3.04	2.91	3.10	
	$\beta \times 10^{-30}$ (esu)	20.03	21.05	40.95	29.42	30.77	72.19	21.77	20.35	2.88	
	Gap (eV)	3.73	3.61	3.52	3.07	3.11	3.05	3.80	2.99	3.68	
<b>2-SAK</b>	$\mu$ (D)	9.68	10.24	9.30	9.99	7.99	12.23	6.37	8.50	9.21	
	$\alpha \times 10^{-23}$ (esu)	3.15	3.16	3.25	32.59	2.95	3.50	3.27	3.10	3.34	
	$\beta \times 10^{-30}$ (esu)	34.98	34.46	60.73	48.61	23.45	98.95	35.43	26.83	4.51	
	Gap (eV)	3.25	3.15	3.17	3.13	3.13	3.69	3.22	3.41	3.21	
<b>2-SAE</b>		Br			Cl			CF <sub>3</sub>			
		$\mu$ (D)	5.08	6.69	4.26	6.14	6.99	3.91	5.19	6.86	3.71
		$\alpha \times 10^{-23}$ (esu)	3.09	2.95	3.19	2.99	2.86	3.04	3.01	2.90	3.08
		$\beta \times 10^{-30}$ (esu)	15.96	12.68	32.88	12.14	10.85	12.94	15.24	12.86	27.42
<b>2-SAK</b>		$\mu$ (D)	7.65	9.13	6.30	7.28	10.43	3.91	6.94	9.88	5.56
		$\alpha \times 10^{-23}$ (esu)	3.32	3.11	3.44	3.22	3.12	3.29	3.23	3.06	3.32
		$\beta \times 10^{-30}$ (esu)	29.70	19.35	53.74	24.81	17.40	23.35	28.45	20.00	45.55
		Gap (eV)	3.25	3.39	3.19	3.21	3.34	3.21	3.25	3.38	3.24

- [1] Saravanan, R., Seshadri, S., Gunasekaran, S., Mendoza-Meroño, R., Garcia-Granda, S. Crystallographic, experimental (FT-IR and FT-RS) and theoretical (DFT) investigation, UV–Vis, MEP, HOMO–LUMO and NBO/NLMO of (E)-1-[1-(4-Chlorophenyl) ethylidene] thiosemicarbazide. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2014, 121, 268-75.
- [2] Wang, H., Liu, Y., Hu, W., Xu, W., Wang, P., Wang, Y., et al. Novel spironaphthalenone-based host materials for efficient red phosphorescent and thermally activated delayed fluorescent OLEDs. *Organic Electronics*. 2018, 61, 376-82.
- [3] Jia, Y., Zhang, Y., Fan, S., Wu, S., Zhao, X., Wang, S., et al. A novel bipolar carbazole/phenanthroimidazole derivative for high efficiency nondoped deep-blue organic light-emitting diodes. *Organic Electronics*. 2019, 64, 259-65.
- [4] Zhang, Y., Lai, S.-L., Tong, Q.-X., Lo, M.-F., Ng, T.-W., Chan, M.-Y., et al. High efficiency nondoped deep-blue organic light emitting devices based on imidazole- $\pi$ -triphenylamine derivatives. *Chemistry of materials*. 2012, 24, 61-70.
- [5] Chełminiak-Dudkiewicz, D., Ziegler-Borowska, M., Stolarska, M., Sobotta, L., Falkowski, M., Mielcarek, J., et al. The chitosan–Porphyrazine hybrid materials and their photochemical properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 2018, 181, 1-13.
- [6] De Santis, M., Storchi, L., Belpassi, L., Quiney, H.M., Tarantelli, F. PyBERTHART: A Relativistic Real-Time Four-Component TDDFT Implementation Using Prototyping Techniques Based on Python. *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2020, 16, 2410-29.
- [7] Marques, M.A., Maitra, N.T., Nogueira, F.M., Gross, E.K., Rubio, A. *Fundamentals of time-dependent density functional theory*, Springer, 2012.
- [8] Pearson, R.G. Chemical hardness and density functional theory. *Journal of Chemical Sciences*. 2005, 117, 369-77.
- [9] Kourat, O., Djafri, A., Benhalima, N., Megrouss, Y., Belkafouf, N.E.H., Rahmani, R., et al. Synthesis, crystal structure, Hirshfeld surface analysis, spectral characterization, reduced density gradient and nonlinear optical investigation on (E)-N'-(4-nitrobenzylidene)-2-(quinolin-8-yloxy) acetohydrazide monohydrate: A combined experimental and DFT approach. *Journal of Molecular Structure*. 2020, 1222, 128952.

- [10] Glendening, E.D., Landis, C.R., Weinhold, F. Natural bond orbital theory: Discovering chemistry with NBO7. *Complementary Bonding Analysis*. 2021, 129-56.
- [11] Kuruvilla, T.K., Prasana, J.C., Muthu, S., George, J., Mathew, S.A. Quantum mechanical and spectroscopic (FT-IR, FT-Raman) study, NBO analysis, HOMO-LUMO, first order hyperpolarizability and molecular docking study of methyl [(3R)-3-(2-methylphenoxy)-3-phenylpropyl] amine by density functional method. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2018, 188, 382-93.
- [12] Quertinmont, J., Carletta, A., Tumanov, N.A., Leyssens, T., Wouters, J., Champagne, B. Assessing density functional theory approaches for predicting the structure and relative energy of salicylideneaniline molecular switches in the solid state. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017, 121, 6898-908.
- [13] Anbarasan, R., Dhandapani, A., Manivarman, S., Subashchandrabose, S., Saleem, H. Synthesis and spectroscopical study of rhodanine derivative using DFT approaches. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2015, 146, 261-72.
- [14] Demircioğlu, Z., Kaştaş, Ç.A., Büyükgüngör, O. Theoretical analysis (NBO, NPA, Mulliken Population Method) and molecular orbital studies (hardness, chemical potential, electrophilicity and Fukui function analysis) of (E)-2-((4-hydroxy-2-methylphenylimino) methyl)-3-methoxyphenol. *Journal of Molecular Structure*. 2015, 1091, 183-95.
- [15] Uzun, S., Esen, Z., Koç, E., Usta, N.C., Ceylan, M. Experimental and density functional theory (MEP, FMO, NLO, Fukui functions) and antibacterial activity studies on 2-amino-4-(4-nitrophenyl)-5, 6-dihydrobenzo [h] quinoline-3-carbonitrile. *Journal of Molecular Structure*. 2019, 1178, 450-7.
- [16] Tomasi, J., Mennucci, B., Cammi, R. Quantum mechanical continuum solvation models. *Chemical reviews*. 2005, 105, 2999-3094.
- [17] Johnson, B.G., Fisch, M.J. An implementation of analytic second derivatives of the gradient-corrected density functional energy. *The Journal of chemical physics*. 1994, 100, 7429-42.
- [18] Ledoux, I., Zyss, J. Influence of the molecular environment in solution measurements of the Second-order optical susceptibility for urea and derivatives. *Chemical Physics*. 1982, 73, 203-13.
- [19] Zahedi, E., Shaabani, S., Shiroudi, A. Following the molecular mechanism of decarbonylation of unsaturated cyclic ketones using bonding evolution theory coupled with NCI analysis. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2017, 121, 8504-17.

- [20] Lu, T., Chen, F. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of computational chemistry*. 2012, 33, 580-92.
- [21] Humphrey, W., Dalke, A., Schulten, K. VMD: visual molecular dynamics. *Journal of molecular graphics*. 1996, 14, 33-8.
- [22] Della, T.D., Suresh, C.H. Sumanene: an efficient  $\pi$ -bowl for dihydrogen storage. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2018, 20, 6227-35.
- [23] Hayashi, S., Sugibayashi, Y., Nakanishi, W. Behaviour of the XH-\* $\pi$  and YX-\* $\pi$  interactions (X, Y= F, Cl, Br and I) in the coronene  $\pi$ -system, as elucidated by QTAIM dual functional analysis with QC calculations. *RSC advances*. 2018, 8, 16349-61.
- [24] Rozas, I., Alkorta, I., Elguero, J. Behavior of ylides containing N, O, and C atoms as hydrogen bond acceptors. *Journal of the American Chemical Society*. 2000, 122, 11154-61.
- [25] Sheng, Y., Jiang, Y., Wang, X.-C. AM1 study of the relationship between the donor–acceptor strength and the polarizabilities of push–pull polyenes. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1998, 94, 47-52.
- [26] Sheng, Y., Jiang, Y. AM1/CI study of the first-order hyperpolarizability for push–pull quinones and push–pull polyenes A two-level model evaluation. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1998, 94, 1823-8.
- [27] Sheng, Y., Leszczynski, J., Garcia, A.A., Rosario, R., Gust, D., Springer, J. Comprehensive theoretical study of the conversion reactions of spiropyrans: substituent and solvent effects. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004, 108, 16233-43.
- [28] Oudar, J.-L., Chemla, D. Hyperpolarizabilities of the nitroanilines and their relations to the excited state dipole moment. *The Journal of chemical physics*. 1977, 66, 2664-8.
- [29] Zyss, J. Hyperpolarizabilities of substituted conjugated molecules. III. Study of a family of donor–acceptor disubstituted phenyl-polyenes. *The Journal of chemical physics*. 1979, 71, 909-16.
- [30] Petro, A.J., Smyth, C.P. Microwave Absorption and Molecular Structure in Liquids. XX. Dielectric Relaxation Times and Molecular Shapes of Some Substituted Benzenes and Pyridines 1-3. *Journal of the American Chemical Society*. 1957, 79, 6142-7.
- [31] Caminati, W., Vogelsanger, B., Bauder, A. Rotational spectrum of styrene observed by microwave Fourier transform spectroscopy. *Journal of Molecular Spectroscopy*. 1988, 128, 384-98.

- [32] Vasil'eva, V., Perekalin, V.V.e., Vasil'ev, V. An investigation into the structure of unsaturated nitrocompounds by the method of dipole moments. In: Doklady Akademii Nauk, Russian Academy of Sciences, 1961, Vol. 141, pp. 620-3.
- [33] Cheng, L.T., Tam, W., Stevenson, S.H., Meredith, G.R., Rikken, G., Marder, S.R. Experimental investigations of organic molecular nonlinear optical polarizabilities. 1. Methods and results on benzene and stilbene derivatives. *The Journal of Physical Chemistry*. 1991, 95, 10631-43.
- [34] Cheng, L.T., Tam, W., Marder, S.R., Stiegman, A.E., Rikken, G., Spangler, C.W. Experimental investigations of organic molecular nonlinear optical polarizabilities. 2. A study of conjugation dependences. *The Journal of Physical Chemistry*. 1991, 95, 10643-52.
- [35] Stiegman, A., Miskowski, V.M., Perry, J.W., Coulter, D.R. A series of donor-acceptor molecules of the form  $\text{NH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}=\text{C})_n(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NO}_2$ . Unusual effects of varying  $n$ . *Journal of the American Chemical Society*. 1987, 109, 5884-6.
- [36] Stiegman, A.E., Graham, E., Perry, K.J., Khundkar, L.R., Cheng, L., Perry, J.W. The electronic structure and second-order nonlinear optical properties of donor-acceptor acetylenes: A detailed investigation of structure-property relationships. *Journal of the American Chemical Society*. 1991, 113, 7658-66.
- [37] Hadji, D., Rahmouni, A., Hammoutène, D., Zekri, O. First theoretical study of linear and nonlinear optical properties of diphenyl ferrocenyl butene derivatives. *Journal of Molecular Liquids*. 2019, 286, 110939.
- [38] Merouane, A., Mostefai, A., Hadji, D., Rahmouni, A., Bouchekara, M., Ramdani, A., et al. Theoretical insights into the static chemical reactivity and NLO properties of some conjugated carbonyl compounds: case of 5-aminopenta-2, 4-dienal derivatives. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*. 2020, 151, 1095-109.
- [39] Djebar, H., Ali, R. Theoretical study of nonlinear optical properties of some azoic dyes. *Mediterranean Journal of Chemistry*. 2015, 4, 185-92.
- [40] Wolff, J.J., Siegler, F., Matschiner, R., Wortmann, R. Optimized Two-Dimensional NLO Chromophores with a Threefold Symmetry Axis. *Angewandte Chemie International Edition*. 2000, 39, 1436-9.
- [41] Toubal, K., Boukabcha, N., Tamer, Ö., Benhalima, N., Altürk, S., Avcı, D., et al. Spectroscopic (FT-IR,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR) characterization and density functional theory calculations for (Z)-5-(4-nitrobenzyliden)-3-N (2-ethoxyphenyl)-2-thioxo-thiazolidin-4-one (ARNO). *Journal of Molecular Structure*. 2017, 1147, 569-81.



*Conclusion Générale*



## *Conclusion générale*

---

Ce travail portait sur les propriétés structurales et électrostatiques de dérivée Salicylideneaniline en effet de solvant et en effet de substitution . En premier temps. Une analyse structurale a été réalisée en comparant les résultats expérimentaux publiés précédemment à ceux obtenus à l'aide DFT en utilisant le programme GAUSSIAN 09. Les paramètres géométriques théoriques obtenus tels que les distances, les angles de valence et les angles de torsion de la molécule étudiée sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.

La détermination du potentiel électrostatique moléculaire nous a permis de déduire les sites électrophiles et les sites nucléophiles de ce composé. de tels sorte que les sites potentiels négatifs sont situés sur les atomes d'oxygène et d'azote par contre les sites potentiels positifs sont localisés autour des atomes d'hydrogène. Aussi la valeur du moment dipolaire obtenue est important qui confirme l'existence d'un transfert de charge au sein de la molécule.

En deuxième point. nous avons calculé théoriquement les propriétés électriques tels que le moment dipolaire. la polarisabilité. et l'hyperpolarisabilité pour les dérivés des Salicylideneaniline .

Nos résultats montrent que parmi les différents substituants étudiés. il existe des molécules de très bon rendement dans le domaine l'optique nonlinéaire.

Nous avons montré que. ces simulations numériques permettent néanmoins d'obtenir des informations fiables sur le rôle de la structure géométrique. et de la nature des substituant sur les propriétés ONL. Elles constituent un outil précieux pour prédire l'évolution des caractéristiques moléculaires. et permettent ainsi d'optimiser le choix des molécules. avant de les synthétiser.

La taille des molécules étudiées et les niveaux de calcul. indispensable. adapté pour l'évaluation de leurs grandeurs électriques. et le fait que la structure géométrique joue un rôle essentiel. surtout pour  $\beta$ . rendent la modélisation numérique des propriétés ONL des molécules très délicate.

Ces composés présentent une délocalisation électronique importante. Ils peuvent avoir des applications pharmaceutiques. biologiques (fongicides. herbicides) et des applications en physique sur le développement des cellules photovoltaïques. les résultats sont prometteurs.

# Theoretical investigation on tautomerism and NLO properties of Salicylideneaniline derivatives

N. Daho<sup>1</sup>, N. Benhalima<sup>2,3</sup>, F. Khelfaoui<sup>1,\*</sup>, O. Sadouki<sup>1</sup>, M. Elkeurti<sup>1</sup>, Z. Akil<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of physicochemical studies, University of Saida-Dr. Moulay Tahar, Saida 20000, Algeria

<sup>2</sup>Laboratoire LTPS, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université de Mostaganem, 27000-Mostaganem, Algeria

<sup>3</sup> Department of physics, Faculty of sciences, University of Saida-Dr. Moulay Tahar, Saida, 20000, Algeria

\* friha.khelfaoui@univ-saida.dz

## Abstract.

In this work, a comprehensive investigation of the salicylideneaniline derivatives is carried out using density functional theory to determine their linear and non-linear optical properties. Geometry optimizations, for gas and solvent phases, of the tautomers (enol and keto forms) are calculated using B3LYP levels with 6-31G (d,p) basis set. An intramolecular proton transfer, for 1SA-E and 2SA-E, is performed by a PES scan process at the B3LYP/6-31G (d,p) level. The optical properties are determined and show that they have extremely high nonlinear optical properties. In addition, the RDG analysis, MEP, and gap energy are calculated. The low energy gap value indicates the possibility of intramolecular charge transfer. The frontier molecular orbital calculations clearly show the inverse relationship of HOMO–LUMO gap with the first-order hyperpolarizability ( $\beta = 59.6471 \times 10^{-30}$  esu), confirming that the salicylideneaniline derivatives can be used as attractive future NLO materials. Therefore, the reactive sites are predicted using MEP and the visible absorption maxima are analyzed using a theoretical UV–Vis spectrum. Natural bond orbitals are used to investigate the stability, charge delocalization, and intramolecular hydrogen bond.

## 1. Introduction

Salicylideneaniline derivatives are of great interest due to the formation of O-H...N (phenol-imine) and O...H-N (keto-amine) type hydrogen bonds, which result in tautomerization



between phenol-imine and keto-amine forms. This tautomerism brings about a change in an electronic structure and proton transfer. It occurs by intermolecular proton transfer from the oxygen atom to the nitrogen atom. In the thermochromic salicydeneanilines, the enol form is more stable than the cis-keto form [1-3]. Salicylideneaniline derivatives can undergo keto-enol tautomerism when triggered by light or temperature changes. Salicylideneaniline derivatives often exhibit various biological activities including antimicrobial, antifungal, and antitumor activities [4,5]. Also, the salicylideneaniline derivatives could exhibit unusual functionalities, such as photochromism, thermochromism, solvatochromism, and nonlinear optics, both in solution and in the solid-state [6-9]. Salicylideneaniline derivatives have been used in various fields such as catalysis, optical switch. Several applications have been proposed such as chemical sensor, stimuli-responsive polymer, molecular machines, information storage, and display [10-15]. Numerous works have investigated the nonlinear optical (NLO) properties of salicylideneaniline derivatives that switch between E and K forms [16-19]. Synthesis and characterization of various Schiff bases for non-linear optical applications were investigated by Bhat et al [16]. Moreover, the structural, spectral, thermal, and nonlinear optical analysis of 4-fluoro salicylideneaniline crystal were examined by Prabu et al [17]. Also, Gökce et al [18] conducted the structural, spectroscopic, radical scavenging activity, molecular docking, and density functional theory (DFT) studies of a synthesized Schiff base compound. For their part, Guillaume et al [19] performed an ab initio investigation on the second-order nonlinear optical responses in keto-Enol equilibria of salicylideneanilines.

In conjunction with the development of technology, among the computational methods calculating the electronic structure of molecular systems, DFT has been a favorite one due to its great accuracy in reproducing the experimental values of the molecule geometry, vibrational frequencies, atomic charges, dipole moment, nonlinear optical properties, etc [20-

23]. In recent years, besides the experimental studies, an increase is seen in quantum chemical computational studies with DFT on tautomerism and intramolecular proton transfer process in ortho-hydroxy Schiff base compounds [24,25].

The main aims of the work are the detailed theoretical investigation of the solvent effects on the tautomerism in salicylideneaniline (1SA-E and 1SA-K)[26] and its derivatives 2-[(4-methoxyphenyl)iminomethyl]-4-nitrophenol (2SA-E and 2SA-K) [27](see Figure 1) in solution as well as in the gas phase. Different molecular geometries of tautomerism for SA are obtained by PES scan in gas and in different solvents representing intramolecular proton transfer process in a hydrogen bridge. To investigate the impact of the solvent with different polarity on the tautomerism, we choose for solvents [ $\epsilon = 4.81$ , chloroform ( $\text{CHCl}_3$ );  $\epsilon = 33$ , methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ );  $\epsilon = 37.5$ , acetonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ );  $\epsilon = 80$ , water ( $\text{H}_2\text{O}$ )] by performing SCRF calculations combined with the integral equation formalism polarizable continuum model (IEF-PCM). Our work is organized in the following steps, which begin with a theoretical study of the structure of salicylideneaniline derivatives, using DFT methods. We present quantum chemical investigations on the geometrical parameters, energetics, and nonlinear optical (NLO) properties of the studied tautomers Keto and Enol, electric dipole moment ( $\mu$ ), linear polarizability ( $\alpha$ ) and first-order hyperpolarizabilities ( $\beta$ ). Then, the effects of solvent on the NLO properties and energy gap have been investigated using B3LYP/6-31G(d,p) levels of DFT. The theoretical UV-Vis spectra, excitation energies, absorption wavelengths, and oscillator strengths of tautomers structures were calculated using the TD-DFT/B3LYP system in solvent with various polarities. According to this study, the salicylideneaniline derivatives have very high molecular hyperpolarizabilities. Additionally, reduced density gradient (RDG) analysis is used to differentiate between various types of interactions using electronic properties, such as Mulliken charge, Molecular electrostatic potential (MEP) [28], lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), and highest occupied

molecular orbital (HOMO) energies [29,30]. Finally, The natural bonding orbital's (NBO) calculations were performed using DFT/B3LYP/6-31G (d,p) in order to understand various second order interactions between the subsystems [31].

## 2. Computational details

The geometry optimization of the molecules, leading to an energy minima, was achieved using Becke's three parameters (B3) exchange functional with the Lee-Yang-Parr (LYP) nonlocal correlation functional, symbolized B3LYP with the 6-31 G (d,p) basis set [32,33]. The calculations began with the crystallographically defined coordinates of the OH tautomer. No imaginary frequency modes were found at the optimized geometries for the tautomers, suggesting that both have true minima on the PESs. All calculations in this work were carried out using the GAUSSIAN 09W package [34]. The theoretical spectra of the compounds were made using the Gauss-View molecular visualization program [35]. The changes in the molecular structure, during the proton transfer process, have been acquired by doing relaxed PES scan calculations in the gas and solvent media along the O15-H26...N14 path (moving H26 atom from O15 to N14). A relaxed PESscan was performed based on the optimized geometry of the OH tautomeric form by varying the redundant internal coordinate (O15-H26 bond distance) from 1.00 to 1.70 Å with 15 step of 0.05 Å. This scan describes the potential energy barrier belonging to the intramolecular proton transfer and leads us to observe the effects of the transfer on the molecular geometry. In the scan process, all the remaining internal coordinates were fully optimized. With this kind of calculation, it is possible to observe step by step the changes in the molecular geometry.

To investigate the energetic behaviors and changes of the geometric parameters of the tautomers in various environments, we performed optimizations in chloroform, methanol, acetonitrile, and water as well, using the polarizable continuum model with the integral equation formalism (IEFPCM)[36]. Theoretical UV-Vis spectra of the Enol and Keto

structures were obtained with the TD-DFT/B3LYP method [37,38]. The reduced density gradient (RDG) was calculated to have a deeper understanding of hydrogen-bonding interactions.

The HOMO and LUMO energies, as well as the energy gap, provide valuable information about the stability of all tautomers. They were measured using B3LYP levels with a 6–31G (d,p) basis set. Delocalization energies ( $E^2$ ) were determined by natural bond orbital (NBO) using B3LYP/6–31G (d,p) levels of theory for the title compound in gas and various solvents for various potential donors and acceptors. DFT methods were also used to measure the electric dipole moment ( $\mu$ ), polarisability ( $\alpha$ ), and first-order hyperpolarizability ( $\beta$ ). The NLO behavior is revealed by these parameter values.

### 3. Results and discussion

#### Optimized geometries of tautomers

The structures of the compounds have been optimized and are presented in figure 1. No symmetry constraints were applied during geometry optimization. All the structures have been verified to be the local minima through frequency analysis. The results for a selected set of geometric parameters of the E and K tautomeric forms of the salicylideneaniline derivatives, obtained in the gas and solvent phases with the IEFPCM model, are presented in Table 1.

#### Gas-phase

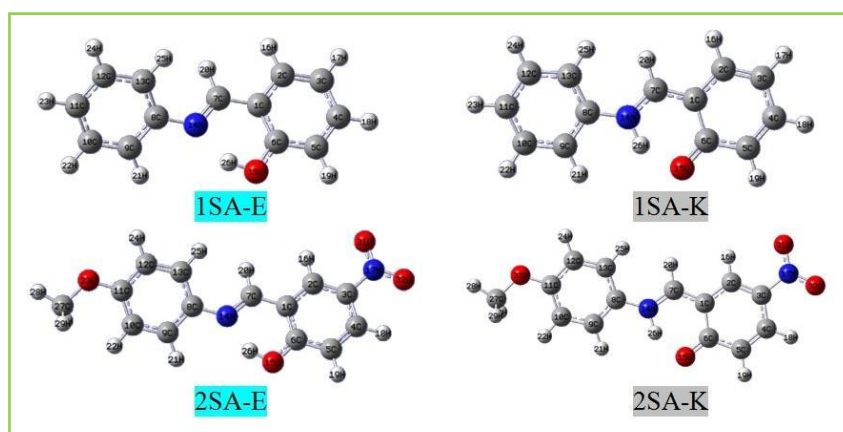
For the compound 1SA-E, it can be seen, from Table 1, that the lengths of O15-H26 and N14...H26 bonds as well as N14...H26-O15 angle are found to be 0.998Å, 1.722Å, 148.1°, which were observed at 1.020 Å, 1.715 Å and, 144.7 ° [26], respectively, while for 2SA-E compound with two substituents of NO<sub>2</sub> and OCH<sub>3</sub> groups, the lengths of O15-H26 and N14...H26 bonds besides the bond angle of N14...H26-O15 are 1.01Å, 1.69 Å, and 149 °, correspondingly. The shortening of N14...H26 and increase of N14...H26-O15 bonds

confirm that the intramolecular hydrogen bond (N14...H26) of 2SA-E compound is stronger than that of the compound 1SA-E. Moreover, [O15...H26], [N14-H26] and [N14-H26...O15] distances for Keto form [1SA-K] are [1.635 Å], [1.053 Å] and [143.2°], while for [2SA-K] Keto form with two substituents of NO<sub>2</sub> and OCH<sub>3</sub> groups, are [1.6281 Å], [1.0560 Å] and [143.7°], respectively.

Also from Table 1, it can be seen that there are small deviations in the computed geometric parameters from those got from the XRD data [26,27]. The fact that the theoretical and experimental data are found for the gaseous state (isolated molecule), and solid state, respectively, leads to the difference between them.

### Solvent phase

The solvent effects have a small impact on the bond lengths, bond angles, and torsion angles but they can affect the intramolecular hydrogen bonds length. Going from the gas process to chloroform, methanol, and water, the length of the N14...H26 hydrogen bond decreases by 0.019 Å, 0.026 Å, and 0.027 Å for 1SA-E, while the length of the O15...H26 hydrogen bond increases by [0.035 Å], [0.047 Å], and [0.049 Å] for 1SA-K, respectively. The geometric parameters, obtained for chloroform, methanol, and water solvents, are consistent with those calculated for the gas phase.



**Figure 1.** Equilibrium geometric structure and atom labeling of salicylideneaniline derivatives: N-salicylideneaniline (1SA-E and 1SA-K), 2-[(4-methoxyphenyl)iminomethyl]-4-nitrophenol (2SA-E and 2SA-K) adopted in the present work.

**Table1:** Selected geometry parameters for the E and [K] tautomeric forms of salicylideneaniline derivatives, calculated at the B3LYP/6-31G (d, p) level in the gas-phase and in solvents. Results in solution were obtained with the IEFPCM solvation model

Bond lengths (Å)	1SA-E [1SA-K]					2SA-E [2SA-K]				
	Gas	Chloroform	Methanol	Acetonitrile	Water	Gas	Chloroform	Methanol	Acetonitrile	Water
C1-C7	1.449, 1.455a [1.398]	1.4498 [1.4018]	1.4503 [1.4037]	1.4503 [1.4038]	1.4504 [1.4039]	1.4533, 1.3917b [1.4093]	1.4549 [1.4159]	1.4553 [1.4182]	1.4554 [1.4182]	1.4554 [1.4184]
C7-N14	1.293, 1.280a [1.332]	1.2936 [1.3287]	1.2938 [1.3274]	1.2938 [1.3274]	1.2939 [1.3272]	1.2918, 1.2837b [1.3218]	1.2920 [1.3175]	1.2921 [1.3161]	1.2921 [1.3160]	1.2922 [1.3159]
N14-C8	1.408, 1.428a [1.404]	1.4094 [1.4078]	1.4098 [1.4089]	1.4098 [1.4089]	1.4099 [1.4090]	1.4069, 1.4177b [1.4078]	1.4070 [1.4102]	1.4072 [1.4109]	1.4072 [1.4109]	1.4072 [1.4109]
C6-O15	1.340, 1.352a [1.266]	1.3432 [1.2710]	1.3447 [1.2731]	1.3447 [1.2732]	1.3449 [1.2732]	1.3305, 1.3186b [1.2635]	1.3304 [1.2647]	1.3304 [1.2650]	1.3304 [1.2650]	1.3304 [1.2650]
O15-H26 [O15...H26]	0.998, 1.020a [1.635]	1.0012 [1.6695]	1.0025 [1.6816]	1.0026 [1.6819]	1.0027 [1.6836]	1.01, 1.25b [1.6281]	1.0111 [1.6750]	1.0133 [1.6945]	1.0133 [1.6948]	1.0135 [1.6966]
N14...H26 [N14-H26]	1.722, 1.715a [1.053]	1.7034 [1.0477]	1.6959 [1.0459]	1.6958 [1.0459]	1.6950 [1.0456]	1.69, 1.38b [1.0560]	1.6600 [1.0485]	1.6512 [1.0457]	1.6511 [1.0457]	1.6503 [1.0455]
O15...N14	2.62238 [2.55742]	2.61110 [2.57799]	2.60634 [2.58588]	2.60626 [2.58588]	2.60577 [2.55742]	2.59942 [2.55705]	2.58289 [2.58524]	2.57724 [2.59689]	2.57716 [2.59708]	2.57666 [2.59817]
Bond angles (°)										
C6-O15-H26 [C6-O15...H26]	107.1, 109.1a [103.2]	106.8 [103.0]	106.7 [102.9]	106.7 [102.9]	106.6 [102.8]	107.0, 102.6b [103.2]	106.7 [103.1]	106.6 [103.0]	106.6 [103.0]	106.6 [103.0]
C7-N14...H26 [C7-N14-H26]	99.6 [110.1]	99.8 [110.7]	99.9 [110.9]	100.0 [110.9]	100.0 [110.9]	100.2, 102.0b [110.1]	100.6 [110.9]	100.8 [111.2]	100.8 [111.2]	100.8 [111.3]
N14...H26-O15 [N14-H26...O15]	148.1, 144.7a [143.2]	148.7 [142.1]	148.9 [141.8]	148.9 [141.89]	148.9 [141.8]	149, 153b [143.7]	150 [142.3]	150 [141.6]	150 [141.6]	150 [141.6]
Torsion angles (°)										
C8-N14-C7-C1	177.4, -177.7a [179.5]	177.6 [179.2]	177.63 [179.30]	177.63 [179.30]	177.64 [179.55]	177.95, 179.33 b [179.44]	178.26 [179.37]	178.33 [179.43]	178.33 [179.43]	178.33 [179.44]
N14-C7-C1-C2	179.5 [179.9]	179.7 [179.8]	179.83 [179.81]	179.83 [179.81]	179.84 [179.88]	179.83, -178.28b [179.97]	179.93 [179.99]	179.98 [-179.99]	179.98 [-179.99]	179.98 [-179.99]
C7-N14-C8-C9	146.9 [173.1]	148.4 [169.1]	149.42 [170.11]	149.44 [170.13]	149.55 [172.79]	155.90, 176.31b [171.29]	158.97 [172.57]	159.58 [172.64]	159.59 [172.64]	159.63 [172.63]

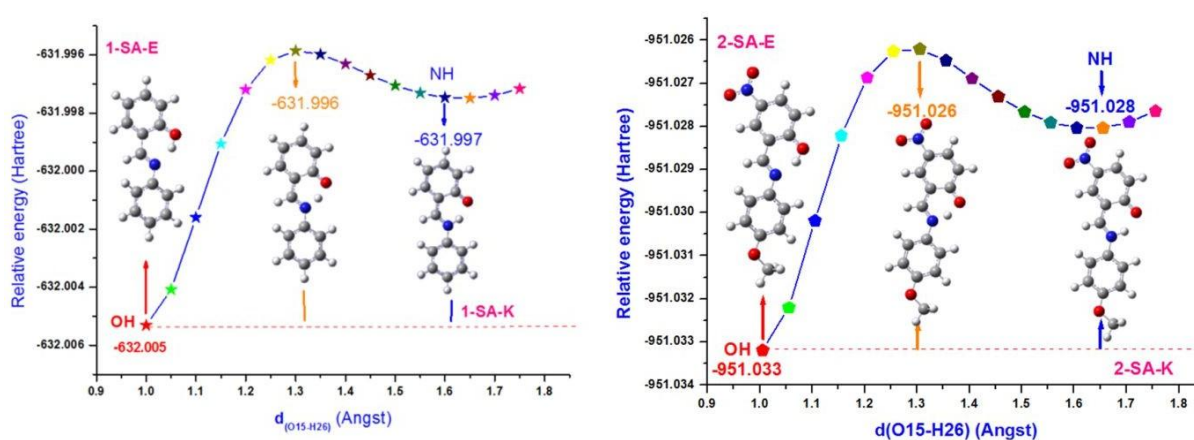
a Data from Ref.[26]

b Data from Ref.[27]

## Intramolecular proton transfer process

We have investigated the intramolecular proton transfer in the gas phase for 1SA-E and 2SA-E by performing a PES scan process to take a closer look at its effects on the molecular geometry. The process was started from the gas phase optimized OH geometry by assigning the O15-H26 bond as a redundant internal coordinate. The relative energy versus the redundant coordinate O15-H26 bond distance in the PES scan process can be seen in Figure.

2. The relative energy values are calculated for the energy of stable OH tautomer.



**Figure 2.** Relative energy versus the redundant coordinate in PES scan process

As seen in Figure. 2, two minima are representing the stable forms. While the first and deeper one is a global minimum and corresponds to the stable OH form, the second one is a local minimum and corresponds to the stable NH form of 1SA-E. The potential energy barrier was determined as -631.996 Hartree (1SA-E) and -951.026 Hartree (2SA-E) for the transition from the OH tautomeric form to the NH tautomeric form.

## Non-linear optical (NLO) properties

To investigate the NLO properties salicylideneaniline derivatives, the components of total static dipole moment, average linear polarizability, and first hyperpolarizability have been calculated using polar = ENONLY input to Gaussian 09, in gas and solvents. The total static

dipole moment  $\mu$ , average linear polarizability  $\alpha$ , and first hyperpolarizability  $\beta$  can be calculated using the Eqs. (1), (2) and (3), respectively: [39,40].

$$\mu = (\mu_x + \mu_y + \mu_z)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (2)$$

$$\beta = [(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yxx} + \beta_{yyy} + \beta_{yzz})^2 + (\beta_{zxx} + \beta_{zyy} + \beta_{zzz})^2]^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

The calculated  $\alpha$  and  $\beta$  components have been converted into electrostatic units (esu) (1 a.u. =  $0.1482 \times 10^{-24}$ esu) and (1 a.u. =  $8.6393 \times 10^{-33}$ esu), respectively. The components and calculated values of total static dipole moment  $\mu$ , average linear polarizability  $\alpha$  and first hyperpolarizability  $\beta$  are calculated in both gas and solvent phases, As can be seen in Table 2, the Dipole moment of 2SA-K was calculated as [9.5102 D], [11.8432 D], [12.6364 D],[12.6490 D], [12.7228 D], for gas and chloroform, methanol, acetonitrile and water solvents, respectively.

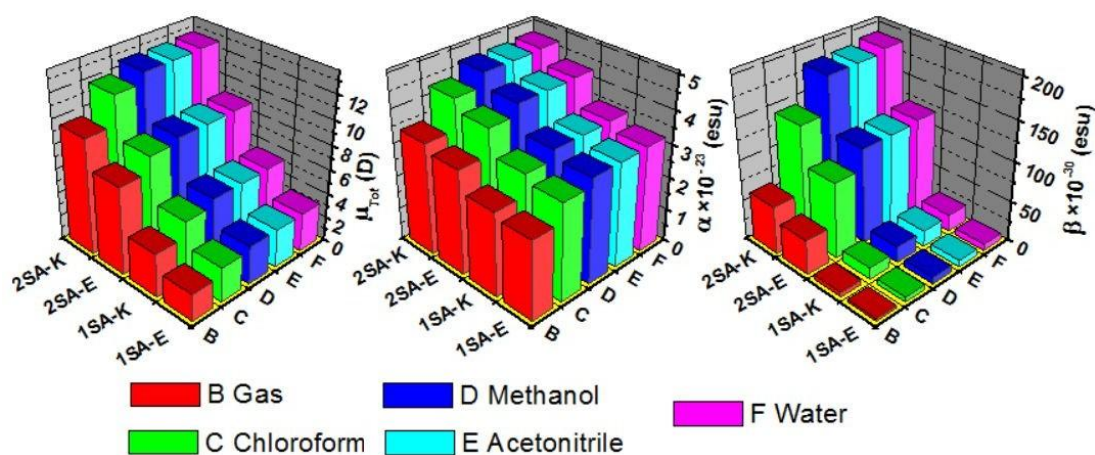
The total first-order hyperpolarizability of gas phase, for 2SA-K, is found to be [ $59.6471 \times 10^{-30}$  esu]. This value is 186 times than that of urea [41], which is molecule is one of the standard molecules, used in the study of the NLO properties of molecular systems. In addition, the obtained  $\beta$  values of [ $141.872 \times 10^{-30}$  esu], [ $185.42 \times 10^{-30}$  esu], [ $186.19 \times 10^{-30}$  esu],[ $190.726 \times 10^{-30}$  esu], for chloroform, methanol, acetonitrile and water solvents, respectively, are also larger than those of urea. These results indicate that the 2SA-K molecule is a powerful candidate of NLO material. It can be seen from Figure 3 that the dipole moment, first hyperpolarizability  $\beta$ , and average linear polarizability  $\alpha$  of Enol form **are** less than **those** of the Keto form in gas and solvent phases. The obtained hyperpolarizability results, in the solution, are greater than those obtained in the gas. The variation of  $\beta$  for 1SA-E, [1SA-K], 2SA-E, and [2SA-K] are the order of  $\beta_{1SA-E} < \beta_{1SA-K} < \beta_{2SA-E} < \beta_{2SA-K}$ .



The higher values of dipole moments, molecular polarisability, and hyperpolarizability explain the intramolecular charge transfer within the molecule, which are important for more active NLO properties.

**Table 2:** B3LYP/6-31G (d,p) results for total static dipole moment (in D) , average linear polarizability  $\alpha \times 10^{-23}$  (in esu) and first hyperpolarizability  $\beta \times 10^{-30}$  (in esu) of salicylideneaniline derivatives in the gas and solvent phases.

	Gas	Chloroform	Methanol	Acetonitrile	Water
Total static dipole moment $\mu$ (D)					
1SA-E	2.2188	2.8493	3.1450	3.1502	3.1807
[1SA-K]	[3.5588]	[4.8242]	[5.3741]	[5.3834]	[5.4357]
2SA-E	7.2012	8.4723	8.8329	8.8383	8.8695
[2SA-K]	[9.5102]	[11.8432]	[12.6364]	[12.6490]	[12.7228]
Average linear polarizability $\alpha \times 10^{-23}$ (esu)					
1SA-E	2.40452	2.96323	3.19147	3.19532	3.21793
[1SA-K]	[2.55419]	[3.18484]	[3.44154]	[3.44588]	[3.47721]
2SA-E	3.17009	3.93726	4.24818	4.25342	4.2842
[2SA-K]	[3.3873]	[4.2997]	[4.67589]	[4.68224]	[4.71946]
First hyperpolarizability $\beta \times 10^{-30}$ (esu)					
1SA-E	3.02449	6.09849	8.01743	8.05362	8.26833
[1SA-K]	[5.59875]	[14.5435]	[19.7898]	[19.8896]	[20.8369]
2SA-E	43.1318	94.5643	118.877	119.294	121.751
[2SA-K]	[59.6471]	[141.872]	[185.42]	[186.19]	[190.726]



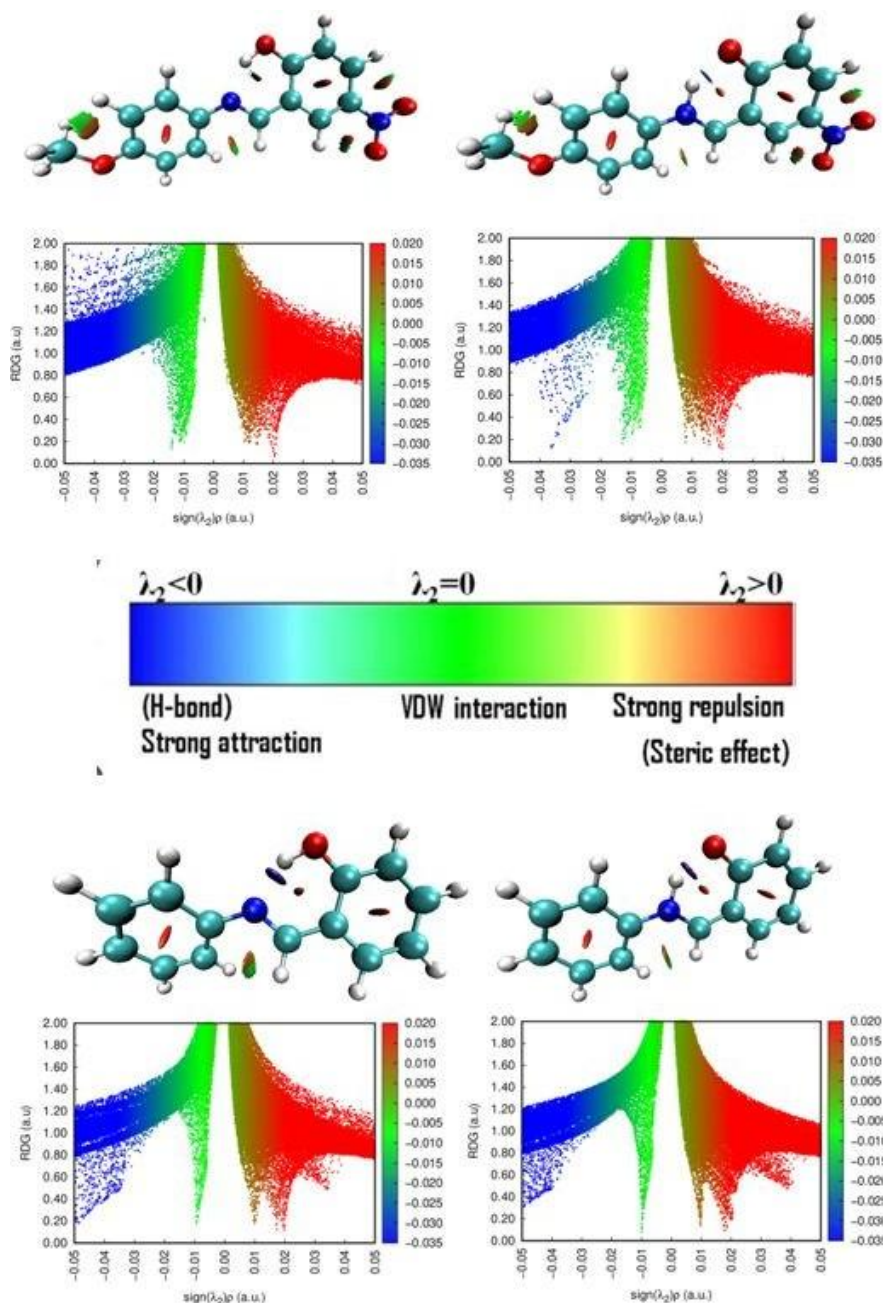
**Figure 3.** Dipole moment, polarizability and hyperpolarizability of salicylideneaniline derivatives in the gas and solvent phases.

### Reduced density gradient (RDG) analysis

The reduced density gradient (RDG) analysis provides a graphical visualization of the regions where intra and inter non-covalent interactions occur in the molecule [39,42]. The RDG is given by the following equation:

$$RDG(r) = \frac{1}{2(3\pi r^2)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{4}{3}}(r)} |\nabla\rho(r)| \quad (4)$$

Where  $\rho(r)$  and  $\nabla\rho(r)$  are the electron density and its gradient at  $r$ . The calculation results of the weak interaction depend on the electron density and the  $\lambda_2$  eigenvalue. The  $\lambda_2$  value has been used to discriminate the types and intensities of interaction. Bonding is represented by a value greater than zero, while antibonding is represented by a value less than zero [43]. Specifically, the large negative sign  $(\lambda_2)\rho$  indicates the attractive interactions, such as hydrogen bonding or dipole–dipole, while the large positive values of sign  $(\lambda_2)\rho$  are indicative of nonbonding interaction. In a strong repulsion or steric effect in a ring or case, the  $(\lambda_2)\rho$  value is near to zero thus the Van der Waal interactions (weak interaction) appears. The colored RDG scatter plots are obtained using Multiwfn software [43] and colored RDG isosurfaces are plotted using VMD software [44]. The 2D scatter plot and 3D RDG isosurface densities of 1SA-E, [1SA-K], 2SA-E, and [2SA-K] are shown in Figure. 4. As can be seen in Figure. 4, the contour value of RDG scatter plots is set as 0.05, and the range of the RDG isosurface is from  $-0.035$  to  $0.02$  a.u. in which the blue region shows strong attractive interactions corresponding to the strong hydrogen bonds N14-H26 $\cdots$ O15, for both [1SA-K], , and [2SA-K]. The green region can be identified as Van der Waal weak attractive interactions due to H $\cdots$ H interaction or intermediate interactions, while the red one, mainly observed in centers of aromatic rings, indicates strong repulsive interactions.

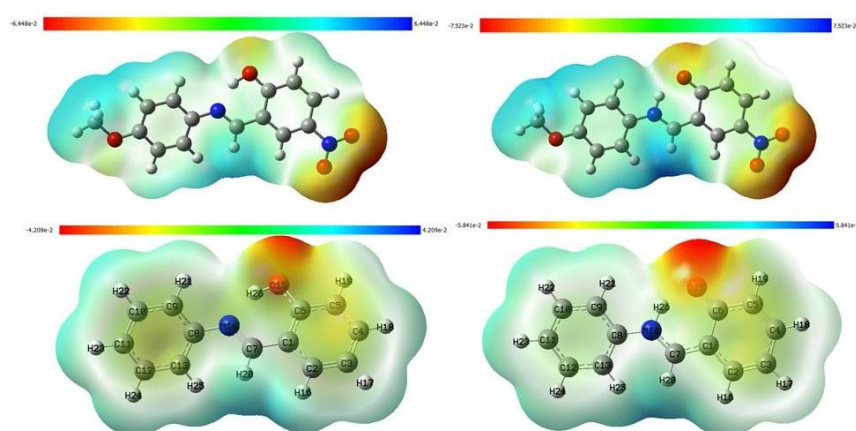


**Figure 4.** 2D scatter and isosurface density plots illustrating the non-bonded interactions of 1SA-E, [1SA-K], 2SA-E, and [2SA-K]

#### Molecular electrostatic potential analysis

The molecular electrostatic potential 3D MEP for the title compound was calculated, and the corresponding plot is shown in Figure 5. The electrostatic potential correlates with sites of chemical reactivity of the molecules 1SA-E, [1SA-K], 2SA-E, and [2SA-K]. Thus, the positive regions of the MEP picture with the blue color are related to nucleophilic reactivity,

while the negative regions with the red color indicate sites for electrophilic reactivity [45]. In Figure 5, according to the MEP, the electron-rich centers were discovered around the oxygen atoms. However, positive electrostatic potential regions are localized on the hydrogen atoms as possible sites for nucleophilic attack. The negative potential regions are mainly over the O31 and O32 atoms of the nitro group, phenolic O15 atom and are possible sites for the electrophilic attack. These sites give information about the region from where the molecule can have intermolecular interactions



**Figure 5.** MEP picture for 1SA-E, [1SA-K], 2SA-E, and [2SA-K] at B3LYP/6-31G (d,p) level.

### Atomic charges

Mulliken atomic charges of the title compound were calculated in the gas-phase, methanol, chloroform, acetonitrile and water solvents. The charge distribution for all elements around the hydrogen-bond O-H...N (phenol-imine) and O...H-N (keto-amine) is listed in Table 3. For Enol form 1SA-E compound, it can be seen that the charge H26 atom in the gas phase, chloroform, and methanol, acetonitrile, and water solvents is 0.5200, 0.5200, 0.5198, 0.5198, and 0.5198, respectively. On the other hand, it is found that the atomic charge values of the 2SA-E compound with two substituents of NO<sub>2</sub> and OCH<sub>3</sub> groups are 0.5209, 0.5216, 0.5220, 0.5220, and 0.5220, respectively. However, the charge H26 of the molecule Keto form [1SA-K] and [2SA-K] in the gas phase, chloroform, methanol, acetonitrile and water solvents is

[0.4734], [0.4719], [0.4710], [0.4710], [0.4706] and [0.4752], [0.4745], [0.4743], [0.4743], [0.4743] respectively. The N14 and O15 atoms have larger negative atomic charges than the hydrogen bonding in the gas phase, ethanol, and water solvents for all molecules. The obtained atomic charges for H26 are larger than those of other H atoms due to the hydrogen bonding interaction. This indicates the presence of intramolecular hydrogen bonding (O-H...N, O...H-N). However, all the hydrogen atoms exhibit net positive charges. The charge distribution for all the elements around the hydrogen-bond is listed in Table 3.

**Table 3:** Mulliken, natural bond orbital (NBO), and electrostatic potential (ESP) atomic charges of the title compound were calculated using B3LYP/6-31G (d,p) level in gas-phase, ethanol, and water solvents.

	1SA-E [1SA-K]			2SA-E [2SA-K]		
	N14	O15	H26	N14	O15	H26
Gas	-0.5186 [0.5450]	-0.6924 [-0.662]	0.5200 [0.4734]	-0.5063 [-0.5216]	-0.6781 [-0.6529]	0.5209 [0.4752]
Chloroform	-0.5229 [-0.5374]	-0.7074 [-0.6941]	0.5200 [0.4719]	-0.5068 [-0.5061]	-0.6859 [-0.6731]	0.5216 [0.4745]
Methanol	-0.5255 [-0.5342]	-0.7133 [-0.7069]	0.5198 [0.4710]	-0.5077 [-0.5007]	-0.6886 [-0.6800]	0.5220 [0.4743]
Acetonitrile	-0.5255 [-0.5342]	-0.7134 [-0.7071]	0.5198 [0.4710]	-0.5077 [-0.5006]	-0.6886 [-0.6801]	0.5220 [0.4743]
Water	-0.5258 [-0.5335]	-0.7139 [-0.7082]	0.5198 [0.4706]	-0.5076 [-0.5001]	-0.6886 [-0.6807]	0.5220 [0.4743]

### Natural bond orbital analysis

NBO analysis has been performed on the molecule to elucidate the intramolecular, rehybridization, and delocalization of electron density within the molecule. The interactions result in a loss of occupancy from the localized NBO of the idealized Lewis structure into an empty non-Lewis orbital. For each donor (i) and acceptor (j), The stabilization energy  $E^{(2)}$ , associated with  $i(\text{donor}) \rightarrow j(\text{acceptor})$  delocalization, is given as :

$$E^{(2)} = -q_i \frac{(F_{ij})^2}{\epsilon_j - \epsilon_i} \quad (5)$$

Where  $q_i$  is the donor orbital occupancy,  $\epsilon_i$ ,  $\epsilon_j$  are diagonal elements (orbital energies) and  $F_{ij}$  is the off-diagonal NBO Fock matrix element. Some electron donor orbital, acceptor orbital, and interacting stabilization energy  $E^{(2)}$  are tabulated. The NBO analysis also describes the

bonding in terms of the natural hybrid orbital with higher and lower energy orbitals. Table 4 presents the most relevant perturbation interactions within the natural orbitals of salicylideneaniline derivatives. As can be seen from this table, The important intramolecular hyper-conjugative interactions of tautomers, obtained in the gas phase and in various solvents, are LP(1) N14 $\rightarrow$  $\sigma^*$ (O15-H26), LP(1) N14 $\rightarrow$  $\sigma^*$ (C7-H20), LP(1) O15 $\rightarrow$  $\sigma^*$ (N14-H26), LP(2) O15 $\rightarrow$  $\sigma^*$ (N14-H26), LP(1) O15 $\rightarrow$  $\sigma^*$ (N14-H26), LP(2) O15 $\rightarrow$  $\sigma^*$ (N14-H26). For example, the highest stabilization interaction energy between LP (2) N14 and  $\sigma^*$ (O15-H26) in the gas phase is 32.05 [33] (kcal/mol) for 2SA-E and 2SA-K, respectively. From the gas phase to chloroform, methanol, and water, tautomer, 2SA-K [2SA-E] stabilized the molecule up to a certain extent: 27.6 [28.3 kcal/mol], 25.59[27.13 kcal/mol], 25.56[27.1 kcal/mol], 25.38[26.97 kcal/mol], respectively.

In the gas phase, the energy shows highest values from lone pair N14 to  $\sigma^*$ (O15-H26) with delocalization energy at 30.49 kcal/mol, while in the chloroform, methanol, acetonitrile, and water, it is stabilized to the molecule up to 32.84, 33.88, 33.90 and 34.00 kcal/mol for the 1SA-E, respectively. This interaction increases with the polarity of the solvent, from LP (1) N14 to  $\sigma^*$ (C7-H20) with delocalization energy in the region of [11.41 kcal/mol] in 1SA-K tautomer. Based on the DFT results, the strong interactions give the highest stabilization and lone pair from N14 to  $\sigma^*$ (O15-H26) was observed, showing the existence of intramolecular hydrogen bond.

**Table4:** 2nd-order perturbation energies  $E^{(2)}$  (in kcal mol $^{-1}$ ) for the most important charge transfer interactions in the studied tautomers in gas phase and in different solvents.

	Donor-acceptor interactions	E2 (kcal/mol)				
		Gas	Chloroform	Methanol	Acetonitrile	Water
1SA-E	LP(1) N14 $\rightarrow$ $\sigma^*$ (C1-C7)	2.65	2.70	2.72	2.72	2.72
	LP(1) N14 $\rightarrow$ $\sigma^*$ (C7-H20)	11.36	11.06	10.92	10.92	10.90
	LP(1) N14 $\rightarrow$ $\sigma^*$ (C8-C9)	0.84	0.92	0.96	0.96	0.92
	LP(1) N14 $\rightarrow$ $\sigma^*$ (C8-C13)	6.36	6.37	6.46	6.46	6.47
	LP(1) N14 $\rightarrow$ $\sigma^*$ (O15-H26)	30.49	32.84	33.88	33.90	34.00
	LP(1) O15 $\rightarrow$ $\sigma^*$ (C1-C6)	7.89	7.72	7.65	7.65	7.64
1SA-K	LP(1) O15 $\rightarrow$ $\sigma^*$ (C5-C6)	0.56	0.53	0.53	0.53	0.53
	LP(1) N14 $\rightarrow$ $\sigma^*$ (C1-C7)	2.99	3.11	3.14	3.14	3.14
	LP(1) N14 $\rightarrow$ $\sigma^*$ (C7-H20)	11.41	11.14	11.00	11.00	10.98

	LP(1) N14→σ*(C8-C9)	1.27	1.38	1.40	1.40	1.40
	LP(1) N14→σ*(C8-C13)	7.32	7.53	7.55	7.55	7.55
	LP(1) O15→σ*(C1-C6)	8.04	7.97	7.95	7.95	7.95
	LP(1) O15→σ*(C5-C6)	0.61	0.60	0.60	0.60	0.60
2SA-E	LP(1) N14→π*(C1-C7)	58.9	61.28	62.14	62.15	62.12
	LP(1) N14→π*(C8-C9)	34.13	32.17	31.83	31.83	32.09
	LP(1) O15→σ*(C1-C6)	6.37	6.06	5.95	5.95	5.94
	LP(1) O15→σ*(N14-H26)	6.33	5.73	5.51	5.51	5.48
	LP(2) O15→σ*(C1-C6)	9.39	9.47	9.47	9.47	9.49
	LP(2) O15→σ*(C5-C6)	14.88	14.75	14.67	14.67	14.66
	LP(2) O15→σ*(N14-H26)	32.05	28.3	27.13	27.1	26.97
2SA-K	LP(1) O15→σ*(C1-C6)	6.42	5.97	5.79	5.78	5.77
	LP(1) O15→σ*(N14-H26)	6.41	5.73	5.47	5.47	5.44
	LP(2) O15→σ*(C1-C6)	9.47	10.02	10.26	10.27	10.29
	LP(2) O15→σ*(C5-C6)	15.01	15.2	15.27	15.27	15.28
	LP(2) O15→σ*(N14-H26)	33	27.6	25.59	25.56	25.38

### Frontier molecular orbital analysis

The frontier molecular orbitals and energy gap, for all tautomers, are calculated and reported in Table 5. This table shows that the obtained total energies of tautomers decrease with the increase of the polarity of the solvent. The calculated energy values for Enol (1SA-E) [Keto (1SA-K)] forms, in gas phase, are  $E_{\text{HOMO}} = -5.7807$  [-5.2634 eV],  $E_{\text{LUMO}} = -1.7034$  [-2.0012 eV],  $\Delta E = 4.0773$  [3.2621 eV]. For Enol (2SA-E) [Keto (2SA-K)] forms, with substitution, they are  $E_{\text{HOMO}} = -5.9233$  [-5.7758 eV],  $E_{\text{LUMO}} = -2.1446$  [-2.5064 eV],  $\Delta E = 3.7787$  [3.2694 eV]. These results show that the tautomers only need a minimum energy to move from HOMO to LUMO. In both phases, the energy gap ( $\Delta E$ ) between the HOMO and LUMO decreases from 1SA-E [2SA-E] to 1SA-K [2SA-K]. In addition, it increases and decreases with the increase of the solvent polarity for the compounds with and without substitution, respectively. Thus, 2SA-E and 2SA-K are further reactive in solution. The HOMO and LUMO of all tautomers have negative energies, indicating the stability of synthesized compounds in the gas and solvent phases. On the other hand, the total energy indicates that the Enol form is more stable than the Keto one, in both phases. These small obtained energy gaps for both tautomers make the studied materials potential candidates for NLO applications.

**Table5:** Calculated energies, frontier orbital energies and for 2SA-E [2SA-K] in gas phase and various solvents calculated by B3YLP/6-31G (d,p) method

	Gas	Chloroform	Methanol	Acetonitrile	Water
$E_{\text{total}}$ (a.u.)					
1SA-E	-632.0053	-632.0096	-632.0115	-632.0115	-632.0117
1SA-K	-631.9975	-632.0043	-632.0072	-632.0072	-632.0075
2SA-E	-951.0332	-951.0417	-951.0449	-951.0449	-951.0452
2SA-K	-951.0281	-951.0402	-951.0447	-951.0448	-951.0452
$E_{\text{HOMO}}$ (eV)					
1SA-E	-5.7807	-5.8614	-5.8998	-5.9006	-5.9044
1SA-K	-5.2634	-5.3692	-5.4200	-5.4208	-5.4246
2SA-E	-5.9233	-5.8155	-5.7904	-5.7902	-5.7880
2SA-K	-5.7758	-5.7515	-5.7407	-5.7405	-5.7394
$E_{\text{LUMO}}$ (eV)					
1SA-E	-1.7034	-1.7555	-1.7858	-1.7863	-1.7896
1SA-K	-2.0012	-2.0544	-2.0863	-2.0868	-2.0933
2SA-E	-2.1446	-2.3347	-2.4035	-2.4046	-2.4108
2SA-K	-2.5064	-2.4843	-2.4813	-2.4813	-2.4813
$\Delta E$ (eV)					
1SA-E	4.0773	4.1059	4.1140	4.1143	4.1148
1SA-K	3.2621	3.3148	3.3337	3.3340	3.3313
2SA-E	3.7787	3.4808	3.3869	3.3855	3.3772
2SA-K	3.2694	3.2673	3.2594	3.2592	3.2581

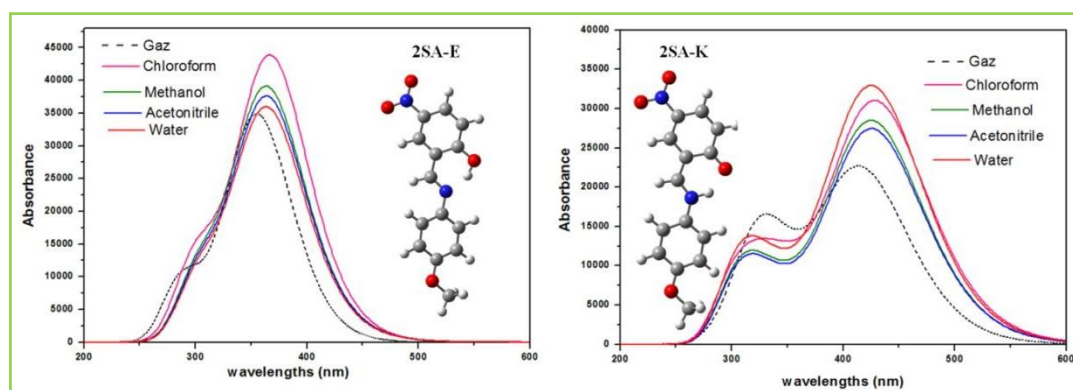
### UV–Vis spectra

TD-DFT calculations were performed for six excited states with the non-polar (chloroform), polar aprotic (acetonitrile), and polar protic solvents (methanol and water) solvents, to obtain the most important electronic transitions in terms of their oscillator strengths and excitation energies of 2SA-E and 2SA-K. The theoretical excitation energies ( $E$ ), electronic absorption wavelengths ( $\lambda$ ), and oscillator strengths ( $f$ ) along with major contributions of the transitions are presented in table 6. The theoretical electronic excitation energies, oscillator strengths, and nature of the first 6 spin-allowed singlet–singlet excitations were calculated by the TD-DFT method for the same solvents [46,47]. The electronic absorption UV–vis spectra of Keto and Enol tautomers for both gas and solution phases (chloroform, acetonitrile, methanol, and water), in the region 200–600 nm, are displayed in Figure 6. For the gas phase, the calculated absorption spectra of 2SA-E [2SA-K] tautomers consists of first strong absorption bands, located at 360.59 [415.82 nm] and 3.4384 [2.9817 eV], with large oscillation strength values of 0.0300[0.5477].



This first transition corresponds to 54% [98%] contribution from HOMO to LUMO level. The other transitions and their contributions are reported in table 6. The electronic absorption spectra and transition energies of 2SA-E [2SA-K] are recorded in different solvents. For chloroform, it locates at 397.31[429.80 nm], corresponding to the transition energy of 3.1206 [2.9817 eV]. This transition corresponds to 98% [99%] contribution from HOMO to LUMO and from HOMO-5 to LUMO 92% [38%] contribution in 2SA-E [2SA-K] tautomers.

In the UV-vis spectra of ortho-hydroxy Schiff base compounds, the presence of an absorption band at inferior 400 nm indicates the OH tautomeric form. On the other hand, compounds that adopt NH tautomeric form shows an absorption band at superior 400 nm [48].  $n \rightarrow \pi^*$  transitions of the C=O group in Keto form were found to be at [429.80 nm], [426.69 nm], [427.11 nm] and [426.79 nm] in chloroform, methanol, acetonitrile, and water solvents, respectively. They are related to the HOMO  $\rightarrow$  LUMO transitions of Keto structures. Also, these transitions indicate that the Keto structure is found in the solvent media, the Keto/Enol ratio increases with the increasing solvent polarity. In the TDDFT calculations, it is well known that the displacement of the maximum absorption band toward the low energies with increasing the solvent polarity. The high dipole moment and the low HOMO-LUMO energy gap values show that the studied tautomers are highly NLO active material



**Figure 6.** UV-Vis spectra of 2SA-E and 2SA-K

**Table 6** : UV–Visible excitation energy, absorption wavelength  $\lambda$  (nm), and oscillator strength for 2SA-E [2SA-K] calculated by B3YLP/6-31G (d,p) method

	Energy (eV)	$\lambda$ (nm)	Oscillator Strength	Major contributions
Gas				
S1	3.4384 [2.9817]	360.59 [415.82]	0.0300 [0.5477]	H $\rightarrow$ L (54%), H $\rightarrow$ L + 1 (42%)[H $\rightarrow$ L (98%)]
S2	3.4902 [3.3274]	355.24 [372.62]	0.6822 [0.0006]	H $\rightarrow$ L (44%), H $\rightarrow$ L + 1 (53%)[H -2 $\rightarrow$ L (90%)]
S3	3.8310 [3.6887]	323.63 [336.11]	0 [0.2267]	H $\rightarrow$ L (51%), H $\rightarrow$ L + 1 (45%)[H -1 $\rightarrow$ L (85%)]
S4	4.0800 [3.7502]	303.88 [330.61]	0.0179 [0.0011]	H $\rightarrow$ L (29%), H $\rightarrow$ L + 1 (60%) [H -3 $\rightarrow$ L (41%), H -3 $\rightarrow$ L + 1 (44%), H -2 $\rightarrow$ L + 1 (13%)]
S5	4.2874 [3.8671]	289.18 [320.62]	0.2013 [0.1835]	H -1 $\rightarrow$ L (58%), H -1 $\rightarrow$ L + 1 (35%)[H $\rightarrow$ L + 1 (89%)]
S6	4.3643 [4.2951]	284.09 [288.66]	0.0002 [0.0312]	H $\rightarrow$ L (50%), H $\rightarrow$ L + 1 (44%) [H -2 $\rightarrow$ L + 1 (50%), H -1 $\rightarrow$ L + 1 (31%)]
Chloroform				
S1	3.1206 [2.8847]	397.31 [429.80]	0.0387 [0.7924]	H $\rightarrow$ L (98%)[H $\rightarrow$ L (99%)]
S2	3.3786 [3.4494]	366.97 [359.44]	0.8639 [0.0017]	H $\rightarrow$ L + 1 (97%)[H -2 $\rightarrow$ L (82%), H -2 $\rightarrow$ L + 1 (12%)]
S3	3.8413 [3.5633]	322.76 [347.95]	0 [0.0826]	H -5 $\rightarrow$ L (92%) [H $\rightarrow$ L + 1 (86%)]
S4	4.0587 [3.6006]	305.48 [344.34]	0.1966 [0.1595]	H -1 $\rightarrow$ L (81%), H -1 $\rightarrow$ L + 1 (15%) [H -1 $\rightarrow$ L (84%), H $\rightarrow$ L + 1 (10%)]
S5	4.1171 [3.7796]	301.14 [328.04]	0.0959 [0.0004]	H -1 $\rightarrow$ L (14%), H -1 $\rightarrow$ L + 1 (73%) [H -5 $\rightarrow$ L (38%), H -5 $\rightarrow$ L + 1 (38%), H -2 $\rightarrow$ L + 1 (20%)]
S6	4.4134 [4.0540]	280.93 [305.83]	0.0111 [0.2402]	H -2 $\rightarrow$ L + 1 (74%), H $\rightarrow$ L + 2 (17%)[H -1 $\rightarrow$ L + 1 (90%)]
Methanol				
S1	3.0303 [2.9057]	409.15 [426.69]	0.0333 [0.7937]	H $\rightarrow$ L (98%) [H $\rightarrow$ L (98%)]
S2	3.4005 [3.4891]	364.61 [355.34]	0.8493 [0.0702]	H $\rightarrow$ L + 1 (97%) [H $\rightarrow$ L + 1 (87%)]
S3	3.8459 [3.5015]	322.38 [354.09]	0 [0.0094]	H -5 $\rightarrow$ L (95%) [H -2 $\rightarrow$ L (68%), H -2 $\rightarrow$ L + 1 (15%)]
S4	4.0250 [3.5890]	308.03 [345.46]	0.2276 [0.0910]	H -1 $\rightarrow$ L (90%) [H -1 $\rightarrow$ L (87%)]
S5	4.1335 [3.7797]	299.95 [328.02]	0.0554 [0.0005]	H -3 $\rightarrow$ L (10%), H -1 $\rightarrow$ L + 1 (78%) [H -5 $\rightarrow$ L (38%), H -5 $\rightarrow$ L + 1 (30%), H -2 $\rightarrow$ L + 1 (27%)]
S6	4.3771 [4.0047]	283.26 [309.60]	0.0048 [0.2780]	H -2 $\rightarrow$ L (92%)[H -1 $\rightarrow$ L + 1 (88%)]
Acetonitrile				
S1	3.0286 [2.9029]	409.38 [427.11]	0.0337 [0.7983]	H $\rightarrow$ L (98%) [H $\rightarrow$ L (98%)]
S2	3.3978 [3.4867]	364.89 [355.59]	0.8532 [0.0730]	H $\rightarrow$ L + 1 (97%) [H $\rightarrow$ L + 1 (89%)]
S3	3.8459 [3.5020]	322.38 [354.03]	0 [0.0075]	H -5 $\rightarrow$ L (95%) [H -2 $\rightarrow$ L (70%), H -2 $\rightarrow$ L + 1 (16%)]
S4	4.0224 [3.5877]	308.24 [345.58]	0.2301 [0.0899]	H -1 $\rightarrow$ L (90%) [H -1 $\rightarrow$ L (87%)]
S5	4.1331 [3.7796]	299.98 [328.03]	0.0544 [0.0005]	H -3 $\rightarrow$ L (10%), H -1 $\rightarrow$ L + 1 (78%) [H -5 $\rightarrow$ L (38%), H -5 $\rightarrow$ L + 1 (30%), H -2 $\rightarrow$ L + 1 (27%)]
S6	4.3756 [4.0024]	283.35 [309.77]	0.0047 [0.2802]	H -2 $\rightarrow$ L (92%)[H -1 $\rightarrow$ L + 1 (89%)]
Water				
S1	3.0207 [2.9050]	410.45 [426.79]	0.0333 [0.7978]	H $\rightarrow$ L (98%) [H $\rightarrow$ L (98%)]
S2	3.4003 [3.4795]	364.63 [356.3]	0.8515 [0.0741]	H $\rightarrow$ L + 1 (97%) [H $\rightarrow$ L + 1 (92%)]
S3	3.8463 [3.5065]	322.34 [353.58]	0 [0.0049]	H -5 $\rightarrow$ L (95%) [H -2 $\rightarrow$ L (71%), H -2 $\rightarrow$ L + 1 (17%)]
S4	4.0195 [3.5877]	308.46 [345.58]	0.2311 [0.0860]	H -1 $\rightarrow$ L (91%) [H -1 $\rightarrow$ L (85%)]
S5	4.1345 [3.7792]	299.87 [328.07]	0.0525 [0.0005]	H -3 $\rightarrow$ L (10%), H -1 $\rightarrow$ L + 1 (78%) [H -5 $\rightarrow$ L (38%), H -5 $\rightarrow$ L + 1 (29%), H -2 $\rightarrow$ L + 1 (28%)]
S6	4.3673 [3.9989]	283.89 [310.05]	0.0040 [0.2827]	H -2 $\rightarrow$ L (94%) [H -1 $\rightarrow$ L + 1 (88%)]

H : HOMO ; L : LUMO ; Major contributions &gt;10%

## Conclusion

The molecular geometries of salicylideneaniline (1SA-E and 1SA-K) and its derivatives 2-[(4-methoxyphenyl)iminomethyl]-4-nitrophenol (2SA-E and 2SA-K) in the ground state have been calculated in gas and solvent phases, using DFT–B3LYP/6–31G (d,p) levels of theory.

The reduced density gradient (RDG) analysis indicates strong attractive interactions corresponding to the strong hydrogen bonds N14-H26...O15. The MEP showed that the

negative potential sites of all studied tautomers are on electronegative atoms, while the positive potential sites are around the hydrogen atoms. The calculated dipole moments and first-order hyperpolarizability values, for gas and solvent phases, indicate that both tautomers have strong NLO properties. We can conclude that all studied tautomers are attractive objects for future non-linear optical applications. The electronic absorption spectrum was calculated for Enol and Keto tautomers in various solvents with different polarities. The stability increases as the polarity of the solvent increases. For both tautomers with NO<sub>2</sub> and OCH<sub>3</sub> substitutions,  $\Delta E$  energy gap decreases with the increase of the polarity of the solvent, indicating their good chemical stability and reactivity.

In addition, the natural bond orbital and molecular electrostatic potential analysis has been examined. The most important interaction energies of charge transfer are calculated from lone pair LP(1) N14 to  $\sigma^*(O15-H26)$  and LP(2) O15  $\rightarrow$   $\sigma^*(N14-H26)$  with stabilization energy of 30.49kJ/mol and 32.05 kJ/mol, respectively. The existence of hydrogen bond causes the stabilization of all molecules. Our results prompt researchers to synthesis these studied molecules as well as others with different substitutions.

### Acknowledgments

The authors acknowledge the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research (MESRS) and the General Directorate of Scientific Research and Technological Development (DGRSDT) for their financial support.

### References

- [1] E. Hadjoudis and I. M. Mavridis, *Chemical Society Reviews* **33**, 579 (2004).
- [2] V. Vargas and L. Amigo, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1124 (2001).
- [3] M. Mikami and S. Nakamura, *Physical review B* **69**, 134205 (2004).
- [4] M. Alias, H. Kassum, and C. Shakir, *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences* **15**, 28 (2014).
- [5] U. H. Ramadhan, H. M. Haddad, and Z. G. Ezaria, *World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences* **5**, 98 (2016).
- [6] J. M. Ortiz-Sánchez, R. Gelabert, M. Moreno, and J. M. Lluch, *The Journal of chemical physics* **129**, 214308 (2008).
- [7] A. Ohshima, A. Momotake, and T. Arai, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **162**, 473 (2004).
- [8] K. Ogawa, J. Harada, T. Fujiwara, and S. Yoshida, *The Journal of Physical Chemistry A* **105**, 3425 (2001).
- [9] G. T. Tigineh and L.-K. Liu, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **338**, 161 (2017).
- [10] Y. Zhang, C.-Y. Zhao, W.-H. Fang, and X.-Z. You, *Theoretical Chemistry Accounts* **96**, 129 (1997).

- [11] D. Yang, P. Li, R. Zheng, Y. Wang, and J. Lv, *Theoretical Chemistry Accounts* **135**, 42 (2016).
- [12] J. Quertinmont, A. Carletta, N. A. Tumanov, T. Leyssens, J. Wouters, and B. Champagne, *The Journal of Physical Chemistry C* **121**, 6898 (2017).
- [13] F. Robert, A. D. Naik, F. Hidara, B. Tinant, R. Robiette, J. Wouters, and Y. Garcia, Wiley Online Library, 2010.
- [14] M. Sliwa, A. Spangenberg, R. Métivier, S. Létard, K. Nakatani, and P. Yu, *Research on Chemical Intermediates* **34**, 181 (2008).
- [15] F. Poineau, K. Nakatani, and J. A. Delaire, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **344**, 89 (2000).
- [16] K. Bhat *et al.*, *In Linear and Nonlinear Optics of Organic Materials III International Society for Optics and Photonics*, 2003, pp. 30.
- [17] P. Prabu and R. Aarthi, *Optik* **182**, 458 (2019).
- [18] H. Gökce, Y. B. Alpaslan, C. T. Zeyrek, E. Açar, A. Güder, N. Özdemir, and G. Alpaslan, *Journal of Molecular Structure* **1179**, 205 (2019).
- [19] M. Guillaume, B. Champagne, N. Markova, V. Enchev, and F. Castet, *The Journal of Physical Chemistry A* **111**, 9914 (2007).
- [20] S. De, M. Ray, A. Y. Pati, and P. K. Das, *The Journal of Physical Chemistry B* **117**, 15086 (2013).
- [21] Z. Moosavi-Tekyeh and N. Dastani, *Journal of Molecular Structure* **1102**, 314 (2015).
- [22] S. Gunasekaran, S. Seshadri, S. Muthu, S. Kumaresan, and R. Arunbalaji, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **70**, 550 (2008).
- [23] K. Bhavani, S. Renuga, and S. Muthu, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **136**, 1260 (2015).
- [24] B. Koşar, Ç. Albayrak, C. C. Ersanlı, M. Odabaşoğlu, and O. Büyükgüngör, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **93**, 1 (2012).
- [25] L. Jia and Y. Liu, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **242**, 118719 (2020).
- [26] F. Arod, M. Gardon, P. Pattison, and G. Chapuis, *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* **61**, o317 (2005).
- [27] I. Kılıç, E. Açar, F. Erşahin, and Ş. Işık, *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* **65**, o737 (2009).
- [28] S. Sevvanthi, S. Muthu, and M. Raja, *Journal of Molecular Structure* **1173**, 251 (2018).
- [29] T. K. Kuruvilla, J. C. Prasana, S. Muthu, and J. George, *Journal of Molecular Structure* **1157**, 519 (2018).
- [30] S. Muthu and S. Renuga, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **132**, 313 (2014).
- [31] S. Sakthivel, T. Alagesan, S. Muthu, C. S. Abraham, and E. Geetha, *Journal of Molecular Structure* **1156**, 645 (2018).
- [32] A. D. Becke, *The Journal of chemical physics* **96**, 2155 (1992).
- [33] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Physical review B* **37**, 785 (1988).
- [34] M. Frisch *et al.*, Gaussian: Wallingford, CT, USA (2009).
- [35] A. Frisch, I. Dennington, T. Keith, J. Millam, A. Nielsen, A. Holder, and J. Hiscocks, Pittsburgh, 2007.
- [36] J. Tomasi, B. Mennucci, and R. Cammi, *Chemical reviews* **105**, 2999 (2005).
- [37] E. Runge and E. K. Gross, *Physical Review Letters* **52**, 997 (1984).
- [38] R. E. Stratmann, G. E. Scuseria, and M. J. Frisch, *The Journal of chemical physics* **109**, 8218 (1998).

- [39] O. Kourat, A. Djafri, N. Benhalima, Y. Megrouss, N. E. H. Belkafouf, R. Rahmani, J.-C. Daran, A. Djafri, and A. Chouaih, *Journal of Molecular Structure* **1222**, 128952 (2020).
- [40] A. R. Chaudhry, S. Muhammad, B. U. Haq, S. Kumar, A. G. Al-Sehemi, A. Irfan, A. Laref, and A. Hussain, *Journal of Molecular Structure* **1185**, 268 (2019).
- [41] I. Ledoux and J. Zyss, *Chemical Physics* **73**, 203 (1982).
- [42] Y. Yang, Z. Tang, P. Zhou, Y. Qi, Y. Wang, and H. Wang, *Journal of Molecular Liquids* **260**, 447 (2018).
- [43] T. Lu and F. Chen, *Journal of computational chemistry* **33**, 580 (2012).
- [44] W. Humphrey, A. Dalke, and K. Schulten, *Journal of molecular graphics* **14**, 33 (1996).
- [45] N. Benhalima, N. Boukabcha, Ö. Tamer, A. Chouaih, D. Avcı, Y. Atalay, and F. Hamzaoui, *Brazilian Journal of Physics* **46**, 371 (2016).
- [46] G. Demirtaş, N. Dege, E. Açar, and S. Şahin, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)* **37**, 55 (2018).
- [47] L. Adriano Junior, T. Fonseca, and M. Castro, *The Journal of chemical physics* **144**, 234511 (2016).
- [48] Z. Demircioğlu, Ç. A. Kaştas, and O. Büyükgüngör, *Journal of Molecular Structure* **1091**, 183 (2015).

## «الحساب النظري للخواص البصرية التركيبية والالكترونية وغيرها لخطية للمركبات العضوية

### الشحنة لنقل

الملخص:

تم تكريس العمل المقدم في هذه المخطوطة لدراسة الخواص البصرية غير الخطية ONL لمشتقات Salicylideneaniline بحيث تحظى بتكوين روابط هيدروجينية من نوع (فينول-امين) O...H-N و O-H...N (كيتو-امين) باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية DFT / B3LYP واستخدام قاعدة الحساب 6-31G(d,p) من أجل تحديد الهندسة الأكثر استقراراً للجزيء في الغاز والمذيبات. ويتم تحليل الحد الأقصى للامتصاص المرني باستخدام الطيف النظري لأشعة المرئية وفوق البنفسجية MEP; من ناحية أخرى، تم حساب عزم ثنائي القطب الكهربائي  $\mu$ . الاستقطاب  $\alpha$  و الإفراط في الاستقطاب  $\beta$ . باستخدام DFT حيث  $\beta=59.6471$  esu; استخدام مدرات الرابطة الطبيعية NBO للتحقق من الاستقرار وتحديد موقع الشحنة و روابط الهيدروجينية داخل المركب. حيث تظهر الحسابات الحدودية المدارية الجزئية العلاقة العكسية للفرق HOMO-LUMO مع فرط الاستقطاب الساكن الاجمالي مما يؤكد ان مشتقات يمكن استخدامها كمواد ONL مستقبلية

كلمات مفتاحية الاستقطاب، عزم نائي القطب، فرط الاستقطاب نظرية الكثافة الوظيفية، البصرية غير الخطية،

### « Calcul théorique des propriétés structurales, électronique et optique non linéaire des composés organiques à transfert de charge »

Résumé :

Le travail présenté dans ce manuscrit est consacré à l'étude des propriétés optiques non linéaires ONL de dérivés de Salicylidéneaniline qui ont la formation de liaisons hydrogène de type OH...N (phénol-imine) et O...HN (céto-amine) en utilisant LA théorie des fonctions de densité au niveaux DFT/B3LYP avec une base 6-31G (d,p) établie POUR déterminer la géométrie la plus stable. pour les phases gazeuse et solvant Par conséquent. les sites réactifs sont prédits à l'aide du MEP et les maxima d'absorption visible sont analysés à l'aide d'un spectre UV-Vis théorique. Le moment dipolaire électrique  $\mu$ . la polarisabilité  $\alpha$  et l'hyperpolarisabilité  $\beta$  ont été calculés en utilisant les méthodes DFT ( $\beta = 59.6471 \times 10^{-30}$ esu). Les orbitales de liaison naturelles sont utilisées pour étudier la stabilité, la délocalisation de la charge et la liaison hydrogène intramoléculaire (NBO). Les calculs d'orbitales moléculaires de frontière montrent clairement la relation inverse de l'écart HOMO-LUMO avec l'hyperpolarisabilité de premier ordre ( $\beta = 59.6471 \times 10^{-30}$ esu), confirmant que les dérivés de Salicylidéneaniline peuvent être utilisés comme futurs matériaux NLO attrayants

Mots clés :la polarisabilité. Le moment dipolaire électrique. l'hyperpolarisabilité. DFT .ONL

### « Theoretical Calculation of the structural, electronic and nonlinear optical properties of charge transfer organic compounds »

Abstract :

The work presented in this manuscript is devoted to the study of the nonlinear optical properties ONL of Salicylideneaniline derivatives that have the formation of hydrogen bonds of the type O-H...N (phenol-imine) and O...H-N (keto-amine) using density functional theory DFT/B3LYP levels with 6-31G (d,p) basis set in order to determine the most stable geometry. for gas and solvent phases. Therefore, the reactive sites are predicted using MEP and the visible absorption maxima are analyzed using a theoretical UV-Vis spectrum. The electric dipole moment  $\mu$ . the polarisability  $\alpha$  and the hyperpolarizability  $\beta$  were calculated using the DFT methods ( $\beta = 59.6471 \times 10^{-30}$ esu). Natural bond orbitals are used to investigate the stability, charge delocalization, and intramolecular hydrogen bond (NBO). The frontier molecular orbital calculations clearly show the inverse relationship of HOMO-LUMO gap with the first-order hyperpolarizability ( $\beta = 59.6471 \times 10^{-30}$ esu), confirming that the Salicylideneaniline derivatives can be used as attractive future NLO materials.

Key words :the polarisability . The electric dipole moment. the hyperpolarizability. DFT. ONL.