



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Théorique et Computationnelle

Par

Melle NEHARI IMANE

Sur le thème

**Etude en DFT et TD-DFT des propriétés électroniques et optiques
d'une série de colorants organiques π -conjugués à base d'indole :
Effet de l'hétéroatome et du solvant sur les déplacements de *Stokes***

Soutenu publiquement le 16 Juin 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr CHARIF Imad-Eddine	MC-A	Université de Tlemcen	Président
Mme KARA ZAITRI Lamia	MC-B	Université de Tlemcen	Encadrante
Mr MEKELLECHE Sidi Mohamed	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur

Année Universitaire : 2021 ~ 2022



Dédicaces

C'est avec un grand honneur que je dédie ce modeste travail,

À mon père Abdallah, mon parfait exemple et mon modèle de persévérance pour aller toujours de l'avant et ne jamais baisser les bras. J'espère que ce travail sera à la hauteur de tes attentes et qu'il soit l'accomplissement de tous tes efforts.

À celle qui m'a donné la vie, ma très chère mère Nadjat, pour sa patience, sa disponibilité, son écoute permanente et son soutien sans égal dans les moments les plus difficiles de ma vie. Tu présentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement.

À ma seule sœur Wafaa, pour son soutien moral et ses encouragements

À mes très chers frères Amine et Abdelkrim.



Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu le tout Puissant et Miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience pour accomplir ce modeste travail.

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de recherche «Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire LATA2M» sis à la faculté des sciences de l'Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen et dirigé par **Madame Latifa NEGADI**, Professeure à l'Université de Tlemcen et que je remercie vivement pour son accueil.*

Ce travail de Master est ma première expérience dans l'activité de recherche. Il n'aurait pas été fructueux sans l'aide de plusieurs personnes.

*La première personne que je tiens à remercier est mon encadrante, **Madame KARA ZAITRI Lamia**, Maitre de Conférences classe B à l'Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen, pour son soutien, ses encouragements, ses conseils, son aide et sa disponibilité durant la réalisation de ce mémoire.*

*Je remercie aussi **Monsieur CHARIF Imad Eddine**, Maitre de Conférences classe A à l'université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen, qui nous a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de soutenance de ce mémoire.*

*Je remercie aussi **Monsieur MEKELLECHE Sidi Mohamed**, Professeur à l'Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen, pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant d'examiner ce mémoire.*

Un grand remerciement à tous mes amis

Enfin, les mots sont insuffisants pour exprimer ma plus grande reconnaissance à ma famille, mes frères, en particulier mes parents qui ont su m'écouter et me motiver, et qui m'ont soutenue sans relâche.

SOMMAIRE

Liste des abréviations.....	III
Liste des tableaux.....	IV
Liste des schémas.....	V
Liste des figures.....	VI
Introduction générale.....	1
Références de l'introduction générale.....	5
Chapitre I : Généralités sur la spectroscopie électronique.....	7
I.1. Introduction.....	7
I.2. La spectroscopie UV-visible.....	7
I.2.1. Introduction.....	7
I.2.2. Domaine spectral.....	8
I.2.3. Origine des spectres électroniques.....	9
I.2.4. Types de transitions électroniques dans les composés organiques.....	10
I.2.5. Effet de l'environnement sur les transitions électroniques.....	12
I.2.6. Effet de la substitution.....	13
I.2.7. Effet de la conjugaison.....	14
I.2.8. Principe de Franck-Condon.....	16
I.2.9. Règles de sélection de la spectroscopie UV-Vis.....	17
I.3. La fluorescence.....	17
I.3.1. Définition	17
I.3.2. Diagramme de Perrin-Jablonski	18
I.3.3. Déplacement de Stokes	20

I.3.4 Caractéristiques de la fluorescence.....	22
I.3.5.Facteurs influençant l'intensité de la fluorescence moléculaire	23
Références du chapitre I.....	24
Chapitre II : Synthèse bibliographique.....	26
Références du chapitre II.....	37
Chapitre III : Méthodologie de calculs & Résultats et discussion	38
III.1.Introduction.....	38
III.2.Méthodologie de calculs.....	39
III.3.Rappels sur les méthodes et modèles théoriques utilisés.....	41
III.3.1.La fonctionnelle B3LYP.....	41
III.3.2.La fonctionnelle CAM-B3LYP.....	41
III.3.3.La théorie de la fonctionnelle de densité dépendante du temps (TD-DFT)	43
III.3.4.Les bases d'orbitales atomiques utilisées	43
III.3.5.Le modèle de solvation C-PCM.....	43
III.4.Résultats et discussion.....	44
III.4.1.La série des composés étudiés.....	44
III.4.2.Géométries optimisées photophysiques des composés étudiés.....	46
III.4.3.Interprétation des résultats obtenus.....	63
Références du chapitre III.....	66
Conclusion générale.....	69

Liste des abréviations

Abs	<i>Absorption</i>
BODIPY	<i>Bore-dipyrrrométhane</i>
B3LYP	<i>Becke-3 trois paramètres-Lee -Yang -Parr</i>
B88	<i>Becke (1988)</i>
CAM-B3LYP	<i>Coulomb Attenuating-Method B3LYP</i>
CI	<i>Conversion Interne</i>
CIS	<i>Conversion Inter Système</i>
cm	<i>Centimètre (10^{-2} m)</i>
CPCM	<i>Conductor-like Polarizable Continuum Model</i>
DCM	<i>Diclorométhane</i>
DFT	<i>Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density Functional Theory)</i>
DMSO	<i>Diméthylsulfoxyde</i>
E	<i>Energie</i>
eV	<i>Electron Volt</i>
f	<i>Force de l'oscillateur</i>
Fluo	<i>Fluorescence</i>
FMO	<i>orbitales moléculaires frontières (Frontier Molecular Orbitals)</i>
g/ml	<i>Gramme par millimètre</i>
HF	<i>Hartree Fock</i>
HOMO	<i>Orbitale Moléculaire la plus Haute Occupée (Highest Occupied Molecular Orbital)</i>
LSDA	<i>Approximation de la Densité de Spin Locale (Local Spin Density Approximation)</i>
LUMO	<i>Orbitale Moléculaire la plus Basse Vacante (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)</i>
LYP	<i>Fonctionnelles de Lee, Yang et Parr</i>
M	<i>Mole</i>
Maj.contr	<i>Majeure contribution des orbitales HOMO-LUMO</i>
MeCN	<i>Acétonitrile</i>
nm	<i>Nanomètre (10^{-9} m)</i>
OM	<i>Orbitale Moléculaire</i>
PCM	<i>Méthodes du continuum polarisé (Polarized Continuum Methode)</i>
S	<i>Seconde</i>
S₀	<i>Etat électronique fondamentale</i>
S_n	<i>Etats électroniques excités</i>
SS	<i>Stokes Shift</i>
TD-DFT	<i>Téorie de la fonctionnelle de densité dépendant du temps (Time-Dependent Density Functional Theory)</i>
T_n	<i>Etats électroniques triplets</i>
THF	<i>Tétrahydrofurane</i>
UV	<i>Ultraviolet</i>
VIS	<i>Visible</i>
VWN	<i>Fonctionnelle de Vosko, Wilk et Nusair</i>
λ	<i>Longueur d'onde</i>

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1	Effet de la conjugaison sur l'absorbance.....	14
Tableau I.2	Caractéristiques d'absorption de certains chromophores courants.....	15
Tableau II.1	Propriétés d'absorption et d'émission des colorants BODIPY.....	26
Tableau II.2	Energie HOMO et LUMO (eV) et moments dipolaires (Debye) de BODIPY 1 et 2.....	27
Tableau II.3	Propriétés électroniques et optiques des colorants 1a-2e.....	29
Tableau II.4	Propriétés optiques et électroniques des composés 1-4.....	30
Tableau II.5	Moment dipolaire des composés 1-8 (Debye).....	32
Tableau II.6	Longueurs d'onde d'absorption et d'émission en (nm), ϵ ($M^{-1} cm^{-1}$), Φ_{fluor}	33
Tableau II.7	Propriétés d'absorption et d'émission expérimentales et TD-DFT des colorants 1a-4b dans le dichlorométhane.....	36
Tableau III.1	Principales propriétés des solvants utilisés.....	40
Tableau III.2	Propriétés d'absorption et d'émission du composé BODIPY en phase gaz et dans les 8 solvants.....	46
Tableau III.3	Propriétés d'absorption et d'émission du composé 1a en phase gaz et dans les 8 solvants.....	47
Tableau III.4	Propriétés d'absorption et d'émission du composé 1b en phase gaz et dans les 8 solvants.....	48
Tableau III.5	Propriétés d'absorption et d'émission du composé 1c en phase gaz et dans les 8 solvants.....	49
Tableau III.6	Propriétés d'absorption et d'émission du composé 1d en phase gaz et dans les 8 solvants.....	50
Tableau III.7	Propriétés d'absorption et d'émission du composé 2a en phase gaz et dans les 8 solvants.....	51
Tableau III.8	Propriétés d'absorption et d'émission du composé 2b en phase gaz et dans les 8 solvants.....	52
Tableau III.9	Propriétés d'absorption et d'émission du composé 2c en phase gaz et dans les 8 solvants.....	53

Tableau III.10	Propriétés d'absorption et d'émission du composé 2d en phase gaz et dans les 8 solvants.....	54
Tableau III.11	Propriétés d'absorption et d'émission du composé 3a en phase gaz et dans les 8 solvants.....	55
Tableau III.12	Propriétés d'absorption et d'émission du composé 3b en phase gaz et dans les 8 solvants.....	56
Tableau III.13	Propriétés d'absorption et d'émission du composé 3c en phase gaz et dans les 8 solvants.....	57
Tableau III.14	Propriétés d'absorption et d'émission du composé 3d en phase gaz et dans les 8 solvants.....	58
Tableau III.15	Propriétés d'absorption et d'émission du composé 4a en phase gaz et dans les 8 solvants.....	59
Tableau III.16	Propriétés d'absorption et d'émission du composé 4b en phase gaz et dans les 8 solvants.....	60
Tableau III.17	Propriétés d'absorption et d'émission du composé 4c en phase gaz et dans les 8 solvants.....	61
Tableau III.18	Propriétés d'absorption et d'émission du composé 4d en phase gaz et dans les 8 solvants.....	62
Tableau III.19	Déplacement de Stokes (nm), le moment dipolaire à l'état fondamental μ_{GS} (Debye), moment dipolaire à l'état excité μ_{ES} (Debye) et le gap HOMO-LUMO ΔE (eV) en phase gaz.....	64

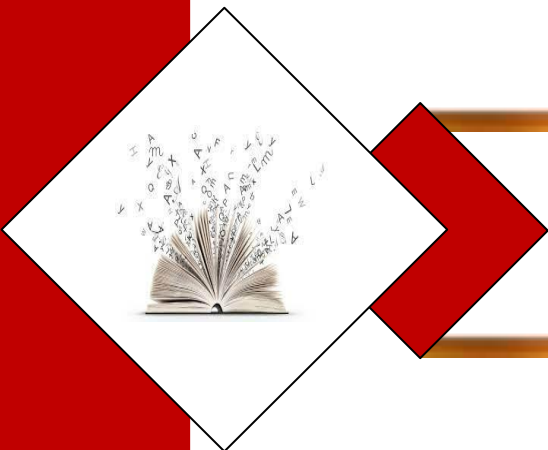
LISTE DES SCHEMAS

Schéma 1	Structure chimique et différentes positions fonctionnelles du BODIPY.....	4
Schéma III.1	Structures chimiques des composés étudiés.....	45

LISTE DES FIGURES

Figure 1	Expérience de Stokes.....	1
Figure 2	Photos de cristaux fluorescents (haut) : fluorine, aragonite, autunite et tobernite. Photos d'organismes fluorescents (bas): méduses, champignons et végétaux.....	2
Figure 3	Formule chimique de la fluorescéine (gauche) ; Photo d'une rétine ayant subi une injection de fluorescéine pour une angiographie (droite)..	2
Figure 4	Formule chimique de la quinine (gauche) ; Photo de boisson fluorescente due à la présence de quinine (droite).....	3
Figure 5	Formule chimique du méthylumbelliférol (gauche) ; Photo de lessive (droite).....	3
Figure I.1	Domaines du rayonnement électromagnétique en fonction de la longueur d'onde.....	8
Figure I.2	Etats électroniques mis en jeu dans les transitions UV-Vis.....	9
Figure I.3	Loi de Beer-Lambert et spectre d'absorption.....	10
Figure I.4	Transitions électroniques dans l'UV-visible.....	12
Figure I.5	Effet de l'environnement sur les transitions électroniques.....	13
Figure I.6	Effet de la substitution sur l'absorption.....	13
Figure I.7	Energie potentielle d'une molécule des états électroniques S0 et S1.....	16
Figure I.8	Diagramme de Perrin-Jablonski.....	19
Figure I.9	Représentation schématique des phénomènes d'absorption et du croisement inter-système.....	20
Figure I.10	Déplacement de Stokes	20
Figure I.11	La relaxation vibrationnelle est à l'origine du déplacement de Stokes....4.	21
Figure II.1	Moments dipolaires (indiqués par une flèche) des colorants BODIPY 1 (à gauche) et 2 (à droite).....	27
Figure II.2	Schéma de numérotation de l'imidazo [1,5 a] pyridine.....	28
Figure II.3	Structures chimiques et synthèse des colorants 2a-2e.....	28

Figure II.4	Propriétés optiques et électroniques des composés étudiés.....	30
Figure II.5	Structure chimiques du (z)-6-(2-((difluoroboryl)oxy)-2-phenylvinyl) phenanthridines et de ses dérivés.....	32
Figure II.6	Structures chimiques des colorants BBN(1a-1h, 4a,4b) et BBC (1i-1l)....	35
Figure III.1	Courbes représentant la contribution de l'échange HF $\frac{1}{r_{12}}$ dans les fonctionnelles : (a) B3LYP, (b) LC et (c) CAM-B3LYP.....	42
Figure III.2	Géométrie optimisée de composé BODIPY.....	46
Figure III.3	Géométrie optimisée de composé 1a.....	47
Figure III.4	Géométrie optimisée de composé 1b.....	48
Figure III.5	Géométrie optimisée de composé 1c.....	49
Figure III.6	Géométrie optimisée de composé 1d.....	50
Figure III.7	Géométrie optimisée de composé 2a.....	51
Figure III.8	Géométrie optimisée de composé 2b.....	52
Figure III.9	Géométrie optimisée de composé 2c.....	53
Figure III.10	Géométrie optimisée de composé 2d.....	54
Figure III.11	Géométrie optimisée de composé 3a.....	55
Figure III.12	Géométrie optimisée de composé 3b.....	56
Figure III.13	Géométrie optimisée de composé 3c.....	57
Figure III.14	Géométrie optimisée de composé 3d.....	58
Figure III.15	Géométrie optimisée de composé 4a.....	59
Figure III.16	Géométrie optimisée de composé 4b.....	60
Figure III.17	Géométrie optimisée de composé 4c.....	61
Figure III.18	Géométrie optimisée de composé 4d.....	62



Introduction Générale

La fluorescence est un phénomène physique provenant des fluorophores, ce sont des espèces chimiques capables d'émettre de la lumière après une excitation par la lumière [1]. La fluorescence est une forme de photoluminescence largement utilisée dans de nombreux domaines scientifiques et technologiques, et dans les applications pratiques [2].

L'histoire de la fluorescence remonte au XVI^{ème} siècle avec l'étude des propriétés optiques d'extraits de plantes. Les premiers phénomènes de fluorescence furent observés en 1565 par *Monardes* qui vit une émission bleue en préparant une décoction de copeaux de bois [3,4]. En 1852, *Sir Georges Stokes* examina de plus près les rayons émis par le sulfate de quinine. *Stokes* réalisa une expérience simple mais fondamentale : en déplaçant dans l'obscurité un tube contenant du sulfate de quinine le long d'un spectre solaire formé au moyen d'un prisme, *Stokes* constate que toutes les couleurs traversent le tube sans y provoquer aucun effet mais que lorsque l'on a presque dépassé le violet, une lueur bleue claire apparaît dans la solution qui s'illumine (figure 1). Il prouva par la suite que cette lumière a pour origine l'absorption des radiations UV [5]. En 1853, *Stokes* découvrit la différence entre l'excitation et l'émission dans ce phénomène, introduisant le terme « fluorescence » [6]. En 1935, le polonais *Alexandre Jablonski*, considéré comme le père de la fluorescence [7], a présenté son célèbre diagramme décrivant les différentes absorptions et émissions de lumière ainsi que les positions relatives des spectres d'absorption de fluorescence et de phosphorescence [7].

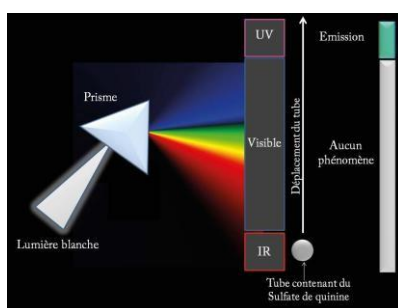
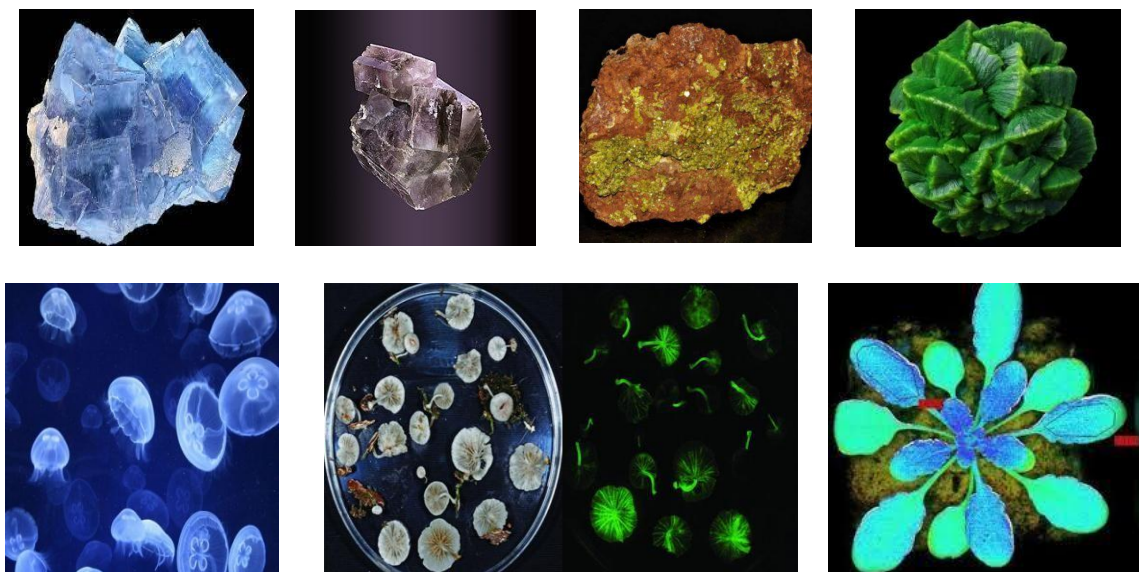


Figure 1 : Expérience de Stokes[4].

Il existe différents minéraux émettant de la lumière fluorescente, comme la fluorine, l'aragonite et bien d'autres encore. Il existe aussi des organismes fluorescents comme les végétaux, les champignons et les animaux (Figure 2).



*Figure 2. Photos de cristaux fluorescents (haut) : fluorine, aragonite, autunite et tobernite.
Photos d'organismes fluorescents (bas) : méduses, champignons et végétaux*

La fluorescence a de nombreuses utilisations importantes et bénéfiques dans notre vie quotidienne. En effet, plusieurs molécules fluorophores sont utilisées afin de répondre à nos besoins et garantir notre sécurité.

La fluorescence dans le domaine médical [8]: La fluorescéine est utilisée dans le domaine médical, lors d'une angiographie. Cette molécule est injectée dans l'œil du patient, puis elle est transportée par les veines et les artères de la rétine. Une fois l'injection terminée, l'ophtalmologiste prend différents clichés de la rétine qui est maintenant marquée : les veines et les artères ainsi que les anomalies circulatoires de la rétine sont marqués (Figure 3).

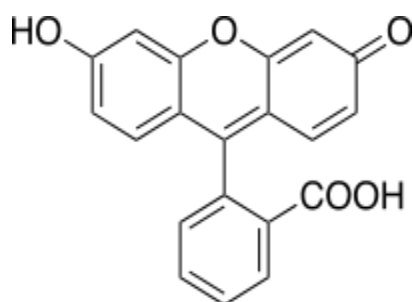


Figure 3. Formule chimique de la fluorescéine (gauche) ; Photo d'une rétine ayant subi une injection de fluorescéine pour une angiographie (droite).

On peut encore citer la chirurgie guidée ou assistée par fluorescence, visant les tumeurs cancéreuses [9]. L'idée est d'utiliser une molécule incolore qui ne devient fluorescente

qu'après réaction avec une enzyme produite en grande quantité par de nombreux types de cellules cancéreuses. Même les tumeurs très difficiles à localiser par la vue ou le toucher se mettent alors à briller.

La fluorescence des agents azurants : La quinine est un agent azurant, une molécule fluorophore qui émet une lumière bleue lorsqu'elle est sous UV [10]. Cette molécule représentée en Figure 4, est utilisée dans certaines boissons pour attirer plus de clients dans les lieux de spectacles ouverts la nuit.

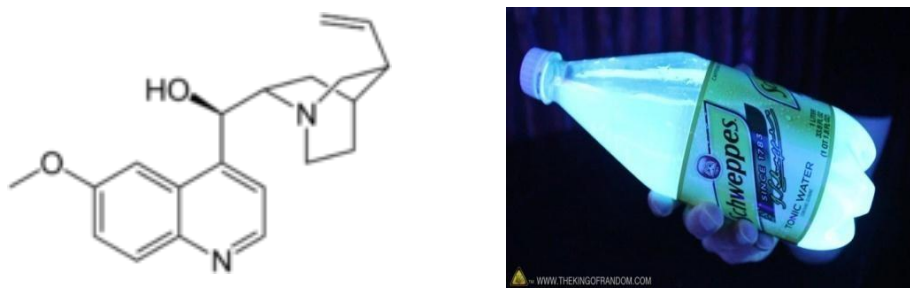


Figure 4. Formule chimique de la quinine (gauche) ; Photo de boisson fluorescente due à la présence de quinine (droite).

D'autres agents azurants sont utilisés dans les lessives pour rendre le linge plus blanc et plus lumineux [11]. L'un des premiers agents à être utilisé pour la lessive était le méthylumbellifère (Figure 5). Les agents azurants sont également utilisés dans la fabrication de papier pour émettre une lumière fluorescente afin de donner au lecteur une meilleure qualité de lecture [12].

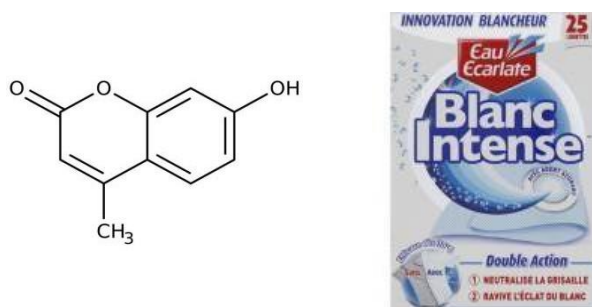


Figure 5. Formule chimique du méthylumbellifère (gauche) Photo de lessive (droite).

La fluorescence pour la sécurité : la fluorescence permet aussi d'assurer une sécurité, par exemple sur les billets de banque [13]. Ces billets sont marqués par plusieurs fluorophores afin de distinguer les faux des vrais. Les différents fluorophores utilisés constituent une difficulté supplémentaire qui empêche la reproduction non officielle de billets. Ils sont ainsi protégés en incorporant des motifs qui seront révélés avec des lampes UV [9]. Les agents

fluorescents assurent aussi la sécurité d'automobilistes dans les gilets de sécurité [4]. Lorsqu'un automobiliste est à l'arrêt sur les bornes d'arrêt d'urgence, les fluorophores du gilet de sécurité permettent au conducteur d'être visible pour les autres automobilistes, mais aussi dans un simple but esthétique (vêtements de nuits pour enfants...) [4].

La fluorescence (et tous les paramètres qui influent sur elle) est considérée comme un domaine de recherche très important et plusieurs travaux aussi bien expérimentaux [14,15] que théoriques y ont été consacrés [16–20]. Dans notre travail, nous nous proposons d'étudier l'effet de solvant et de la substitution de l'hétéroatome sur le déplacement de *Stokes* (écart entre le pic d'absorption et le pic d'émission) d'une série de colorants à base d'indole [21] et qui dérivent du colorant BODIPY (*abréviation de bore- dipyrrométhène*) (schéma 1). Pour cela, nous avons utilisé les méthodes DFT et TD-DFT. Le colorant BODIPY et ses dérivés forment une famille de fluorophores présentant une forte bande d'absorption, des coefficients d'absorption molaire et un rendement quantique de fluorescence élevés, une émission intense qui couvre les domaines allant du vert à l'infrarouge sur le spectre électromagnétique, et des temps de vie de l'état excité relativement longs (de l'ordre de 7ns). Les BODIPYS sont parmi les molécules organiques les plus brillantes, un atout pour leurs diverses applications [22]. Les analogues de BODIPY ont trouvé des applications utiles dans le marquage des protéines et des acides nucléiques. Un nombre important de dérivés de BODIPY ont depuis été synthétisés et caractérisés [23].

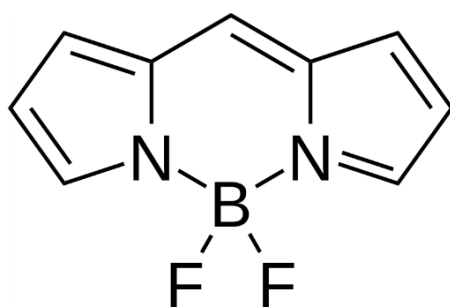


Schéma 1. Structure chimique du colorant BODIPY

Ce manuscrit contient, en plus de cette introduction, trois chapitres. Dans le premier chapitre, nous avons fait un petit rappel sur la spectroscopie UV-visible d'absorption et de fluorescence. Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté une petite synthèse bibliographique sur quelques travaux théoriques récemment publiés sur les facteurs influant les déplacements de *Stokes*. Dans le troisième chapitre, nous avons présenté et discuté les résultats que nous avons obtenus pour la série de composés étudiés. Nous terminons par une conclusion générale.

Références de l'introduction générale

- [1] Balme S. Spectroscopie de fluorescence dynamique confocale: réalisation du dispositif optique et application à l'étude de l'adsorption de protéines aux interfaces solide/liquide.. Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc; 2005.
- [2] Valeur B, Berberan-Santos MN. A Brief History of Fluorescence and Phosphorescence before the Emergence of Quantum Theory. *J Chem Educ.* 1 juin 2011;88(6):731- 8.
- [3] Dangleterre L. Apport des spectroscopies moléculaires à l'étude des mécanismes de fixation d'ions métalliques polluants par les substances humiques. Complexation de Al (III), Pb (II) et Zn (II) par des systèmes modèles. Université des Sciences et Technologie de Lille-Lille I; 2007.
- [4] PIARD J, GUIBERT C, AUCOIN O, ENS P. L'émission de fluorescence et phosphorescence au lycée: c'est possible!. Département de chimie ENS Paris-Saclay-94235 Cachan Cedex.
- [5] Valeur B. Invitation à la fluorescence moléculaire. De Boeck Supérieur; 2004. 216 p.
- [6] Dubois L. Conception de faux substrats fluorescents (FFS) dans le cadre de l'étude du transporteur vésiculaire de nucléotides et de la Sialine. Université Paris Descartes; 2013.
- [7] Methenni A. Caractérisation en ligne du taux de greffage de l'anhydride maléique sur le polypropylène par la spectroscopie de fluorescence.Faculté des études supérieures et postdoctorales de l'Université Laval ; 2012.
- [8] Diallo H. Indications de l'angiographie à la fluorescéine au CHU-IOTA. Université de Bamako; 2011.
- [9] Chouquet T. Mise en place du contrôle analytique des préparations de chimiothérapies injectables pédiatriques sur automate QCPrep+.Université de Paris des Cartes-Faculté de Pharmacie de Paris; 2015.
- [10] Assaad A. Pollution anthropique de cours d'eau: caractérisation spatio-temporelle et estimation des flux. Université de Lorraine; 2014.
- [11] Ksouri A. Radioactivity Measurement in the Detergent Products by Gamma Spectrometry.Université du 7 novembre à Carthage;2010.
- [12] Ghorbel A. Flottation réactive à l'ozone: impacts sur les qualités papetières, procédés, fibres et effluents des suspensions de fibres lignocellulosiques. Université Grenoble Alpes ; 2020.
- [13] Hassairi MA. Synthèse et caractérisation structurale et optique de phosphates dopés aux ions de terres rares. Université Blaise Pascal U.F.R. Sciences et Technologies; 2015.
- [14] Chan NNM, Idris A, Abidin ZHZ, Tajuddin HA, Abdullah Z. White light employing luminescent engineered large (mega) Stokes shift molecules: a review. *RSC Adv.* 2021;11(22):13409- 45.

- [15] Najare MS, Patil MK, Nadaf AA, Mantur S, Garbhagudi M, Gaonkar S, et al. Photophysical, thermal properties, solvatochromism and DFT/TDDFT studies on novel conjugated DA- π -AD form of small molecules comprising thiophene substituted 1, 3, 4-oxadiazole. *J Mol Struct.* 2020 ;1199:127032.
- [16] Rémond M, Colinet P, Jeanneau E, Le Bahers T, Andraud C, Bretonnière Y. Phosphine-based push-pull AIE fluorophores: Synthesis, photophysical properties, and TD-DFT studies. *Dyes Pigments.* 2021;193:109485.
- [17] Essam ZM, Ozmen GE, Setiawan D, Hamid RR, Abd El-Aal RM, Aneja R, et al. Donor acceptor fluorophores: synthesis, optical properties, TD-DFT and cytotoxicity studies. *Org Biomol Chem.* 2021;19(8):1835- 46.
- [18] Su SY, Liang XN, Fang H. A DFT/TD-DFT study of effect of different substituent on ESIPT fluorescence features of 2-(2'-hydroxyphenyl)-4-chloromethylthiazole derivatives. *Chin Phys B.* 2022;31(3):038202.
- [19] Lou Z, Zhao J, Ji D. Theoretical insights into the excited state processes of a novel fluorescent probe for thiophenol with large Stokes shift. *J Photochem Photobiol Chem.* 2022;425:113691.
- [20] Ren TB, Xu W, Zhang W, Zhang XX, Wang ZY, Xiang Z, et al. A general method to increase stokes shift by introducing alternating vibronic structures. *J Am Chem Soc.* 2018;140(24):7716- 22.
- [21] Gawale Y, Sekar N. Investigating the excited state optical properties and origin of large stokes shift in Benz [c, d] indole N-Heteroarene BF₂ dyes with ab initio tools. *J Photochem Photobiol B.* 2018;178:472- 80.
- [22] Poirel A. Synthèse et étude d'une nouvelle génération de colorants borondipyrrrométhènes (BODIPYs) émettant dans le rouge et le proche infrarouge pour des applications biologiques. Université de Strasbourg ; 2014.
- [23] Tram K, Yan H, Jenkins HA, Vassiliev S, Bruce D. The synthesis and crystal structure of unsubstituted 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY). *Dyes Pigments.* 1 sept 2009;82(3):392- 5.



Chapitre 01



**Généralités sur la Spectroscopie
Électronique des molécules**

I.1. Introduction

Le terme « spectre » est dérivé du mot latin ‘spectron’ qui signifie esprit ou fantôme, et du mot grec ‘skopien’ qui signifie regarder le monde [1]. La spectroscopie est l’étude de l’absorption, l’émission, la diffusion de la lumière et d’autres rayonnements par la matière, où chaque processus dépend de la longueur d’onde du rayonnement utilisé [2]. Plus récemment, la définition a été élargie pour inclure l’étude des interactions entre les particules telles que les électrons, les protons et les ions, ainsi que leurs interactions avec d’autres particules en fonction de leur énergie de collision [2]. Semblable à de nombreux concepts scientifiques, la spectroscopie s’est développée à la suite du travail cumulé de nombreux scientifiques durant plusieurs décennies[2].

Il existe différents types de spectroscopie, notamment:

- ✓ La spectroscopie à rayons X.
- ✓ La spectroscopie de flamme.
- ✓ La spectroscopie d’absorption atomique (AA).
- ✓ La spectroscopie d’émission atomique (EA).
- ✓ La spectroscopie d’émission d’étincelles.
- ✓ La spectroscopie visible et ultraviolette (UV-Visible).
- ✓ Infrarouge (IR) et proche infrarouge (NIR).
- ✓ La résonance magnétique nucléaire (RMN).

I.2. La spectroscopie UV-visible

I.2.1. Introduction

Dans un contexte historique, l’introduction de l’analyse spectroscopique UV-visible au cours des années 1930 a été une étape importante dans la chimie analytique car elle a démontré les avantages de l’analyse non destructive [3]. Les vastes économies de temps et la possibilité de travailler avec des échantillons de matériau beaucoup plus petits ont démontré la puissance de l’analyse spectroscopique aux chimistes organiques qui voulaient utiliser la technique de manière diagnostique sans se soucier de tous les détails du contexte physique[3]. Cela a ouvert la voie au développement et à l’acceptation des autres techniques [3]. Il est à noter que, aussi puissante qu’elle paraisse à l’époque, la spectroscopie UV-visible est aujourd’hui rarement utilisée comme premier moyen d’analyse. Son utilisation est

généralement limitée à des domaines très spécifiques de la chimie traitant de composés, tels que les colorants, qui ont des caractéristiques d'absorption importantes dans cette gamme du spectre électromagnétique. Malgré cela, il vaut la peine de considérer d'abord la spectroscopie UV-visible car elle nous fournit une introduction simple aux grands principes de la spectroscopie d'absorption [3]. La spectroscopie d'absorption dans l'ultra-violet et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires, elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée [4].

I.2.2. Domaine spectral

Les gammes UV et VIS sont quelque peu arbitrairement divisées et interfèrent avec les autres. Il semble pratique de prendre la plage UV réelle ou proche de 200 à 400 nm (Figure I.1.) ou $50000\text{-}25000\text{ cm}^{-1}$, et la gamme VIS de 400-800 nm ou $25000\text{-}12500\text{ cm}^{-1}$ [5].

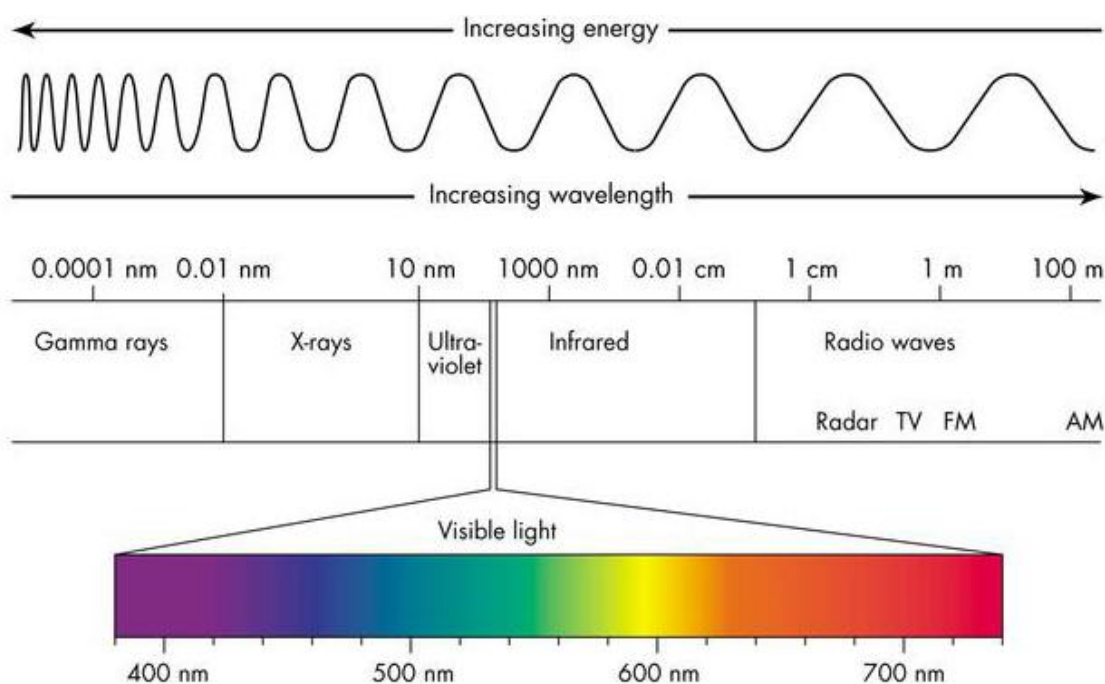


Figure I.1. Domaines du rayonnement électromagnétique en fonction de la longueur d'onde.

I.2.3. Origine des spectres électroniques

L'UV-visible s'applique à des produits contenant un groupement chromophore, en particulier les molécules contenant au moins un noyau aromatique ou un radical, également sur les composés hétérocycliques [6]. Les molécules absorbent la lumière UV-VIS comme le font les atomes en raison des transitions électroniques entre différents niveaux d'énergie. Un électron à l'état fondamental absorbe un rayonnement d'une énergie E suffisante pour l'élever à un niveau d'énergie supérieure «l'état excité» [6]. Le retour au plus bas niveau d'énergie «l'état fondamental» se produit par perte d'énergie (émission) sous forme de rayonnement [7]. La transition électronique implique la promotion d'un électron d'un état électronique fondamental à un état électronique excité (d'énergie plus élevée), généralement de la HOMO vers la LUMO [4]. La transition électronique provient généralement des électrons de valence dans le chromophore.

A l'état fondamental, les électrons sont appariés,

- si la transition électronique se fait de telle sorte que les spins des électrons soient anti-parallèles, il s'agit d'un état électronique excité singulet.
- si la transition électronique se fait de telle sorte que les spins des électrons soient parallèles, il s'agit d'un état électronique excité triplet.

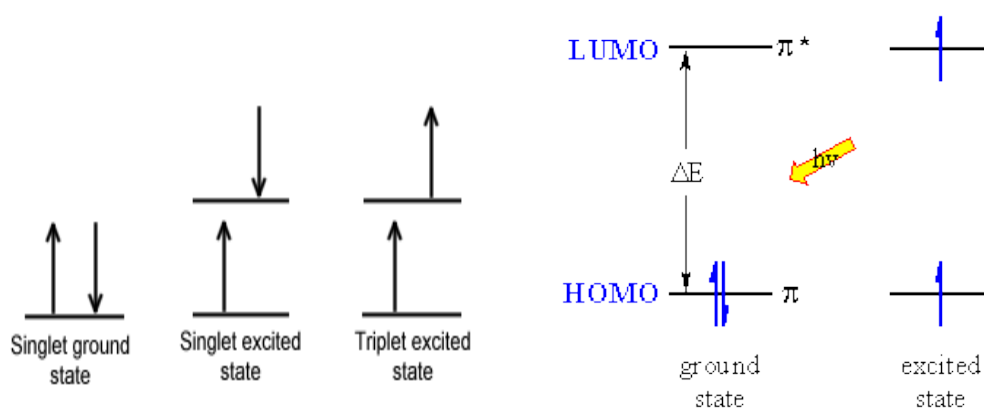


Figure I.2. Etats électroniques mis en jeu dans les transitions UV-Vis .

La loi de Beer-Lambert [8]: L'absorption en UV-visible obéit à la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon c l = \log \frac{I_0}{I} \quad (I.1)$$

Où A est l'absorbance, ε est le coefficient d'absorption molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), l est la longueur de la cellule, c est la concentration de l'espèce absorbante dans la solution (en $mol \cdot L^{-1}$). I_0 est l'intensité de la lumière incidente, I est l'intensité de la lumière transmise.

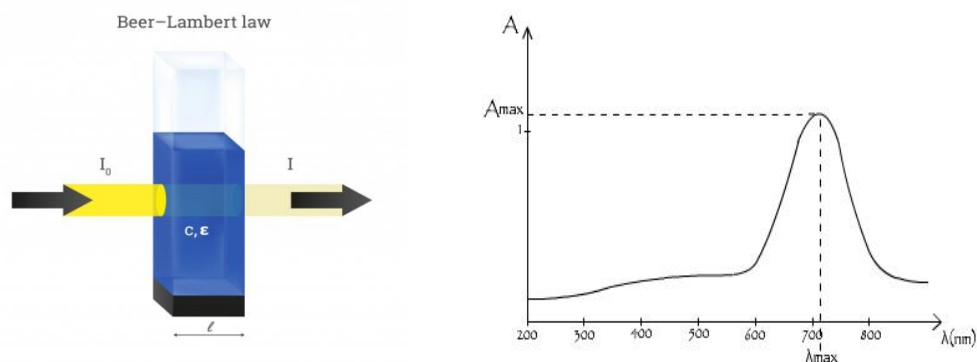


Figure I.3. Loi de Beer-Lambert et spectre d'absorption.

Donc une longueur de trajet plus longue à travers l'échantillon, entrainera l'absorption de plus de lumière. Plus la concentration de l'échantillon est élevée, plus la lumière sera absorbée. Certaines transitions électroniques sont plus efficaces en absorption de lumière que d'autres, cela peut varier par ordre de grandeur de l'absorptivité molaire :

-10^4 - 10^6 : intensité d'absorption très élevée

-10^3 - 10^4 : absorption de faible intensité

-0 - 10^3 : absorptions de transitions interdites

I.2.4. Classification des transitions électroniques possibles

Les transitions électroniques correspondent au passage des électrons des orbitales moléculaires liantes ou non liantes occupées, vers des orbitales moléculaires anti-liantes vacantes [4]. L'absorption d'un photon dans le domaine UV-visible peut souvent être attribuée à des électrons appartenant aux chromophores [9].

Les types d'électrons intervenant dans les transitions UV-Visible :

- Les électrons σ : caractérisent les liaisons saturées (fortement liées).
- Les électrons π : caractérisent les liaisons insaturées (faiblement liées).
- Les électrons n : doublets non liants.

La longueur d'onde d'absorption dépend de la nature des orbitales mises en jeu [4].

a) Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (130-150 nm)

Les composés dans lesquels tous les électrons de valence sont impliqués dans la formation d'une liaison simple, tels que les hydrocarbures saturés, présentent de telles transitions après absorption dans le domaine UV-lointain inférieur à 190 nm [10].

b) Transition $n \rightarrow \sigma^*$ [180-190 nm]

La transition a lieu dans des composés saturés contenant un hétéroatome avec une paire d'électrons non partagée (O, N, S, halogènes) [10]. Les composés qui subissent ces transitions sont des halogénures saturés, des alcools, des éthers, des aldéhydes, des cétones, des amines, etc [10].

c) Transition $\pi \rightarrow \pi^*$ [170-190 nm]

Les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ se produisent dans les composés insaturés qui contiennent des doubles et triples liaisons et dans les composés aromatiques. Les excitations de l'électron π nécessitent une énergie plus faible et donc des transitions de ce type se produisent à une longueur d'onde plus longue. L'électron π d'une double liaison est excité vers l'orbite π^* [10]. Les composés qui subissent ces transitions sont des alcènes, des alcynes, des composés carbonylés, des cyanures, des composés azoïques, etc [10].

d) Transition $n \rightarrow \pi^*$ [270-300 nm]

Cette transition résulte du passage d'un électron d'une OM non liante n à une OM anti-liante π^* , elles ont leur origine dans les groupements tels que : C=O, C=S, C=N, ... [10]. Ce type de transition nécessite alors le moins d'énergie [10].

Les différentes transitions électroniques sont représentées sur la figure I.4. La différence d'énergie entre les orbitales liantes, non-liantes et anti-liantes est de l'ordre de 125-650kJ/mol, elle correspond aux énergies des radiations UV (100-350 nm) et visibles (350-750nm).

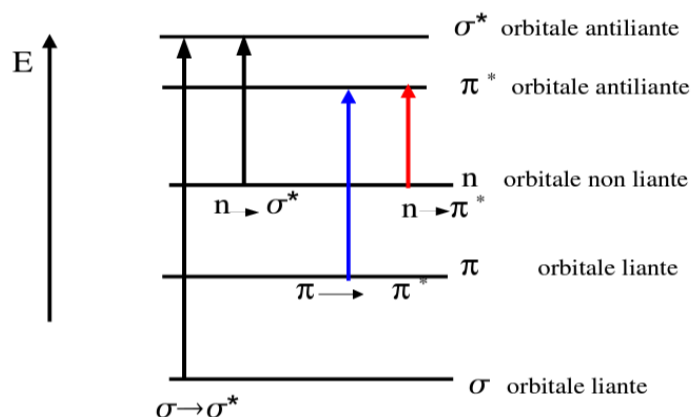


Figure I.4. Transitions électroniques dans l'UV-visible.

Notons qu'un groupement chromophore est un groupe d'atomes responsables de l'absorption électronique, exemple : C=C, C=O, C \equiv N, ... [4]. Un groupement auxochrome déplace le maximum d'absorption vers une longueur d'onde plus longue avec une augmentation de l'intensité d'absorption, exemple : OH, NH₂, Cl, ... [10].

I.2.5. Effet de l'environnement sur les transitions électroniques

La position, l'intensité et la forme des bandes d'absorption des composés en solution dépendent de la nature du solvant [11]. Ces changements traduisent en fait les interactions physiques entre le soluté et le solvant qui modifient la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité. On distingue alors les effets suivants et qui sont illustrés sur la figure I.5.

- **Effet bathochrome** : déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde [4].
- **Effet hypsochrome** : déplacement des bandes d'absorption vers les courtes longueurs d'onde [4].
- **Effet hyperchrome** : augmentation de l'intensité d'absorption [4].
- **Effet hypochrome** : diminution de l'intensité de l'absorption [10].

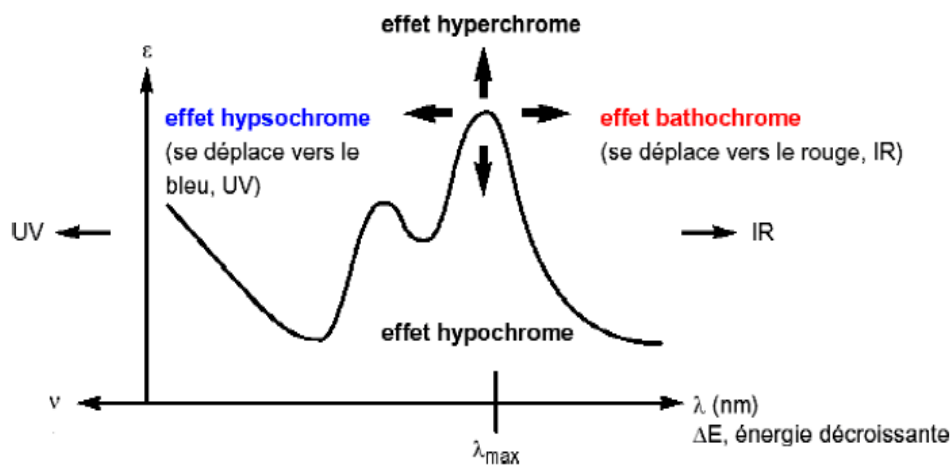


Figure I.5. Effet de l'environnement sur les transitions électroniques [4].

Par exemple, dans le cas d'une transition $n \rightarrow \pi^*$, la longueur d'onde d'absorption diminue par augmentation de la polarité du solvant (effet hypsochrome). Alors que dans le cas d'une transition $\pi \rightarrow \pi^*$, la longueur d'onde d'absorption augmente par augmentation de la polarité du solvant (effet bathochrome).

I.2.6. Effet de la substitution

La position de la bande d'absorption dépend aussi de la présence ou non de substituants sur le groupement chromophore [4]. Par exemple, plus le groupe éthylénique est substitué, plus la bande d'absorption due à la transition est déplacée vers le visible : effet bathochrome (Figure I.6.) [4].

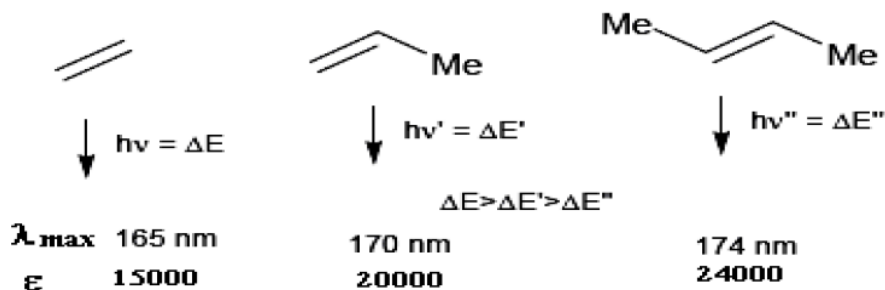
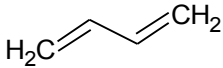
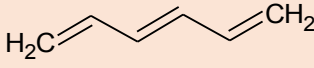
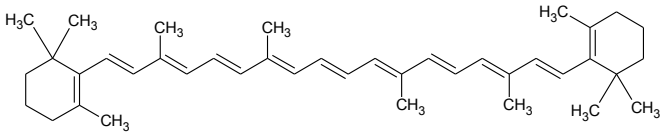
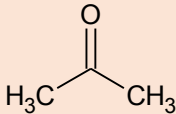
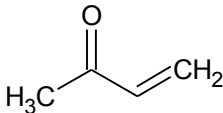


Figure I.6. Effet de la substitution sur l'absorption

I.2.7. Effet de la conjugaison


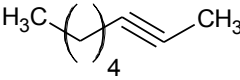
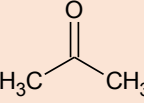
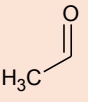
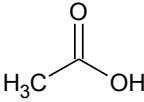
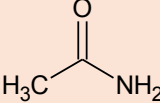
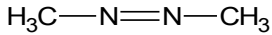
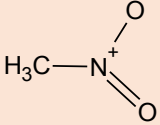
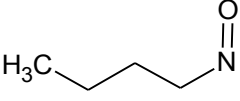
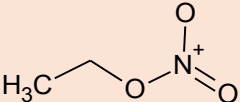
L'enchaînement des insaturations entraîne la délocalisation des électrons π , cette délocalisation qui traduit la facilité de ces électrons à se mouvoir le long de la molécule, et il est accompagné par un rapprochement des niveaux d'énergie. L'augmentation de la conjugaison provoque un effet bathochrome et un effet hyperchrome sur la bande d'absorption correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ [4]. (Voir Tableau I.1.).

Tableau I.1. Effet de la conjugaison sur l'absorbance.

Composé	λ_{\max} (nm)	ϵ	
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	173	15.000	
	217	21.000	
	258	35.000	
	465	125.000	
	$n \rightarrow \pi^*$	280	12
	$\pi \rightarrow \pi^*$	189	900
	$n \rightarrow \pi^*$	280	27
	$\pi \rightarrow \pi^*$	213	7.100

Dans le tableau I.2. , sont données les propriétés d'absorption de quelques chromophores.

Tableau I.2. Caractéristiques d'absorption de certains chromophores courants :

Chromophore	Exemple	Solvant	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	ϵ_{\max}	Type de transition
Alcène		n-heptane	177	13.000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Alcyne		n-heptane	178	10.000	$\pi \rightarrow \pi^*$
			196	2.000	—
			225	160	—
Carbonyle		n-hexane	186	1.000	$n \rightarrow \sigma^*$
			280	16	$n \rightarrow \pi^*$
Carboxyle		n-hexane	180	Large	$n \rightarrow \sigma^*$
			293		12
Carboxyle		Ethanol	204	41	$n \rightarrow \pi^*$
Amido		Eau	214	60	$n \rightarrow \pi^*$
Azoïque		Ethanol	339	5	$n \rightarrow \pi^*$
Nitro		isooctane	280	22	$n \rightarrow \pi^*$
Nitrozo		Ether éthylique	300	100	—
			665	20	$n \rightarrow \pi^*$
Nitrate		Dioxane	270	12	$n \rightarrow \pi^*$

I.2.8. Principe de *Franck-Condon*

A partir du diagramme d'énergie potentielle d'une molécule diatomique, l'état fondamental est caractérisé par une énergie plus faible, une longueur de liaison plus courte tandis que l'état excité est caractérisé par une énergie plus élevée, une liaison plus longue (plus faible) ; chacun de ces états électroniques est formé de plusieurs niveaux vibrationnels. Ce sont les transitions entre le niveau vibrationnel le plus bas de l'état électronique fondamental et divers niveaux vibrationnels de l'état excité qui déterminent la forme et l'intensité d'une bande UV [12]. Ceci est déterminé par l'espacement des niveaux vibrationnels et la distribution et la contribution de chaque sous-bande vibrationnelle à l'intensité totale de la bande [12]. Celle-ci est régie par le principe de *Franck-Condon* énoncé comme suit [8,12–14]:

-le mouvement nucléaire (10^{-13} s) est beaucoup plus lent par rapport au mouvement électronique (10^{-16} s) en transition, il est donc négligeable pendant le temps nécessaire à une excitation électronique. Puisque le noyau ne bouge pratiquement pas pendant l'excitation, la distance internucléaire reste la même, et la composante la plus probable d'une transition électronique ne concerne que les transitions verticales [8].

-l'excitation du niveau $v=0$ (état électronique fondamental) à $v=3$ (état électronique excité) est la plus probable pour la transition verticale car elle coïncide avec le point le plus haut de la courbe de probabilité électronique pour $v=3$ à l'état excité.

-d'autres transitions verticales ($0 \rightarrow 1$, $0 \rightarrow 2$, $0 \rightarrow 4$, $0 \rightarrow 5$, ...) ont des faibles probabilités de transition comme le révèle la structure fine composite de la large bande vibronique.

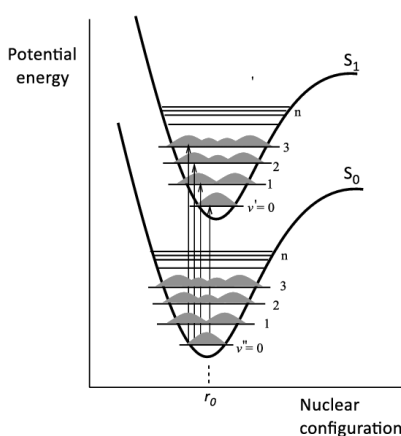


Figure I.7. Energie potentielle d'une molécule des états électroniques S_0 et S_1 .

I.2.9. Règles de sélection de la spectroscopie UV-Vis

Les transitions électroniques sont analysées comme le changement de population entre les OM fondamentales occupées et les OM excitées vides. Lorsqu'elle a lieu, la matière absorbe un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre ces niveaux d'énergie fondamental et excité. Mais toutes les transitions énergétiquement possibles ne sont pas permises [4]. Les règles de sélection déterminent si une transition est permise (active) ou interdite (inactive) Les transitions permises sont celles qui provoquent une variation du moment dipolaire électronique [4]. De plus, une transition permise a lieu si le photon fait changer la symétrie de l'orbitale occupée par l'électron avant et après la transition mais ne fait pas changer le spin de cet électron [4].

-Les transitions à spin interdit impliquent un changement de multiplicité de spin défini comme $2S + 1$ où S est le numéro de spin de l'électron. pour une transition favorable il n'y a pas de changement de multiplicité ($\Delta S=0$). Les règles de sélection autorisent donc les transitions $S \rightarrow S$ et $T \rightarrow T$, alors que les transitions $S \rightarrow T$ ou $T \rightarrow S$ sont interdites. L'état fondamental étant généralement un singulet, alors la plupart des excitations sont vers des états excités singulets, comme les transitions $S_0 \rightarrow S_1$, $S_0 \rightarrow S_2$, ... Les états triplets sont généralement formés par croisement inter-système à partir d'un état singulet excité, tel que S_1 , plutôt que par excitation directe à partir de l'état fondamental S_0 .

-Les transitions à symétrie interdite reflètent la redistribution de la charge lors des transitions dans une quantité appelée moment dipolaire de transition. Les différences de moment dipolaire proviennent des différentes distributions d'électrons des états, fondamental et excité. Pour une transition permise, il faut un changement de moment dipolaire.

-Les transitions entre un état fondamental totalement symétrique et un état électronique qui a la même symétrie qu'une composante du moment dipolaire, seront autorisées par la symétrie.

I.3. La fluorescence

I.3.1. Définition

La fluorescence est un type de luminescence résultant de l'excitation d'une molécule par des photons, ce qui la porte à un état électronique excité, et dans la plupart des cas, la lumière émise a une longueur d'onde plus grande, et donc une énergie plus faible, que le rayonnement absorbé [15]. L'exemple le plus frappant de fluorescence se produit lorsque le rayonnement absorbé se situe dans la région ultraviolette du spectre, et donc invisible à l'œil humain, tandis que la lumière émise se situe dans la région visible, ce qui donne à la substance fluorescente une couleur distincte qui ne peut être vue que lorsqu'elle est exposée à la lumière UV [15].

La fluorescence est un des processus de luminescence par lequel une molécule passe d'un état électronique excité à un état d'énergie plus basse. Ce processus se produit rapidement, la durée de vie de l'état excité est comprise entre 10^{-10} et 10^{-7} s [15,16]. La fluorescence est souvent le privilège des molécules cycliques possédant des liaisons π . Elle est augmentée par la présence de groupement électro-donneurs et diminuée avec les groupes électro-attracteurs, elle dépend du pH et du solvant utilisé [4].

I.3.2. Diagramme de Perrin-Jablonski

Le diagramme de Jablonski représenté sur la figure I.8. illustre l'absorption et l'émission de photons par une molécule fluorescente. La transition de plus basse énergie, qui conduit à la fluorescence, correspond au passage d'un électron de l'OM occupée d'énergie la plus élevée (HOMO) à l'OM vacante d'énergie la plus basse (LUMO). A partir du diagramme de Jablonski (Figure I.8.), nous pouvons comprendre le principe de la fluorescence, c'est un diagramme énergétique comparant les phénomènes de retour à l'équilibre par fluorescence et phosphorescence. Après l'absorption d'un photon, plusieurs phénomènes peuvent se produire [17]. Quand une molécule est habituellement excitée vers n'importe quel état vibrationnel des états électroniques S_1 ou de S_2 , avec une durée de vie très petite (environ 10^{-15} s), les molécules retournent rapidement, à part de rares exceptions, vers l'état vibrationnel le plus bas de l'état excité (S_1) [17]. Ce phénomène qui est appelé conversion interne (CI) se produit généralement en 10^{-12} s [17]. Après relaxation du système sur le niveau S_1 , il libère des

photons et passe de l'état S_1 vers l'état fondamental S_0 avec une durée de vie allons de 10^{-9} à 10^{-7} s [16]. Cette transition est appelée fluorescence : $S_1 \rightarrow S_0$ [16].

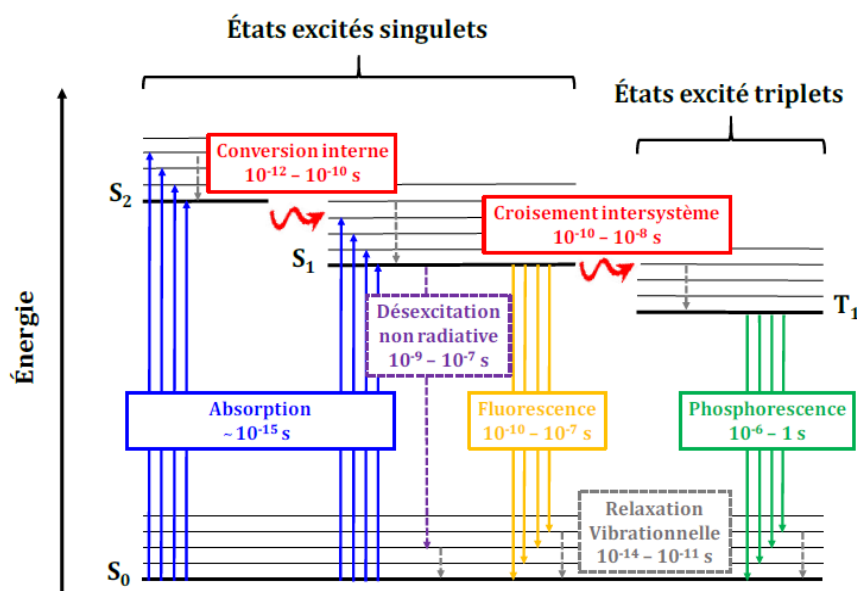


Figure I.8. Diagramme de Perrin-Jablonski [33].

De plus, le spectre d'émission de fluorescence est toujours déplacé vers les longueurs d'onde plus longues par rapport à leur spectre d'absorption, cette caractéristique porte le nom de déplacement de Stokes [19]. Notons que la détection d'une espèce fluorescente est d'autant plus facile que le déplacement de Stokes est grand.

D'autre part, par conversion inter-système (CIS) : le système étant sur l'état électronique S_1 peut passer à l'état électronique T_1 (spin triplet) [19]. Un état triplet se trouve toujours à un niveau d'énergie inférieur à celui de l'état singulet, et ce à cause de la répulsion électronique moins importante entre deux électrons de même spin, et le temps de l'observation est d'environ 10^{-10} s [19]. Le système sur l'état triplet T_1 (figure I.9.) passe à l'état fondamental S_0 avec libération des photons (transition $T_1 \rightarrow S_0$), cette transition dure environ 10^{-6} à 1s et s'appelle phosphorescence ; selon les règles de sélection, la transition entre deux états de multiplicité différente est interdite [19]. Il s'en suit que l'état triplet est un état métastable et avant de se désactiver par émission de lumière ou par transition non radiative vers l'état fondamental, la molécule dans l'état excité T_1 peut donner lieu à des processus photochimique ou bien à des transferts d'énergie [19]. De ce fait, la phosphorescence est un phénomène qui

se manifeste essentiellement à basse température, où les autres processus de désactivation sont plus improbables [19].

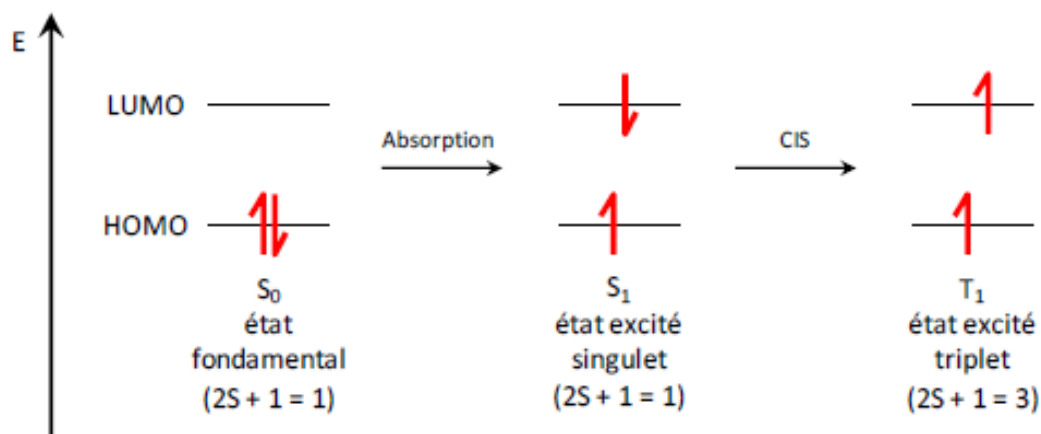


Figure I.9. Représentation schématique des phénomènes d'absorption et du croisement inter-système [18].

I.3.3. Déplacement de Stokes

En spectroscopie de fluorescence, le déplacement de Stokes correspond à la différence entre la position du maximum de la première bande d'absorption (de plus faible énergie) et le maximum d'émission de fluorescence [18]. Cette différence s'explique par le fait que le retour à l'état fondamental S_0 d'une molécule s'effectue depuis l'état excité de plus basse énergie S_1 (règle de Kasha) [20]. Le déplacement de Stokes peut être exprimé en unités de longueur d'onde $\Delta\lambda$ (nm) mais peut s'exprimer en nombre d'onde (cm^{-1}) [18], comme le montre la Figure I.10.

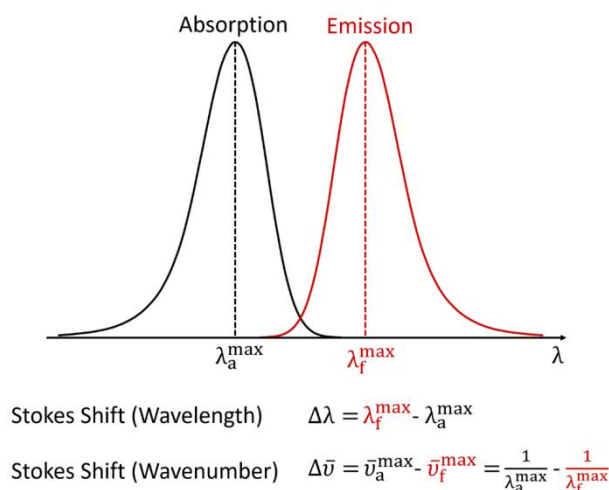


Figure I.10. Déplacement de Stokes.

L'absorption d'un photon est en effet généralement suivie d'un processus de relaxation vibrationnelle très rapide qui entraîne une perte d'énergie avant l'émission d'un photon [18,20].

L'origine du décalage de Stokes est généralement représentée dans un diagramme de Perrin-Jablonski comme une excitation initiale à un niveau vibrationnel plus élevé du S_1 suivie d'une décroissance non radiative rapide vers l'état vibrationnel fondamental du S_1 (Figure I.7.), ce qui signifie que la fluorescence aura une énergie plus faible que le photon absorbé et donc une longueur d'onde plus longue. Un faible déplacement de Stokes aura pour conséquence un recouvrement plus important entre les deux spectres [18].

L'étendue du déplacement de Stokes dépend du fluorophore particulier et de son environnement de solvation, les solvants plus polaires donnant généralement des déplacements de Stokes plus importants c'est-à-dire si un composé possède un déplacement de Stokes le plus élevé, c'est donc le plus polaire à l'état excité [21]. La détection d'une espèce fluorescente est d'autant plus facile que le déplacement de Stokes est grand. Certains fluorophores présentent un déplacement de Stokes faible, comme les rhodamines ou les fluorescéines ($\Delta\lambda \approx 20-30$ nm), ont un comportement parfois problématique dans des expérimentations de marquage fluorescent c'est-à-dire plus le déplacement de Stokes est important, plus il est facile d'observer le phénomène de fluorescence [22].

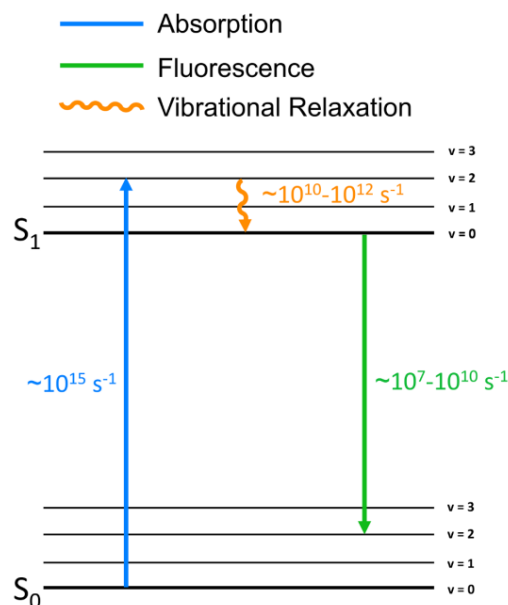


Figure I.11. La relaxation vibrationnelle est à l'origine du déplacement de Stokes.

I.3.4. Caractéristiques de la fluorescence :

Les principales caractéristiques de la fluorescence sont les suivantes :

a- Longueur d'onde d'émission (maximum du spectre) : l'intensité d'émission est proportionnelle à l'intensité de l'excitation.

b- Rendement quantique de fluorescence : l'efficacité de fluorescence pour une molécule donnée est déterminée par le rendement quantique ϕ tel que :

$$\phi = \frac{\text{nombre de photons émis}}{\text{nombre de photons absorbés}} = \frac{I_f}{I_a} \quad 0.05 \leq \phi \leq 1 \quad (\text{I.2.})$$

c- Coefficient d'extinction ε ($5000-250000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) : reflète la probabilité d'absorption d'une molécule à une longueur d'onde donnée. Plus ε est grand, plus l'intense sera la fluorescence à intensité lumineuse incidente égale.

d- L'intensité de fluorescence ou brillance : la brillance est proportionnelle à ϕ et ε .

e- Temps de vie de fluorescence : c'est la durée caractéristique pendant laquelle la molécule reste à l'état excité avant de retourner à l'état fondamental. Il est de l'ordre de la nanoseconde pour la plupart des fluorochromes. Plus ce temps sera court, meilleure sera la sensibilité du fluorochrome.

Les bons fluorophores se caractérisent par :

- Un coefficient d'extinction molaire $\varepsilon(M^{-1} \cdot cm^{-1})$ important (le plus élevé possible).
- Un rendement quantique ϕ élevé (0.8-0.9).
- Un déplacement de Stokes (nm) le plus grand possible.
- Une durée de vie de fluorescence élevée.

Par exemple pour la fluorescéine dans une solution de NaOH (0.1M) et à 23°C :

$$\lambda_{\text{fluo}}=488 \text{ nm}, \varepsilon= 80000 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}, \phi= 0.9$$

I.3.5. Facteurs influençant l'intensité de la fluorescence moléculaire

L'intensité de la fluorescence d'un échantillon est affectée par plusieurs facteurs qui peuvent être de deux types :

a- **la structure intrinsèque du fluorophore** : on peut citer la conjugaison, le nombre de cycles, la présence de groupements électro-donneurs ou électro-attracteurs et la rigidité de la structure.

Si par exemple la molécule est rigide comme le fluorène, elle va bien absorber et par conséquent bien fluorescer.

b- **l'environnement du fluorophore** : comme la température, la polarité du solvant, le pH, la formation de liaison hydrogène, la viscosité de la solution, la photo-décomposition de l'échantillon,...

Par exemple si on augmente la température de la solution, sa viscosité diminue et l'intensité de fluorescence diminue. En effet, quand la température augmente, la collision entre les molécules augmente, c'est-à-dire que les molécules seront dotées d'énergie supplémentaire, ce qui entraîne la désactivation de l'état excité de la molécule. La fluorescence ne sera pas alors observée ou sera diminuée. Il faut donc maintenir la température de la solution pendant l'expérience afin que la collision entre les molécules ne soit pas trop importante.

Références bibliographiques

- [1] Mohammed AM. UV-Visible spectrophotometric method and validation of organic compounds. *Eur J Eng Technol Res.* 2018;3(3):8- 11.
- [2] Koç M, Karabudak E. History of spectroscopy and modern micromachined disposable Si ATR-IR spectroscopy. *Appl Spectrosc Rev.* 28 mai 2018;53(5):420- 38.
- [3] Harwood LM, Claridge TD. *Introduction to organic spectroscopy.* Oxford University Press New York; 1997.
- [4] Dr. BENTABET N. *Cours de Méthodes Physico-Chimiques d'Analyse.* Universitaire Belhadj Bouchaib- Ain Témouchent Institut des Sciences- Département des science de la nature et de vie; 2021.
- [5] Förster H. UV/VIS Spectroscopy. In: Karge HG, Weitkamp J, éditeurs. *Characterization.* Berlin, Heidelberg: Springer; 2004. p. 337- 426.
- [6] Chenini H. *Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique «Orange G» en milieu aqueux homogène et hétérogène.* Université Mentouri-Constantine- Faculté des Science Exactes; 2012.
- [7] Baba L, Djelouahi K. *Etude comparative de la détermination de la demande chimique en oxygène par différentes méthodes.* Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou(UMMTO)- Département de Chimie; 2017.
- [8] Valeur B. *Invitation à la fluorescence moléculaire.* De Boeck Supérieur; 2004. 216 p.
- [9] Chabbout O, Hafsi S. *Etude de l'adsorption d'une amine sur le quartz.* Université Larbi Ben M'hidi (OUM BAWAGHI)- Faculté des Science Exactes et S.N.V; 2013.
- [10] Karuppaiah S, Krishnan M. *UV-Visible Spectroscopy for Colorimetric Applications.* IntechOpen; 2021.
- [11] SALEY LMM. *Développement et validation d'une méthode de dosage du diclofénac sodique par UV-visible: Essais de décontamination par des adsorbants naturels.* Université Mohammed V-Souissi- Faculté de Médecine et de Pharmacie-RABAT; 2013.
- [12] Lanthier E. *Études spectroscopiques expérimentales et théoriques de complexes de métaux de transition.* Université de Montréal; 2010.
- [13] Gupta VP. 9 - Interaction of Radiation and Matter and Electronic Spectra. In: Gupta VP, éditeur. *Principles and Applications of Quantum Chemistry.* Boston: Academic Press; 2016. p. 291- 337.
- [14] Ter-Mikirtychev VV. *Optical Spectroscopy of Rare-Earth Ions in the Solid State.* In: Lindon JC, Tranter GE, Koppenaal DW, éditeurs. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition).* University Oxford: Academic Press; 2017. p. 481- 91.
- [15] Soussi S. *Synthèse de nouveaux fluorophores à base d'imidazo [1, 2-b] pyridazine via la nouvelle méthode d'arylation oxydative.* Université Sidi Mohamed Ben Abdellah de Fes- Faculté des Science et Techniques; 2021.

- [16] Devauges V. Microscopie de fluorescence résolue en temps et en polarisation pour le suivi d'interactions protéiques en neurobiologie. Université de Paris XI; 2011.
- [17] Tourkya B. Mise au point de la spectroscopie de fluorescence pour la taxonomie des Pseudomonads. Application à la caractérisation d'isolats d'ateliers carnés. Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II; Université Blaise Pascal; 2009.
- [18] Khelladi M. Synthèses et propriétés de dibenzoBODIPYs: orthogonalité et chiralité. Université de Strasbourg; 2016.
- [19] Eliet VL. Application des techniques de fluorescence pour l'étude de l'uranium dans des milieux homogènes et hétérogènes: réactions d'hydrolyse et photoréduction sur le bioxyde de titane. Université de Paris XI; 1996.
- [20] PIARD J, GUIBERT C, AUCOIN O, ENS P. L'émission de fluorescence et phosphorescence au lycée: c'est possible!. ENS Paris-Saclay-94235 Cachan Cadex- Département de chimie.
- [21] Richard JA. Synthèse de sondes luminescentes utilisant un bras réactif auto-immolable: application à la détection de peptidases. Université de Rouen; 2008.
- [22] Ayache H, Saidi L. Conception, Synthèse et évaluation par UV-VISIBLE et Fluorescence de Dérivés Coumariniques en tant que Sondes. Université Mouloud Mammeri-Tizi-Ouzou (UMMTO) - Département de Chimie; 2014.



Chapitre 02

Synthèse Bibliographique

Dans ce chapitre, nous nous proposons de présenter les principaux résultats obtenus dans quelques travaux théoriques sur la fluorescence, publiés les années précédentes, sur l'étude des propriétés électroniques et optiques de systèmes π -conjugués.

Article 1 : Intitulé « *Naphthalene-fused BODIPY with large Stokes shift as saturated-red fluorescent dye for living cell imaging* » et publié en 2015, Yang L. & al. [1], ont étudié les propriétés optiques et électroniques des colorants BODIPY 1 et 2 en utilisant la méthode TD-DFT/B3LYP/6-31G*. Un nouveau colorant BODIPY 2 a été préparé par oxydation de BODIPY 1. Des différences significatives dans les spectres électroniques entre les colorants BODIPY 1 et 2 sont illustrées dans le tableau II.1.

Tableau II.1. Propriétés d'absorption et d'émission des colorants BODIPY

BODIPY	Solvant	Absorption			Emission		Stokes Shift
		λ_{abs} (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	FWHM (cm^{-1})	λ_{em} (nm)	Φ	SS (nm)
1	CHCl_3	516	88600	748	524	0.39	8
2	CHCl_3	579	32400	2371	635	0.44	56

Le tableau II.1. montre que $\lambda_{\text{em}} > \lambda_{\text{abs}}$ pour le BODIPY 1 et 2. BODIPY 1 et 2 présentent de larges pics dans les spectres d'absorption et d'émission. La pleine largeur à mi-hauteur maximum (FWHM) dans le spectre d'absorption de 2 est plus que triplé plus large que celle de 1, révélant la dissymétrisation de 2. Comparé avec celui de 1, le spectre d'émission de 2 présente un red shift notable (plus de 110 nm) indiquant que 2 est un bon candidat pour la bio-imagerie fluorescente. De plus, il est à noter que le déplacement de Stokes est passé de 8 nm pour 1 à 56 nm pour 2 (ce qui peut être très avantageux pour l'utilisation pratique dans les domaines bio-optiques), peut être en raison de la formation de dimère (2) et de la dissymétrisation de la molécule 2.

Le rendement quantique de fluorescence (44% dans le chloroforme) de 2 est supérieur à celui de 1 (39% dans le chloroforme). Il convient de noter que les atomes de 2 ne sont pas exactement situés dans un plan. Un petit écart a été trouvé dans le noyau de BODIPY de 2, probablement en raison de son encombrement spatial et de ses contraintes de liaison non négligeables, ce qui est cohérent avec le coefficient d'absorption relativement plus faible de 2. Comparé à que le moment dipolaire de 2 (3.63 D) diminue à 5.29 D dans 1, avec une modification directionnelle comme le montre la figure II.1. On pense généralement que la dissymétrisation se traduit par une bande plus large de spectres d'émission. Alors que dans ce

cas, cela pourrait être causé par l'altération directionnelle intensive du transfert de charge intramoléculaire. La voie de transfert de charge est à peu près perpendiculaire au noyau BODIPY en 1, mais elle est parallèle au plan moléculaire dans 2. Cela peut permettre plus de types de transition électronique et entraînent une plus grande FWHM dans le spectre d'absorption et d'émission.

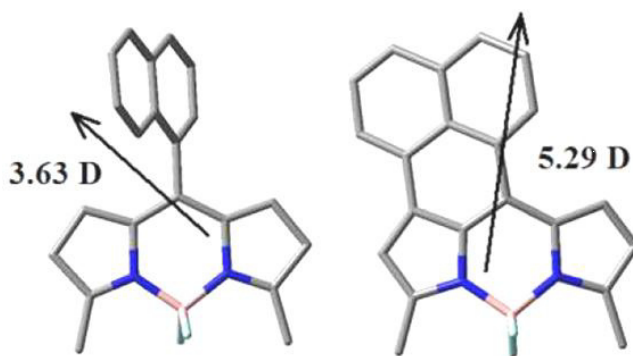


Figure II.1. Moments dipolaires (indiqués par une flèche) des colorants BODIPY 1 (à gauche) et 2 (à droite)

L'origine du déplacement de Stokes peut être illustrée par le diagramme de Jablonski. La différence entre les déplacements de Stokes des BODIPY 1 et 2 peut être expliquée par la relaxation de la géométrie (la relaxation géométrique est la différence des géométries entre le S_0 à énergie minimisée et l'état S_1 à énergie minimisée) [3]. Une petite relaxation géométrique à l'état excité produira un petit déplacement de Stokes. Inversement, une grande relaxation géométrique produira un grand déplacement de Stokes.

La bande interdite diminue remarquablement de 2.47 eV pour 1 à 1.97 eV pour 2 (tableau II.2.), ce qui conduit directement au bathochromisme des spectres électroniques. Le BODIPY 2, peut être utilisé comme colorant fluorescent rouge saturé in vitro. BODIPY 2 peut être un chromophore candidat dans la bio-imagerie ou thérapie photo-dynamique.

Tableau II.2. Energie HOMO et LUMO (eV), Gap H-L (eV) et moments dipolaires (Debye) de BODIPY 1 et 2.

BODIPY	HOMO eV	LUMO eV	Gap eV	Moment dipolaire D
1	-4.59	-2.12	2.47	3.63
2	-4.47	-2.50	1.97	5.29

Article 2: Intitulé « *Tuning 'Stokes Shift' and ICT character by varying the donor group in imidazo [1,5 a] pyridines : Acombined optical,DFT,TD-DFT and NLO approach* » Dhanraj R. & al. [4], et publié en 2018, ont étudié les spectres d'absorption et d'émission dans l'UV-visible des dérivés à base d'imidazo[1,5 a]pyridine, en utilisant deux méthodes B3LYP/6-311++G(d,p) et CAM-B3LYP/6-311++G(d,p). Les colorants 2a-2e ont été synthétisés par condensation de 2-benzoyl pyridine et d'aldéhydes substitués en présence de l'acétate d'ammonium et acide acétique glacial comme solvant de réaction.

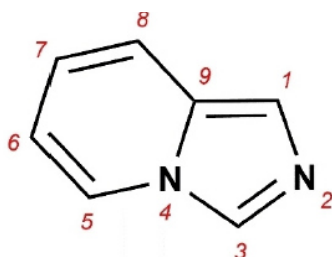


Figure II.2. Schéma de numérotation de l'imidazo [1,5 a] pyridine

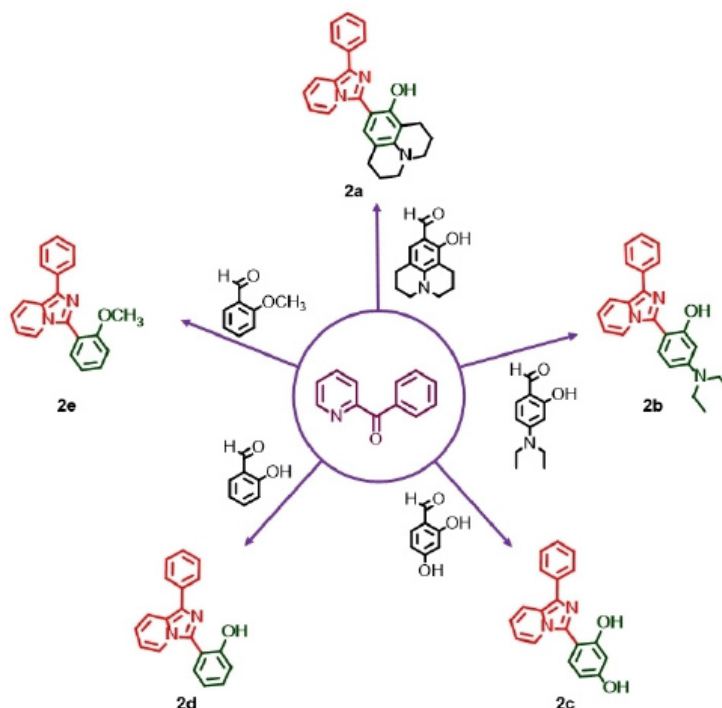


Figure II.3. Structures chimiques et synthèse des colorants 2a-2e

Pour examiner les propriétés structurales et électroniques des colorants 2a-2e, ont été réalisées la méthode B3LYP/6-311++G(d,p) et la méthode CAM-B3LYP/6-311++G(d,p), en utilisant un modèle de continuum polarisable (PCM) pour les solvants. Les prédictions théoriques sur l'excitation verticale, la force de l'oscillateur, les énergies d'excitation et leurs contributions orbitales pour 2a-2e sont résumées dans le tableau II.3.

Tableau II.3. Propriétés électroniques et optiques des colorants 2a-2e

Colorant	B3LYP				CAM-B3LYP				OC H→L	B3LYP				CAM-B3LYP			
	λ_{abs}^{exp} (nm)	λ_{abs}^{theo} (nm)	f	E (eV)	λ_{abs}^{theo} (nm)	f	E (eV)	λ_{em}^{exp} (nm)		λ_{em}^{theo} (nm)	f	E	f	E (eV)	OC L→H		
2a	360	349	0.65	3.55	330	0.78	3.75	95.45	536	582	0.08	2.41	475	0.18	2.60	98.05	
2b	351	343	0.75	3.61	324	0.80	3.82	95.23	504	535	0.05	3.46	465	0.26	3.63	97.88	
2c	342	331	0.51	3.74	314	0.55	3.94	94.58	489	495	0.22	2.53	448	0.29	2.76	97.52	
2d	340	338	0.46	3.67	318	0.25	3.89	95.29	489	483	0.23	2.67	441	0.31	2.81	97.51	
2e	304	323	0.24	3.83	294	0.31	4.22	95.26	473	478	0.22	2.45	438	0.30	2.82	97.34	

La nature polaire des colorants à l'état fondamental et excité étaient bien implicites par le moment dipolaire des colorants. Pour les colorants 2a-2e le moment dipolaire est de 6.97, 4.68, 4.47, 3.41 et 7.36 Debye, respectivement. De même pour 2a-2e le moment dipolaire théorique est de 5.18, 5.19, 3.85, 5.44 et 5.16 Debye, respectivement. On voit que les calculs DFT/B3LYP/6311++G(d,p) donnent les valeurs du moment dipolaire comme similaires à la moment dipolaire spectroscopique pour les colorants 2a-2e. De plus, à partir de tableau 4 on observe que le moment dipolaire estimé dans le l'état excité est supérieur au moment dipolaire de l'état fondamental qui est attribuée à la nature polaire des colorants 2a-2e dans le état excité.

Article 3 : Intitulé « *Experimental and theoretical studies on organic D- π -A systems containing three-coordinate boron moieties as both π -Donor and π -Acceptor* », et publié en 2012, L. Weber & al.[5] ont étudié les propriétés optiques et électroniques, en utilisant la méthode DFT et TD-DFT avec la base 6/31G*.

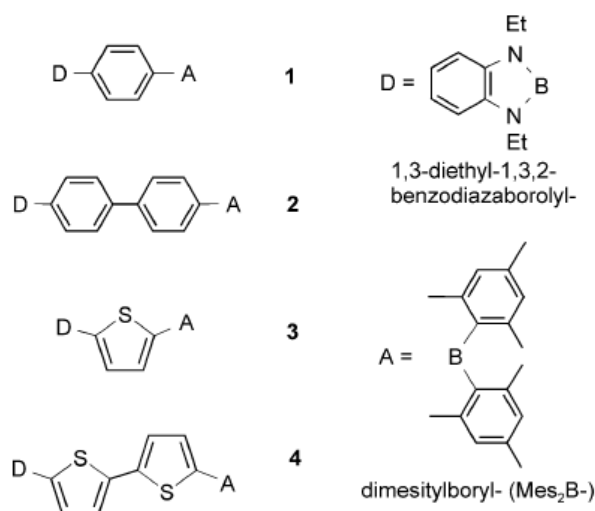


Figure II.4. Structures chimiques des composés étudiés

Tableau II. 4. Propriétés optiques et électroniques des composés 1-4

Composé	Solvant	λ_{abs} (nm)	λ_{abs} (cm ⁻¹)	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{em} (nm)	λ_{em} (cm ⁻¹)	SS (cm ⁻¹)	Φ_{fluo}
1	THF	329	304000	31600	477	20960	9440	0.08
	Cyclohexane	327	30580	29600	408	24510	6070	0.99
2	THF	331	30210	25900	489	20450	9760	0.02
	Cyclohexane	328	30490	23900	399	25060	5430	0.99
3	THF	350	2857	20100	482	20750	7820	0.46
	Cyclohexane	345	28990	1940	439	22780	6210	0.81
4	THF	392	25510	32800	500	20000	5510	0.45
	Cyclohexane	389	25710	11400	340	23260	2450	0.85

Les composés 3 et 4 ont des rendements quantiques de fluorescence modérés, $\Phi_{\text{fluo}} = 0.45$ et 0.46 respectivement, dans le THF, alors que Φ_{fluo} pour les phénylènes 1 et 2 est seulement 0.02 et 0.08 respectivement. Cela contraste avec des systèmes D- π -D rapportés dans lesquels les rendements quantiques pour les systèmes contenant des ponts thiophène

dans le THF (tableau II.2). Dans le cyclohexane, des rendements quantiques de fluorescence élevés de $\Phi_{\text{fluo}}=0.99 ; 0.99 ; 0.81$ et 0.85 ont été obtenus pour 1 à 4 respectivement.

Les déplacements de Stokes pour 1, 2 et 3 sont grands, avec des valeurs de $5430\text{-}6210\text{ cm}^{-1}$ dans le cyclohexane, et plus modestes pour 4, soit 2450 cm^{-1} dans le cyclohexane. Dans tous les cas, les déplacements de Stokes sont significativement plus importants dans les solvants THF et des maxima d'émission de $1610\text{-}4330\text{ cm}^{-1}$ sont observés lors du changement de solvant du cyclohexane au THF. Ces grands changements de Stokes ont été observés pour des systèmes D- π -D apparentés dans lesquels les extrémités donneuses sont des groupements borolyle. Le déplacement de Stokes change généralement en passant de $(\text{C}_4\text{H}_2\text{S})_2 < (\text{C}_4\text{H}_2\text{S}) < \text{C}_6\text{H}_4 < (\text{C}_6\text{H}_4)_2$ dans tous les systèmes D- π -A , D- π -D , A- π -A. Tous les composés sont fluorescents avec de grands décalages de Stokes allant jusqu'à 9760 cm^{-1} .

Article4: Intitulé « *Photophysical properties of phenacylphenanthridine difluoroboranyls : Effect of substituent and double benzannulation* », et publié en 2017, A.-M. Grabarz & al. ont présenté une nouvelle série de substituants à base de phénanthridine les difluoroboranyls [6] Ont été optimisées les géométries avec DFT et TD-DFT. Ces calculs ont été effectués avec la base atomique 6-31G(d). Les énergies de transition qui nécessitent un ensemble de bases atomiques beaucoup plus larges 6-311+G(2d,p), étaient déterminées en phase gazeuse avec TD-M06-2X et SOS-CIS(D) et en phase condensée avec PCM-TD-M06-2X. Les spectres résolus en vibration ont été obtenu à l'aide d'un oscillateur harmonique déplacé en mode indépendant (IMDHO).

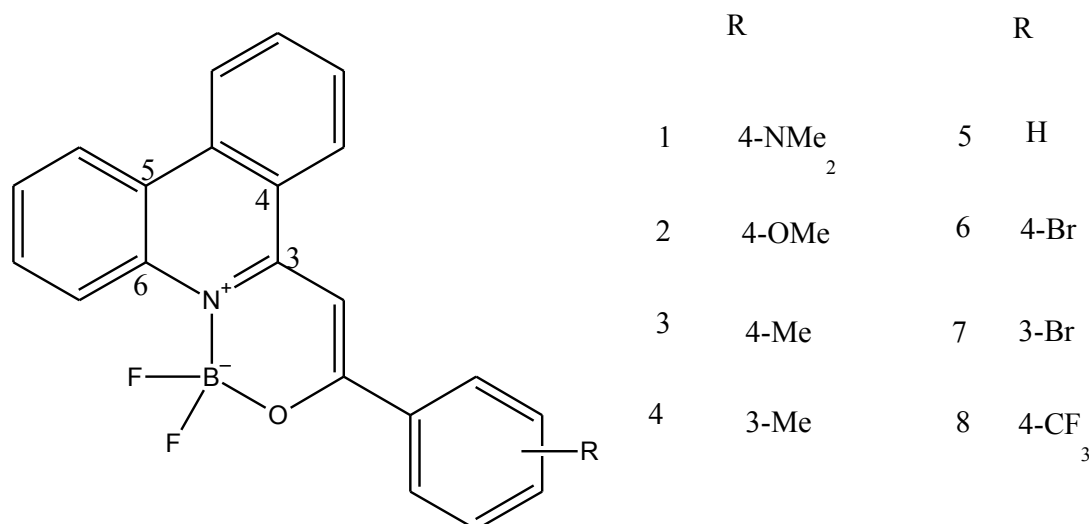


Figure II.5. Structures chimiques du (z)-6-(2-((difluoroboryl)oxy)-2-phenylvinyl)phenanthridines et de ses dérivés

Le changement de moment dipolaire dépend du substituant attaché au cyclephényle : 1 présente une augmentation de son dipôle après absorption de photons (environ 5D), alors que, pour le reste des composés examinés, les valeurs du moment dipolaire sont faibles et légèrement négatives.

Tableau II.5. Moment dipolaire des composés 1-8 (Debye)

Composé	1	2	3	4	5	6	7	8
$\Delta\mu$ (D)	4.92	-0.04	-1.00	-1.21	-1.27	-1.44	-1.21	-0.64

Le tableau II.6 rassemble les paramètres spectraux expérimentaux pour l'absorption et l'émission dans le même solvant. Le chloroforme a été choisi car, d'une part, les molécules porteuses de BF₂ sont stables dans ce milieu.

Tableau II. 6. Longueurs d'onde d'absorption et d'émission en (nm), ϵ (M⁻¹ cm⁻¹), Φ_{fluo}

Composé	$\lambda_{\text{abs},1}$	ϵ	$\lambda_{\text{fluo},1}$	Φ_{fluo}
	$\lambda_{\text{abs},2}$		$\lambda_{\text{fluo},2}$	
1	483	55500	521	0.811
2	444	33300	461	0.678
	420		484	
3	437	36100	450	0.275
	414		478	
4	434	32800	447	0.188
	412		478	
5	432	30800	447	0.131
	410		473	
6	435	22300	449	0.152
	414		478	
7	432	46800	446	0.106
	411		473	
8	430	28000	446	0.0896
	410		472	

La théorie prédit des décalages bathochromiques négligeables par rapport à 5 pour tous les colorants sauf pour 1 pour lequel un décalage vers le rouge substantiel est prédit, 60 nm. Cette valeur correspond exactement à son homologue expérimental de 72 nm. Comme on peut le voir, tous les composés présentent des absorptions dans la partie visible du spectre électronique UV-Vis. L'influence du substituant sur la position de la bande d'absorption principale reste relativement limitée dans la plupart des cas. En effet, pour les composés 2-8 le substituant induit des variations de $\lambda_{\text{abs},1}$ et $\lambda_{\text{abs},2}$ limitées à 7 nm seulement. Le changement le plus important est obtenu pour le groupement donneur le plus fort, à savoir le dérivé 4-NMe₂ (1) qui induit l'apparition d'un état excité décalé vers le rouge.

Le coefficient d'absorption molaire ϵ dans la série 1-8 varie entre 22300 et 55500 dm³mol⁻¹cm⁻¹, les valeurs les plus élevées étant trouvées pour 6(4-Br) et 1 (4-NMe₂), respectivement. Ces valeurs sont globalement du même ordre d'ampleur, comme chez leurs homologues quinoléine [7] pour 1 (4-NMe₂) le ϵ mesuré (55500 M⁻¹cm⁻¹) est presque le même dans la quinoléine correspondante (56500 M⁻¹cm⁻¹) et significativement plus élevée que dans le 4-NMe₂ isoquinoléine substituée (31500 M⁻¹cm⁻¹). Ceci suggère clairement que

L'ajout du cycle benzo en position 5,6 (schéma II.5.) du cycle hétérocyclique a un impact plus important sur les propriétés spectrales que celle en positions 3 et 4, du moins pour les composés présentant CT important. En effet, une comparaison entre les colorants isoquinoléine, quinoléine et phénantridine étudiés, conduit à la même conclusion, par exemple, la différence entre 4-NMe₂ la quinoléine et la phénantridine substituées, et l'isoquinoléine et la phénantridine sont 260 cm⁻¹ et 755 cm⁻¹ respectivement. La benzannulation en position 5,6- induit des effets plus importants que la substitution correspondante en position 3,4.

La comparaison de 1-8 avec les (iso) quinoléines respectives montre que l'électronique les spectres d'absorption des deux séries de colorants partage des topologies très similaires [7,8]. Les calculs théoriques révèlent que la bande d'absorption principale correspond à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ la plus basse, caractérisée par une grande force d'oscillateur (variant de 0.87 à 1.3), en cohérence avec le grand ϵ mesuré. Comme attendu, ces transitions peuvent être attribuées à une excitation HOMO-LUMO à un électron (dans le cas de 1 une contribution non négligeable de la transition HOMO-1-LUMO est aussi présente). Notamment, la comparaison des dérivés NMe₂ seulement, le déplacement de Stokes diminue suivant l'ordre : isoquinoléine, la quinoléine et de la phénantridine. Le rendement quantique de fluorescence est le plus élevé pour le dérivé NMe₂.

Article 5 : Intitulé « *Investigating the excited state optical properties and origin of large Stokes shift in Benz[c, d] indole N-heteroarene BF₂ dyes with ab initio tools* », et publié en 2018, Y. Gawale & al. [9] ont étudié les propriétés optiques et électroniques d'une série de colorants à base d'indole (Figure II.7). La géométrie de tous les colorants a été optimisée par B3LYP/6-311G(d) en phase gazeuse ainsi que dans cinq solvants (dichlorométhane, acétonitrile, n-hexane, toluène et milieu tétra-hydrofurane). Le spectre d'absorption avec la méthode TD-B3LYP/6-311G(d), le spectre d'émission (fluorescence) par la méthode TD-B3LYP/6-311G(d). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II.7.

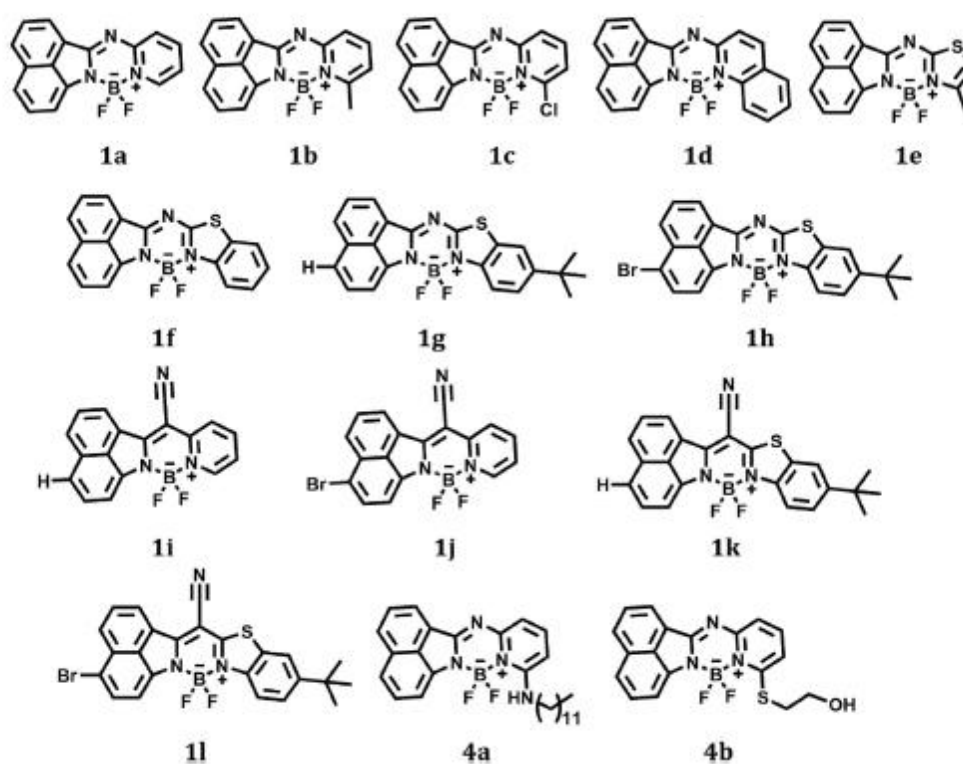


Figure II.6. Structures chimiques des colorants BBN (1a-1h,4a,4b) et BBC(1i-1l)

Tableau II.7. Propriétés d'absorption et d'émission expérimentales et TD-DFT des colorants 1a-4b dans le dichlorométhane.

	Absorption expérimentale		TD-B3LYP/6-311G(d)-excitation			Emission expérimentale		TD-B3LYP/6-311G(d)-émission		
	λ_{ab}^a (nm)	$E_{ab}^{\max a}$ (cm^{-1})	λ_{ex}^b (nm)	f^c	Maj.contr H→L	λ_{em}^a (nm)	Stokes shift (cm^{-1})	λ_{em}^b (nm)	f^c	Maj.contr H→L
1a	438	26.300	473	0.545	98	518	3526	513	0.597	98
1b	441	28.600	441	0.570	98	521	3482	552	0.560	98
1c	447	31.600	446	0.579	98	526	3360	518	0.633	98
1d	455	39.200	460	0.683	98	536	3321	530	0.745	98
1e	445	25.500	443	0.561	98	527	3497	521	0.640	98
1f	448	30.100	448	0.657	98	529	3418	562	0.633	98
1g	451	33.300	453	0.737	98	534	3446	534	0.661	98
1h	463	34.300	469	0.782	98	552	3482	554	0.831	98
1i	478.511	36.200	474	0.571	98	530	2053	572	0.654	98
1j	488.524	34.300	489	0.625	98	546	2177	534	0.705	98
1k	488.538	40.000	486	0.724	98	543	2076	563	0.791	98
1l	501.538	44.900	504	0.773	98	560	2103	589	0.842	98
4a	467	28.200	459	0.607	98	522.556	2256	559	0.681	98
4b	453	26.200	455	0.611	98	501.530	3207	523	0.688	98

Le tableau II.7. montre que l'absorption expérimentale et l'excitation TD-DFT (B3LYP/6-311G(d)), les valeurs révèlent une influence négligeable de polarité du solvant sur les propriétés photo-physiques des colorants BBN et BBC. L'excitation verticale de tous les colorants BBN et BBC s'est avérée être associée à la transition HOMO vers LUMO avec l'oscillateur forces allant de 0.54 à 0.78. Les valeurs d'excitation et d'émission théoriquement obtenues se sont avérées en bon accord avec les valeurs expérimentales. La contribution majeure (98%) pour l'excitation particulière correspondant aux LUMO et HOMO dans tous les colorants BBN et BBC.

Aussi, les moments dipolaires dépendent de l'environnement du solvant en cas de tous les colorants BBN et BBC. Il est augmenté du solvant non polaire, c'est-à-dire du toluène, au solvant polaire acétonitrile. La substitution sur les colorants BBN et BBC influe fortement sur le moment dipolaire. Afin de comprendre le comportement photo-physique du complexes BF₂, l'analyse des orbitales moléculaires frontières (FMO) pour le colorant BBN 1a et le colorant BBC 1i ont été conduites, en particulier pour la HOMO et la LUMO. Les résultats obtenus montrent que la diminution dans l'écart d'énergie HOMO-LUMO dans les colorants BBC par rapport aux colorants BBN est responsable du décalage vers le rouge de l'absorption ainsi que de l'émission en BBC colorants.

Références du chapitre II

- [1] Yang L, Liu Y, Ma C, Liu W, Li Y, Li L. Naphthalene-fused BODIPY with large Stokes shift as saturated-red fluorescent dye for living cell imaging. *Dyes Pigments*. 2015;122:1-5.
- [2] Ventura B, Marconi G, Bröring M, Krüger R, Flamigni L. Bis (BF₂)-2, 2'-bidipyrrins, a class of BODIPY dyes with new spectroscopic and photophysical properties. *New J Chem*. 2009;33(2):428-38.
- [3] Lai RY, Bard AJ. Electrogenated chemiluminescence 71. Photophysical, electrochemical, and electrogenerated chemiluminescent properties of selected dipyrromethene- BF₂ dyes. *J Phys Chem B*. 2003;107(21):5036-42.
- [4] Mohbiya DR, Sekar N. Tuning 'Stokes Shift' and ICT character by varying the donor group in Imidazo [1, 5 a] pyridines: A combined optical, DFT, TD-DFT and NLO Approach. *ChemistrySelect*. 2018;3(6):1635-44.
- [5] Weber L, Eickhoff D, Marder TB, Fox MA, Low PJ, Dwyer AD, et al. Experimental and Theoretical Studies on Organic D- π -A Systems Containing Three-Coordinate Boron Moieties as both π -Donor and π -Acceptor. *Chem Eur J*. 2012;18(5):1369-82.
- [6] Grabarz AM, Jedrzejewska B, Zakrzewska A, Zalesny R, Laurent AD, Jacquemin D, et al. Photophysical properties of phenacylphenantridine difluoroboranyl: effect of substituent and double benzannulation. *J Org Chem*. 2017;82(3):1529-37.
- [7] Zakrzewska A, Zalesny R, Kolehmainen E, Ośmiałowski B, Jedrzejewska B, Ågren H, et al. Substituent effects on the photophysical properties of fluorescent 2-benzoylmethylenequinoline difluoroboranes: A combined experimental and quantum chemical study. *Dyes Pigments*. 2013;99(3):957-65.
- [8] Ośmiałowski B, Zakrzewska A, Jedrzejewska B, Grabarz A, Zalesny R, Bartkowiak W, et al. Influence of substituent and benzoannulation on photophysical properties of 1-benzoylmethylenequinoline difluoroborates. *J Org Chem*. 2015;80(4):2072-80.
- [9] Gawale Y, Sekar N. Investigating the excited state optical properties and origin of large stokes shift in Benz [c, d] indole N-Heteroarene BF₂ dyes with ab initio tools. *J Photochem Photobiol B*. 2018;178:472-80.



Chapitre 03



**Méthodologie de Calculs
Résultats et Discussion**

III.1. Introduction

Dans les bons fluorophores organiques, un décalage de Stokes élevé élimine le chevauchement entre les spectres d'absorption et d'émission [1]. Les fluorophores organiques caractérisés par un faible décalage de Stokes sont donc moins importants, car l'intensité de la fluorescence peut être réduite par l'auto-absorption. Pour surmonter ce problème, un certain nombre d'approches ont été rapportées afin d'obtenir de grands déplacements de Stokes dans les composés organiques [2–6].

Les fluorophores organiques à base de bore possèdent une bonne stabilité chimique et thermique [7], une grande efficacité de fluorescence et une mobilité élevée de charges [8], c'est pourquoi leurs domaines d'application sont très diversifiés, comme dans les sondes moléculaires fluorescentes [9], les diodes électroluminescentes organiques (OLED) [10] et l'imagerie de fluorescence intracellulaire [11]. En particulier, le colorant BODIPY et ses dérivés sont fortement demandés et utilisés dans des matériaux optoélectroniques puisqu'ils sont caractérisés par des rendements quantiques de fluorescence élevés, des profils d'absorption/émission précis et ajustables [12] et une bonne photostabilité [13]. Cependant, le principal inconvénient des colorants BODIPY est leur faible déplacement de Stokes (quelques dizaines de nm), ce qui pourrait réduire leur intensité d'émission par auto-absorption. De plus, les interactions intermoléculaires de type π - π causées par la structure symétrique et planaire ont imposé de sérieuses limitations à leur application dans les OLEDs ou comme sondes moléculaires fluorescentes [14]. Pour obtenir un grand déplacement de Stokes dans les colorants BODIPY et leurs dérivés, il est très important d'inhiber les interactions intermoléculaires π - π qui peuvent augmenter le déplacement de Stokes et cela peut être réalisé par une modification structurale [15].

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés électroniques et optiques d'une série de colorants organiques dérivés du BODIPY et à base d'indole (*Schéma III.1*) pour expliquer l'effet de solvant et de l'hétéroatome sur le déplacement de *Stokes* dans ces composés.

III.2. Méthodologie de calculs

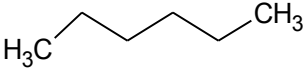
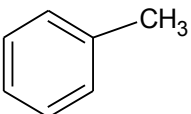
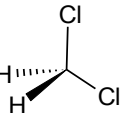

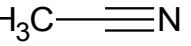
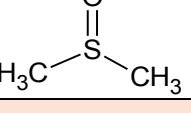
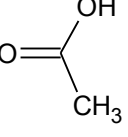
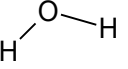
Tous les calculs de l'état fondamental et de l'état excité ont été effectués en utilisant la suite de programmes Gaussian 09 [16], et l'interface graphique GaussView 5.0.8. [17] pour visualiser les résultats obtenus. La géométrie de tous les composés, à l'état fondamental, a été optimisée en phase gazeuse en utilisant la méthode CAM-B3LYP [18] combinée à la base standard 6-31G(d,p), alors que celle de l'état excité avec la méthode TD-CAM-B3LYP [19] combinée à la même base. Les critères de convergence sont vérifiés. En effet, toutes les fréquences vibrationnelles obtenues sont positives (pas de fréquence imaginaire), ce qui montre que le minimum de potentiel global est atteint.

Les spectres d'absorption ont été obtenus dans différents milieux par la méthode TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p), en utilisant les géométries optimisées à l'état fondamental. Nous avons utilisé le modèle C-PCM [20] pour étudier l'effet de solvant sur les différentes propriétés de l'état excité. Les énergies d'excitation électronique E_{ge} , les longueurs d'onde d'absorption maximale λ_{abs} , les forces d'oscillateurs f (liés au coefficient d'absorption molaire) ainsi que les principales contributions des orbitales moléculaires aux transitions $S_0 \rightarrow S_1$, sont donnés dans les tableaux correspondant à chaque composé.

Les spectres d'émission par fluorescence ont été obtenus dans différents milieux par la méthode TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p), en utilisant les géométries optimisées à l'état excité singulet S_1 . Nous avons utilisé le modèle C-PCM [20] pour étudier l'effet de solvant sur les différentes propriétés de l'état excité. Les énergies de transition $S_1 \rightarrow S_0$, E_{flu} , les longueurs d'onde de fluorescence λ_{flu} , les forces d'oscillateurs f ainsi que les principales contributions des orbitales moléculaires aux transitions $S_1 \rightarrow S_0$, sont donnés dans les tableaux correspondant à chaque composé.

Les différents solvants que nous avons utilisés ainsi que leurs principales caractéristiques sont résumés dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Principales propriétés des solvants utilisés :

Solvants	Formule chimique	Point d'ébullition	Constante diélectrique	Masse volumique (g/ml)	Moment dipolaire D
Solvants apolaires aprotiques					
n-Hexane 	C ₆ H ₁₄	69 °C	1,88	0,655	0,09
Toluène 	C ₆ H ₅ -CH ₃	111 °C	2,4	0,867	0,36
Solvants polaires aprotiques					
DCM 	CH ₂ Cl ₂	40 °C	9,1	1,326	1,14
THF 	C ₄ H ₈ O	66 °C	7,5	0,886	1,75
MeCN 	CH ₃ -C≡N	82 °C	37	0,786	3,92
DMSO 	CH ₃ -S(=O)-CH ₃	189 °C	47	1,092	3,96
Solvants polaires protiques					
Acide acétique 	CH ₃ -C(=O)OH	118 °C	6,2	1,049	1,70
Eau 	H ₂ O	100 °C	80	1,000	1,85

III.3. Rappels sur les méthodes et modèles théoriques utilisés

III.3.1. La fonctionnelle B3LYP

C'est l'une des fonctionnelles hybrides les plus populaires et les plus utilisées des méthodes DFT, où le 3 indique qu'elle est définie par trois paramètres [21,22]. Elle combine une partie d'échange exact (HF) avec des fonctionnelles de type GGA (*Generalized Gradient Approximation*) [23]. L'énergie d'échange-corrélation y est donnée par la somme de trois termes d'échange et deux termes de corrélation, et dont l'expression est donnée par l'équation suivante [24] :

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LSDA} + a_x E_x^{B88} + a_0 E_x^{HF} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_c E_c^{LYP} \quad (\text{II.1})$$

Avec [25] : $a_0 = 0.20$; $a_x = 0.72$; $a_c = 0.81$

E_x^{LSDA} [26,27]: l'énergie d'échange par l'approximation de densité locale de spin LSDA.

E_x^{B88} [27]: l'énergie d'échange par la fonctionnelle de Becke.

E_x^{HF} [27]: l'énergie d'échange exacte obtenue par la méthode de Hartree-Fock.

E_c^{VWN} [28]: l'énergie de corrélation par la fonctionnelle de Vosko, Wilk, Nusair.

E_c^{LYP} [27]: l'énergie de corrélation par la fonctionnelle de Lee, Yang, Parr.

Les trois paramètres d'ajustement (a_0 , a_x , a_c) sont obtenus par lissage des chaleurs d'atomisation expérimentales d'un ensemble standard de molécules [24].

III.3.2. La fonctionnelle CAM-B3LYP :

La fonctionnelle CAM-B3LYP est la version Coulomb atténuée de la B3LYP ; c'est une fonctionnelle hybride à séparation de portée (RSH, *Range Separated Hybrids*) [18], et en particulier, une fonctionnelle corrigée à longue portée (LC-DFT) [18]. Dans cette gamme de fonctionnelles, seul le terme d'échange électronique est décomposé en deux selon l'équation II.3 [18]: un terme à courte portée, traité principalement par la DFT et un autre terme à longue portée traité par une méthode *ab-initio*. La corrélation étant intégralement décrite en DFT. Ainsi,

$$E_x^{LC-DFT} = E_x^{SR-DFT} + E_x^{LR-HF} \quad (\text{II.2})$$

où chaque terme présente un certain pourcentage d'échange *Hartree-Fock*. Dans cette famille de fonctionnelles, la contribution d'échange exact n'est plus constante sur la toute distance inter-électronique r_{12} (Figure II.2) [18]. Cette décomposition est mise en œuvre en divisant l'opérateur bi-électronique de *Coulomb* $\frac{1}{r_{12}}$ en deux composantes, courte portée (SR) à l'aide de la fonction d'erreur standard *erf*, et longue portée (LR) à l'aide de la fonction d'erreur complémentaire *erfc* selon l'expression suivante [18] :

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1-\text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}} \quad (\text{II.3})$$

où r_{12} est la distance interélectronique.

ω est le paramètre de séparation de portée (ou paramètre d'atténuation) qui a la dimension de l'inverse de la distance ; il permet de contrôler l'interaction entre les deux termes à longue portée ($\frac{\text{erfc}(\omega r_{12})}{r_{12}}$) et à courte portée ($\frac{\text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}}$), c'est-à-dire de basculer entre les méthodes HF et DFT pour modéliser le système.

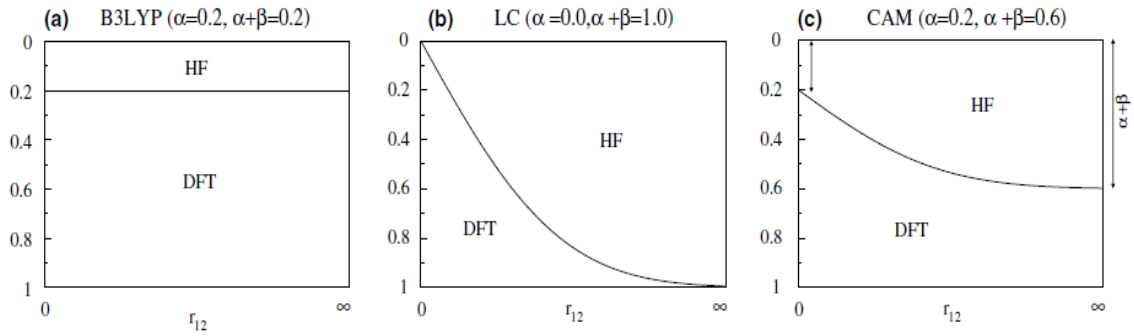


Figure III.1. Courbes représentant la contribution de l'échange HF $\frac{1}{r_{12}}$, dans les fonctionnelles :
(a) B3LYP, (b) LC et (c) CAM-B3LYP.

Dans la méthode CAM-B3LYP, la contribution de l'échange HF à courte portée est de 19%, alors qu'à longue portée, elle est de 65% HF [29]. La région intermédiaire étant décrite par la fonction d'erreur standard avec un paramètre de séparation de portée, $\omega = 0,33$ [18].

A titre de comparaison, l'énergie d'échange dans les deux fonctionnelles, s'écrit [30]:

$$\begin{cases} E_x^{B3LYP} = 0.81E_x^{DFT} + 0.19E_x^{HF} \\ E_x^{CAM-B3LYP} = (0.19E_x^{HF} + 0.81E_x^{B88})_{SR} + (0.65E_x^{HF} + 0.35E_x^{B88})_{LR} \end{cases} \quad (\text{II.4})$$

III.3.3. La théorie de la fonctionnelle de densité dépendante du temps (TD-DFT)

La TD-DFT permet de décrire la déformation du nuage électronique d'un système en réponse à une perturbation dépendante du temps (champs électriques) [31]. Cette méthode est basée sur les théorèmes de Runge et Gross [31], qui sont les analogues des théorèmes d'Hohenberg-Kohn pour la DFT [31]. Les fonctionnelles correspondant à la TD-DFT permettent de calculer les propriétés des états excités des molécules étudiées [31].

III.3.4. Les bases d'orbitales atomiques utilisées

a- la base 6-31G(d,p)

La base 6-31G(d,p) est une base de type Pople [32]. C'est une *Split Valence-Double Zeta* (SV-DZ), où chaque orbitale atomique des couches internes est décrite comme une combinaison linéaire de 6 fonctions gaussiennes primitives [33]. Les orbitales atomiques des couches de valence sont décrites par des contractions de 3 et 1 gaussiennes primitives respectivement [33]. Des fonctions de polarisation de type d sont ajoutées pour les atomes lourds, et de type p pour l'atome d'hydrogène [34]. Ces fonctions de base sont contenues dans Gaussian 09 [16].

b- La base 6-311++G(d,p)

La base 6-311G est une *Split Valence-Triple Zeta* (SV-TZ), où chaque orbitale atomique de cœur est décrite comme une combinaison linéaire de 6 fonctions gaussiennes primitives. Les orbitales atomiques des couches de valence sont décrites par des contractions de 3, 1 et 1 gaussiennes primitives respectivement [35]. Des fonctions de polarisation de type d sont ajoutées pour les atomes lourds, et de type p pour l'atome d'hydrogène [34]. Des fonctions diffuses sont ajoutées pour tous les atomes y compris l'hydrogène [36].

III.3.5. Le modèle de solvation C-PCM

Le C-PCM (*conductor-like polarizable continuum model*) [37] est un modèle de solvation implicite [38]. Le solvant est considéré comme un continuum diélectrique homogène et polarisable, alors que le soluté est une molécule placée dans une cavité décrite par la surface accessible au solvant [39]. Le modèle CPCM, qui est une adaptation du modèle PCM, est généralement choisi [37].

III.4. Résultats et discussion

III.4.1. La série des composés étudiés

Nous avons étudié les propriétés électroniques et optiques d'une série de colorants à (a-d) répartis en quatre groupes (1-4), et dont les structures chimiques sont représentées sur le schéma III.1. Les propriétés d'absorption et d'émission obtenues pour les composés étudiés sont résumées dans les tableaux III.2.-III.18, ainsi que leurs géométries optimisées. Les valeurs écrites entre parenthèses correspondent aux données expérimentales.

Nous prenons un composé et chaque fois nous ajoutons un substituants pour voir comment cela affecte sur le déplacement de Stokes .

Pour le groupe 1: 1a→ 1b : Nous avons ajouté un groupement CH₃

1a→ 1c: Nous avons ajouté de Cl (groupement électro-attracteur)

1a→ 1d : Nous avons ajouté un phényle

Pour le groupe 2 : 1a→ 2a : Nous avons remplacé le phényle par thiophène

2e→ 2b :Nous avons fixé un phényle

2b→ 2c : Nous avons ajouté un thertiobutyle

2c→ 2d : Nous avons remplacé H par Br

Pour le groupe 3: 1a→ 3a : Nous avons remplacé le N par CCN

3a→ 3b : Nous avons remplacé le H par F

3a→ 3c : Nous avons remplacé le phényle par thiophene , fixé un phényle, ajouté un terttiobutyle.

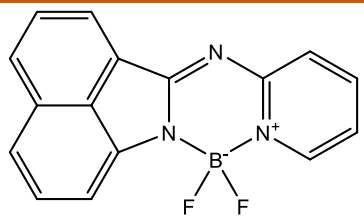
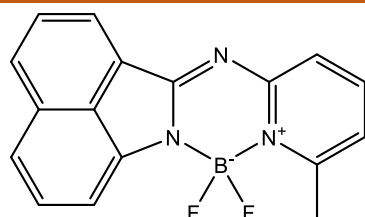
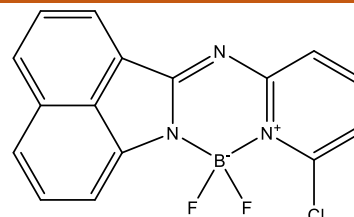
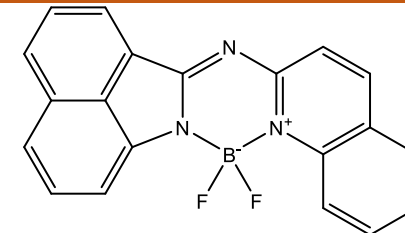
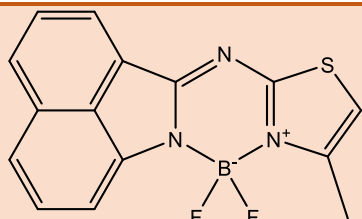
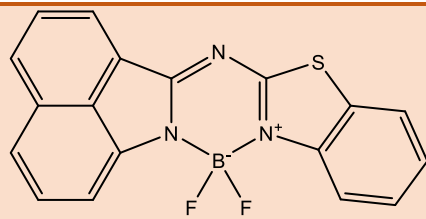
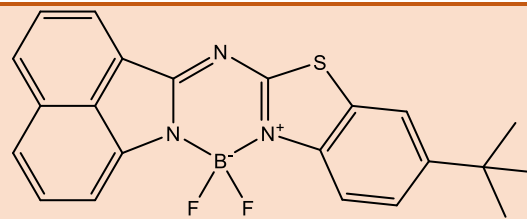
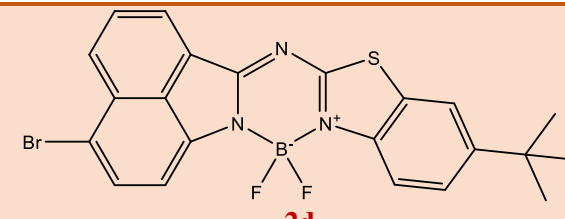
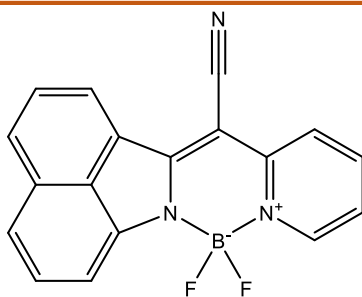
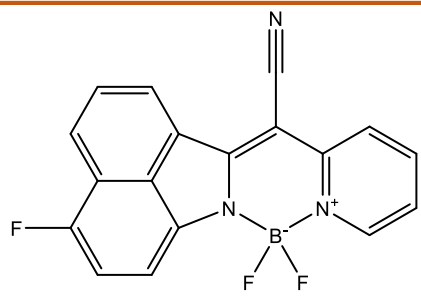
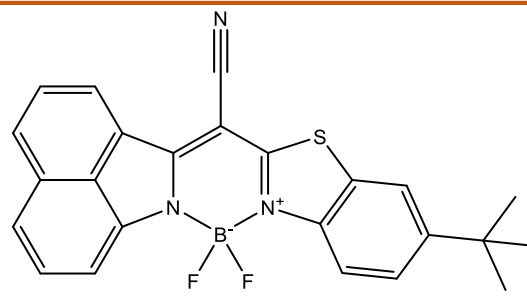
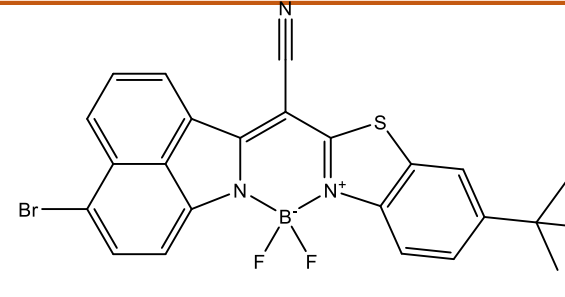
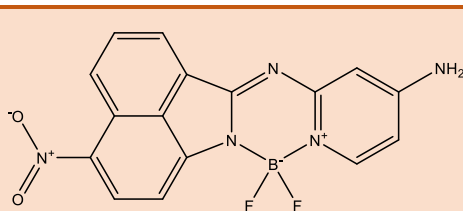
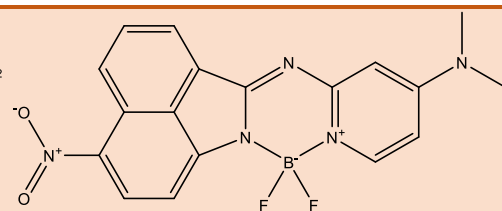
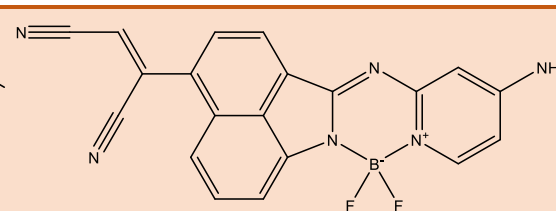
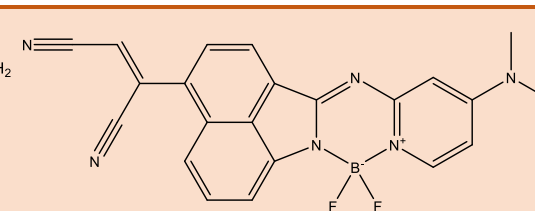
3c→ 3l : Nous avons remplacé H par Br

Pour le groupe 4 : 1a→ 4a: nous avons ajouté un groupement NO₂ et NH₂ de part et d'autre de la molécule. Ces quatre composés sont conçus dans le but d'augmenter le *Stokes* shift.

4a→ 4b : Nous avons remplacé NH₂ par NMe₂

1a→ 4c: Nous avons ajouté DCV et NH₂ de part et d'autre de la molécule.

4c →4 d : Nous avons remplacé le NH₂ par NMe₂.

**1a****1b****1c****1d****2a****2b****2c****2d****3a****3b****3c****3d****4a****4b****4c****4d****Schéma III.1. Structures chimiques des composés étudiés.**

III.4.2. Géométries optimisées et propriétés photophysiques des composés étudiés

Composé BODIPY

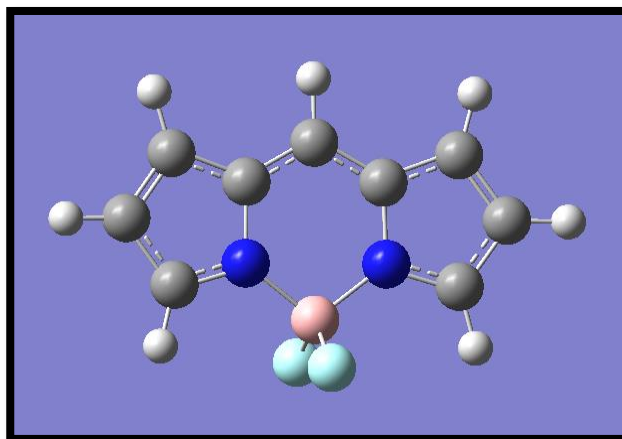


Figure III.2. Géométrie optimisée de composé BODIPY

Tableau III.2. : Propriétés d'absorption et d'émission du composé BODIPY en phase gaz et dans les 8 solvants :

	TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)//CAM-B3LYP/6-31G(d,p)				TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)//TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p)				Stokes Shift	
	λ_{abs}^{max} (nm)	E_{abs}^{max} (eV)	Maj.contr H→L (%)	f	λ_{flu}^{max} (nm)	E_{flu}^{max} (eV)	Maj.contr L→H (%)	f	SS (nm)	SS (cm ⁻¹)
Gaz	398	3.11	95	0.5116	422	2.94	94	0.4080	24	1429
n-hexane	421	2.94	97	0.6435	444	2.79	97	0.5331	23	1230
Toluène	426	2.91	98	0.6693	449	2.76	97	0.5580	23	1203
THF	421	2.95	97	0.6447	443	2.80	97	0.5361	22	1180
DCM	422	2.94	97	0.6487	444	2.79	97	0.5400	22	1174
MeCN	418	2.97	97	0.6276	439	2.82	96	0.5205	21	1144
DMSO	421	2.95	97	0.6453	443	2.80	97	0.5370	22	1180
Acide acétique	420	2.96	97	0.6371	441	2.81	97	0.5289	21	1134
Eau	417	2.97	97	0.6244	438	2.83	96	0.5176	21	1150

Composé 1a

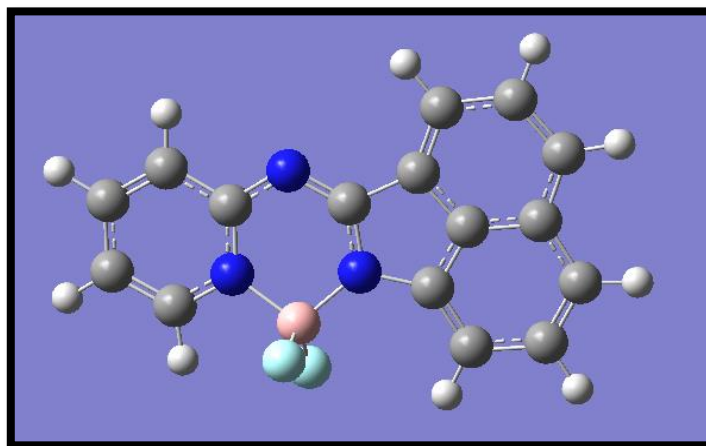


Figure III.3. Géométrie optimisée de composé 1a

Tableau III.3. : Propriétés d'absorption et d'émission du composé 1a en phase gaz et dans les 8 solvants :

	<i>TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)//CAM-B3LYP/6-31G(d,p)</i>				<i>TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)//TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p)</i>					
	Absorption				Emission de la fluorescence				Stokes Shift	
	λ_{abs}^{max} (nm)	E_{abs}^{max} (eV)	Maj.contr H→L (%)	f	λ_{flu}^{max} (nm)	E_{flu}^{max} (eV)	Maj.contr L→H (%)	f	SS (nm)	SS (cm ⁻¹)
Gaz	386	3.21	94	0.4883	487	2.54	94	0.3278	101	5373
n-hexane	394 (442)	3.15	95	0.6286	496 (516)	2.50	95	0.4464	102	5219
Toluène	396	3.14	95	0.6590	498	2.49	96	0.4739	102	5172
THF	392	3.17	95	0.6455	490	2.53	95	0.4680	98	5102
DCM	392 (438)	3.16	95	0.6507	490 (518)	2.53	95	0.4730	98	5102
MeCN	390 (434)	3.18	95	0.6329	486 (514)	2.55	95	0.4597	96	5065
DMSO	391	3.17	95	0.6517	488	2.54	95	0.4761	97	5084
Acide acétique	391	3.17	95	0.6365	490	2.53	95	0.4597	99	5167
Eau	389	3.19	95	0.6305	485	2.56	95	0.4580	96	5088

Composé 1b

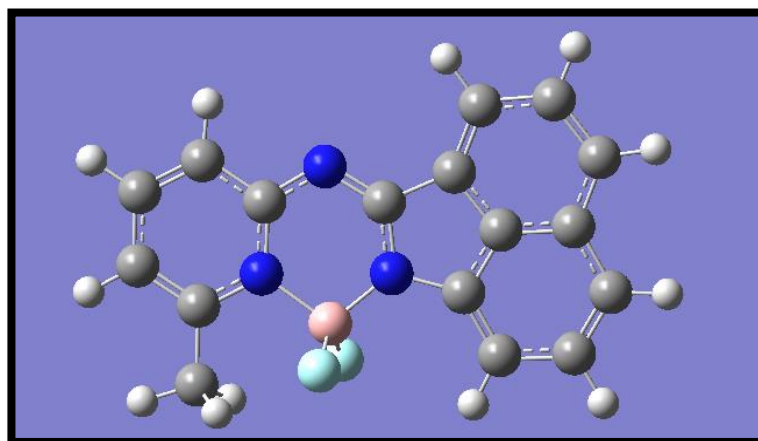


Figure III.4. Géométrie optimisée de composé 1b

Tableau III.4. : Propriétés d'absorption et d'émission du composé 1b en phase gaz et dans les 8 solvants :

	<i>TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)//CAM-B3LYP/6-31G(d,p)</i>				<i>TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)//TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p)</i>					
	Absorption				Emission de la fluorescence				Stokes Shift	
	λ_{abs}^{max} (nm)	E_{abs}^{max} (eV)	Maj.contr H→L (%)	<i>f</i>	λ_{flu}^{max} (nm)	E_{flu}^{max} (eV)	Maj.contr L→H (%)	<i>f</i>	SS (nm)	SS (cm ⁻¹)
Gaz	388	3.20	94	0.5126	485	2.56	94	0.3536	97	5155
n-hexane	397 (444)	3.13	95	0.6534	495 (519)	2.51	95	0.4764	98	4987
Toluène	398	3.12	95	0.6838	496	2.50	96	0.5047	98	4964
THF	394	3.14	95	0.6698	489	2.54	95	0.4985	95	4931
DCM	395 (441)	3.14	95	0.6750	489 (521)	2.54	95	0.5036	94	4867
MeCN	392 (438)	3.16	95	0.6570	485 (516)	2.56	95	0.4900	93	4892
DMSO	394	3.15	95	0.6759	487	2.55	95	0.5068	93	4847
Acide acétique	394	3.15	95	0.6608	488	2.54	95	0.4900	94	4889
Eau	392	3.16	95	0.6545	484	2.56	95	0.4882	92	4849

Composé 1c

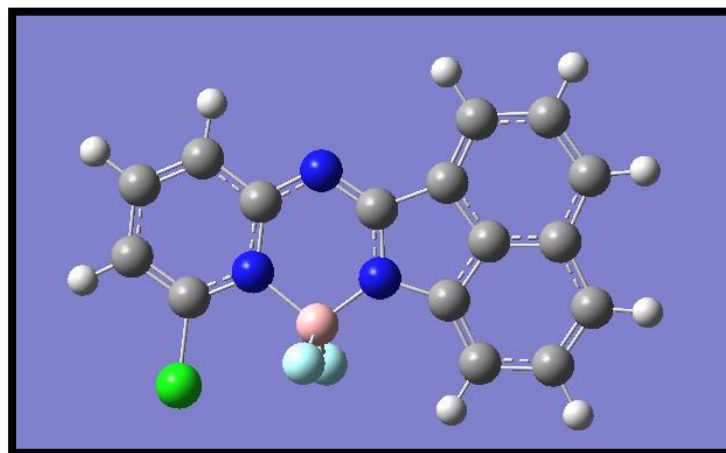


Figure III.5. Géométrie optimisée de composé 1c

Tableau III.5. : Propriétés d'absorption et d'émission du composé 1c en phase gaz et dans les 8 solvants :

	TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)//CAM-B3LYP/6-31G(d,p)				TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)//TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p)				Stokes Shift	
	λ_{abs}^{max} (nm)	E_{abs}^{max} (eV)	Maj.contr H→L (%)	f	λ_{flu}^{max} (nm)	E_{flu}^{max} (eV)	Maj.contr L→H (%)	f	SS (nm)	SS (cm ⁻¹)
Gaz	392	3.16	94	0.5163	491	2.53	94	0.3532	99	5144
n-hexane	400 (449)	3.10	95	0.6576	500 (526)	2.48	95	0.4762	100	5000
Toluène	402	3.08	95	0.6882	502	2.47	95	0.5046	100	4955
THF	398	3.12	95	0.6751	494	2.51	95	0.4992	96	4883
DCM	398 (447)	3.11	95	0.6805	494 (526)	2.51	95	0.5045	96	4883
MeCN	396 (442)	3.13	95	0.6629	489 (522)	2.53	95	0.4911	93	4803
dmso	397	3.12	95	0.6818	491	2.52	95	0.5079	94	4822
Acide acétique	398	3.12	95	0.6661	493	2.52	95	0.4906	95	4842
Eau	395	3.14	95	0.6605	489	2.54	95	0.4894	94	4866

Composé 5 :1d

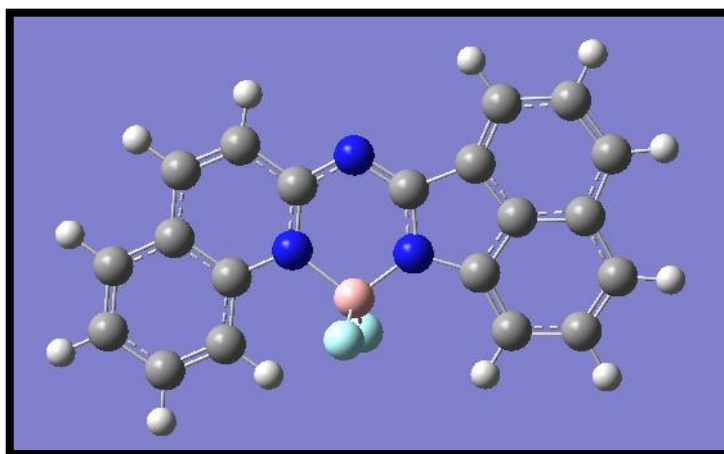


Figure III.6. Géométrie optimisée de composé 1d

Tableau III.6. : Propriétés d'absorption et d'émission du composé **1d** en phase gaz et dans les 8 solvants :

	<i>TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)//CAM-B3LYP/6-31G(d,p)</i>				<i>TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)//TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p)</i>					
	Absorption				Emission de la fluorescence				Stokes Shift	
	λ_{abs}^{max} (nm)	E_{abs}^{max} (eV)	Maj.contr H→L (%)	<i>f</i>	λ_{flu}^{max} (nm)	E_{flu}^{max} (eV)	Maj.contr L→H (%)	<i>f</i>	SS (nm)	SS (cm ⁻¹)
Gaz	399	3.11	94	0.6014	494	2.51	93	0.4204	95	4820
n-hexane	408 (457)	3.04	94	0.7545	504 (534)	2.46	95	0.5529	96	4669
Toluène	409	3.03	95	0.7875	506	2.45	95	0.5829	97	4687
THF	405	3.06	94	0.7760	498	2.49	95	0.5776	93	4611
DCM	406 (455)	3.06	94	0.7818	498 (536)	2.49	95	0.5832	92	4550
MeCN	403 (451)	3.08	94	0.7638	494 (531)	2.51	95	0.5692	91	4571
DMSO	405	3.06	94	0.7839	496	2.50	95	0.5870	91	4530
Acide acétique	405	3.06	94	0.7661	498	2.49	95	0.5685	93	4611
Eau	403	3.08	94	0.7613	493	2.51	95	0.5674	90	4530

Composé 6 : 2a

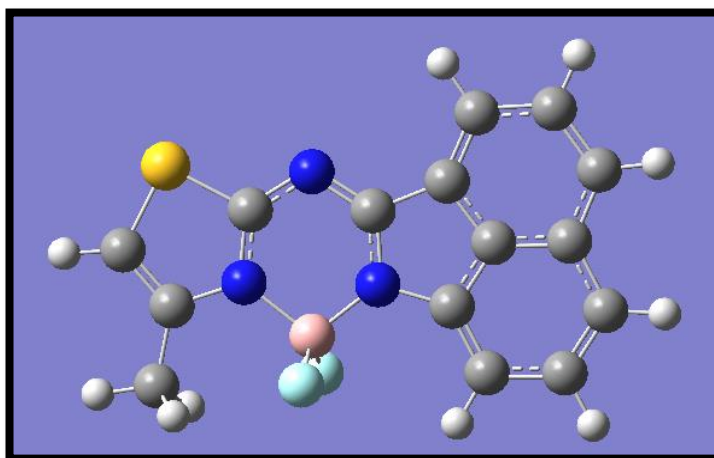


Figure III.7. Géométrie optimisée de composé 2a

Tableau III.7. : Propriétés d'absorption et d'émission du composé 2a en phase gaz et dans les 8 solvants :

	TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)//CAM-B3LYP/6-31G(d,p)				TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)//TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p)				Stokes Shift	
	Absorption				Emission de la fluorescence				SS (nm)	SS (cm ⁻¹)
	λ_{abs}^{max} (nm)	E_{abs}^{max} (eV)	Maj.contr H→L (%)	f	λ_{flu}^{max} (nm)	E_{flu}^{max} (eV)	Maj.contr L→H (%)	f		
Gaz	385	3.22	93	0.4881	489	2.54	92	0.3200	104	5524
n-hexane	395 (446)	3.14	94	0.6302	500 (521)	2.48	94	0.4417	105	5317
Toluène	396	3.13	95	0.6613	502	2.47	94	0.4702	106	5332
THF	393	3.15	94	0.6500	494	2.51	94	0.4661	101	5202
DCM	394 (445)	3.15	94	0.6555	494 (527)	2.51	94	0.4714	100	5138
MeCN	392 (442)	3.17	94	0.6385	490 (523)	2.53	94	0.4585	98	5102
DMSO	393	3.16	94	0.6573	493	2.52	94	0.4753	100	5161
Acide acétique	393	3.16	94	0.6408	494	2.51	94	0.4575	101	5202
Eau	391	3.17	94	0.6361	490	2.53	94	0.4569	99	5167

Composé 7 : 2b

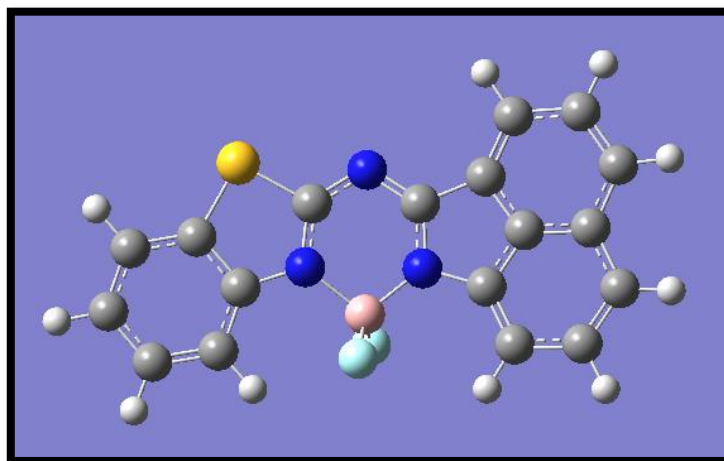


Figure III.8. Géométrie optimisée de composé 2b

Tableau III.8. : Propriétés d'absorption et d'émission du composé 2b en phase gaz et dans les 8 solvants :

	TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)//CAM-B3LYP/6-31G(d,p)				TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)//TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p)					
	Absorption				Emission de la fluorescence				Stokes Shift	
	λ_{abs}^{max} (nm)	E_{abs}^{max} (eV)	Maj.contr H→L (%)	f	λ_{flu}^{max} (nm)	E_{flu}^{max} (eV)	Maj.contr L→H (%)	f	SS (nm)	SS (cm ⁻¹)
Gaz	388	3.20	92	0.5640	497	2.50	92	0.3529	109	5653
n-hexane	396 (449)	3.13	93	0.7118	506 (525)	2.45	93	0.4737	110	5490
Toluène	398	3.12	94	0.7436	507	2.44	94	0.5015	109	5402
THF	394	3.14	93	0.7318	500	2.48	93	0.4961	106	5381
DCM	395 (448)	3.14	94	0.7374	500 (529)	2.48	94	0.5012	105	5317
MeCN	393 (444)	3.16	93	0.7197	496 (527)	2.50	93	0.4880	103	5284
DMSO	394	3.15	94	0.7392	498	2.49	93	0.5045	104	5300
Acide acétique	394	3.15	93	0.7223	500	2.48	93	0.4877	106	5381
Eau	392	3.16	93	0.7173	496	2.50	93	0.4862	104	5349

Composé 8 : 2c

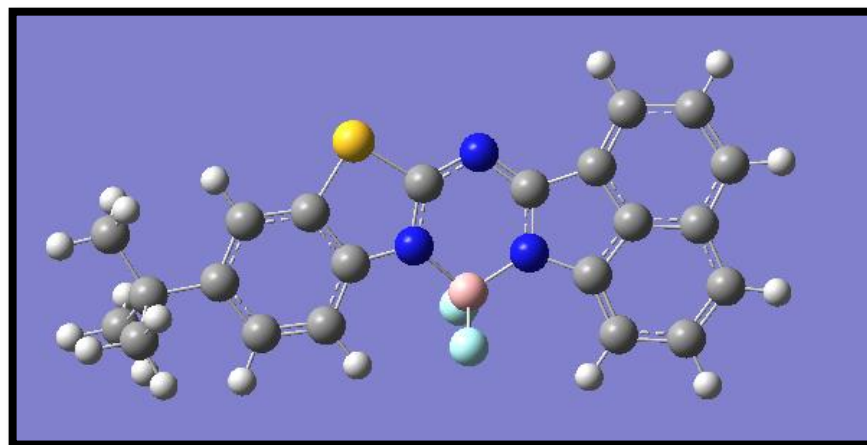


Figure III.9. Géométrie optimisée de composé 2c

Tableau III.9. : Propriétés d'absorption et d'émission du composé 2c en phase gaz et dans les 8 solvants :

	TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)//CAM-B3LYP/6-31G(d,p)				TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)//TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p)				Stokes Shift	
	Absorption				Emission de la fluorescence				SS (nm)	SS (cm ⁻¹)
	λ_{abs}^{max} (nm)	E_{abs}^{max} (eV)	Maj.contr H→L (%)	f	λ_{flu}^{max} (nm)	E_{flu}^{max} (eV)	Maj.contr L→H (%)	f		
Gaz	390	3.18	91	0.6376	496	2.50	91	0.4051	106	5480
n-hexane	398 (452)	3.11	92	0.7778	505 (529)	2.46	93	0.5271	107	5324
Toluène	400	3.10	92	0.8075	507	2.45	93	0.5547	107	5276
THF	397	3.13	92	0.7988	499	2.49	93	0.5515	102	5149
DCM	397 (451)	3.13	92	0.8041	500 (534)	2.48	93	0.5566	103	5189
MeCN	395 (447)	3.14	92	0.7886	496 (530)	2.50	92	0.5444	101	5155
DMSO	396	3.13	92	0.8065	498	2.49	93	0.5605	102	5172
Acide acétique	396	3.13	92	0.7899	499	2.49	92	0.5432	103	5212
Eau	394	3.14	92	0.7865	495	2.51	92	0.5428	101	5179

Composé 9 : 2d

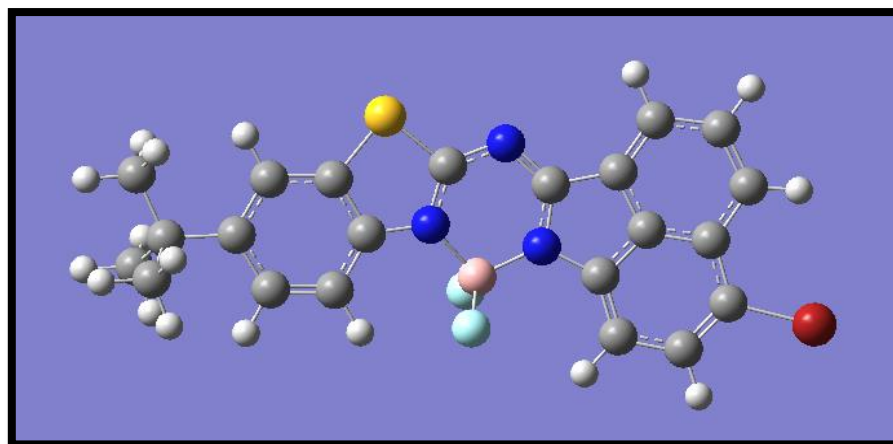


Figure III.10. Géométrie optimisée de composé 2d

Tableau III.10. : Propriétés d'absorption et d'émission du composé 2d en phase gaz et dans les 8 solvants :

	<i>TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)//CAM-B3LYP/6-31G(d,p)</i>				<i>TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)//TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p)</i>				Stokes Shift	
	λ_{abs}^{max} (nm)	E_{abs}^{max} (eV)	Maj.contr H→L (%)	<i>f</i>	λ_{flu}^{max} (nm)	E_{flu}^{max} (eV)	Maj.contr L→H (%)	<i>f</i>	SS (nm)	SS (cm ⁻¹)
Gaz	402	3.09	92	0.6882	517	2.40	92	0.4557	115	5533
n-hexane	409 (458)	3.03	93	0.8356	526 (549)	2.36	94	0.5831	117	5439
Toluène	411	3.02	93	0.8667	527	2.35	94	0.6119	116	5356
THF	407	3.05	93	0.8601	519	2.39	94	0.6101	112	5302
DCM	407 (463)	3.04	93	0.8658	519 (552)	2.39	94	0.6155	112	5302
MeCN	405 (458)	3.06	93	0.8506	515 (547)	2.41	93	0.6035	110	5274
DMSO	407	3.05	93	0.8691	517	2.40	94	0.6201	110	5228
Acide acétique	407	3.05	93	0.8508	518	2.39	94	0.6015	111	5265
Eau	405	3.06	93	0.8486	514	2.41	93	0.6020	109	5236

Composé 10 : 3a

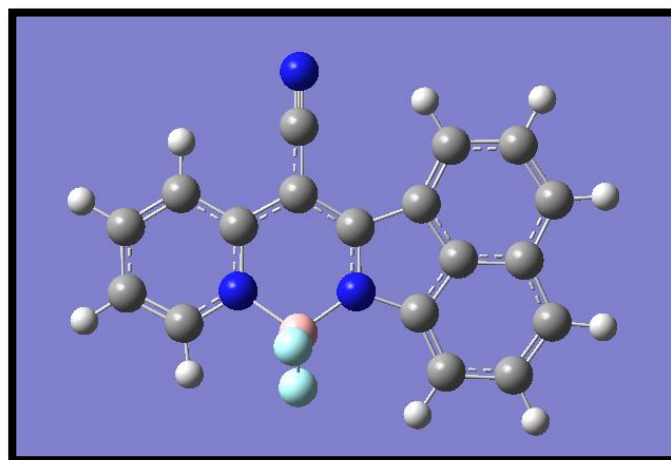


Figure III.11. Géométrie optimisée de composé 3a

Tableau III.11. : Propriétés d'absorption et d'émission du composé 3a en phase gaz et dans les 8 solvants :

	<i>TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)//CAM-B3LYP/6-31G(d,p)</i>				<i>TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)//TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p)</i>					
	Absorption				Emission de la fluorescence				Stokes Shift	
	λ_{abs}^{max} (nm)	E_{abs}^{max} (eV)	Maj.contr H→L (%)	<i>f</i>	λ_{flu}^{max} (nm)	E_{flu}^{max} (eV)	Maj.contr L→H (%)	<i>f</i>	SS (nm)	SS (cm ⁻¹)
Gaz	419	2.96	96	0.5276	497	2.49	95	0.4196	78	3746
n-hexane	430 (481)	2.89	96	0.6635	512 (566)	2.42	96	0.5480	82	3725
Toluène	432	2.87	97	0.6920	515	2.41	97	0.5759	83	3731
THF	427	2.91	96	0.6727	507	2.44	96	0.5609	80	3695
DCM	427 (478)	2.91	97	0.6774	508 (564)	2.44	96	0.5657	81	3734
MeNC	424 (473)	2.93	96	0.6576	503 (558)	2.46	96	0.5482	79	3704
DMSO	426	2.91	96	0.6760	506	2.45	96	0.5657	80	3711
Acide acétique	426	2.91	96	0.6644	506	2.45	96	0.5527	80	3711
Eau	423	2.93	96	0.6547	503	2.47	96	0.5457	80	3760

Composé 11 : 3b

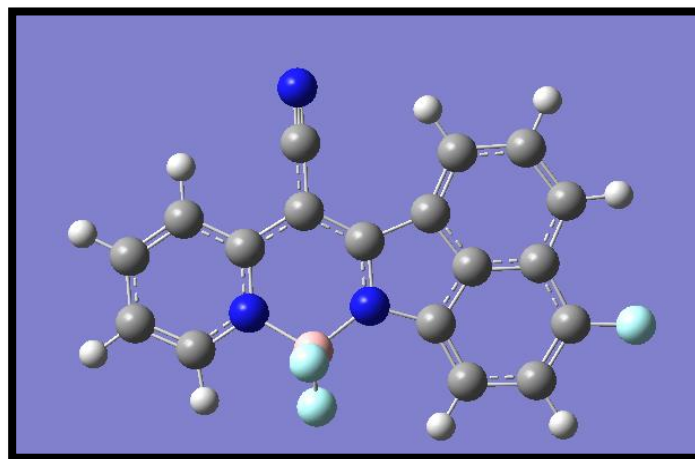


Figure III.12. Géométrie optimisée de composé 3b

Tableau III.12. Propriétés d'absorption et d'émission du composé 3b en phase gaz et dans les 8 solvants :

	<i>TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)//CAM-B3LYP/6-31G(d,p)</i>				<i>TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)//TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p)</i>					
	Absorption				Emission de la fluorescence				Stokes Shift	
	λ_{abs}^{max} (nm)	E_{abs}^{max} (eV)	Maj.contr H→L (%)	<i>f</i>	λ_{flu}^{max} (nm)	E_{flu}^{max} (eV)	Maj.contr L→H (%)	<i>f</i>	SS (nm)	SS (cm ⁻¹)
Gaz	427	2.91	96	0.5066	521	2.38	96	0.3850	94	4225
n-hexane	437	2.84	97	0.6360	534	2.32	97	0.5028	97	4157
Toluène	439	2.82	97	0.6633	537	2.31	97	0.5287	98	4157
THF	434	2.86	97	0.6465	528	2.35	97	0.5169	94	4102
DCM	434	2.86	97	0.6510	528	2.35	97	0.5213	94	4102
MeCN	431	2.88	97	0.6328	523	2.37	97	0.5060	92	4081
DMSO	433	2.87	97	0.6503	526	2.36	97	0.5221	93	4083
Acide acétique	433	2.86	97	0.6385	527	2.35	97	0.5092	94	4119
Eau	430	2.88	97	0.6302	523	2.37	97	0.5039	93	4135

Composé 12: 3c

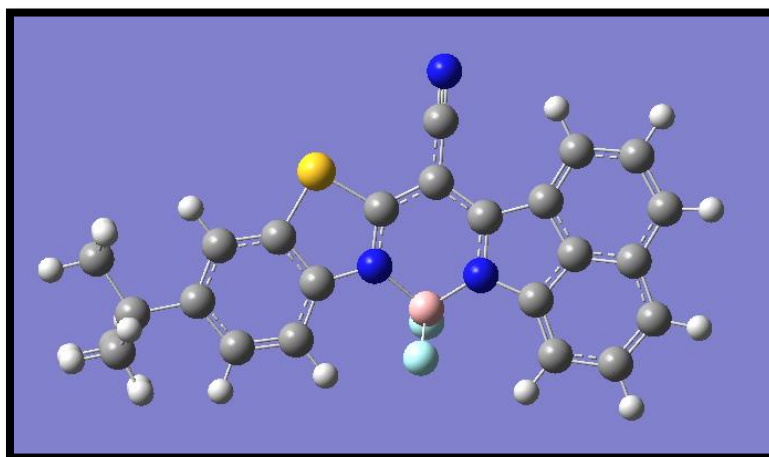


Figure III.13. Géométrie optimisée de composé 3c

Tableau III.13. Propriétés d'absorption et d'émission du composé 3c en phase gaz et dans les 8 solvants :

	<i>TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)//CAM-B3LYP/6-31G(d,p)</i>				<i>TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)//TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p)</i>					
	Absorption				Emission de la fluorescence				Stokes Shift	
	λ_{abs}^{max} (nm)	E_{abs}^{max} (eV)	Maj.contr H→L (%)	<i>f</i>	λ_{flu}^{max} (nm)	E_{flu}^{max} (eV)	Maj.contr L→H (%)	<i>f</i>	SS (nm)	SS (cm ⁻¹)
Gaz	422	2.94	94	0.6583	504	2.46	93	0.5090	82	3855
n-hexane	433 (490)	2.87	95	0.7915	518 (579)	2.39	94	0.6374	85	3790
Toluène	435	2.85	95	0.8191	521	2.38	95	0.6648	86	3795
THF	430	2.88	95	0.8041	514	2.41	94	0.6525	84	3801
DCM	430 (488)	2.88	95	0.8088	514 (579)	2.41	94	0.6573	84	3801
MeCN	428 (484)	2.90	95	0.7912	510 (575)	2.43	94	0.6411	82	3757
DMSO	429	2.89	95	0.8087	512	2.42	94	0.6581	83	3779
Acide acétique	430	2.89	95	0.7960	513	2.42	94	0.6444	83	3763
Eau	427	2.90	95	0.7887	509	2.44	94	0.6388	82	3773

Composé 13 : 3d

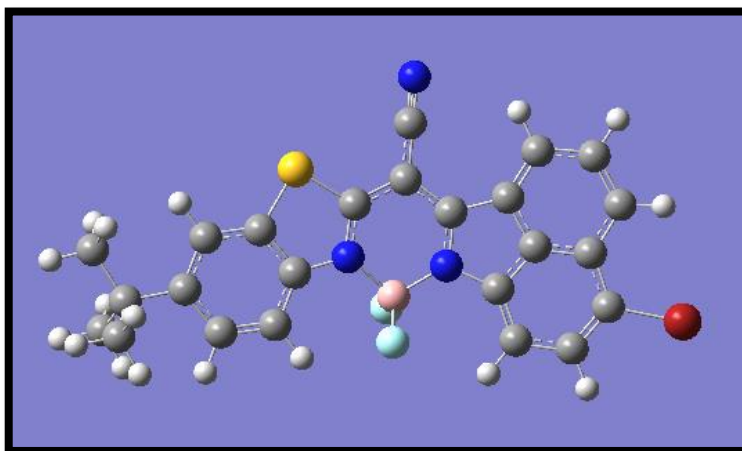


Figure III.14. Géométrie optimisée de composé 3d

Tableau III.14. Propriétés d'absorption et d'émission du composé 3d en phase gaz et dans les 8 solvants :

	TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)//CAM-B3LYP/6-31G(d,p)				TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)//TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p)					
	Absorption				Emission de la fluorescence				Stokes Shift	
	λ_{abs}^{max} (nm)	E_{abs}^{max} (eV)	Maj.contr H→L (%)	f	λ_{flu}^{max} (nm)	E_{flu}^{max} (eV)	Maj.contr L→H (%)	f	SS (nm)	SS (cm ⁻¹)
Gaz	434	2.86	95	0.7154	527	2.35	94	0.5554	93	4066
n-hexane	445 (503)	2.79	95	0.8551	541 (599)	2.29	95	0.6899	96	3988
Toluène	447	2.78	95	0.8839	544	2.28	95	0.7187	97	3989
THF	442	2.81	95	0.8704	536	2.32	95	0.7088	94	3968
DCM	442 (501)	2.81	95	0.8754	536 (598)	2.31	95	0.7139	94	3968
MeCN	439 (496)	2.82	95	0.8579	531 (596)	2.34	95	0.6981	92	3946
DMSO	441	2.81	95	0.8759	534	2.32	95	0.7157	93	3949
Acide acétique	441	2.81	95	0.8619	535	2.32	95	0.7002	94	3984
Eau	439	2.83	95	0.8555	530	2.34	95	0.6960	91	3911

Composé 14 : 4a

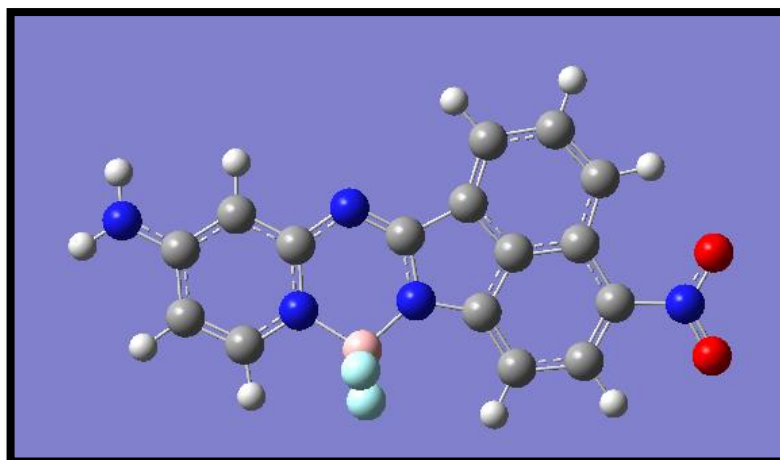


Figure III.15. Géométrie optimisée de composé 4a

Tableau III.15. Propriétés d'absorption et d'émission du composé 4a en phase gaz et dans les 8 solvants :

	TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)//CAM-B3LYP/6-31G(d,p)				TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)//TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p)					
	Absorption				Emission de la fluorescence				Stokes Shift	
	λ_{abs}^{max} (nm)	E_{abs}^{max} (eV)	Maj.contr H→L (%)	f	λ_{flu}^{max} (nm)	E_{flu}^{max} (eV)	Maj.contr L→H (%)	f	SS (nm)	SS (cm ⁻¹)
Gaz	392	3.16	93	0.7023	463	2.68	92	0.5556	71	3912
n-hexane	405	3.06	93	0.8916	477	2.60	94	0.7515	72	3727
Toluène	409	3.04	93	0.9327	480	2.58	94	0.7979	71	3617
THF	408	3.04	93	0.9276	476	2.61	94	0.8123	68	3401
DCM	409	3.03	93	0.9349	477	2.60	94	0.8217	68	3486
MeCN	408	3.04	92	0.9164	473	2.62	94	0.8107	65	3368
DMSO	410	3.03	92	0.9396	476	2.60	94	0.8350	66	3382
Acide acétique	407	3.05	93	0.9157	475	2.61	94	0.7982	68	3517
Eau	408	3.04	92	0.9140	473	2.62	94	0.8097	65	3368

Composé 15 : 4b

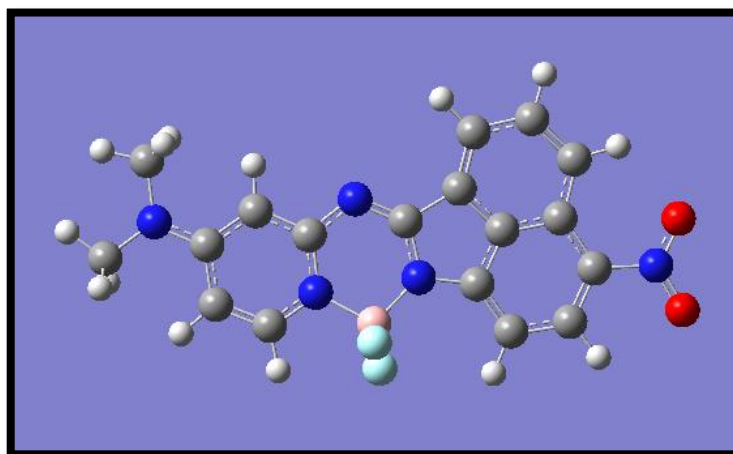


Figure III.16. Géométrie optimisée de composé 4b

Tableau III.16. Propriétés d'absorption et d'émission du composé 4b en phase gaz et dans les 8 solvants :

	TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)//CAM-B3LYP/6-31G(d,p)				TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)//TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p)				Stokes Shift	
	λ_{abs}^{max} (nm)	E_{abs}^{max} (eV)	Maj.contr H→L (%)	f	λ_{flu}^{max} (nm)	E_{flu}^{max} (eV)	Maj.contr L→H (%)	f	SS (nm)	SS (cm ⁻¹)
Gaz	395	3.14	92	0.7630	463	2.68	92	0.6159	69	3718
n-hexane	408	3.04	92	0.9533	478	2.60	94	0.8176	70	3589
Toluène	411	3.01	92	0.9943	481	2.58	94	0.8650	70	3540
THF	412	3.01	89	0.9930	477	2.60	93	0.8850	65	3307
DCM	412	3.01	89	1.0003	478	2.59	93	0.8946	66	3351
MeCN	411	3.02	88	0.9832	475	2.61	92	0.8855	64	3278
DMSO	413	3.00	88	1.0057	478	2.60	92	0.9095	65	3292
Acide acétique	410	3.02	90	0.9811	476	2.60	93	0.8706	66	3381
Eau	411	3.02	87	0.9811	475	2.61	92	0.8848	64	3278

Composé 16 : 4c

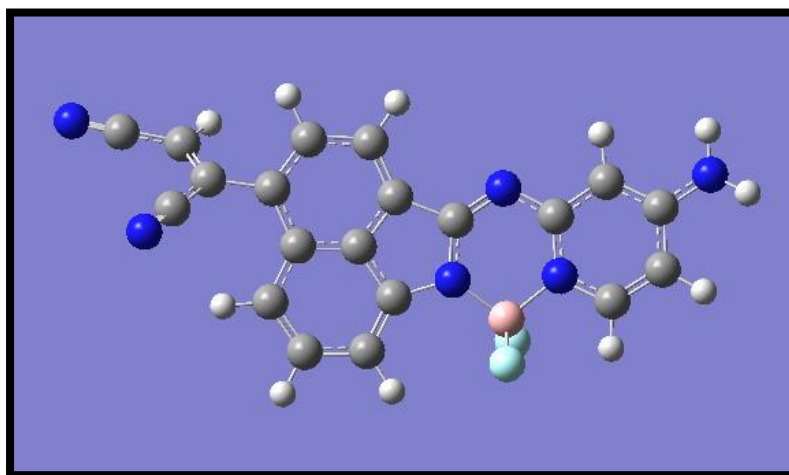


Figure III.17. Géométrie optimisée de composé 4c

Tableau III.17. Propriétés d'absorption et d'émission du composé 4c en phase gaz et dans les 8 solvants :

	TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)//CAM-B3LYP/6-31G(d,p)				TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)//TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p)				Stokes Shift	
	λ_{abs}^{max} (nm)	E_{abs}^{max} (eV)	Maj.contr H→L (%)	f	λ_{flu}^{max} (nm)	E_{flu}^{max} (eV)	Maj.contr L→H (%)	f	SS (nm)	SS (cm ⁻¹)
Gaz	424	2.93	88	0.4738	602	2.06	93	0.2972	178	6974
n-hexane	430	2.88	87	0.6082	609	2.04	94	0.4056	179	6836
Toluène	432	2.87	87	0.6390	610	2.03	94	0.4327	178	6755
THF	427	2.90	86	0.6386	598	2.08	94	0.4415	171	6697
DCM	427	2.90	86	0.6447	597	2.08	94	0.4473	170	6669
MeCN	425	2.92	86	0.6331	591	2.10	93	0.4412	166	6609
DMSO	426	2.91	86	0.6512	593	2.09	94	0.4562	167	6611
Acide acétique	427	2.90	86	0.6289	598	2.08	94	0.4328	171	6697
Eau	424	2.92	86	0.6317	590	2.10	93	0.4407	166	6636

Composé 17 : 4d

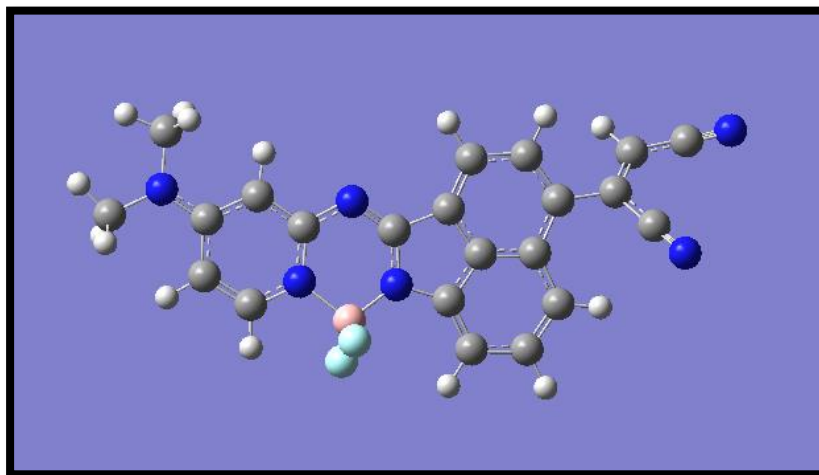


Figure III.18. Géométrie optimisée de composé 4d

Tableau III.18. Propriétés d'absorption et d'émission du composé 4d en phase gaz et dans les 8 solvants :

	TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)//CAM-B3LYP/6-31G(d,p)				TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)//TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p)				Stokes Shift	
	λ_{abs}^{max} (nm)	E_{abs}^{max} (eV)	Maj.contr H→L (%)	f	λ_{flu}^{max} (nm)	E_{flu}^{max} (eV)	Maj.contr L→H (%)	f	SS (nm)	SS (cm ⁻¹)
Gaz	428	2.90	87	0.5003	604	2.05	93	0.3188	176	6808
n-hexane	434	2.86	86	0.6339	611	2.03	93	0.4291	177	6675
Toluène	435	2.85	85	0.6647	612	2.03	93	0.4566	177	6649
THF	431	2.88	84	0.6686	600	2.07	93	0.4688	169	6535
DCM	431	2.88	84	0.6749	599	2.07	93	0.4748	168	6507
MeCN	428	2.90	84	0.6652	593	2.09	93	0.4701	165	6501
DMSO	429	2.89	83	0.6827	595	2.08	93	0.4850	166	6503
Acide acétique	430	2.88	84	0.6589	599	2.07	93	0.4600	169	6561
Eau	428	2.90	83	0.6642	592	2.10	93	0.4699	164	6473

III.4.3. Interprétation des résultats obtenus

A partir des résultats que nous avons obtenus, on remarque que :

✓ Les 17 composés étudiés absorbent et émettent dans le domaine UV-Visible [200-800 nm] et les couleurs émises en fluorescence sont du bleu au vert, et par conséquent ces composés sont des bons candidats luminescents.

✓ La position de la d'absorption λ_{abs} dépend du milieu :

$$\lambda_{\text{abs}}^{\text{gaz}} < \lambda_{\text{abs}}^{\text{solvant}} \quad \text{et} \quad \lambda_{\text{abs}}^{\text{solvant apolaire}} > \lambda_{\text{abs}}^{\text{solvant polaire}}$$

c'est-à-dire plus le solvant est polaire plus la longueur d'onde d'absorption maximale est petite (effet hypsochrome).

✓ La position de la bande d'émission λ_{flu} dépend du milieu :

$$\lambda_{\text{flu}}^{\text{solvant apolaire}} > \lambda_{\text{flu}}^{\text{solvant polaire}}$$

En d'autres termes, quand la polarité du solvant augmente, la longueur d'onde de fluorescence diminue.

✓ Dans le cas de l'absorption, tous les composés ont des forces d'oscillateur importants. L'intensité d'absorption dépend du milieu, elle est plus importante dans le milieu liquide. Il en est de même pour la fluorescence.

✓ On remarque aussi une très forte contribution (de 83 à 97%) des orbitales moléculaires frontières aux transitions électroniques entre S_0 et S_1 .

✓ Pour toutes les molécules étudiées : quelque soit le milieu (gaz ou solvant), la longueur d'onde de fluorescence est supérieure à la longueur d'onde d'absorption ($\lambda_{\text{flu}} > \lambda_{\text{abs}}$), puisqu'il y a eu perte d'énergie par désexcitation (relaxation) vibrationnelle. Ceci est à l'origine du déplacement de Stokes: $\Delta\lambda = \lambda_{\text{flu}} - \lambda_{\text{abs}}$, et l'énergie de transition $S_1 \rightarrow S_0$ est plus faible que $S_0 \rightarrow S_1$: $E_{\text{flu}} < E_{\text{abs}}$, Ceci s'explique par le fait que le transfert de charge intramoléculaire dans l'état excité S_1 est plus fluide que dans l'état fondamental S_0 .

✓ Les déplacements de Stokes des composés étudiés sont tous plus élevés que celui du colorant BODIPY. Ils sont alors de meilleurs fluorophores.

- ✓ Le déplacement de Stokes ne dépend pas du milieu, ni de la polarité du solvant. Par conséquent, on peut étudier l'effet de la substitution atomique en se limitant aux résultats obtenus en phase gazeuse pour tous les composés. Dans le tableau suivant, nous avons rassemblé les valeurs des déplacements de Stokes et des moments dipolaires des composés en phase gaz dans les états électroniques fondamental S0 et excité S1, ainsi que les gaps énergétiques HOMO-LUMO.
- ✓ Les résultats que nous avons obtenus sont en bon accord avec ceux obtenus dans le travail de Gawale et al [40].

Tableau III.19. Déplacement de Stokes (nm), le moment dipolaire à l'état fondamental μ_{GS} (Debye), moment dipolaire à l'état excité μ_{ES} (Debye) et le gap HOMO-LUMO ΔE (eV) en phase gaz.

Composé	SS (cm^{-1})	μ_{GS} (Debye)	μ_{ES} (Debye)	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)	SSexp (cm^{-1})
1a	5373	2.86	3.09	5.58	3586
1b	5155	2.19	2.37	5.56	3451
1c	5144	3.47	3.62	5.52	3467
1d	4820	2.27	2.47	5.44	3341
2a	5524	1.42	1.67	5.55	3504
2b	5653	2.03	2.30	5.54	3547
2c	5480	1.71	1.98	5.49	3503
2d	5533	2.77	3.11	5.39	3553
3a	3746	2.42	2.48	5.21	2166
3b	4225	2.97	3.28	5.15	2263
3c	3855	2.49	2.50	5.17	2143
3d	4066	3.02	3.17	5.07	2240
4a	3912	11.59	12.01	5.45	-
4b	3718	12.51	13.22	5.42	-
4c	6974	11.83	11.99	5.10	-
4d	6808	13.36	13.83	5.06	-

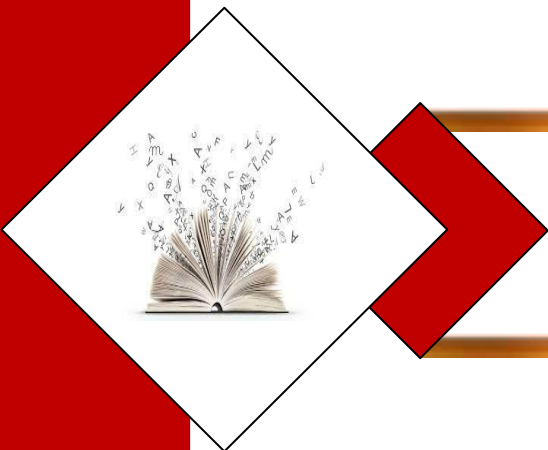
- ✓ On observe une augmentation du moment dipolaire au cours de la transition $S_0 \rightarrow S_1$ (de l'état fondamental à l'état électronique excité) pour tous les composés. Ce qui explique la modification de la densité électronique dans cet état.
- ✓ La structure de la molécule influe sur la valeur du déplacement de Stokes. Dans les groupes, 1,2 et 3 les valeurs des déplacements de Stokes ne diffèrent que par quelques nanomètres conformément à la différence entre les moments dipolaires. En effet :
 - dans le groupe 1 : $4820 < SS < 5373 \text{ cm}^{-1}$
 - dans le groupe 2 : $5480 < SS < 5653 \text{ cm}^{-1}$
 - dans le groupe 3 : $3746 < SS < 4225 \text{ cm}^{-1}$
- ✓ Dans le groupe 4 : les déplacements de Stokes des composés 4a et 4b sont du même ordre de grandeur que ceux des composés des trois premiers groupes.
- ✓ Par contre on remarque une grande augmentation du déplacement de Stokes avec celle du moment dipolaire dans les composés 4c et 4d. Cette nette différence est due à la présence de groupements électrodonneurs et électroattracteurs de part et d'autre de la molécule, et dans des positions bien particulières.
- ✓ L'augmentation du déplacement de Stokes peut être due :
 - à l'augmentation de la longueur d'onde d'absorption maximale ($1a > 1b, 1c, 1d$)
 - à l'augmentation du moment dipolaire de l'état excité ($2c < 2d ; 3c < 3d ; 3a < 3b$)
 - à l'augmentation de la conjugaison électronique ($4a < 4c ; 4b < 4d$)
- ✓ Les composés 4c et 4d possèdent les valeurs de déplacement de Stokes les plus élevées, ils peuvent être considérés comme bons fluorophores et utilisés dans plusieurs domaines.

Références du chapitre III

- [1] Qu X, Liu Q, Ji X, Chen H, Zhou Z, Shen Z. Enhancing the Stokes' shift of BODIPY dyes via through-bond energy transfer and its application for Fe³⁺-detection in live cell imaging. *Chem Commun.* 2012;48(38):4600-2.
- [2] Benelhadj K, Muzuzu W, Massue J, Retailleau P, Charaf-Eddin A, Laurent AD, et al. White Emitters by Tuning the Excited-State Intramolecular Proton-Transfer Fluorescence Emission in 2-(2'-Hydroxybenzofuran)benzoxazole Dyes. *Chem - Eur J.* 26 sept 2014;20(40):12843-57.
- [3] Haberhauer G, Gleiter R, Burkhart C. Planarized Intramolecular Charge Transfer: A Concept for Fluorophores with both Large Stokes Shifts and High Fluorescence Quantum Yields. *Chem - Eur J.* 18 janv 2016;22(3):971-8.
- [4] Grabarz AM, Jędrzejewska B, Zakrzewska A, Zaleśny R, Laurent AD, Jacquemin D, et al. Photophysical Properties of Phenacylphenanthridine Difluoroboranyl: Effect of Substituent and Double Benzannulation. *J Org Chem.* 3 févr 2017;82(3):1529-37.
- [5] Luo GG, Lu H, Zhang XL, Dai JC, Wu JH, Wu JJ. The relationship between the boron dipyrromethene (BODIPY) structure and the effectiveness of homogeneous and heterogeneous solar hydrogen-generating systems as well as DSSCs. *Phys Chem Chem Phys.* 2015;17(15):9716-29.
- [6] Ventura B, Marconi G, Bröring M, Krüger R, Flamigni L. Bis(BF₂)-2,2'-bidipyrins, a class of BODIPY dyes with new spectroscopic and photophysical properties. *New J Chem.* 2009;33(2):428-38.
- [7] Guilleme J, González-Rodríguez D, Torres T. Triflate-Subphthalocyanines: Versatile, Reactive Intermediates for Axial Functionalization at the Boron Atom. *Angew Chem Int Ed.* 4 avr 2011;50(15):3506-9.
- [8] Bañuelos J. BODIPY Dye, the Most Versatile Fluorophore Ever? *Chem Rec.* févr 2016;16(1):335-48.
- [9] Luo S, Zhang E, Su Y, Cheng T, Shi C. A review of NIR dyes in cancer targeting and imaging. *Biomaterials.* oct 2011;32(29):7127-38.
- [10] Li D, Zhang H, Wang Y. Four-coordinate organoboron compounds for organic light-emitting diodes (OLEDs). *Chem Soc Rev.* 2013;42(21):8416.
- [11] Collado D, Vida Y, Najera F, Perez-Inestrosa E. PEGylated aza-BODIPY derivatives as NIR probes for cellular imaging. *RSC Adv.* 2014;4(5):2306-9.
- [12] Thorat KG, Kamble P, Mallah R, Ray AK, Sekar N. Congeners of Pyrromethene-567 Dye: Perspectives from Synthesis, Photophysics, Photostability, Laser, and TD-DFT Theory. *J Org Chem.* 19 juin 2015;80(12):6152-64.
- [13] Zhang X, Xiao Y, Qi J, Qu J, Kim B, Yue X, et al. Long-Wavelength, Photostable, Two-Photon Excitable BODIPY Fluorophores Readily Modifiable for Molecular Probes. *J Org Chem.* 20 sept 2013;78(18):9153-60.

- [14] Jin JL, Li HB, Geng Y, Wu Y, Duan YA, Su ZM. Theoretical Insight into the Origin of Large Stokes Shift and Photophysical Properties of Anilido-Pyridine Boron Difluoride Dyes. *ChemPhysChem*. 12 nov 2012;13(16):3714-22.
- [15] Kesavan PE, Gupta I. Carbazole substituted boron dipyrromethenes. *Dalton Trans*. 2014;43(32):12405-13.
- [16] Gaussian 09, Revision A.02, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr. J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, and D.J. Fox, (Gaussian Inc., Wallingford, CT,2009).
- [17] D'Ambruoso GD, Cremeens ME, Hendricks BR. Web-based animated tutorials using screen capturing software for molecular modeling and spectroscopic acquisition and processing. ACS Publications. Department of Chemistry & Biochemistry and College of Arts and Sciences, Gonzaga University, 502 E.Boon Ave, Spokane, Washington 99258, United States; 2018.
- [18] Yanai T, Tew DP, Handy NC. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chem Phys Lett*. juill 2004;393(1-3):51-7.
- [19] Pedone A. Role of Solvent on Charge Transfer in 7-Aminocoumarin Dyes: New Hints from TD-CAM-B3LYP and State Specific PCM Calculations. *J Chem Theory Comput*. 10 sept 2013;9(9):4087-96.
- [20] Tomasi J, Mennucci B, Cammi R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chem Rev*. 1 août 2005;105(8):2999-3094.
- [21] Becke AD. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J Chem Phys*. avr 1993;98(7):5648-52.
- [22] Lee C, Yang W, Parr RG. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys Rev B*. 15 janv 1988;37(2):785-9.
- [23] Dauth M, Körzdörfer T, Kümmel S, Ziroff J, Wiessner M, Schöll A, et al. Orbital density reconstruction for molecules. *Phys Rev Lett*. 2011;107(19):193002.
- [24] Gargaud M, Claeys P, Martin H. Des atomes aux planètes habitables. Vol. 3. Presses Univ de Bordeaux; 2005.
- [25] Wang K, Schulz L, Willis M, Zhang S, Misquitta AJ, Drew AJ. Spintronic and electronic phenomena in organic molecules measured with μ SR. *J Phys Soc Jpn*. 2016;85(9):091011.
- [26] Arbuznikov AV, Kaupp M. Towards improved local hybrid functionals by calibration of exchange-energy densities. *J Chem Phys*. 28 nov 2014;141(20):204101.

- [27] Baker J, Pulay P. Assessment of the Handy–Cohen optimized exchange density functional for organic reactions. *J Chem Phys*. 22 juill 2002;117(4):1441-9.
- [28] Frau J, Flores-Holguín N, Glossman-Mitnik D. Conceptual Density Functional Theory Study of the Chemical Reactivity Properties and Bioactivity Scores of the Leu-Enkephalin Opioid Peptide Neurotransmitter. *Comput Mol Biosci*. 2019;09(01):13-26.
- [29] Johnson LE, Dalton LR, Robinson BH. Optimizing Calculations of Electronic Excitations and Relative Hyperpolarizabilities of Electrooptic Chromophores. *Acc Chem Res*. 18 nov 2014;47(11):3258-65.
- [30] Cheng HY, Chen CW. Energy and Lifetime of Temporary Anion States of Uracil by Stabilization Method. *J Phys Chem A*. 8 sept 2011;115(35):10113-21.
- [31] Runge E, Gross EKV. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. *Phys Rev Lett*. 19 mars 1984;52(12):997-1000.
- [32] Güell M, Luis JM, Sola M, Swart M. Importance of the basis set for the spin-state energetics of iron complexes. *J Phys Chem A*. 2008;112(28):6384-91.
- [33] Imad A, Khaled B. Etude par méthode DFT des structures isotypes Bis (5-amino-3-carboxy-1H-1, 2, 4-triazol-4-ium) XO₄-2 dihydrate (XO₄-2= sélénate ou sulfate). Université Labri ben M'hidi Oum el Bouaghi- Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie- Département Science de la Matière;2021.
- [34] Hariharan PC, Pople JA. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies. *Theor Chim Acta*. 1973;28(3):213-22.
- [35] BADJI TE. Modélisation de l'intercalation de la kaolinite et la montmorillonite. Université Djilali Liabes- Sidi Bel Abbès- Faculté des Sciences Exactes; 2014.
- [36] Sahu PK, Chaudhari A, Lee SL. Theoretical investigation for the hydrogen bond interaction in THF–water complex. *Chem Phys Lett*. 2004;386(4-6):351-5.
- [37] Jadin L. Étude théorique des propriétés structurales et optiques de nanoparticules de CdSe et de leur mécanisme de formation. Université Liège- Département de Chimie;2019.
- [38] Cossi M, Rega N, Scalmani G, Barone V. Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model. *J Comput Chem*. 2003;24(6):669-81.
- [39] Badri M. Étude expérimentale et par modélisation moléculaire de l'effet de solvant sur l'équilibre céto-énolique de certains composés carbonylés. Université Mohamed Khider de Biskra; 2020.
- [40] Gawale Y, Sekar N. Investigating the excited state optical properties and origin of large stokes shift in Benz [c, d] indole N-Heteroarene BF₂ dyes with ab initio tools. *J Photochem Photobiol B*. 2018;178:472-80.



Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet de solvant et des substituants sur le déplacement de *Stokes* d'une série de colorants à base d'indole et qui dérivent du BODIPY. Pour cela, nous avons calculé leurs propriétés électroniques et optiques avec les méthodes DFT et TD-DFT. Le calcul des propriétés optiques, spectres d'absorption et d'émission par fluorescence, et électroniques a été effectué en phase gazeuse et dans huit solvants de différentes polarités. L'effet de solvant a été étudié à l'aide du modèle de solvation C-PCM.

Pour le calcul des spectres d'absorption, nous avons utilisé la méthode TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)//CAM-B3LYP/6-31G(d,p). Pour le calcul des spectres d'émission par fluorescence, nous avons utilisé la méthode TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)//TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p). Les propriétés optiques calculées incluent les longueurs d'onde et les énergies d'excitation verticale, la contribution des FMOs aux transitions $S_0 \rightarrow S_1$, la force d'oscillateur, le déplacement de Stokes et le moment dipolaire.

Les résultats que nous avons obtenus sont en bon accord avec les tendances expérimentales et reflètent alors le bon choix de la fonctionnelle DFT et des fonctions de polarisation utilisées dans le calcul des propriétés optiques. Ces résultats donnent un aperçu sur l'origine des décalages bathochromes et des déplacements de Stokes dans la série de colorants étudiés. Ils montrent aussi que les colorants à base d'indole émettent dans le domaine UV-visible. Les longueurs d'onde d'absorption et d'émission dépendent de la polarité du solvant.

La comparaison des déplacements de Stokes dans le BODIPY et ceux des colorants 1a-4d montre que la position et la force des groupements électro-donneurs et des groupements électro-attracteurs de part et d'autre de la structure de base et dans des positions bien déterminées sont responsables de l'augmentation du déplacement de Stokes dans les colorants 4c et 4d. Les composés 4c et 4d possèdent les valeurs de déplacement de Stokes les plus élevées, ils peuvent être considérés comme bons fluorophores, ils seraient hautement fluorescents confirmant ainsi leur possible utilisation en tant que candidats alternatifs prometteurs dans l'imagerie cellulaire et biologique, les sondes moléculaires, et d'autres applications.

الخلاصة

يهدف العمل المنجز في هذه المذكرة الى دراسة كيميائية كمية للخصائص الالكترونية والبصرية لسلسلة من الاصباغ العضوية المترافقة p المستندة الى الاندول: تأثير الذرة غير المتجانسة والمذيب على حركة ستوكس.

تم حساب الخصائص الالكترونية و البصرية باستخدام طريقة DFT/CAM-B3LYP مع القاعدة 6-31G(d,p) وطريقة TD-DFT/CAM-B3LYP مع القاعدة 6-311++G(d,p) باستعمال برنامج 09Gaussian و 5.0.8GaussView

أظهرت لنا النتائج التي تم الحصول عليها في هذه المذكرة ان المركبات المدروسة تصدر ضوءا مرئيا للاشعة فوق البنفسجية وان حركة ستوكس لا تتأثر بقطبية المذيب ولكن تتأثر بالعزم ثنائي القطب، فالمركب الأكثر قطبية في حالة الاثارة لديه اعلى إزاحة ستوكس. للحصول على لمعان جيد يجب ان تكون إزاحة ستوكس اعلى.

الكلمات المفتاحية: الاشعة فوق البنفسجية المرئية, DFT, DFT-TD, BODIPY, قاعدة الاندول, الطول الموجي, التآلق, العزم ثنائي القطب, إزاحة ستوكس .

Résumé

L'objectif du travail présenté dans ce mémoire est l'étude des propriétés électroniques et optiques d'une série de colorants organique p-conjugué à base d'indole : effet de l'hétéroatome et du solvant sur les déplacements de Stokes.

Les propriétés électroniques et optiques ont été calculées avec les méthodes DFT/CAM-B3LYP avec la base 6-31 G(d,p) et la méthode TD- DFT/CAM-B3LYP avec la base 6-311++G(d,p) en utilisant le programme GAUSSIAN 09 et GAUSSVIEW5.0.8.

Les résultats obtenus dans ce mémoire ont montré que les composés étudiés émettent de la lumière Uv-visible et le déplacement de Stokes ne dépend pas de la polarité du solvant mais dépend du moment dipolaire. Le composé le plus polaire à l'état excité a le déplacement de Stokes le plus élevé. Pour une bonne fluorescence, il faut que le déplacement de Stokes soit le plus élevé possible.

Mots-clés : Spectroscopie UV- visible, DFT, TD-DFT, BODIPY, Indole, fluorescence, déplacement de Stokes, moment dipolaire.

Abstract

The objective of this work is the study of the electronic and optical properties of a series of π -conjugated organic dyes based on Indole : effect of the heteroatom and the solvent on the Stokes Shifts.

The electronic and optical properties were calculated with the DFT/CAM-B3LYP methods with the base 6-31G(d,p) and the TD-DFT/CAM-B3LYP method with the base 6-311++G(d,p) using the program Gaussian 09 and GaussView 5.0.8.

The results obtained in this work showed that the compounds studied emit visible UV light and the Stokes Shift does not depend on the polarity of the solvent but it depends on the dipole moment, the most polar compound in the excited state has the highest Stokes shift must be higher.

Keywords : UV-visible spectroscopy, DFT, TD-DFT, BODIPY, Indole, fluorescence, Stokes Shift, dipole moment.