

Cas d'une molécule non linéaire : la molécule d'eau et le groupe méthylène

La molécule d'eau (H_2O) est composée de trois atomes et est de géométrie coudée, elle possède par conséquent trois modes propres de vibration (Figure I.5).

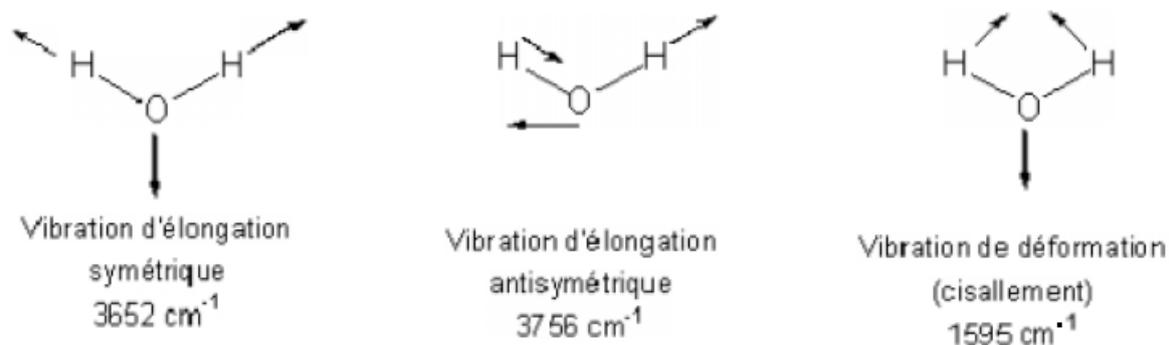


Figure I. 5: Les modes propres de vibration de la molécule d'eau.

Les différents modes de vibration du groupe méthylène (CH_2) ou plus généralement d'un carbone tétraédrique sont similaires, mais du fait de la présence d'autres substituant, il possède six modes (Figure I.6).

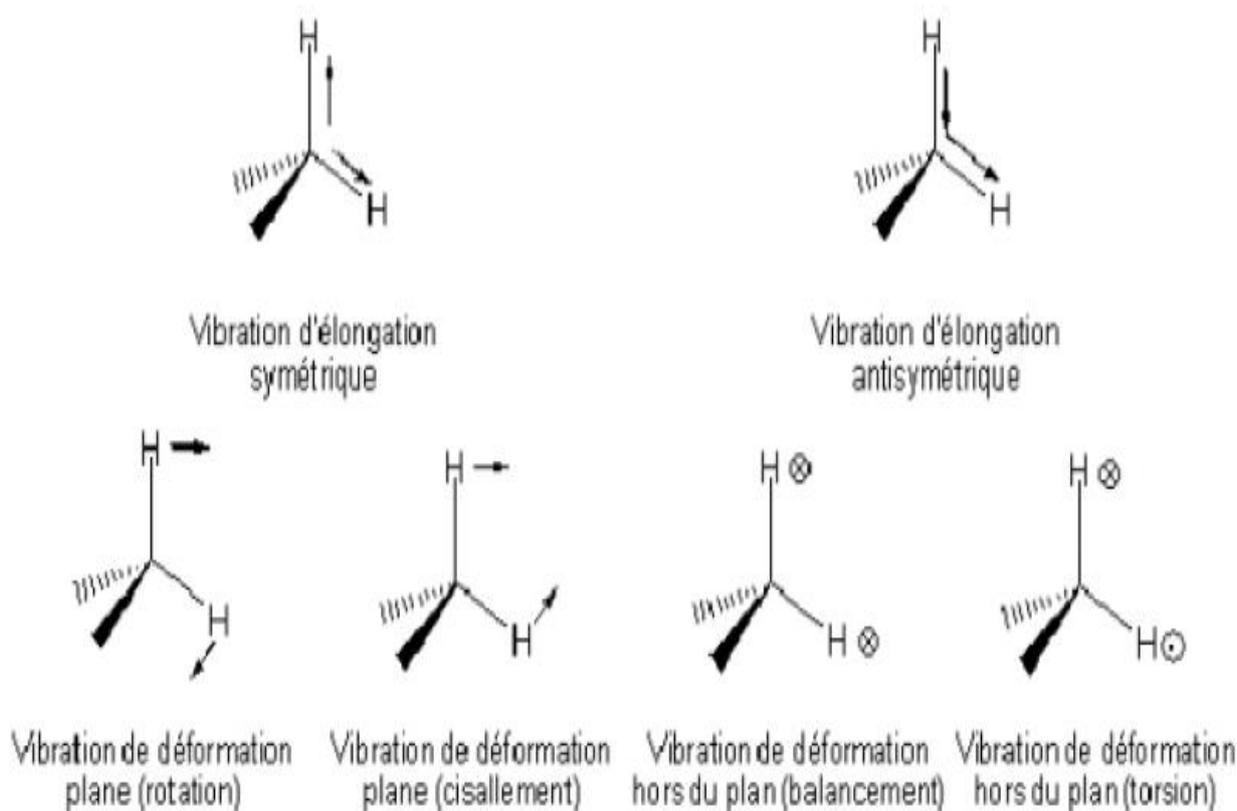


Figure I. 6: Les modes propres de vibration du groupe méthylène.

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 I.7 représente les différentes zones du spectre infrarouge :

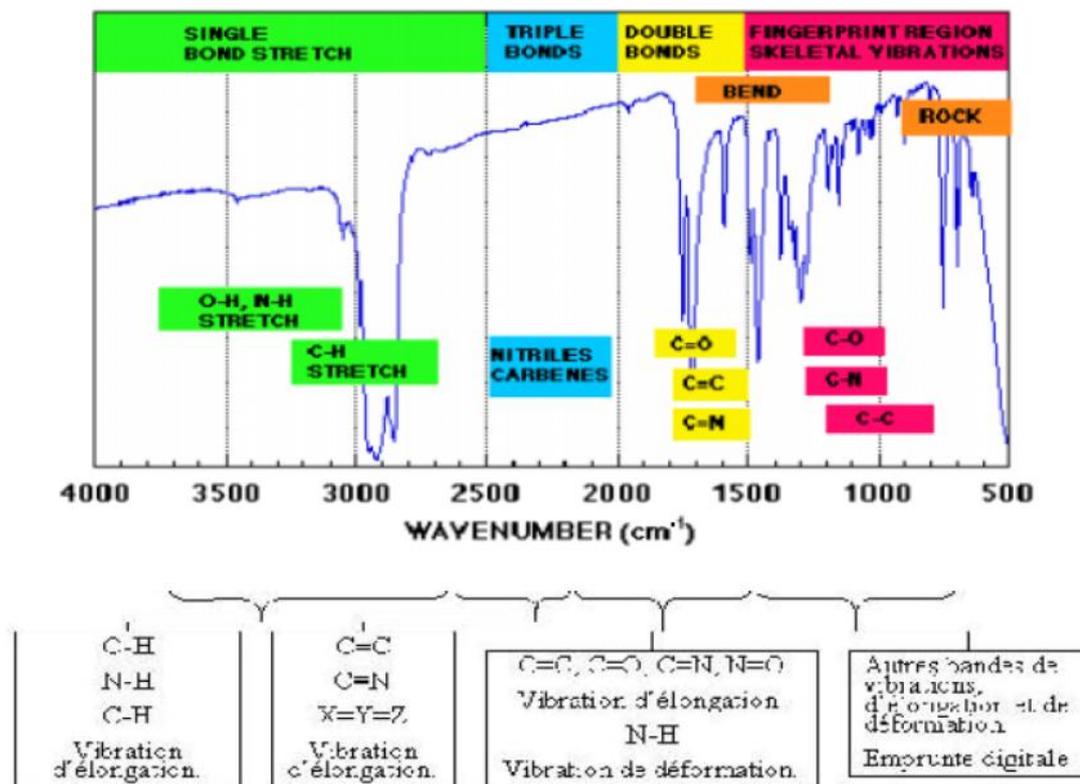


Figure I. 7: Les différentes zones du spectre infrarouge.

♣ Les vibrations d'élongation des liaisons O-H et N-H

En phase gazeuse, les vibrations d'élongation des liaisons O-H et N-H se présentent sous la forme d'une bande fine, respectivement entre 3590 et 3650 cm^{-1} et entre 3300 et 3500 cm^{-1} . En solution ou en liquide pur, les hydrogènes sont engagés dans des liaisons H, ce qui a pour effet, d'une part d'affaiblir la liaison (baisse du nombre d'onde) et d'autre part de provoquer un élargissement des raies par effet de solvatation.

♣ Les vibrations d'élongation des liaisons C-H

Les bandes de vibration d'élongation des liaisons C-H s'étendent sur une plage allant de 2850 à 3100 cm^{-1} . Un des intérêts principaux est que les vibrations des liaisons C-H dépendent largement de l'atome de carbone portant l'hydrogène : les hydrogènes liés à

un carbone saturé présentent leurs bandes de vibration en deçà de 3000 cm^{-1} , alors que dans le cas d'un carbone insaturé, ces bandes sont au-delà de 3000 cm^{-1} .

♣ Les vibrations d'élongation des liaisons C=O

La vibration d'élongation de la liaison C=O absorbe entre 1650 et 1800 cm^{-1} , région peu sollicitée par d'autres absorptions, et est donc facilement reconnaissable. De nombreuses informations peuvent être obtenues à partir de la position de la bande d'absorption.

♣ Les vibrations d'élongation des liaisons de vibration de déformation dans les composés aromatiques

Les vibrations de déformation ont en général une fréquence d'absorption plus basse et une intensité plus faible que les vibrations d'élongation, ce qui amène les bandes dans la zone d'empreinte digitale et rend leur repérage et leur analyse délicate.

Toutefois, dans le cas des composés aromatiques, les bandes de déformation hors du plan, situées entre 680 et 900 cm^{-1} , sont intenses et permettent de déterminer les différentes substitutions du cycle aromatique.

Les facteurs qui influencent les fréquences de vibration

L'intensité des bandes dépend de la nature et de la polarité de la liaison. La fréquence de vibration, quant à elle dépend des atomes constituant la liaison, de la multiplicité de la liaison et de son environnement. D'une manière générale, les liaisons entre atomes légers vibrent à plus haute fréquence que les liaisons entre atomes plus lourds. Plus la constante K (constante de force de la liaison) est importante et plus la fréquence de vibration est élevée. L'environnement de la liaison peut avoir une incidence électronique ou mécanique sur la vibration de cette fréquence. Nous allons citer quelques exemples :

- Effets électriques : Les effets d'électronégativité et de conjugaison peuvent entraîner des déplacements importants des fréquences de vibration.
- Liaison hydrogène : Pour certaines fonctions telles que -OH, -NH, -SH, il y a possibilité de formation de liaison hydrogène lorsque ces dernières perçoivent dans leur voisinage moléculaire la présence d'un atome électronégatif. Ceci se traduit par un allongement de la liaison X-H et donc un affaiblissement de sa constante de force.
- Effets stériques : La fréquence d'une vibration dépend des contraintes stériques

associées à ce vibreur. La vibration ν (C=C) apparait à une fréquence d'autant plus haute que l'angle de valence COC est petit.

- Couplage mécanique : Lorsque dans une molécule des vibrations de même nature se trouvent au voisinage l'un de l'autre, en ayant un atome en commun par exemple, ils ne vibrent pas indépendamment l'un de l'autre. Il en résulte que les fréquences sont affectées par rapport à celles généralement observées. Ce phénomène est dû à l'existence d'un couplage mécanique.

2.6. Application

La spectrométrie infrarouge ^[15] permet ainsi d'obtenir des informations détaillées sur :

- la structure chimique des macromolécules et la composition du polymère : identification de l'unité de base, des ramifications, analyse des extrémités de chaînes, détermination de la nature et de la concentration des additifs, des défauts de structure, des impuretés.
- Les interactions intra ou intermoléculaires, la conformation des chaînes, la cristallinité du polymère, l'orientation des macromolécules.
- La spectrométrie infrarouge est également un outil efficace pour étudier les modifications de structure des polymères résultant de traitements chimiques, de dégradations ou de vieillissements de diverses origines.

Aspect théorique de la modélisation moléculaire

3.1. Généralité

La chimie quantique applique les principes de la mécanique quantique aux systèmes moléculaires pour tenter de résoudre l'équation de Schrödinger ^[16]. En effet, le comportement électronique et nucléaire des molécules, étant responsable des propriétés chimiques, peut être décrit de façon réaliste à partir de cette équation. Différentes méthodes de résolution ont alors été développées. En particulier, le développement grandissant des moyens informatiques ont permis le développement de ces méthodes ^[17]. Nous distinguons trois approches:

-Les méthodes ab initio : elles visent à la résolution de l'équation électronique de Schrödinger pour déterminer la fonction d'onde approchée du système étudié.

-La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) : elle recherche la densité électronique la plus proche possible en partant du principe que la densité électronique d'un système d'électrons détermine toutes les propriétés de ce système .

-Les méthodes semi-empiriques : elles sont une simplification des méthodes *ab initio* et sont paramétrées de façon à reproduire des résultats expérimentaux. Les méthodes semi empiriques sont surtout utilisées pour des systèmes moléculaires de très grande dimension ou pour une première optimisation de structures moléculaires.

Principe de base de la mécanique quantique

La mécanique quantique décrit la matière comme un ensemble de noyaux atomiques autour desquels gravitent des électrons, eux-mêmes décrits explicitement par leur probabilité de présence en un point et représentés par des fonctions d'onde. En d'autres termes, en appliquant les lois de la mécanique ondulatoire aux électrons, elle permet de déterminer l'état électronique d'un système d'atomes, mais aussi l'ensemble de ses propriétés observables (structurales : géométries, angles, longueurs...; énergétiques : énergies de liaison, d'excitation... ; spectroscopiques : fréquences de vibration, spectres UV-visible, IR et micro-onde...; électroniques, magnétiques et réactionnelles : barrières d'activation...). Les bases du calcul quantique ont été posées en 1925 par Heisenberg, Born et Jordan, puis finalisées en 1926 par Schrödinger et sa fameuse équation (1), dont le formalisme permet de décrire rigoureusement la nature microscopique de la matière ^[18].

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

Où \hat{H} est l'opérateur *hamiltonien* et E l'énergie du système.

L'hamiltonien \hat{H} total d'une molécule comportant N noyaux et n électrons, est défini par la somme de cinq termes (terme cinétique des électrons, terme cinétique des noyaux, terme de répulsions électrons - électrons, terme de répulsions noyaux-noyaux et terme d'attractions électrons - noyaux). Dans le cas général des systèmes d'intérêt chimique, qui sont le plus souvent polyatomiques et multi-électroniques, cette équation ne peut être résolue analytiquement. Des approximations ont donc été proposées.

L'approximation de Born et Oppenheimer ^[19] établit que la grande différence de masse et donc de vitesse qui existe entre noyaux et électrons implique que leurs mouvements peuvent être étudiés séparément. On peut alors considérer le comportement des électrons dans une molécule en supposant que les noyaux occupent les positions fixes

CHAPITRE I. ASPECTS THEORIQUES

dans l'espace. On aboutit alors à l'équation de l'équation de Schrödinger électronique :

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (2)$$

Cet hamiltonien électronique comprend trois contributions ; la première est relative à l'énergie cinétique des électrons, la seconde à l'attraction entre noyaux et électrons et la dernière correspond à la répulsion coulombienne entre électrons. On écrit :

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (3)$$

Où V est l'opérateur énergie cinétique correspondant à l'électron i , n désigne le nombre d'électrons du système, M est le nombre de noyaux, Z_A est le numéro atomique de l'atome χ et r_{ij} est la distance entre les électrons i et j .

L'hamiltonien du système s'obtient en ajoutant à l'hamiltonien électronique le terme de répulsion entre noyaux \hat{U}_{NN} .

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{U}_{NN} \quad (4)$$

$$\hat{U}_{NN} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (5)$$

Et R_{AB} désigne la distance entre les noyaux A et B .

Ce dernier terme peut être considéré comme constant. En conséquence, on peut écrire :

$$E = E_{el} + \hat{U}_{NN} \quad (6)$$

On peut exprimer l'hamiltonien électronique sous la forme de deux contributions ; un opérateur de cœur \hat{H}^c

$$\hat{H}_{el} = \hat{H}^c + \sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (7)$$

Avec :

$$\hat{H}^c = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{Ni} \quad (8)$$

Où i et j se

rapportent à 2

électrons du système et où V_{Ni} est l'opérateur associé à l'interaction attractive noyaux-électrons.

Dans l'approximation orbitale, la fonction d'onde électronique Ψ_{el} définie ci-dessus est par un *déterminant de Slater* ^[20,21], construit à partir de fonctions monoélectroniques produits d'une orbitale spatiale et d'une fonction de spin : les spins orbitales Z . Une telle fonction a l'avantage de vérifier le principe d'exclusion de Pauli ^[23].

L'opérateur \hat{H}^c est une somme de termes monoélectroniques. L'énergie a pour expression :

$$E = \langle \Psi_{el} | H_{el} | \Psi_{el} \rangle = \sum_{k=1}^n H_k^c + \sum_{k=1}^n \sum_{l < k}^n (J_{kl} - K_{kl}) \quad (9)$$

Où Ψ est la fonction d'onde multi-électronique (n électrons) dont le déterminant de Slater est construit à partir de n spin orbitales. Les méthodes dites du champ auto-cohérent ou SCF (Self Consistent Field) utilisent le principe variationnel pour résoudre l'équation (9). Le meilleur ensemble de spins orbitales est celui qui minimise l'énergie, tout en vérifiant le principe d'orthonormalité des autres spins orbitales.

Cette approche mène à la définition de l'opérateur, ou hamiltonien, de Hartree-Fock qui vérifie la relation :

$$F(1) = \hat{H}^c(1) + \sum_{i=1}^N [J_i(1) - K_i(1)] \quad (10)$$

Où \hat{H}^c est l'hamiltonien de cœur relatif à un électron, $J_i(1)$ et $K_i(1)$ sont respectivement les opérateurs coulombien et d'échange.

Les équations de Hartree-Fock :

$$F_{\chi_k} = e_k \chi_k \quad (11)$$

Définissent un ensemble de fonctions permettant de construire un déterminant de Slater qui approche le mieux la fonction d'onde multiélectronique du système étudié. En pratique, pour résoudre ces équations, il faut connaître les spins orbitales solution de l'équation (12) et qui définissent les opérateurs J et K. C'est donc un processus itératif avec une estimation initiale de la matrice de densité, jusqu'à ce que le système ait atteint

sa cohérence interne, d'où le nom de méthode du champ auto-cohérent.

L'application de l'approximation $LC\chi O$ (Linear Combination of Atomic Orbital) aux fonctions propres de l'opérateur de Hartree-Fock mène aux équations de Roothan ^[24]:

$$FC = SCE \quad (12)$$

Où F est la matrice de Fock, C est la matrice des coefficients des orbitales atomiques dans les orbitales moléculaires, S est la matrice de recouvrement des orbitales atomiques et E est la matrice diagonale des énergies.

3.3. Bref aperçu de la théorie de la Fonctionnelle de la Densité

L'étude des propriétés électroniques d'un système moléculaire nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique, tout particulièrement, si celui-ci contient des métaux. En fait, ces effets peuvent être intégrés par les méthodes sophistiquées Post Hartree-Fock qui, malheureusement conduisent à un formalisme lourd et limité par la taille de systèmes étudiés.

C'est pourquoi, au cours de ces trente dernières années, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT (en anglais *Density Functionnal Theory*) a été considérablement développée pour l'étude des systèmes chimiques et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes Post HF.

Initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, plusieurs raisons ont contribué à sa popularité quant aux applications chimiques :

- Cette théorie inclut dans son formalisme une grande part de corrélation électronique.
- La méthode peut être appliquée à tout type de système : covalent, ionique ou métallique.
- Les ressources informatiques requises sont moins contraignantes que pour les calculs de type Post HF, rendant ainsi accessibles les études des systèmes moléculaires de plus grande taille.
- L'aspect mono déterminant permet une interprétation « chimique » de la fonction d'onde issue de ce type de formalisme.

Contrairement aux méthodes Hartree-Fock qui expriment l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde (ψ), les méthodes DFT font apparaître l'énergie comme une fonctionnelle de la densité électronique (ρ) du système. Un des

grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable ρ définie dans l'espace physique \mathbb{R}^3 qui se substitue dès lors à l'espace de configurations à $3N$ variables dans lequel est définie la fonction d'onde. A la différence de la fonction d'onde, la densité électronique constitue un observable et donc elle est apte à la détermination complète des propriétés de systèmes poly électroniques ; c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. C'est à Hohenberg et Kohn [24] que nous devons la proposition d'un formalisme exact exempt de toute approximation énoncée sous la forme de deux théorèmes.

3.3.1. Codes de DFT

Un code de DFT est caractérisé par :

- Ses conditions aux limites (périodiques ou non).
- Le traitement des électrons de cœur (pseudo-potentiel ou tous électrons).
- Les bases des fonctions d'onde.
- L'expression du terme d'échange- corrélation utilisé

3.4. Optimisation de géométrie et la géométrie d'équilibre

L'optimisation de géométrie constitue souvent la première étape de l'étude théorique d'une molécule. Cette opération vise à déterminer un ou plusieurs minimums, sur la surface d'énergie potentielle, afin de prédire les structures d'équilibre ou de transition, de système moléculaire. Pour cette raison, l'optimisation de la géométrie d'un système consiste en une minimisation de l'énergie électronique, la Figure.I.8, montre les différents points sur la surface de l'énergie potentielle.

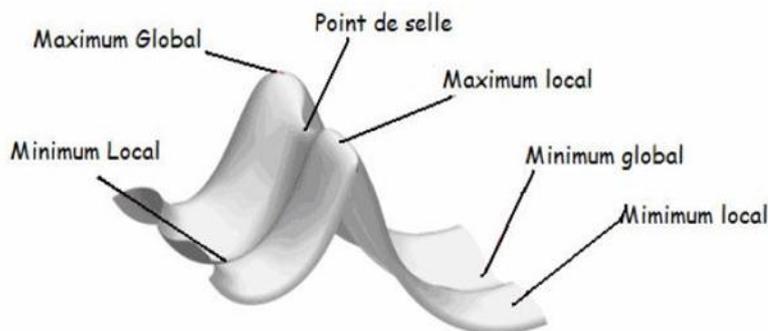


Figure I. 8 : Surface d'énergie potentielle.

La surface illustrée dans notre exemple possède trois minima. Un minimum est un point situé au fond d'une vallée. Deux des minima sont dits locaux : ils correspondent au point le plus bas d'une zone limitée de la surface potentielle. L'autre minimum est dit global : il s'agit du point d'énergie le plus bas de l'ensemble de la surface potentielle. Des minima différents s'appartiennent à des conformations ou à des isomères de position différents de la molécule observée. L'illustration montre également deux maxima et un point-selle (ce dernier équivaut à une structure d'état transitoire).

Aux points minima comme au point-selle, la première dérivée de l'énergie, appelée gradient, est zéro. Le gradient étant la négativité des forces, celles-ci sont également nulles en ces points. On appelle point stationnaire un point de la surface d'énergie potentielle où les forces équivalent à zéro. Pour qu'elle soit réussie, une optimisation doit trouver un point stationnaire, lequel n'est pas toujours celui qui était envisagé. En général, les optimisations géométriques déterminent le point stationnaire le plus près de la géométrie analysée.

3.5. Les principaux logiciels de chimie quantique

Il n'est peut-être pas très difficile d'apprendre à se servir de ces logiciels, mais tout l'art réside dans le choix du jeu de bases atomiques, des méthodes, de fonctionnelles et l'interprétation des résultats. Côté logiciels, la tendance actuelle est à l'utilisation de programmes regroupant les principales méthodes de calculs moléculaires. Deux logiciels: Gaussian^[25] (pour l'étude des gros systèmes) et MOLPRO (pour les phénomènes spectroscopiques plus fins) peuvent traiter des principaux domaines abordés en chimie théorique.

3.5.1. Programme de calcul utilisé

Gaussian est un logiciel de chimie quantique, créé à l'origine par John Pople et sorti en 1970 (Gaussian 70). Il a été depuis, plusieurs fois mis à jour. Le nom provient de l'utilisation par Pople d'orbitales gaussiennes pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. Ceci a facilité le développement de la chimie quantique.

Gaussian 09 est la dernière version de la série. Il fournit des capacités de pointe pour la modélisation de structure électronique. Ce programme peut effectuer des calculs selon plusieurs méthodes, comme Hartree-Fock, les méthodes post-Hartree-Fock

(Møller-Plesset, coupled-clusters...), ou les fonctionnelles de la DFT (les fonctionnelles d'échange comme PBE, celles de corrélation comme δ YP ou les fonctionnelles hybrides comme B3LYP). Gaussian est devenu rapidement un programme de structure électronique très populaire et largement utilisé.

3.6. Succès et limites de la DFT

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, ce que les calculs post-Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés de systèmes moléculaires complexes ou même biologiques. Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats pour les états fondamentaux de systèmes très divers (métalliques, ioniques, organo-métalliques, métaux de transition...) pour de nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, potentiels d'ionisation...) et en particulier la fonctionnelle hybride B3LYP. Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Ainsi, il semblerait, jusqu'à preuve du contraire, que les forces de dispersion ou de Van der Waals ne sont pas encore traitées correctement en DFT sauf dans les fonctionnelles développées spécialement. Par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes. De plus, il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate.

3.7. Limitation de la modélisation moléculaire

La Modélisation Moléculaire s'adresse surtout à des organiciens intéressés par des problèmes de réactivité et de structure de molécules comportant déjà un nombre significatif d'atomes, elle s'adresse aussi aux biochimistes et pharmaciens préoccupés par la relation structure-activité. Si l'on veut exploiter intelligemment les programmes disponibles pour le calcul et la visualisation, certains principes de base doivent être retenus, il est nécessaire de connaître les origines de la méthode, ses potentialités et ses limites. Enfin, il faut toujours valider une étude en Modélisation Moléculaire par confrontation avec l'expérience (RX, RMN....) sur des molécules types.

4. Aspect théorique des bases de Schiff et ses complexes

Les ligands bases de Schiff et leurs complexes représentent une classe importante dans la chimie de coordination. Ces composés ont toujours joué un rôle important dans différents domaines de la chimie. En effet, des efforts considérables ont été déployés pour développer les méthodes de synthèse de ces composés.

4.1. Définition de base de Schiff

✓ Une base de Schiff est à l'origine le produit de la réaction entre un composé carbonylé et une amine primaire. Par extension, on appelle base de Schiff tout produit comportant une double liaison C=N issue de la réaction entre un azote nucléophile et un composé carbonylé (Figure I.9).^[26]

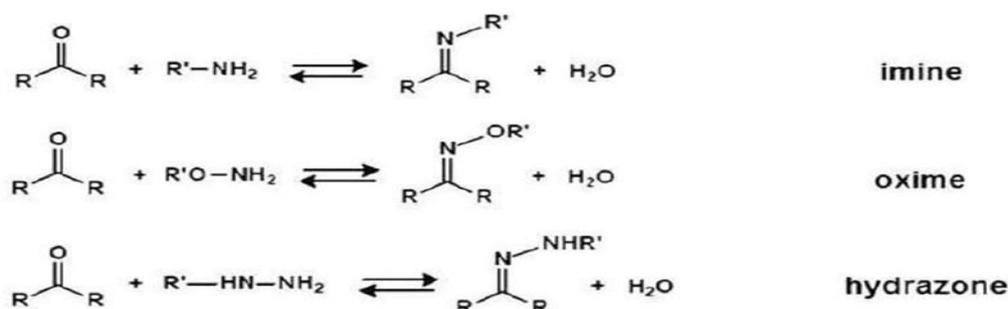


Figure I. 9: Formation de bases de Schiff.

✓ Une base de Schiff est définie comme tout produit comportant une fonction imine dont l'un des constituants sur le carbone ou sur l'azote, est un groupement aromatique. Ce produit résulte de la réaction entre un azote nucléophile provenant d'une amine primaire et un composé carbonylé, suivie de l'élimination d'une molécule d'eau (Schéma I.1).^[27]

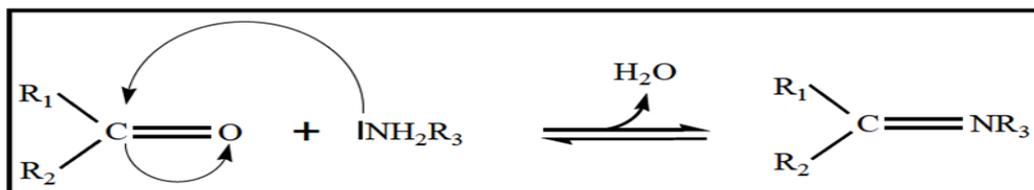


Schéma I. 1: Réaction générale de formation d'une base de Schiff.

Les bases de Schiff sont classées suivant le nombre des dents qui les portent, pour cela on a les mono, bi, tri, tétra, pentadentés et polydentés (Figure.I.10).^[28]

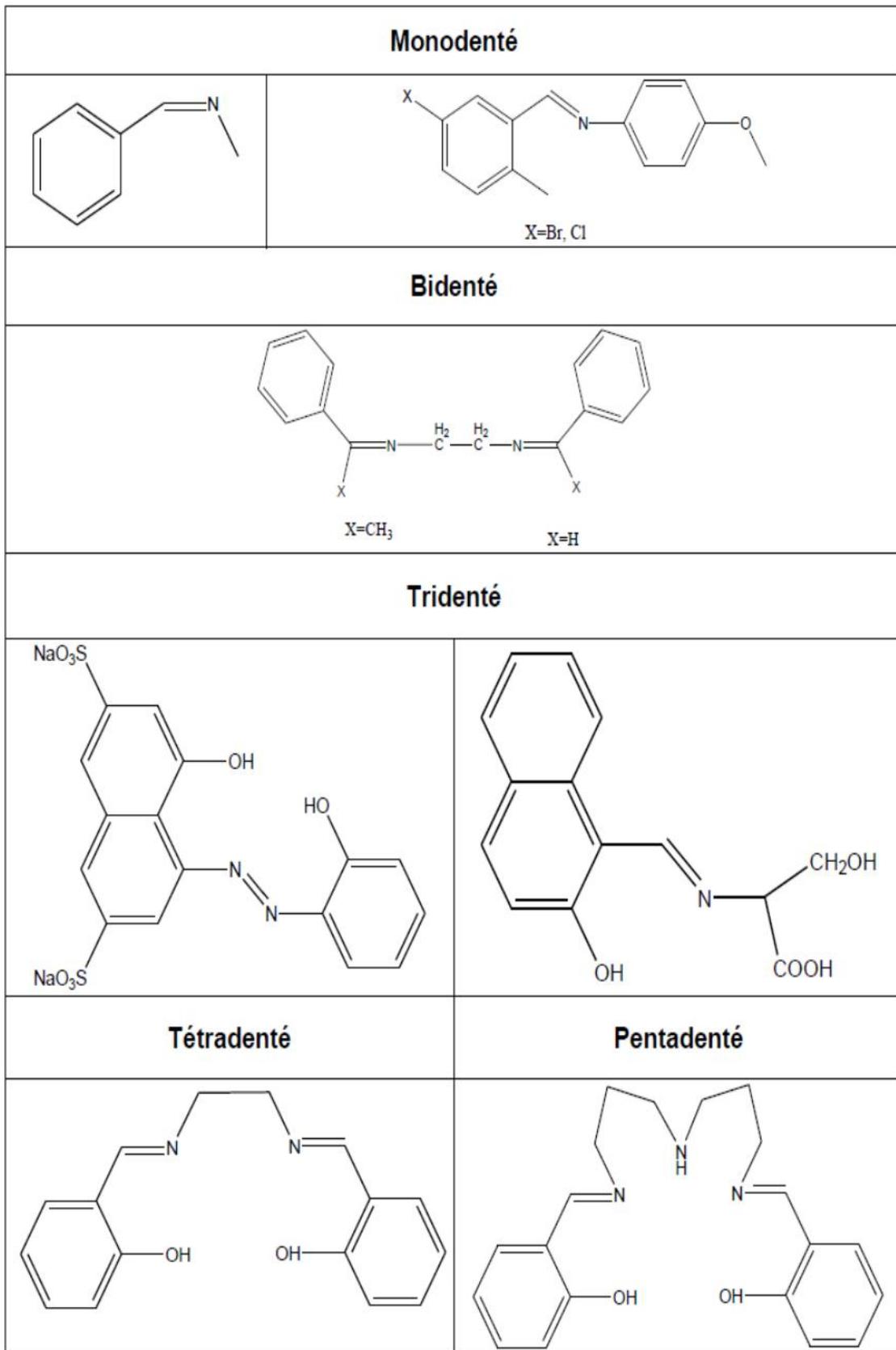


Figure I. 10: Nature de bases de Schiff suivant le nombre de liaisons qu'elles peuvent former.

4.2. L'importance des bases de Schiff

L'importance des bases de Schiff réside dans leurs utilisations :

- 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 ^[29].
- Les Bases de Schiff jouent un rôle essentiel spécialement dans la médecine, comme antibactérienne, anti tuberculose, anticancéreux et anti-tumoraux, ainsi que leurs capacités de capturer les ions métalliques, dans les systèmes biologiques et les industries. Le champ de la médecine a été témoin d'une augmentation du nombre de complexes avec la valeur thérapeutique, par exemple : *comme nucléase* artificielle.

Actuellement, il y a un intérêt considérable au développement des nucléases synthétiques. L'utilité de tels composés s'étend de leur emploi comme outils en biologie moléculaire du développement de nouveaux médicaments potentiels à visée anticancéreuse ou antivirale. A titre d'exemple les dérivés du salène N, N'-bis (salicylidène) éthylènediamine (Figure I.11) complexés à différents métaux, constituent des nucléases artificielles.



Figure I. 11: N, N'-bis (salicylidène) éthylènediamine.

-Comme catalyseur chimique ; les complexes des base de Schiff de (vanadyle) sont surtout utilisés en chimie comme catalyseur dans la transformation de divers composés ^[30], et notamment :

- L'électroréduction d' O_2 en H_2O ^[31,32].
- L'époxidation des oléfines ^[33].
- L'oxydation énantiosélective de sulfure en sulfoxyde ^[34,35].
- L'addition asymétrique de cyanure de triméthylesilyle sur des aldéhydes ^[36].

4.3. Exemples généraux sur les complexes de base de Schiff

Grace à leurs importances dans la vie humaine, les complexes de bases de Schiff sont employés dans divers domaines, parmi lesquels on cite leurs utilisations dans: la catalyse, biologie, polymères et peintures. Ils sont également utilisés comme anti fertilisants et agents enzymatiques. ^[37]

➤ **En catalyse**, les bases de Schiff ou leurs complexes avec des métaux sont employés dans plusieurs types de réactions, on cite par exemple: des réactions d'époxydation, d'hydrolyse et des réactions de décomposition. Des complexes de Co(II) avec la base de Schiff sont utilisés dans l'époxydation d'oléfines. Certains complexes de cuivre, attaches à des acides aminés, augmentent le taux d'hydrolyse (de 10 à 50 fois) plus que l'ion de cuivre (II) seul ^[38,39].

➤ **En biologie**, ils possèdent plusieurs applications, parmi lesquelles, leur application comme antimicrobien; les bases de Schiff d'acide aminé et leurs complexes avec le Co et Fe montrent une activité bactériostatique vers B.Sublitis, E. Coli et S. Aureus. Cependant, les complexes de Zn(II), Cd(II), Ni(II) et Cu(II) avec les bases de Schiff composés du furfural, semicarbazide et avec la diamine furfuralidene montrent une activité antibactérienne. D'autres applications biologiques peuvent être citées: antifongique, antiviral, insecticide, antiinflammatoire, anti tumeur et cytotoxique. ^[40]

➤ **En polymère**, ils sont utilisés notamment dans la dégradation de résines (gomme) naturelles, comme initiateur d'émulsion polymérique et la copolymérisation des monomères de diényles et vinyle.

➤ **En magnétisme**, ils sont utilisés comme aimants moléculaires (de tailles étendues) ou molécules à haut spin (de tailles nanométriques) ^[27]. G.Leniec et al ont déterminé des interactions antiferromagnétiques fortes entre les complexes de Gd(III) et la diminution du moment magnétique avec la diminution de la température.

Références bibliographiques

- [1] F. Maseras and K. Morokuma, *J. Comput. Chem* **1995**, *16*, 1170–1179.
- [2] S. Humbel, S. Sieber and K. Morokuma, *J. Chem. Phys* **1996**, *105*, 1959.
- [5] I. Taleb, *Apport de la spectroscopie vibrationnelle, infrarouge et Raman, Reims* **2013**.
- [6] A. CHEDIN and Z. CIHLA, *Cahiers de Physique* **1966**, *21*, 129.
- [7] M. Dalibard, *Ed. Techniques Ingénieur* **2000**.
- [8] Z. Szafran, R. Pike and M. Singh, *Inc. NewYork* **1991**.
- [9] J. Darnell, H. Lodish and D. Baltimore, *Biologie moléculaire de la cellule* **1993**.
- [10] M. Chavanne, G. Beaudoin, A. Julien and E. Flamand, *Chimie organique expérimentale* **1991**.
- [11] M. Hamel, *Influence de la variation de la température ambiante sur les vibrations induites par effet de couronne, Québec* **1991**.
- [12] M. Lutz and W. Mäntele, *Chlorophylls* **1991**, 855-902.
- [13] Y. Morino and K. Kuchitsu, *J. Chem. Phys* **1952**, *20*.
- [14] Z. Konkoli and D. Cremer, *Int. J. Quantum. Chem* **1998**, *67*, 1-9.
- [15] J. Bartol, P. Comba, M. Melter and M. Zimmer, *J. Comput. Chem* **1999**, *20*, 1549-1558.
- [16] L. A. Philips and D. H. Levy, *J. Chem. Phys* **1986**, *85*, 1327.
- [17] E. Cancès, C. L. Bris and Y. Maday, *Science & Business* **2006**.
- [18] J. Hladik, M. Chrysos, P. E. Hladik and L. U. Ancarani, *Masson* **1997**.
- [19] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Physik* **1927**, *84*, 457-484.
- [20] J. C. Slater, *Phys. Rev* **1929**, *34*, 1293.
- [21] J. C. Slater, *McGraw-Hill New York* **1974**.
- [22] W. Pauli, *Z. Physik* **1925**, *31*, 765-783.
- [23] C. C. Roothan, *Rev. Mod. Phys* **1951**, *23*, 6989.
- [25] M. J. F. Gaussian 03 (Revision A.5), G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria,, J. R. C. M.A. Robb, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, R.E. Stratmann,, S. D. J.C. Burant, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O., J. T. Farkas, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Menucci, C. Pomelli, C., S. C. Adamo, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma,, A. D. R. D.K. Malick, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz,, G. L. B.B. Stefanov, A. Liashenko, P. Pikorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L., D. J. F. Martin, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzales,, P. M. W. G. M. Challacombe, B.G. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, M. and E. S. R. Head-Gordon, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (2003).
- [26] M. Laurent, Microarrays fonctionnels de gouttes de la synthèse chimique combinatoire au criblage de molécules bioactives. Université Joseph Fourier **2006**.
- [27] F. Z. C. Fellah, thèse de doctorat ; Université de Tlemcen ; Algérie **2008**.
- [28] K. G. F. Khadidja, thèse de magister ; Université de Tlemcen **2012**.

- [29] K.C. Emregul, E. Duzgun, O. Atakol, *Corros. Sci.* **2006**, 48, 873.
- [30] T. HIRAO, *J. Inorg. Biochem* **2000**, 80, 27-33.
- [31] Y. N. Belokon, B. Green, N. S. Ikonnikov, M. North and T. Pansons, *Tetrahedron* **2001**, 57, 771-779.
- [32] Z. Liu and F. C. Anson, *Inorg. Chem* **2001**, 40, 1329-1333.
- [33] K. Nakajima, M. Nojima, Toriumi and K. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1989**, 62, 767-769.
- [34] C. J. Chans, J.A.Labinger and H. B. Gray, *Inorg. Chem* **1997**, 36, 5827-5930.
- [35] J. Halpern and K.N.Raymond, *Proc. Natl Acad. Sci* **2003**, 100 (7), 3526.
- [36] H.B.Gray, *Proc. Natl Acad. Sci* **2003**, 100(7), 3563-3568.
- [37] S.Kumar, D. N. Dath and P.V.Saxena, *J. Sci. Ind. Res* **2009**, 68, 187.
- [38] A. Nishinaga, T. Yamada, H. Fujisawa and K. Ishizaki, *J. Mol. Catal* **1988**, 48, 249-264.
- [39] H.Chakraborty, N.Paul and M.L.Rahman, *Trans. Met. Chem* **1994**, 19, 524-526.
- [40] Y. Ma, Y. Fan and D. Y. Wang, *Chem. Abstr.* **2005**, 143, 3996.