



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

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM**

# MÉMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

Spécialité : Chimie Physique

Par :

**M<sup>elle</sup> KAHIA TANI Tadj el Melk Hafsa**

Sur le thème

---

## **Effet des *méso*-Substituants sur les Transitions Electroniques des Colorants BODIPY : Etude DFT et TD-DFT**

---

Soutenu publiquement le 13 juin 2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr CHARIF Imad Eddine	MC-A	Université de Tlemcen	Président
M <sup>me</sup> KARA ZAITRI Lamia	MC-B	Université de Tlemcen	Encadrante
Mr MEKELLECHE Sidi Mohamed	Professeur	Université de Tlemcen	Examinateur

*Année Universitaire : 2023 - 2024*

*"La science n'a pas de patrie, parce que le savoir  
est le patrimoine de l'humanité, le flambeau qui éclaire le monde."*

*- Louis Pasteur*

*Je dédie ce travail,*

*À mes chers parents*

*À mes chers grand-parents*

*À mon frère et ma sœur*

*À ceux qui comptent le plus pour moi*

*Cette réussite est aussi la vôtre. Merci à tous ceux qui ont contribué à ce travail, de près ou de loin. Votre soutien a été mon phare dans la nuit.*

## *Remerciements*

*Je souhaite exprimer ma profonde gratitude envers **ALLAH**, le tout-puissant de m'avoir accordé la force et la patience nécessaires pour l'achèvement de ce travail humble.*

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de recherche «Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire LATA2M » à la faculté des sciences de l'Université Abou-Bekr Belkaïd de Tlemcen et dirigé par **Madame Latifa NEGADI**, Professeure à l'Université de Tlemcen et à qui je suis profondément reconnaissante pour son accueil chaleureux.*

*Je souhaite exprimer ma gratitude envers mon encadrante, **Madame KARA ZAITRI Lamia**, Maitre de Conférences classe B à l'Université Abou-Bekr Belkaïd de Tlemcen, pour avoir initié le sujet de ce mémoire. Ses conseils avisés et ses orientations ont grandement enrichi mon travail.*

*Je remercie chaleureusement **Monsieur CHARIF Imad Eddine**, Maitre de Conférences classe A à l'université Abou-Bekr Belkaïd de Tlemcen, d'avoir accepté de présider le jury de soutenance de ce mémoire. Sa participation a été très appréciée et a contribué à la réussite de ce projet.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers **Monsieur MEKELLECHE Sidi Mohamed**, Professeur à l'Université Abou-Bekr Belkaïd de Tlemcen, pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant d'examiner ce mémoire. Sa contribution précieuse et son soutien ont été d'une grande aide tout au long de ce master, et je lui suis reconnaissante pour ses conseils éclairés et son expertise.*

*Je suis profondément reconnaissante envers l'équipe de formation en sciences de la matière pour leur engagement et leur soutien précieux tout au long de mon parcours académique, ainsi qu'à mes collègues étudiants pour leur collaboration et leur encouragement mutuel.*

# SOMMAIRE

Listes des abréviations.....	III
Liste des tableaux.....	IV
Liste des figures.....	V
<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
Références de l'introduction générale.....	3
<b>Chapitre I : Généralités sur la spectroscopie électronique.....</b>	<b>5</b>
I.1. Introduction.....	5
I.2. La spectroscopie UV-visible.....	6
I.2.1. Introduction.....	6
I.2.2. Domaine spectral.....	6
I.2.3. Loi d'absorption du rayonnement.....	7
I.2.4. Principe de la spectroscopie.....	8
I.2.5. Energie d'une molécule.....	9
I.2.6. Types de transitions électroniques.....	9
I.2.6.1. Transitions électroniques dans les composés organique.....	9
I.2.6.2. Transitions électroniques dans les composés inorganiques.....	10
I.2.7. Les chromophores.....	11
I.2.8. Effet de l'environnement sur les transitions électroniques.....	11
I.2.9. Effet de la conjugaison sur les transitions électroniques.....	12
I.2.10. Effet de la conformation sur les transitions électroniques.....	12
I.2.11. Effet de la substitution.....	13
I.2.12. Règle de sélection.....	13
I.3. La fluorescence.....	14
I.3.1. Introduction.....	14
I.3.2. État d'excitation des singulets et des triplets.....	14
I.3.3. Diagramme de Perrin-Jablonski.....	15
I.3.4. Déplacements de stokes.....	16
I.3.5. Caractéristiques de la fluorescence.....	18
I.3.6. Facteurs influençant l'intensité de la fluorescence moléculaire.....	18
Références du chapitre I.....	19
<b>Chapitre II : Synthèse bibliographique.....</b>	<b>22</b>
Références du chapitre II.....	33

## *LISTE DES FIGURES*

<b>Figure 1</b>	Structure du cœur BODIPY et son système de numérotation IUPAC .....	1
<b>Figure I.1</b>	Domaines du rayonnement électromagnétique en fonction de la longueur d'onde	6
<b>Figure I.2</b>	Schéma pour la mesure de l'absorption d'un échantillon donné (diagramme de la loi de Beer-Lambert) .....	7
<b>Figure I.3</b>	Raie d'une absorption uv-vis.....	8
<b>Figure I.4</b>	Orbitales moléculaires (OM) d'une molécule d'Hydrogène.....	8
<b>Figure I.5</b>	Les divers transitions dans les molécules non conjuguées.....	10
<b>Figure I.6</b>	Effet de l'environnement sur les transitions électroniques.....	11
<b>Figure I.7</b>	Les niveaux énergétiques en fonction de l'augmentation de conjugaison dans la molécule .....	12
<b>Figure I.8</b>	Conformations du butadiène.....	12
<b>Figure I.9</b>	Effet de la substitution sur l'absorption.....	13
<b>Figure I.10</b>	États de la molécule d'oxygène : état fondamental .....	15
<b>Figure I.11</b>	Diagramme de Perrin-Jablonski.....	16
<b>Figure I.12</b>	Illustration du déplacement de Stokes.....	17
<b>Figure III.1</b>	Graphiques (a) des énergies calculées avec B3LYP/6-31G(d,p), $E_{LUMO}$ et de $E_{HOMO}$ , (b) du gap $\Delta E_{HL}$ et (c) du moment dipolaire $\mu_g$ à l'état fondamental pour les colorants 8-R BODIPY en fonction de la constante de Hammett $\sigma_p$ des différents substituants .....	42
<b>Figure III.2</b>	Graphique des énergies d'excitation $E_{ex}$ en fonction du gap $\Delta E_{HL}$ pour les différents substituants.....	47
<b>Figure III.3</b>	Les HOMO et LUMO à l'état fondamental $S_0$ des colorants 8-H-, 8-NMe <sub>2</sub> - et 8-NO <sub>2</sub> -BODIPY obtenus avec la méthode B3LYP/6-31G(d,p) .....	48
<b>Figure III.4</b>	Graphiques (a) des énergies calculées avec TD-B3LYP/6-31G(d,p) de la LUMO $E_{LUMO}$ et de la HOMO $E_{HOMO}$ , (b) du gap $\Delta E_{HL}$ et (c) du moment dipolaire $\mu_e$ à l'état excité $S_1$ des colorants 8-R BODIPY en fonction de la constante de Hammett $\sigma_p$ des différents substituants .....	51
<b>Figure III.5</b>	Les HOMO et LUMO de 8-H-, 8-NMe <sub>2</sub> - et 8-NO <sub>2</sub> -BODIPY à l'état excité $S_1$ , obtenus avec la méthode TD-B3LYP/6-31G(d,p).....	55
<b>Figure III.6</b>	Les déplacements de Stokes en fonction des constantes de Hammett pour les composés étudiés.....	57
<b>Schéma III.1</b>	Structures chimiques des composés étudiés.....	37

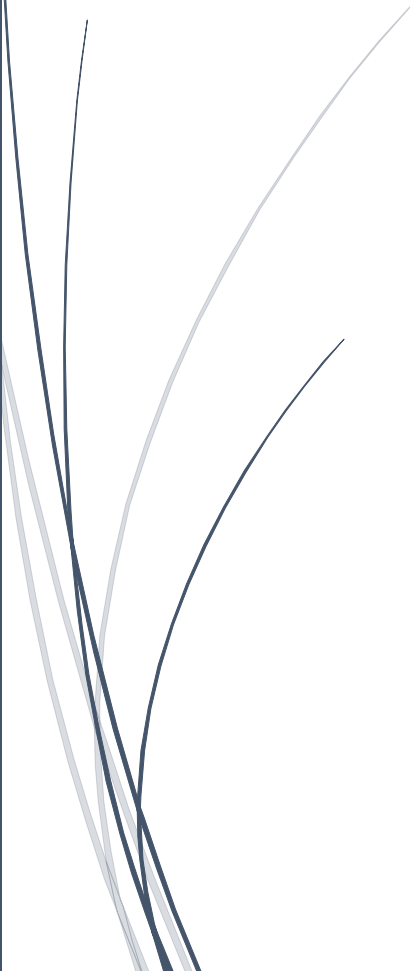
## *LISTE DES TABLEAUX*

<b>Tableau I.1</b>	Caractéristiques des Chromophores de quelques groupements azotés.....	11
<b>Tableau III.1</b>	Paramètres géométriques de 8H-BODIPY obtenus avec B3LYP/6-31G(d,p)	38
<b>Tableau III.2</b>	Propriétés électroniques à l'état fondamental des composés étudiés.....	40
<b>Tableau III.3</b>	Coefficients de régression linéaire $a_0$ et $a_1$ de l'équation $y = a_0 + a_1\sigma_p$	41
<b>Tableau III.4</b>	Longueurs d'onde et énergie d'absorption maximale de la transition $S_0 \rightarrow S_1$ des colorants 8-R-BODIPY dans différents solvants (données expérimentales)	43
<b>Tableau III.5</b>	Longueurs d'onde d'absorption maximale de la transition $S_0 \rightarrow S_1$ des 8-R-BODIPY dans des solvants de différentes polarités	44
<b>Tableau III.6</b>	Energies d'excitation, longueurs d'onde, forces d'oscillateur, moment de transition et contributions des orbitales moléculaires aux transitions électroniques $S_0 \rightarrow S_i$ ( $i=1-3$ )	45
<b>Tableau III.7</b>	Propriétés électroniques de l'état excité $S_1$ des composés étudiés	50
<b>Tableau III.8</b>	coefficients de régression linéaire ainsi que l'équation $y = a_0 + a_1\sigma_p$	50
<b>Tableau III.9</b>	Longueurs d'onde d'émission et déplacements de Stokes des colorants 8-R-BODIPY dans différents solvants (données expérimentales)	52
<b>Tableau III.10</b>	Energies d'émission, longueurs d'onde, forces d'oscillateur, moment de transition et contributions des orbitales moléculaires aux transitions électroniques $S_i \rightarrow S_0$ ( $i=1-3$ )	53
<b>Tableau III.11</b>	Longueurs d'absorption et d'émission ainsi que les déplacements de Stokes pour les différents substituants	56

## *LISTE DES FIGURES*

<b>Figure 1</b>	Structure du cœur BODIPY et son système de numérotation IUPAC .....	1
<b>Figure I.1</b>	Domaines du rayonnement électromagnétique en fonction de la longueur d'onde	6
<b>Figure I.2</b>	Schéma pour la mesure de l'absorption d'un échantillon donné (diagramme de la loi de Beer-Lambert) .....	7
<b>Figure I.3</b>	Raie d'une absorption uv-vis.....	8
<b>Figure I.4</b>	Orbitales moléculaires (OM) d'une molécule d'Hydrogène.....	8
<b>Figure I.5</b>	Les divers transitions dans les molécules non conjuguées.....	10
<b>Figure I.6</b>	Effet de l'environnement sur les transitions électroniques.....	11
<b>Figure I.7</b>	Les niveaux énergétiques en fonction de l'augmentation de conjugaison dans la molécule .....	12
<b>Figure I.8</b>	Conformations du butadiène.....	12
<b>Figure I.9</b>	Effet de la substitution sur l'absorption.....	13
<b>Figure I.10</b>	États de la molécule d'oxygène : état fondamental .....	15
<b>Figure I.11</b>	Diagramme de Perrin-Jablonski.....	16
<b>Figure I.12</b>	Illustration du déplacement de Stokes.....	17
<b>Figure III.1</b>	Graphiques (a) des énergies calculées avec B3LYP/6-31G(d,p), $E_{LUMO}$ et de $E_{HOMO}$ , (b) du gap $\Delta E_{HL}$ et (c) du moment dipolaire $\mu_g$ à l'état fondamental pour les colorants 8-R BODIPY en fonction de la constante de Hammett $\sigma_p$ des différents substituants .....	42
<b>Figure III.2</b>	Graphique des énergies d'excitation $E_{ex}$ en fonction du gap $\Delta E_{HL}$ pour les différents substituants.....	47
<b>Figure III.3</b>	Les HOMO et LUMO à l'état fondamental $S_0$ des colorants 8-H-, 8-NMe <sub>2</sub> - et 8-NO <sub>2</sub> -BODIPY obtenus avec la méthode B3LYP/6-31G(d,p) .....	48
<b>Figure III.4</b>	Graphiques (a) des énergies calculées avec TD-B3LYP/6-31G(d,p) de la LUMO $E_{LUMO}$ et de la HOMO $E_{HOMO}$ , (b) du gap $\Delta E_{HL}$ et (c) du moment dipolaire $\mu_e$ à l'état excité $S_1$ des colorants 8-R BODIPY en fonction de la constante de Hammett $\sigma_p$ des différents substituants .....	51
<b>Figure III.5</b>	Les HOMO et LUMO de 8-H-, 8-NMe <sub>2</sub> - et 8-NO <sub>2</sub> -BODIPY à l'état excité $S_1$ , obtenus avec la méthode TD-B3LYP/6-31G(d,p).....	55
<b>Figure III.6</b>	Les déplacements de Stokes en fonction des constantes de Hammett pour les composés étudiés.....	57
<b>Schéma III.1</b>	Structures chimiques des composés étudiés.....	37

# **INTRODUCTION GENERALE**



Les colorants à base du cœur 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacène, également appelé borondipyrrométhènes ou BODIPY[1-3], constituent une classe de colorants fluorescents, basée sur une structure organique hétérocyclique (Figure 1). Au cours de la dernière décennie, ces colorants ont pris de l'ampleur et acquis une grande renommée en raison de leurs propriétés photophysiques remarquables [4]. En effet, avec des caractéristiques spectrales couvrant presque toute la région visible et celle du proche-infrarouge, leur forte absorption, leur biocompatibilité, leur photostabilité, leur stabilité thermique et leurs rendements quantiques élevés de fluorescence, ces colorants possèdent un grand potentiel d'application dans différents domaines optoélectronique et biomédical [5,6]. Ils peuvent être utilisés comme des sondes ou des marqueurs biologiques fluorescents [7-11], dans les cellules solaires à pigments photo-sensibles [12,13], les détecteurs fluorescents [14,15], les diodes électro-luminescentes organiques [16,17], l'optique non linéaire [18-20], ...

De plus, les BODIPY ont une grande capacité à subir des modifications synthétiques [21], ce qui permet d'ajuster certaines de leurs propriétés optiques et chimique [22], comme la longueur d'onde d'émission, le décalage de Stokes, le rendement quantique, la solubilité dans l'eau et la perméabilité cellulaire [23], par l'introduction de différents substituants en positions  $\alpha$ ,  $\beta$  ou *méso* (Figure 1).

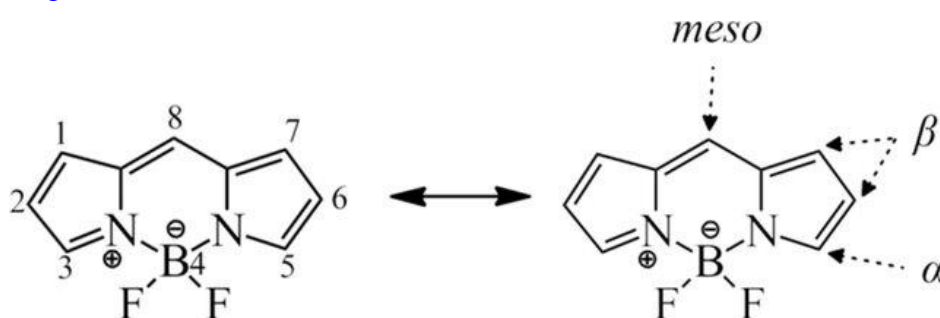


Figure 1 : Structure du cœur BODIPY et son système de numérotation IUPAC.

*La position 8 est souvent appelée méso-carbone, tandis que les positions 3,5 et les positions 2,6 et 1,7 sont appelées carbones  $\alpha$  et  $\beta$ , respectivement.*

En particulier, l'influence de la substitution en position 8 (*méso*-) sur les propriétés spectroscopiques et photophysiques des BODIPY s'avère décisive dans le sens où de petites variations dans la structure électronique du substituant en position *méso* peuvent modifier de manière radicale les propriétés optiques (longueur d'onde d'absorption et d'émission) du fluorophore [24]. Par exemple, l'introduction de groupements aminés avec de fortes capacités d'électro-donneurs en position *méso* du noyau BODIPY permet d'obtenir de nouveaux colorants à base de BODIPY avec une absorption et une émission efficaces avec des coefficients

d'extinction molaires plus élevés dans la région spectrale bleue [25,26]. Citons comme exemple, les colorants amino-BODIPY présentent des déplacements de Stokes plus larges avec des longueurs d'onde d'émission par fluorescence plus courtes par rapport aux colorants BODIPY non substitués. À l'inverse, l'introduction de substituants fortement électro-attracteurs, tels que les groupements aldéhyde, alcyne, ester, cyano et trifluorométhyle en position *méso*, déplace les longueurs d'onde d'absorption des systèmes BODIPY vers la région infrarouge du spectre [27,28], et les colorants chloro- et thiol-BODIPY décalent vers le rouge les longueurs d'onde d'émission [29,30]. Donc, un choix judicieux de substituants ainsi que l'extension de la conjugaison en position *méso* peut être un moyen efficace et fournit une nouvelle stratégie pour la conception de colorants de la même famille, capables de couvrir toute la région visible et avec de meilleures propriétés optiques [31].

Dans notre travail, nous envisageons d'examiner l'effet de *méso*-substituants sur les transitions électroniques des colorants BODIPY, et analyser leurs spectres d'absorption et de fluorescence. Afin d'accomplir cela, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de densité DFT [32,33] et sa version dépendante du temps TD-DFT [34,35] pour expliquer l'effet de substitution par des groupements électro-donneurs et électro-accepteurs en position *méso* du cœur BODIPY, sur ses transitions électroniques et en conséquence sur ses propriétés spectroscopiques et optiques. Pour mieux comprendre l'influence des substituants sur les transitions électroniques, nous avons étudié une série de 23 colorants de type 8-R-BODIPY, et comme substituants, nous avons choisi les groupements fonctionnels largement utilisés avec différentes forces de donneur et d'attracteur d'électrons. Notre objectif est de concevoir de nouveaux colorants à base de BODIPY *méso*-substitués pour la bio-imagerie et la détection par fluorescence.

Ce manuscrit comprend, en plus de cette introduction, trois chapitres. Dans le premier chapitre, nous rappelons brièvement des notions générales sur la spectroscopie UV-visible d'absorption et de fluorescence. Le deuxième chapitre est une synthèse bibliographique où nous passons en revue quelques travaux théoriques récents sur les colorants BODIPY substitués en position *méso* ; en particulier ceux consacrés à l'étude des propriétés électroniques et optiques sous différents effets de cette famille de composés. Nous avons consacré le troisième chapitre à la méthodologie de calculs utilisée dans ce travail ainsi qu'à la présentation et l'interprétation des principaux résultats que nous avons obtenus pour la série de composés étudiés. Finalement, une conclusion générale clôt ce manuscrit.

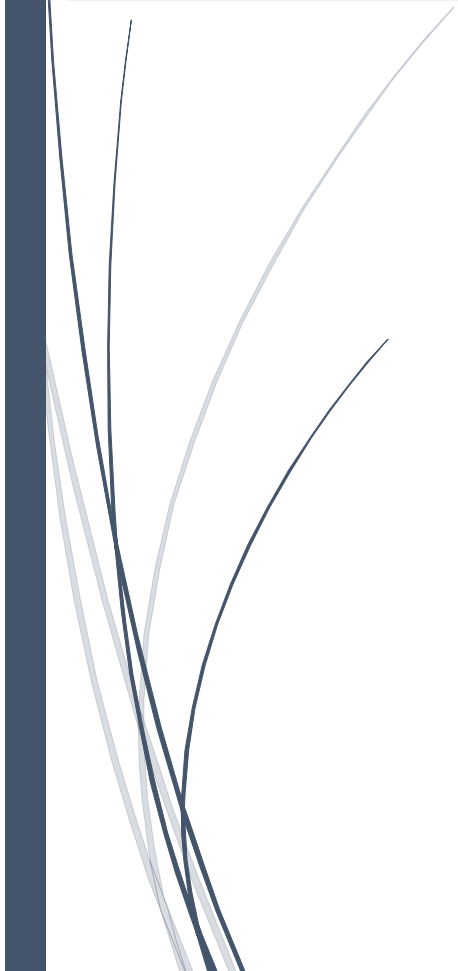
**Références bibliographiques**

- [1] A. Treibs, F.H. Kreuzer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 718 (1968) 208-223.
- [2] A. Schmitt, B. Hinkeldey, M. Wild, G. Jung, *J. Fluoresc.* 19 (4) (2009) 755-758.
- [3] I.J. Arroyo, R. Hu, G. Merino, B.Z. Tang, E. Peña-Cabrera, *J. Org. Chem.* 74 (15) (2009) 5719-5722.
- [4] Aurore Loudet and Kevin Burgess *Chem. Rev.* 107 (2007) 4891-4932.
- [5] M. Yan, D. He, L. Zhang, P. Sun, Y. Sun, L. Qu, Z. Li, *Trends in Analytical Chemistry.* 157 (2022) 116771.
- [6] M. Poddar, R. Misra, *Coordination Chemistry Reviews.* 421 (2020) 213462.
- [7] H. Li, J.C. Vaughan, *Chem. Rev.* 118 (2018) 9412-9454.
- [8] Z. Lei, F. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 60 (2021) 16294-16308.
- [9] L. Wang, W. Du, Z. Hu, K. Uvdal, L. Li, W. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 58 (2019) 14026-14043.
- [10] A.N. Bismillah, I. Aprahamian, *Chem. Soc. Rev.* 50 (2021) 5631-5649.
- [11] V.N. Nguyen, A. Kumar, M.H. Lee, J. Yoon, *Coord. Chem. Rev.* 425 (2020) 213545.
- [12] M. Kyeong, J. Lee, K. Lee, S. Hong, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 23254.
- [13] K. Gkini, A. Verykios, N. Balis, A. Kaltzoglou, M. Papadakis, K.S. Adamis, K.K. Armadorou, A. Soultati, C. Drivas, S. Gardelis, I.D. Petsalakis, L.C. Palilis, A. Fakharuddin, M.I. Haider, X. Bao, S. Kennou, P. Argitis, L. Schmidt-Mende, A.G. Coutsolelos, P. Falaras, M. Vasilopoulou, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 1120 -1131.
- [14] G.L. Fu, H. Pan, Y.H. Zhao, C.H. Zhao, *Org. Biomol. Chem.* 9 (2011) 8141- 8146.
- [15] M.A. Kaloo, A.R. Sekhar, R.V.R. Reddy, R.S. Raman, J. Sankar, *J. Mater. Chem. C* 4 (2016) 2452-2456.
- [16] C.L. Liu, Y. Chen, D.P. Shelar, C. Li, G. Cheng, W.F. Fu, *J. Mater. Chem. C* 2 (2014) 5471-5478.
- [17] M. Chapran, E. Angioni, N.J. Findlay, B. Breig, V. Cherpak, P. Stakhira, T. Tuttle, D. Volyniuk, J.V. Grazulevicius, Y.A. Nastishin, O.D. Lavrentovich, P.J. Skabara, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 4750-4757.
- [18] W.J. Shi, P.C. Lo, A. Singh, I. Ledoux-Rak, D.K.P. Ng, *Tetrahedron.* 68 (2012) 8712.
- [19] G. Ulrich, A. Barsella, A. Boeglin, S. Niu, R. Ziessel, *ChemPhysChem.* 15 (2014) 2693.
- [20] D.K. Kölmel, A. Hörner, J.A. Castañeda, J.A.P. Ferencz, A. Bihlmeier, M. Nieger, S. Bräse, L.A. Padilha, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 4538-4545.

- [21] G.B. Guseva, E.N. Lapshina, E.V. Antina, Y.V. Ereemeeva, S.A. Lisovskaya, A.A. Izmailov, L.E Nikitina, Halogen-substituted meso-BODIPY ethers as effective photosensitizers for antimycotic photodynamic therapy. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 454 (2024) 115700.
- [22] M.J. Pittet, R. Weissleder, Intravital imaging, *Cell*. 147 (2011) 983-991.
- [23] Yan, M.; He, D.; Zhang, L.; Sun, P.; Sun, Y.; Qu, L.; Li, Z., *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 157 (2022) 116771.
- [24] K. Kim, C. Jo, S. Easwaramoorthi, J. Sung, D.H. Kim, D.G. Churchill, *Inorg. Chem.* 49 (11) (2010) 4881-4894.
- [25] J. Bañuelos, V. Martin, C.F. Azael Gomez-Duran, I.J. Arroyo Cordoba, E. Peña Cabrera, I. Garcia-Moreno, A. Costela, M.E. Perez-Ojeda, T. Arbeloa, I.L. Arbeloa, *Chem. Eur. J.* 17 (26) (2011) 7261-7270.
- [26] R.I. Roacho, A. Metta-Magaña, M.M. Portillo, E. Peña-Cabrera, K.H. Pannell, *J. Org. Chem.* 78 (9) (2013) 4245-4250.
- [27] L. Li, B. Nguyen, K. Burgess, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 18 (10) (2008) 3112– 3116.
- [28] K. Umezawa, Y. Nakamura, H. Makino, D. Citterio, K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (5) (2008) 1550–1551.
- [29] L.N. Sobenina, A.M. Vasil'tsov, O.V. Petrova, K.B. Petrushenko, I.A. Ushakov, G. Clavier, R. Meallet-Renault, A.I. Mikhaleva, B.A. Trofimov, *Org. Lett.* 13 (10) (2011) 2524.
- [30] S. Choi, J. Bouffard, Y. Kim, *Chem. Sci.* 5 (2) (2014) 751-755.
- [31] J. Bañuelos, V. Martin, C.F. Azael Gomez-Duran, I.J. Arroyo Cordoba, E. Peña Cabrera, I. Garcia-Moreno, A. Costela, M.E. Perez-Ojeda, T. Arbeloa, I.L. Arbeloa, *Chem. Eur. J.* 17 (26) (2011) 7261-7270.
- [32] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys Rev.* 140 (1965) 1133-1138.
- [33] Y. Zhao, D.G. Truhlar, *J Chem Phys.* 125 (2006) 194101.
- [34] D. Jacquemin, E.A. Perpète, G.E. Scuseria, *Chem Phys Lett.* 465 (2008) 226-229.
- [35] T. Burganov, S. Katsyuba, A. Zagidullin, *Dyes Pigments.* 164 (2019) 363-371.

# **CHAPITRE I**

## **GENERALITES SUR LA SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE**



**I.1. Introduction**

Au quotidien, nous sommes constamment exposés à des ondes électromagnétiques provenant de diverses sources. Les stations de radio émettent des ondes radio, les fours à micro-ondes et les téléphones portables utilisent des micro-ondes, les ordinateurs et les télécommandes utilisent des ondes infrarouges pour communiquer à courte distance, les lampes émettent de la lumière visible, les rayons ultraviolets peuvent brûler notre peau, les rayons-X sont utilisés en médecine et les rayons gamma sont émis par des matériaux radioactifs dans les centrales nucléaires. Ces ondes électromagnétiques se propagent dans le vide à la même vitesse que la lumière, ( $c=2,9979 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ ) sous forme d'ondes de champ électromagnétique. Bien que seule une partie de ces ondes soit visible sous forme de lumière, nous sommes constamment exposés à leur présence [1].

La spectroscopie consiste à étudier l'interaction des ondes électromagnétiques avec la matière : réfraction, absorption, transmission, fluorescence, diffusion et résonance [2]. Au 17<sup>ème</sup> siècle, Newton a établi les fondements de l'optique en démontrant que la lumière blanche est composée d'un spectre de couleurs se déplaçant à des vitesses différentes. Les prismes de verre transmettent la majeure partie du rayonnement électromagnétique, et la lumière se plie lorsqu'elle change de vitesse en passant d'un milieu à un autre. Les solutions de sulfate de cuivre(II) paraissent bleues car elles absorbent toutes les longueurs d'onde du spectre visible, à l'exception du bleu, qui est réfléchi par leur surface.

Alors qu'à l'échelle macroscopique, le rayonnement électromagnétique se comporte comme une onde, à l'échelle atomique et moléculaire, sa nature est plus proche de celle d'une particule, constituée de photons dotés d'un paquet d'énergie discrète :

$$E = h \nu \quad (1)$$

Où  $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ (J .s)}$  (constante de Planck)

$\nu = \text{fréquence (s}^{-1}\text{)}$ .

$E = \text{énergie (J)}$

Le produit de la fréquence et de la longueur d'onde,  $\lambda$ , du rayonnement est la vitesse  $c$  de la lumière dans le vide [3] :

$$c = \lambda \nu$$

## I.2. La spectroscopie UV-visible

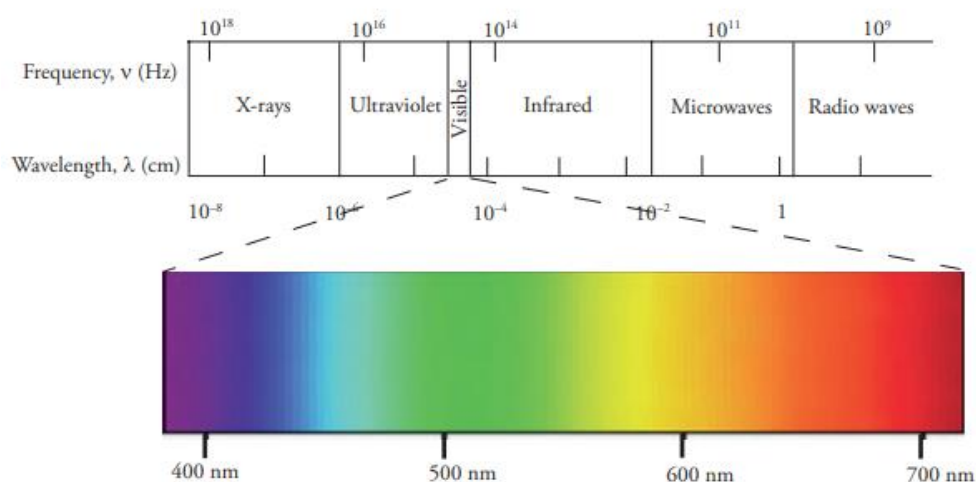
### I.2.1. Introduction

La spectroscopie UV-visible a une histoire riche qui remonte au 17<sup>e</sup> siècle. Isaac Newton a joué un rôle clé en 1666 en montrant que la lumière blanche est composée de différentes longueurs d'onde lorsqu'elle est passée à travers un prisme de verre. Par la suite, d'autres scientifiques tels que William Wollaston, Joseph Fraunhofer, William Herschel, et David Brewster ont apporté des contributions significatives à la compréhension de la nature ondulatoire et corpusculaire de la lumière, ainsi qu'à l'observation et à la description des spectres solaires et stellaires [4].

Plus tard, la spectroscopie UV-visible est devenue une technique largement utilisée en chimie analytique pour fournir des informations qualitatives et quantitatives sur les substances [5]. Cette technique s'est avérée précieuse dans de nombreux domaines, de l'analyse chimique à la recherche en biologie et en environnement [6]. Elle repose sur la capacité des molécules à absorber des radiations lumineuses à des longueurs d'onde spécifiques [7].

### I.2.2. Domaine spectral

Les lumières visible et UV sont définies comme la partie du spectre électromagnétique (Figure I.1) située entre 10 nm et 780 nm. La partie visible du spectre électromagnétique s'étend de 400 à 780 nm et la gamme UV de 10 à 400 nm [8].



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

### I.2.3. Loi d'absorption du rayonnement

La loi de Beer-Lambert, également connue sous le nom de loi d'absorption de Beer-Lambert, est un principe fondamental en spectroscopie UV-VIS. Elle établit une relation entre l'absorbance d'une solution et sa concentration, ainsi que le coefficient d'absorption molaire et le coefficient optique.

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon(\lambda) \cdot l \cdot C \quad (2)$$

Où : A : l'absorbance

$\epsilon(\lambda)$ : coefficient d'absorption molaire ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ )

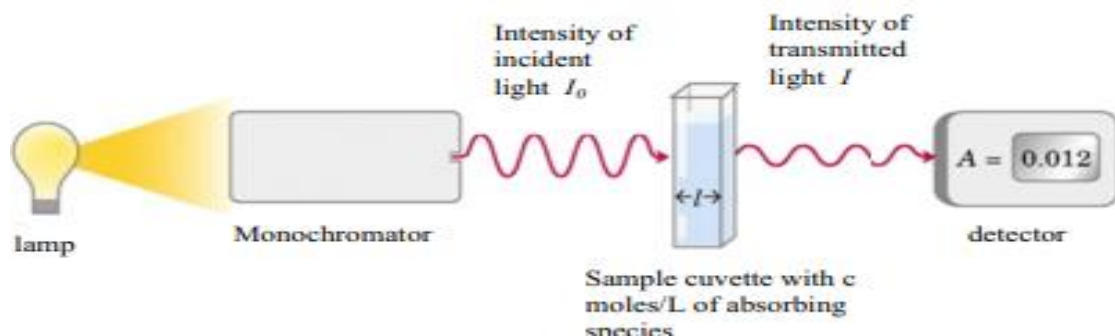
l : longueur de la cellule

C : concentration de l'espèce absorbante dans la solution ( $mol \cdot L^{-1}$ ).

$I_0$  : l'intensité de la lumière incidente

I : est l'intensité de la lumière transmise

La variation de l'absorption de lumière selon la loi de Beer-Lambert peut être expliquée de la manière suivante : une longueur de trajet plus importante à travers l'échantillon entraînera une absorption plus importante de lumière (Figure I.2). De plus, plus la concentration de l'échantillon est élevée, plus la lumière sera absorbée. En outre, certaines transitions électroniques sont plus efficaces en absorption de lumière que d'autres, ce qui peut varier par ordre de grandeur de l'absorptivité molaire (Figure I.3). [9]



**Figure I.2.** Schéma pour la mesure de l'absorption d'un échantillon donné (diagramme de la loi de Beer-Lambert)

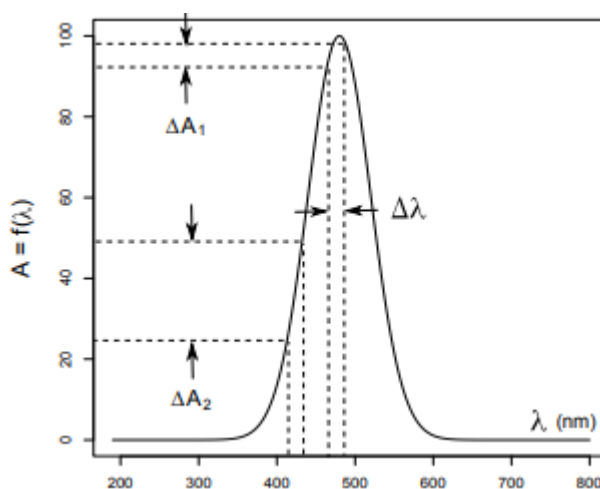


Figure I.3. Raie d'absorption uv-vis

I.2.4. Principe de la spectroscopie UV-Vis

Un atome peut passer à un niveau d'énergie supérieur en absorbant de la lumière, ou à un niveau d'énergie inférieur en émettant de la lumière. Cela se produit lorsque les électrons de l'atome absorbent des photons de lumière, les faisant passer à des niveaux d'énergie plus élevés, ou lorsque les électrons redescendent à des niveaux d'énergie inférieurs, émettant ainsi des photons de lumière [10]. Au niveau microscopique, une transition électronique se produit lorsqu'un électron passe d'une orbitale moléculaire fondamentale HOMO à une orbitale moléculaire excitée LUMO (Figure I.3). Cela correspond à un changement de la population électronique entre ces deux orbitales [11,12].

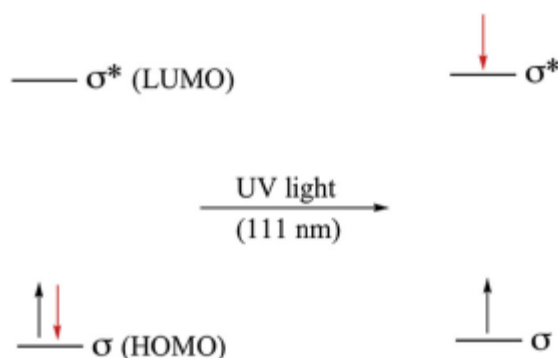


Figure I.3. Orbitales moléculaires (OM) d'une molécule d'Hydrogène :

### I.2.5. Energie d'une molécule

L'énergie d'une molécule provient de deux termes principaux : l'énergie cinétique de translation par rapport à un référentiel fixe, qui dépend de la température et est responsable de la pression exercée par la substance sur les parois du récipient qui la contient et l'énergie propre, qui se décompose en plusieurs termes. Pour le mouvement des molécules, on trouve une énergie de rotation, notée  $E_{rot}$ , associée aux mouvements de rotation autour d'un axe passant par le centre d'inertie, et une énergie de vibration,  $E_{vib}$ , associée aux mouvements des atomes autour de leur position d'équilibre. Pour les électrons, on a une énergie électronique,  $E_{el}$ , et une énergie de translation du système  $E_{trans}$  [13]. Ce qui permet d'exprimer l'énergie propre par leur somme:

$$E = E_{rot} + E_{vib} + E_{el} + E_{trans} \quad (3)$$

### I.2.6. Types de transitions électroniques

#### I.2.6.1. Transitions électroniques dans les composés organiques

La plupart des molécules organiques et des groupes fonctionnels présentent une transparence dans les régions UV-VIS du spectre électromagnétique, Lorsqu'elles absorbent un seuil minimum de rayonnement les électrons passent à un état d'énergie plus élevé. Trois types d'orbitales sont impliqués :  $\sigma$  et  $\pi$ , n [3].

#### -Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$

C'est la transition d'un électron d'une OM liante  $\sigma$  vers une OM antiliante  $\sigma^*$ , elle exige une quantité significative d'énergie. Elle apparaît dans le lointain UV vers 130 nm. C'est cette intense transition électronique qui explique pourquoi les hydrocarbures saturés tels que l'hexane ou le cyclohexane sont caractérisés par des liaisons de type  $\sigma$  (Figure I.4).

#### -Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

Les molécules contenant une double liaison éthylénique isolée présentent une bande d'absorption prononcée vers 170 nm, et la position de cette bande est influencée par la présence de substituants hétéroatomiques.

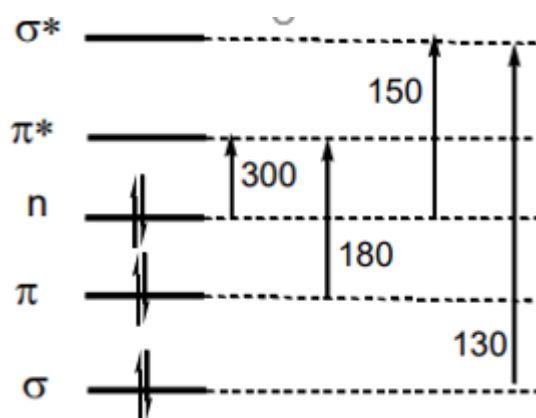
#### -Transition $n \rightarrow \sigma^*$

La transition  $n \rightarrow \sigma^*$  concerne les molécules saturées contenant un hétéroatome. L'observation du transfert d'un électron depuis une paire libre (doublet n) des atomes O, N, S, X vers une OM

non-liante se produit à des longueurs d'onde spécifiques : environ 180 nm pour les alcools, 220 nm pour les amines, 190 nm pour les éthers.

#### -Transition $n \rightarrow \pi^*$

Ce type de transition a lieu dans le cas des molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres appartenant à un système insaturé, tels que : carbonyle (entre 270 et 280 nm) [14].



**Figure I.4.** Les divers transitions dans les molécules non conjuguées

### I.2.6.2. Transitions électroniques dans les composés inorganiques

#### -Transition $d \rightarrow d$

En chimie inorganique, de nombreux composés contiennent des électrons engagés dans des orbitales moléculaires d, ce qui entraîne des transitions de faible absorptivité situées dans le domaine visible, responsables de colorations. Comme les complexes  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  ou  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  qui sont bleus [14].

#### -Transitions de transfert de charge

Les transitions électroniques dans les complexes de transfert de charge se produisent lorsque des électrons sont transférés entre un donneur et un accepteur, ce qui peut entraîner une transition vers un état excité. Ces transitions sont souvent associées à des énergies d'excitation de l'ordre de l'électronvolt [15].

### I.2.7. Les chromophores

Les composés organiques contiennent des groupes fonctionnels tels que les cétones, les amines, les dérivés nitrés, etc., qui sont responsables de l'absorption en UV/VIS et sont appelés groupements chromophores (Tableau I.1). Un composé transparent dans le proche UV et porteur d'un ou de plusieurs de ces groupes constitue un chromogène [16].

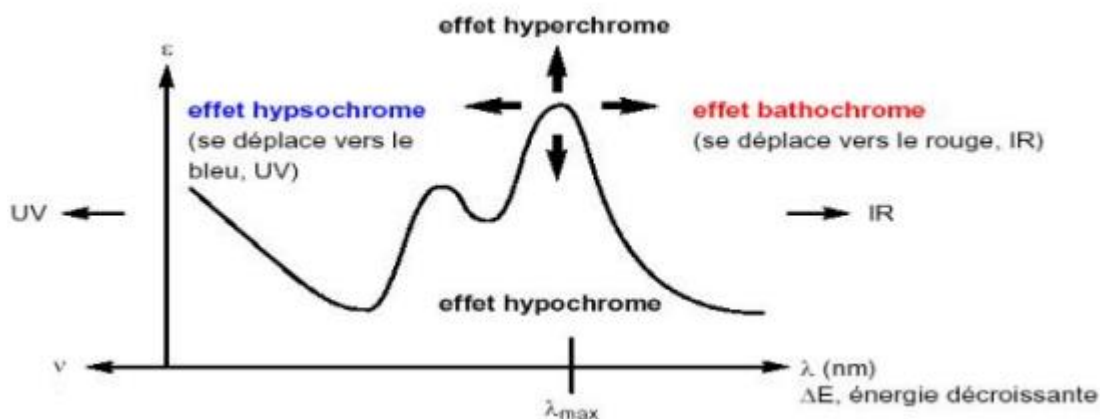
**Tableau I.1.** Chromophores caractéristiques de quelques groupements azotés.

Nom	Chromophore	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ ( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
amine	$-\text{NH}_2$	195	3 000
oxime	$=\text{NOH}$	190	5 000
nitro	$-\text{NO}_2$	210	3 000
nitrite	$-\text{ONO}$	230	1 500
nitrate	$-\text{ONO}_2$	270	12
nitroso	$-\text{N}=\text{O}$	300	100

### I.2.8. Effet de l'environnement sur les transitions électroniques

La position, l'intensité et la forme des bandes d'absorption des composés en solution sont influencées par le solvant utilisé [17]. On observe alors plusieurs effets (Figure I.5):

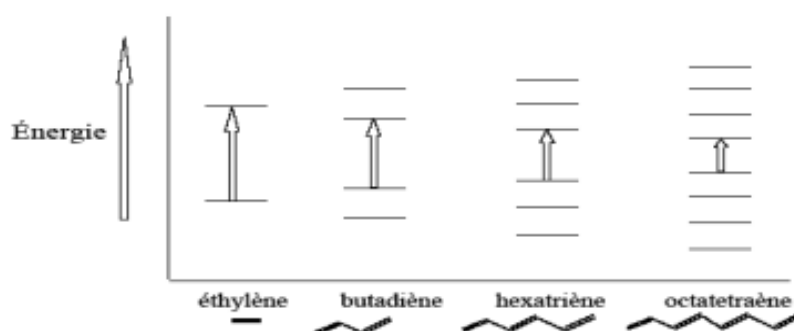
- Effet bathochrome: déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde.
- Effet hypsochrome: déplacement des bandes d'absorption vers les courtes longueurs d'onde.
- Effet hyperchrome: augmentation de l'intensité d'absorption.
- Effet hypochrome: diminution de l'intensité d'absorption.



**Figure I.5.** Effet de l'environnement sur les transitions électroniques

### I.2.9. Effet de la conjugaison sur les transitions électroniques

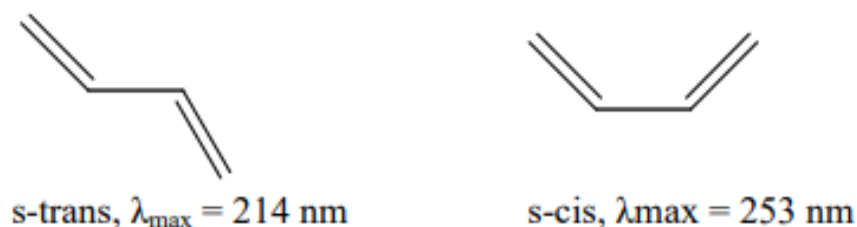
Lorsqu'une molécule présente un système  $\pi$  conjugué, les niveaux d'énergie se rapprochent, ce qui entraîne un déplacement de la bande d'absorption vers des longueurs d'onde plus élevées, phénomène déclenché effet bathochrome (Figure I.6). Cela se produit pour les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  et  $n \rightarrow \pi^*$  [17]. La valeur de la longueur d'onde est proportionnelle au nombre de doubles liaisons. Par exemple, pour l'allène (2 liaisons  $\pi$  non conjuguées  $C=C=C$ ) il y a une bande à 241 nm ( $\epsilon \approx 2000$ ). Autres cumulènes ont plusieurs bandes dont la longueur d'onde et l'intensité croissent avec le nombre de doubles liaisons [14].



**Figure I.6.** Les niveaux énergétiques en fonction de l'augmentation de conjugaison dans la molécule.

### I.2.10. Effet de la conformation sur les transitions électroniques

La transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  d'un chromophore diénique présente une énergie différente en fonction de la conformation s-cis ou s-trans [14]. La conformation s-cis indique que les deux groupes alkyles sont du même côté de la double liaison, tandis que la conformation s-trans signifie qu'ils sont de part et d'autre de la double liaison (Figure I.7.).



**Figure I.7.** Conformations du butadiène

### I.2.11. Effet de la substitution

La position de la bande d'absorption varie en fonction de la présence de substituants sur le chromophore (Figure I.8). Par exemple, lorsque le groupement éthylénique est substitué, la bande d'absorption due à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  est déplacée vers le visible, ce qui est connu sous le nom d'effet bathochrome. En d'autres termes, l'ajout de substituants influence la longueur d'onde à laquelle la molécule absorbe la lumière [18].

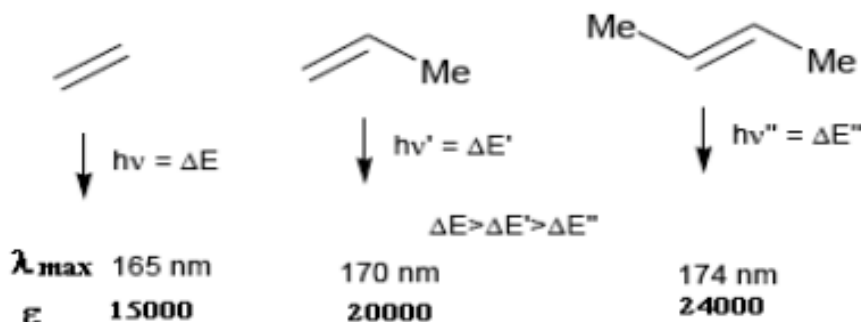


Figure I.8. Effet de la substitution sur l'absorption

### I.2.12. Règles de sélection

La plupart des états d'excitation électronique des molécules contiennent suffisamment d'énergie pour dissocier la molécule, c'est pourquoi seules les transitions électroniques qui obéissent aux règles de sélection du dipôle électrique sont généralement examinées. Ces règles déterminent quelles transitions électroniques sont permises en se basant sur les changements de moment dipolaire électrique associés à ces transitions. Ainsi, les transitions électroniques qui ne provoquent pas de variation du moment dipolaire ne sont pas autorisées [10]. Ces règles de sélection sont une conséquence des propriétés symétriques de la fonction d'onde dans deux états d'énergie [19].

-La première règle de sélection est connue sous le nom de règle de Laporte [20], «les transitions entre états de même parité sont interdites ». En d'autres termes, les transitions d-d pures sont interdites mais des transitions telles que s-p, p-d ou d-f seraient permises. Cela signifie qu'une transition est interdite si elle implique une redistribution des électrons dans le même type d'orbitale. Plus précisément, cette règle peut être exprimée sous la forme  $\Delta\Lambda = \pm 1$ .

-La deuxième règle est appelée règle de sélection de spin ou encore règle de sélection de la multiplicité [21], les transitions entre fonctions d'onde de spins différents sont interdites (interdiction de spin). Plus simplement,  $\Delta S = 0$ .

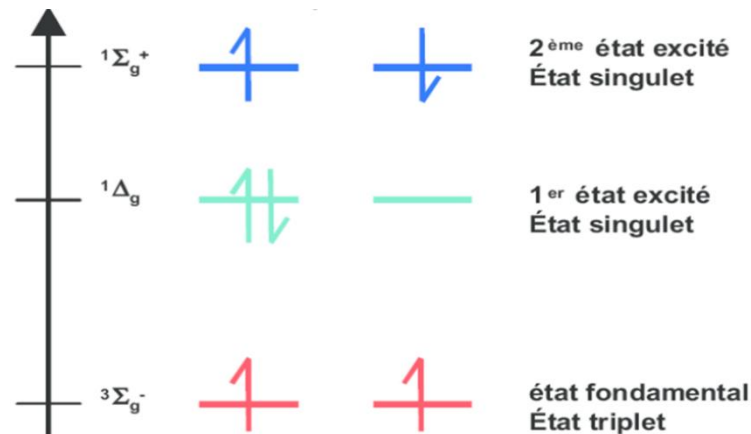
### I.3. La fluorescence

#### I.3.1. Introduction

La luminescence est un phénomène physique qui consiste en l'émission d'une lumière non thermique par une substance excitée de manière non incandescente [21]. Parmi les types de luminescence, on distingue : la photoluminescence, l'électroluminescence, la fluorescence, et la phosphorescence. La fluorescence se produit lorsque les fluorophores émettent des photons de leur état excité le plus bas vers l'état fondamental, libérant de l'énergie avec une longueur d'onde précise. Cette émission provient d'une population de fluorophores excités, ce qui entraîne une intensité directement proportionnelle au nombre de fluorophores et à leur énergie émise. Des transitions simultanées de différents niveaux vibratoires contribuent au spectre de fluorescence, qui présente un maximum correspondant à la transition d'émission. Les durées de vie de la fluorescence se situent généralement entre la picoseconde et la nanoseconde, ce qui est en fait un processus rapide. Pour observer la fluorescence, les fluorophores doivent être continuellement excités [22]. La fluorescence d'un composé aromatique contenant des substituants cycliques acides ou basiques est généralement sensible au pH. En effet, la longueur d'onde et l'intensité de l'émission lumineuse peuvent varier en fonction de la forme protonée ou non protonée du composé [23].

#### I.3.2. État d'excitation des singulets et des triplets

L'état singulet est atteint lorsque tous les spins électroniques sont appariés et que les niveaux d'énergie électronique ne se séparent pas en présence d'un champ magnétique. En revanche, l'état doublet est atteint lorsqu'un électron non apparié peut avoir deux orientations possibles en présence d'un champ magnétique, ce qui confère une énergie différente au système [23]. Lorsqu'un électron est excité à un niveau d'énergie supérieure, un singulet ou un triplet peut se former (Figure I.9). Dans un état singulet excité, l'électron est promu dans la même orientation de spin qu'à l'état fondamental (apparié). Dans un état excité triplet, l'électron promu a la même orientation de spin (parallèle) que l'autre électron non apparié. Les états singlet, doublet et triplet sont calculés à l'aide de l'équation de multiplicité,  $2S+1$ , où  $S$  est le moment angulaire total du spin (somme de tous les spins des électrons). Les spins individuels sont désignés par spin up ( $s = +1/2$ ) ou spin down ( $s = -1/2$ ) [23,24].



**Figure I.9.** États de la molécule d'oxygène : état fondamental, 1<sup>er</sup> et 2<sup>e</sup> états excités.

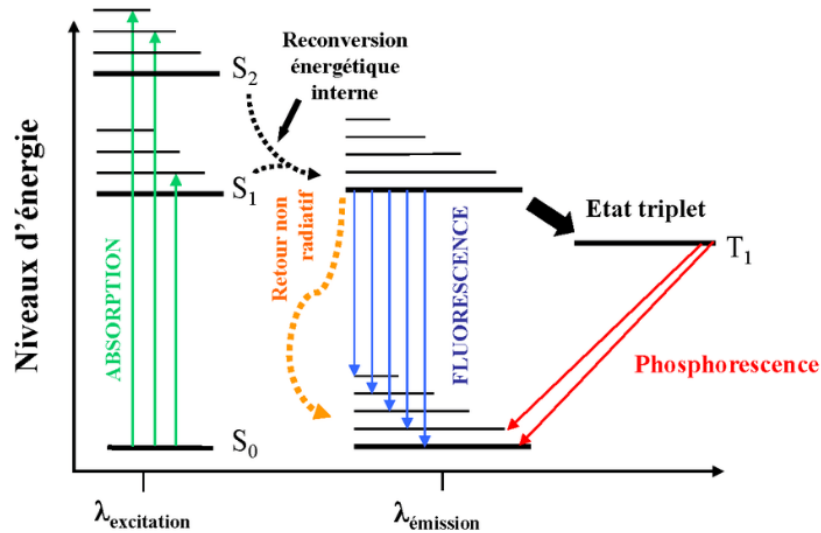
### I.3.3. Diagramme de Perrin-Jablonski

Le diagramme de Perrin-Jablonski (Figure I.10) est un diagramme qui représente les niveaux d'énergie d'une molécule et les transitions entre eux. Le diagramme est constitué de plusieurs niveaux d'énergie, qui sont représentés par des lignes horizontales. Les niveaux d'énergie les plus bas sont situés à gauche, et les niveaux d'énergie plus élevés sont situés à droite. Les transitions entre les niveaux d'énergie sont représentées par des flèches verticales. Il est utilisé pour expliquer les processus de fluorescence et de phosphorescence [21]. Une molécule captant un photon peut subir divers processus après excitation :

- Excitation : la molécule peut atteindre n'importe quel niveau vibrationnel d'un état singulet ( $S_1$ ) ou d'un état doublet ( $S_2$ ). Elle reste dans cet état durant une très brève période (environ  $10^{-15}$  S).
- Conversion interne : la molécule retourne rapidement vers le niveau vibrationnel le plus bas de l'état excité ( $S_1$ ) en moins de  $10^{-12}$  S. Ce phénomène est appelé conversion interne (CI).
- Relaxation : après la conversion interne, la molécule se trouve toujours dans l'état  $S_1$ , mais ses niveaux vibrationnels ont commencé à se stabiliser autour du niveau le plus bas.
- Fluorescence : à partir de l'état  $S_1$ , la molécule libère des photons et passe à l'état fondamental  $S_0$  en temps variant de  $10^{-9}$  à  $10^{-7}$  s. Ce phénomène est appelé fluorescence.

Lorsqu'une molécule passe directement de l'état  $S_1$  à l'état fondamental  $S_0$  sans émission de photons, on parle de désexcitation non radiative. De même, quand une molécule passe de l'état

S1 à un état triplet (T1) avec inversion de spin, on parle de passage inter-système ou croisement inter-système [25].



**Figure I.10.** Diagramme de Perrin-Jablonski

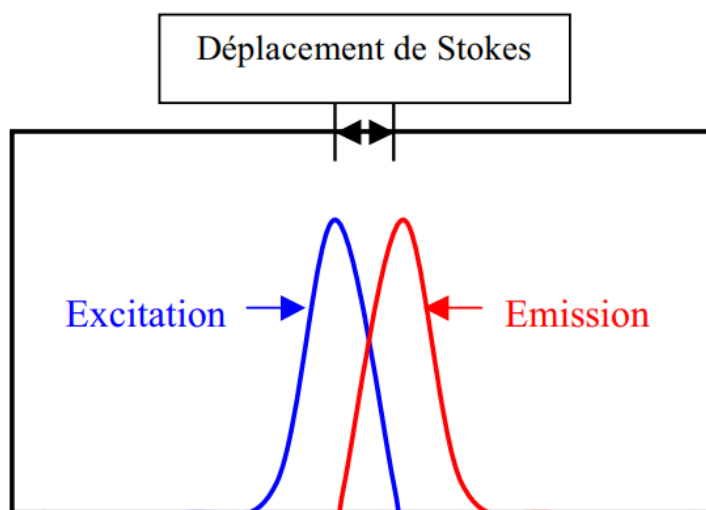
Les transitions entre les niveaux d'énergie peuvent être classées en trois catégories principales [25, 26] :

- Transitions électroniques inter-systèmes (IS)** : Ces transitions se produisent entre les états singlets et les états triplés. Les transitions IS sont responsables de la phosphorescence.
- Transitions électroniques intra-systèmes (IS)** : Ces transitions se produisent entre les états singlets ou entre les états triplés. Les transitions IS sont responsables de la fluorescence.
- Transitions vibrationnelles (v)** : Ces transitions se produisent entre les niveaux d'énergie vibrationnels d'un état électronique donné.

#### I.3.4. Déplacements de Stokes

Le déplacement de Stokes [27] est la différence en longueur d'onde, en fréquence ou en nombre d'onde entre la position du pic du spectre d'absorption et le pic du spectre de luminescence (fluorescence ou phosphorescence) de la même transition électronique (Figure

I.11). Ce phénomène est observé lorsque, suite à l'absorption d'un photon, un atome ou une molécule subit une relaxation vibrationnelle avant de retourner à son état initial en émettant un photon d'énergie inférieure à celui absorbé, d'où une longueur d'onde plus grande. En revanche, un déplacement anti-Stokes se produit lorsque l'émission se fait à une énergie supérieure à celle absorbée, avec une longueur d'onde plus courte [28].



**Figure I.11.** Illustration du déplacement de Stokes [29]

Le décalage de Stokes trouve son explication dans un schéma de Perrin-Jablonski où l'excitation initiale conduit à un niveau vibrationnel plus élevé du S1, suivi d'une désintégration rapide non radiative vers l'état vibratoire fondamental du S1. Cela se traduit par une fluorescence de moindre énergie que le photon absorbé, entraînant ainsi une longueur d'onde plus étendue [30]. L'étendue du déplacement de Stokes varie en fonction du fluorophore spécifique et de son environnement de solvation, avec des solvants plus polaires entraînant généralement des déplacements de Stokes plus importants [31].

**I.3.5. Caractéristiques de la fluorescence**

Les caractéristiques clés de la fluorescence [25] incluent :

- Longueur d'onde d'émission maximale : la position et l'intensité du pic d'émission sont directement liées à celles de l'excitation.
- Le rendement quantique de la fluorescence  $\Phi_f$  est défini comme le ratio entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés.
- Le coefficient d'extinction molaire ( $\epsilon$ ), également appelé intensité d'absorption ou absorbance spécifique, mesure l'efficacité avec laquelle un fluorophore capture la lumière dans un milieu spécifique. Cette mesure s'appuie sur la loi de Beer-Lambert [9,32].
- La luminosité, exprimée par l'intensité de fluorescence  $I$ , est déterminée en multipliant le coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  par le rendement quantique de fluorescence de l'échantillon analysé.
- durée de vie de fluorescence : correspond à la durée moyenne pendant laquelle un état excité persiste avant de retourner à son état fondamental. La durée peut être de quelques femtosecondes à quelques secondes. La fluorescence ne s'éteint pas instantanément mais suit une décroissance exponentielle en fonction du temps, Plus le temps de vie de fluorescence est court, plus la sensibilité du fluorochrome sera bonne.

**I.3.6. Facteurs influençant l'intensité de la fluorescence moléculaire**

Plusieurs facteurs influencent l'intensité de la fluorescence moléculaire, ils peuvent être classés en deux types [33] :

- La structure du fluorophore : la capacité d'une molécule à absorber et émettre de la lumière dépend de sa structure moléculaire, comme la conjugaison : on peut citer la conjugaison, le nombre de cycles, les interactions intramoléculaires de la structure.
- L'environnement du fluorophore : plusieurs facteurs environnementaux peuvent influencer l'intensité de la fluorescence d'un échantillon. Parmi ces facteurs, on peut citer la température, la polarité du solvant, le pH, la formation de liaisons hydrogène, la viscosité de la solution et la photo-décomposition de l'échantillon. Ces éléments peuvent tous jouer un rôle significatif dans la modulation de l'intensité de la fluorescence émise par un fluorophore.

**Références bibliographiques**

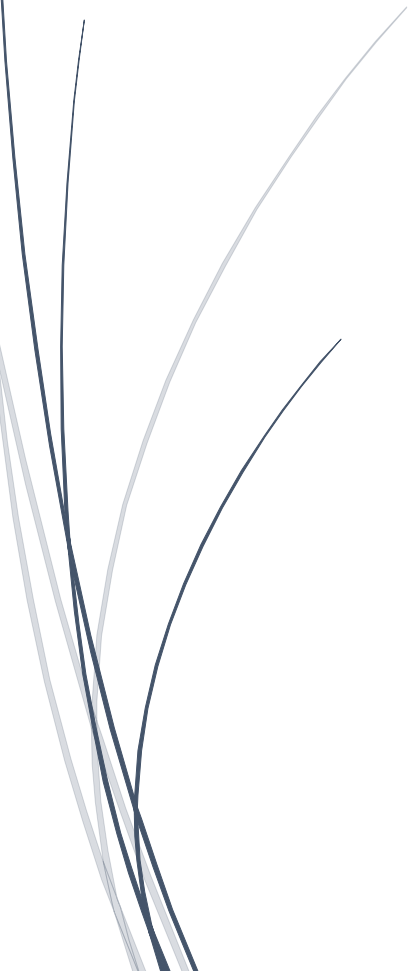
- [1] A. Gratién, Spectroscopie ultraviolet-visible et infrarouge de molécules clés atmosphériques. Thèse de doctorat, Université Paris. 12 (2008).
- [2] R.J. Ouellette, J.D. Rawn, UV–Visible and Infrared Spectroscopy. In Organic Chemistry (Second Edition), Eds. Academic Press. (2018).
- [3] D.C. Boffito, C. Neagoe, G. Cerrato, C. Boffito, G.L. Chiarello, C.L. Bianchi, M.G. Rigamonti, A. Benamer, G.S. Patience, Spectroscopy. In Experimental Methods and Instrumentation for Chemical Engineers (Second Edition), G.S. Patience, Eds. Elsevier. (2018).
- [4] S. Le Gars, La spectroscopie, repères historiques. Centre François Viète, Nantes.
- [5] A.S Bernard, S. Clède, M. Emond, Techniques expérimentales en Chimie, Eds, Dunod. (2012).
- [6] C. De Caro, H. Claudia, UV/VIS Spectrophotometry. Fundamentals and Applications. (2015).
- [7] Alexandre-Tudo, J. L.; Du Toit, W., The role of UV-visible spectroscopy for phenolic compounds quantification in winemaking. *Frontiers and new trends in the science of fermented food and beverages* (2018); pp 200-204.
- [8] B.J. Clark, T. Frost, M.A. Russell, UV spectroscopy. Techniques, instrumentation, data handling / UV Spectrometry Group (First Edition), B.J. Clark, T. Frost, M.A. Russell, Eds. Chapman & Hall: London. (1993).
- [9] T.G. Mayerhöfer, S. Pahlow, J. Popp, The Bouguer-Beer-Lambert Law: Shining Light on the Obscure. *Chem Phys Chem*. 21 (2020).
- [10] J. Tennyson, Astronomical spectroscopy. An introduction to the atomic and molecular physics of astronomical spectra (Second Edition), J. Tennyson, Eds. World Scientific. (2011) 1-223.
- [11] B.P. Kafle, Chapter 9 - Molecular luminescence spectroscopy. In *Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry*, B.P. Kafle, Eds. Elsevier. (2020) 269-296.
- [12] S.N. Jha, Chapter 6 - Spectroscopy and Chemometrics. In *Rapid Detection of Food Adulterants and Contaminants*, S.N. Jha, Eds. Academic Press: San Diego. (2016) 147-214.

- [13] P.W. Atkins, J. de Paula, Chimie-Physique. Eds. DeBoeck. (2004).
- [14] F.B. Tamboura, cours de chimie analytique et spectroscopie. Université Alioune DIOP de Bambey. Disponible sur : <http://www.foad.uadb.edu.sn/mod/book/view.php?id=1679>
- [15] F. GUEDIRA, Cours de Spectroscopie Ultraviolette. master sciences analytique. Université Mohammed V-Agdal.
- [16] F. Rouessac, A. Rouessac, ANALYSE CHIMIQUE (6<sup>ème</sup> édition). Eds. Dunod. (2004).
- [17] N. Latelli, cours d'introduction à la spectroscopie. chimie de l'environnement . Université Mohamed Boudiaf M'sila.
- [18] A. Elhaji, Cours de Techniques Spectroscopiques chapitre III. Faculté des Sciences de Rabat.
- [19] B.P. Kafle, Chapter 2 - Theory and instrumentation of absorption spectroscopy: UV–VIS spectrophotometry and colorimetry. In Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry, B.P. Kafle, Eds. Elsevier. (2020) 17-38.
- [20] F. Guédira, cours de la Spectroscopie électronique des complexes des métaux de transition. Master de chimie. Faculté des Sciences de Rabat.
- [21] B. Valeur, Lumière et luminescence: ces phénomènes lumineux qui nous entourent. Eds. Belin. (2005).
- [22] J.R. Albani, Chapter 2 - Fluorescence: Principles and Observables. In Structure and Dynamics of Macromolecules. Absorption and Fluorescence Studies ,J.R. Albani, Eds. Elsevier Science Amsterdam. (2004) 55-98.
- [23] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, Principles of Instrumental Analysis. Thomson Brooks/Cole. (2007).
- [24] M. barberi-heyob, C. Frochot, L. Bezdetsnaya-Bolotina, D. Brault, D. Dumas, F. Guillemin, P. Krausz, P. Maillard, B. Maunit, J.L. Merlin, S. Mordon, J.F. Muller, T. Patrice, G. Simonneaux, C. Tanielian, La photochimie : Guérir et protéger. La thérapie photodynamique. (2007).
- [25] R. Franco, V. Castaing, R. Hahn, N. Gautier, Jonathan, P., La luminescence moléculaire : définitions. Exemples et applications A -Photoluminescence. (2015).

- [26] A.Mounier, S. Lazare, F. Daniel, un nouvel outil pour l'étude de la fluorescence UV des matériaux du patrimoine culturel. (2020) 99-121.
- [27] C. Denneval, Design, synthesis and evaluation of bimodal contrastophores for tow-photon microscopy and positron emission tomography. (2014).
- [28] N. John, S. George, Chapter 5 - Raman Spectroscopy. In Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization, S. Thomas, R. Thomas, A.K. Zachariah, R.K. Mishra, Eds. Elsevier. (2017) 95-127.
- [29] G. Szepetiuk, C. Piérard-Franchimont, P. Quatresooz, G.E. Piérard, Fondements physico-biologiques de la fluorescence cutanée. Revue Pathologie Biologie. 60 (6) (2012) 380-386.
- [30] Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy (3rd Edition). Eds. Springer. (2006).
- [31] Granite, UV Vis Spectroscopy- UV Vis Spectroscopy Applications [Internet]. Edinburgh Instruments.
- [32] S. Dhimi, A.J.D. Mello, G. Rumbles, Photochem. Photobiol. (61) (1995) 341–346.
- [33] C. Denneval, Design, synthesis and evaluation of bimodal contrastophores for tow-photon microscopy and positron emission tomography. (2014).

# **CHAPITRE II**

## **SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

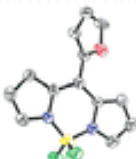
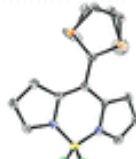
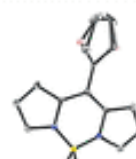
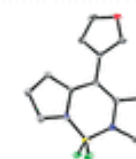
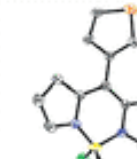


L'influence de la substitution en position 8 (mésio-) sur les propriétés spectroscopiques et photophysiques du BODIPY est la moins prévisible. Dans certains cas, même de petites variations dans la structure électronique du substituant en position mésio peuvent modifier de manière inattendue les propriétés optiques du fluorophore. En effet,

### Article 1

Dans leur article intitulé «*Crystallographic, Photophysical, NMR Spectroscopic and Reactivity Manifestations of the "8-Heteroaryl Effect" in 4,4-Difluoro-8-(C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>X)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (X = O, S, Se) (BODIPY) Systems* » [1],

K. Kim & al. ont montré que les espèces 2-hétérocycliques présentent des valeurs  $\lambda_{\text{abs,max/em,max}}$  plus grandes par rapport aux espèces 3-hétérocycliques, sur la base des effets électro-attracteurs. Ces composés résistent à la décomposition et subissent uniformément un décalage vers le rouge des valeurs  $\lambda_{\text{abs}}$  maximal.

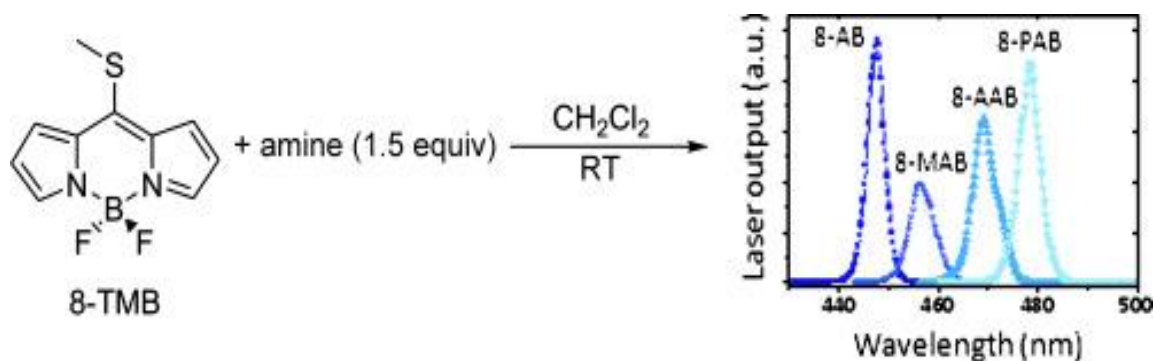
	"2-Furyl"	"2-Thienyl"	"2-Selenenyl"	"3-Furyl"	"3-Thienyl"
<b>Molecular Structure</b>					
<b>V / Z (Å)</b>	293.4	294.8	298.2	285.3	306.8
<b>Aryl angle (°)</b>	26.6	42.4	43.7	38.7	44.2
<b><math>\lambda_{\text{max}}</math> (nm)</b>	515	505	506	497	497
<b><sup>1</sup>H NMR <math>\delta</math> H<sub>3</sub> (ppm)</b>	7.44	7.26	7.24	7.18	7.09
<b>Lifetime (ns)</b>	2.60	0.74	0.27	4.26	1.86

- L'introduction de groupements aminés de différentes forces de donneurs d'électrons dans la mésio-position du noyau BODIPY qui a récemment permis d'obtenir les nouveaux colorants BODIPY avec une absorption et une émission efficaces dans la région spectrale bleue.

### Article 2

Dans leur article intitulé « *New 8-Amino-BODIPY Derivatives: Surpassing Laser Dyes at Blue-Edge Wavelengths* » [2],

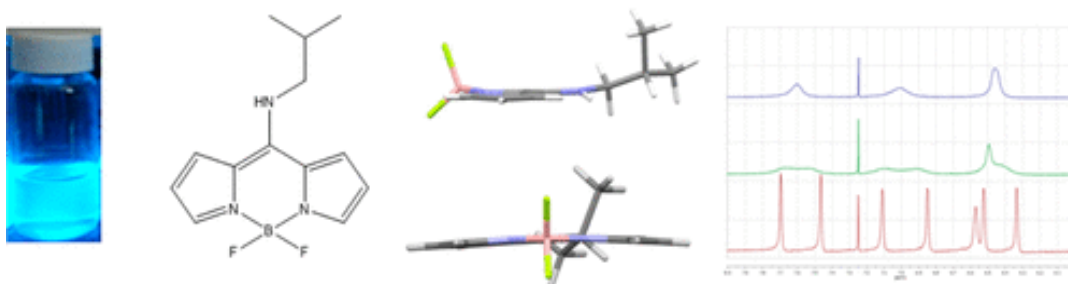
J. Bañuelos & al. ont fait la conception, la synthèse et la caractérisation de nouveaux colorants BODIPY sur mesure avec une absorption et une émission efficaces dans la région spectrale bleue. Le défi majeur est la gestion efficace de la force donneuse d'électrons du motif de substitution, afin de moduler l'émission de ces nouveaux colorants sur une large gamme spectrale (430-500 nm). Une relation directe entre le caractère donneur d'électrons du substituant et l'extension du décalage hypsochrome spectral est observée à travers l'augmentation d'énergie de l'état LUMO. Cependant, lorsque le caractère donneur d'électrons du substituant est suffisamment élevé, un processus de transfert de charge intramoléculaire semble diminuer la capacité de fluorescence de ces colorants, en particulier dans les milieux polaires. Certains des nouveaux colorants BODIPY rapportés offrent des rendements quantiques de fluorescence très élevés, proches de l'unité, et des déplacements de Stokes importants, conduisant à des lasers à colorant très efficaces dans la partie bleue du spectre ; cela reste jusqu'à présent une région inexploitée avec les BODIPY.



### Article 3

Dans leur article intitulé : «8-Amino-BODIPYs: Structural Variation, Solvent-Dependent Emission, and VT NMR Spectroscopic Properties of 8-R<sub>2</sub>N-BODIPY» [3],

R.I. Roacho & al. ont montré que les fluorophores 3a et 3b sont des émetteurs bleus et l'efficacité de l'émission est étroitement liée à la polarité du solvant, par exemple hexane > toluène > DCM > THF > MeOH > H<sub>2</sub>O, un effet également noté par la variation d'émission dans les solvants alcooliques. (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH, n = 1–6. Dans les systèmes à solvants mixtes, l'ajout de 10 à 15 % du solvant le plus polaire entraîne une transformation des propriétés d'émission en celles du solvant polaire. Le composé 4 n'a aucune émission dans tous les solvants.

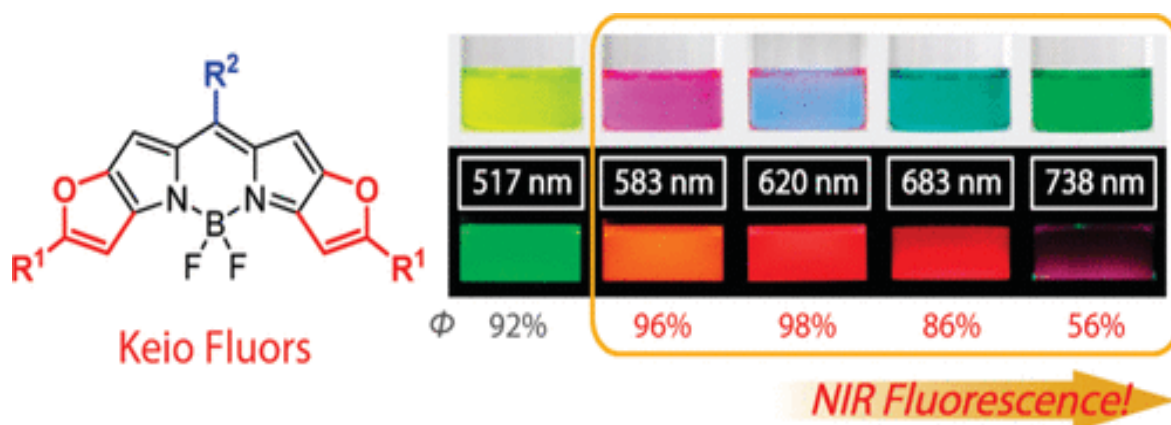


- L'introduction de substituants attracteurs d'électrons, tels que CN ou CF<sub>3</sub>, en position méso déplace les caractéristiques spectrales des systèmes BODIPY dans la région rouge.

Article 4

Dans leur article intitulé: «*Bright, Color-Tunable Fluorescent Dyes in the Visible–Near-Infrared Region* » [4],

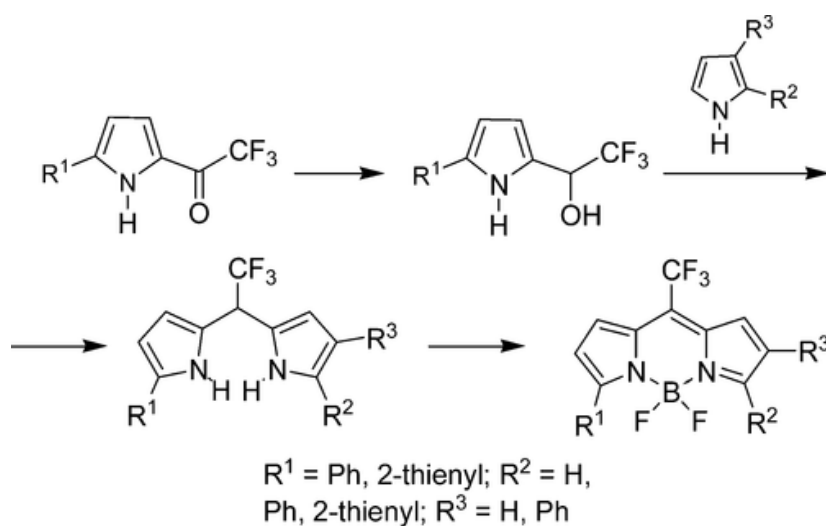
K. Umezawa & al. ont montré que les Keio Fluors nouvellement synthétisés, à base de bore-dipyrrrométhène (BDP), possèdent des propriétés optiques excellentes et utiles : des couleurs vives et une émission nette dans la région visible–proche infrarouge (583-738 nm), des rendements quantiques élevés ( $\Phi$  : 0,56–0,98), des coefficients d'extinction élevés (185 000–288 000  $M^{-1}cm^{-1}$ ) et de bonnes photostabilités. Ces propriétés optiques sont supérieures à celles de la plupart des colorants fluorescents existants tels que les rhodamines, les cyanines ou d'autres colorants fluorescents à base de BDP.



Article 5

Dans leur article intitulé: «*General Route to Symmetric and Asymmetric meso-CF<sub>3</sub>-3(5)-Aryl(hetaryl)- and 3,5-Diaryl(dihetaryl)-BODIPY Dyes* » [5],

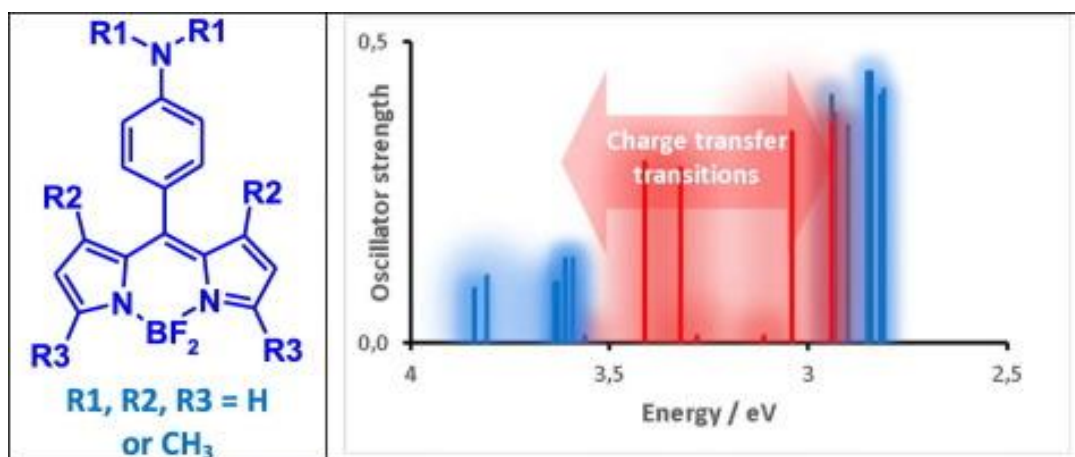
L.N. Sobenina & al. ont montré qu'une voie générale et efficace vers des colorants méso-CF<sub>3</sub>-BODIPY symétriques et asymétriques jusqu'à présent inaccessibles a été développée. Les étapes clés comprennent la réduction des 2-trifluoroacétylpyrroles disponibles en alcools correspondants qui sont ensuite condensés avec des pyrroles. Le procédé permet au BODIPY avec des substituants 3(5)aryl(hétaryle) et 3,5-diaryl(hétaryle) d'être facilement assemblé. Les colorants BODIPY synthétisés sont fluorescents dans la région de 560 à 680 nm.



### Article 6

Dans leur article intitulé «*Effect of methyl substituents on the electronic transitions in simple meso-aniline-BODIPY dyes: RI-CC2 and TD-CAM-B3LYP computational investigation*» [6],

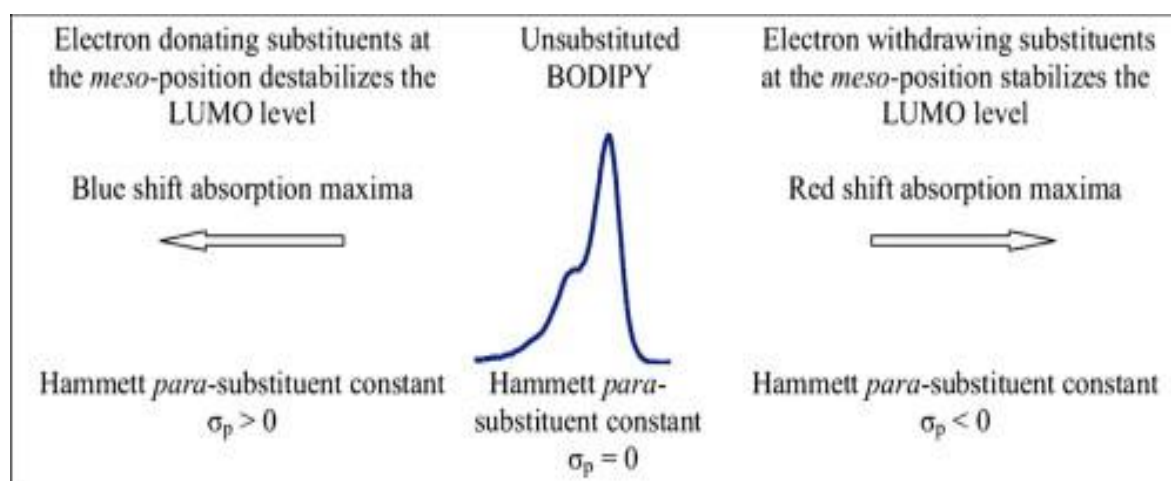
L.N. Sobenina & al. ont montré que les transitions électroniques  $S_0 \rightarrow S_i$ ,  $i = 1-5$  de quatre colorants 8-(4-aniline) BODIPY et quatre colorants 8 (N,N-diméthyl) BODIPY, différents par le nombre et la position des substituants méthyle dans le cadre BODIPY, ont été étudiées. En utilisant théoriquement les méthodes de doubles clusters couplés (CC2) et TD-CAM B3LYP. Les substituants méthyle dans le cadre BODIPY et le fragment d'aniline en position méso perturbent faiblement l'énergie des excitations locales  $S_0 \rightarrow S_1$ ,  $S_0 \rightarrow S_3$  et  $S_0 \rightarrow S_4$  par rapport à la molécule BODIPY entièrement non substituée. Ces transitions dans les spectres expérimentaux forment les bandes d'absorption les plus longues à environ 500 nm ainsi que des bandes d'absorption de l'ordre de 300 à 400 nm. Parallèlement, la présence de fragments d'aniline conduit à l'apparition de nouvelles transitions  $S_0 \rightarrow S_2$  du caractère de transfert de charge dans les spectres électroniques des BODIPY. Ils ont également trouvé une relation linéaire entre l'énergie verticale de ces transitions de transfert de charge et le pouvoir donneur d'électrons d'un fragment d'aniline et le pouvoir d'acceptation d'électrons du noyau BODIPY en fonction du nombre et de la position des groupes méthyle. La méthode CC2 fournit la meilleure description globale des énergies d'excitation en ligne avec les observations expérimentales. En moyenne, la qualité de TD-CAM-B3LYP est presque égale à celle de CC2, cependant la méthode TD avec la fonctionnelle CAM-B3LYP sous-estime légèrement l'énergie d'excitation du CT.



Article 7

Dans leur article intitulé: «*Effect of meso-substituents on the electronic transitions of BODIPY dyes: DFT and RI-CC2 study* » [7],

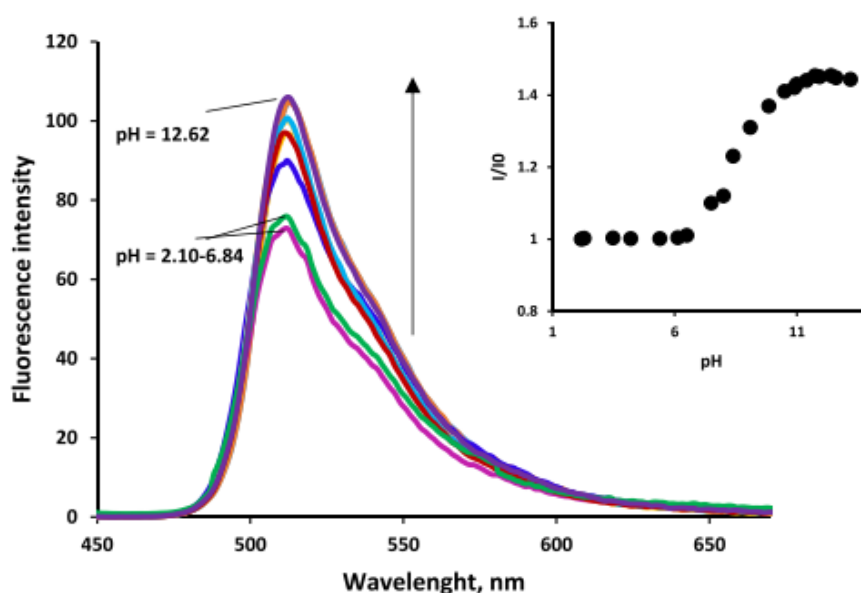
L.N. Sobenina & al. ont montré que l'influence des substituants sur les transitions électroniques des colorants modèles 8-R-BODIPY (R = NMe<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, OH, CH<sub>3</sub>, H, F, SH, Cl, Br, CF<sub>3</sub>, CN et NO<sub>2</sub>) a été étudiée. théoriquement en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TD-DFT) et les calculs de chimie quantique ab initio de doubles clusters couplés (CC2). La modélisation chimique quantique montre une relation directe entre le caractère donneur et attracteur d'électrons des substituants exprimé par les constantes de substituant de Hammett ( $\sigma_p$ ) et les changements d'énergie de l'espace HOMO – LUMO modulant les déplacements spectraux de la transition S<sub>0</sub> → S<sub>1</sub>. De bonnes corrélations linéaires des énergies LUMO calculées et  $\sigma_p$  ainsi que de la forme de HOMO et LUMO permettent d'obtenir une explication raisonnable des effets observés des substituants.



### Article 8

Dans leur article intitulé « *Effect of meso-substituent and solvent nature on spectral properties, pH-stability and affinity to blood transport proteins of BODIPY dyes* » [8]

B. Guseva & A. Ksenofontov & S. Bocharov & V. Antina & E. Nikitina, ont étudié l'effet de la nature des substituants en position *méso* et du solvant sur les propriétés spectrales, la stabilité du pH et l'affinité des colorants BODIPY pour les protéines de transport sanguin. En introduisant des résidus d'acide carboxylique et leurs esters en position *méso* de BODIPY, l'affinité des colorants pour les biostructures, notamment les protéines de transport sanguin, est augmentée. Les auteurs constatent que la *méso*-substitution et la polarité du solvant influencent les spectres d'absorption et d'émission, des déplacements hypsochromes se produisant lors du passage de solvants non polaires à des solvants polaires. Les colorants BODIPY présentent des rendements quantiques de fluorescence variables, BODIPY 1 ayant le rendement quantique le plus élevé dans tous les solvants étudiés. La durée de vie de fluorescence des colorants BODIPY varie de 0,72 à 6,21 nanosecondes et les courbes de désintégration sont monoexponentielles. Les spectres d'absorption et de fluorescence des BODIPY 3 et 4 restent inchangés dans des conditions acides mais changent lors du titrage avec une base, indiquant leur potentiel en tant que capteurs de pH. Ces colorants présentent des propriétés intéressantes pour des applications pratiques en tant que capteurs fluorescents, marqueurs et théranostiques. La conception et la synthèse de nouveaux BODIPY continuent d'être des sujets de recherche multidisciplinaire, soulignant l'importance de ces composés dans divers domaines scientifiques et médicaux.



### Article 9

Dans leur article intitulé: «*Conformational effect on the photophysics of two BODIPY dyes in a mixture of butanol and acetonitrile: Insight from the steady-state, fluorescence time-resolved spectroscopy and TD-DFT calculations* » [9]

O. Moskaieva & M. Lebedev & Y. Smortsova & E. Molchanov & J. Dubois c & O. Kalugin & Y. Marfin & A. Idrissi & FA. Miannay, on étudié l'effet de la composition du mélange acétonitrile-butanol-1 sur la photophysique de deux colorants BODIPY, BDP1 et BDP2, avec un substituant aryle et pyridine en position méso et méthyle (éthyle) en position  $\alpha$ ,  $\beta$ .

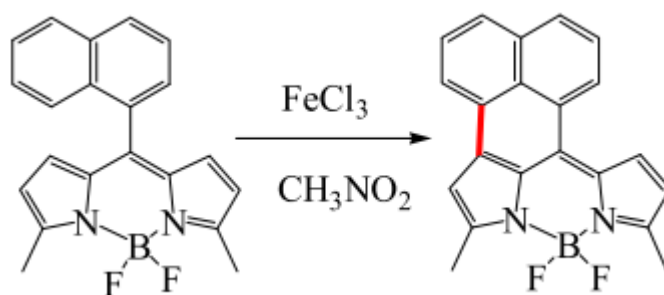
L'étude montre que les propriétés photophysiques du BDP1 dépendent faiblement de la composition du mélange, tandis que celles du BDP2 subissent deux étapes de variation. Dans la faible fraction molaire du butanol-1 (inférieure à 0,48), les propriétés photophysiques du BDP2 dépendent légèrement de la composition du mélange, et la rotation libre du groupe phényle permet à la fois une relaxation à l'état excité radiatif et non radiatif.

Pour une augmentation supplémentaire de la teneur en butanol-1, les propriétés photophysiques deviennent fortement dépendantes du changement de composition du mélange, faisant du BDP2 un rotor moléculaire sensible aux petits changements de viscosité entre 0,2 et 3 MPa.s. Les auteurs utilisent des spectroscopies à l'état stationnaire, une spectroscopie de fluorescence résolue dans le temps et des calculs théoriques pour expliquer l'effet de la structure moléculaire du BODIPY sur la photodésactivation rapide de la molécule et évaluer l'utilisation possible de ces colorants comme sondes de viscosité des milieux.

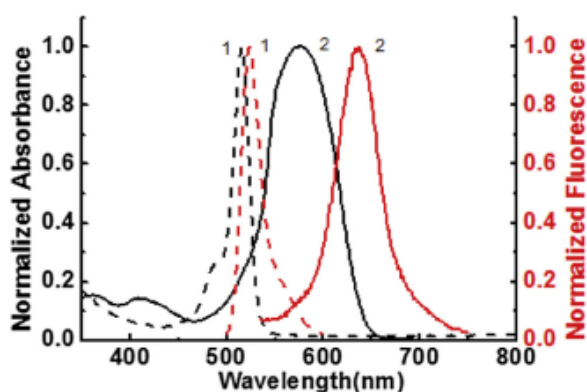
Article 10

Dans leur article intitulé « *Naphthalene-fused BODIPY with large Stokes shift as saturated-red fluorescent dye for living cell imaging* » [10]

L. Yang a, & Y. Liu & C. Ma & W. Liu & Y & Li & L. Li, ont porté la recherche sur la synthèse d'un nouveau colorant fluorescent BODIPY fusionné au naphthalène, offrant un important décalage de Stokes et une fluorescence rouge saturée adaptée à l'imagerie cellulaire vivante. Ce colorant, obtenu par oxydation avec du chlorure de fer (III), présente des décalages bathochromiques significatifs dans les spectres d'absorption et de fluorescence par rapport au BODIPY non fusionné.



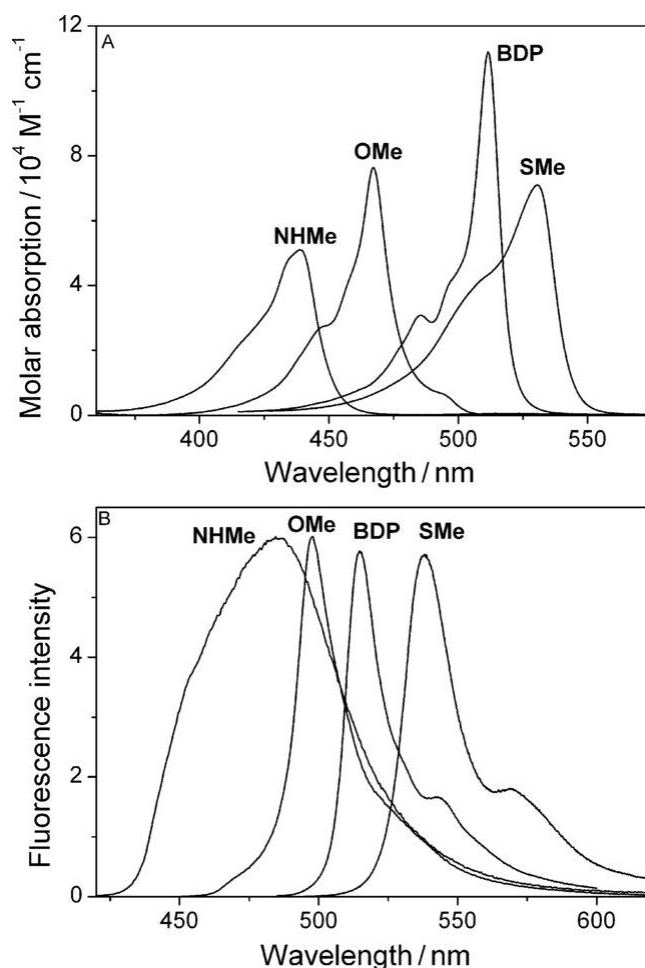
La BODIPY émet une fluorescence rouge saturée forte avec un rendement quantique de 55% et un décalage de Stokes élargi de 56 nm en  $\text{CHCl}_3$ , ce qui le rend idéal pour l'imagerie cellulaire. Les expériences d'imagerie cellulaire ont démontré son potentiel en tant que sonde dans les bio-organismes en raison de son excellent effet d'imagerie et de son grand décalage de Stokes.



Article 11

Dans leur article intitulé « *Blue-to-Orange Color-Tunable Laser Emission from Tailored Boron-Dipyrromethene Dyes* » [11]

Ixone Esnal & ses collaborateurs ont synthétisé une série de colorants au bore bipyrométhène méso-substitué (BODIPY) et étudié leurs propriétés photophysiques. L'émission laser couvrant une large région spectrale visible (du bleu à l'orange) est obtenue en modifiant simplement le caractère donneur d'électrons de l'hétéroatome en position 8. La présence supplémentaire de groupes méthyle aux positions 3 et 5 donne des colorants avec une photostabilité similaire à celle du colorant non substitué mais avec une efficacité bien améliorée. La corrélation des propriétés laser des différents colorants avec leurs propriétés photophysiques fournit des idées pour définir des stratégies de synthèse de nouveaux colorants BODIPY avec une efficacité améliorée et une émission de longueur d'onde modulée sur la région spectrale visible.

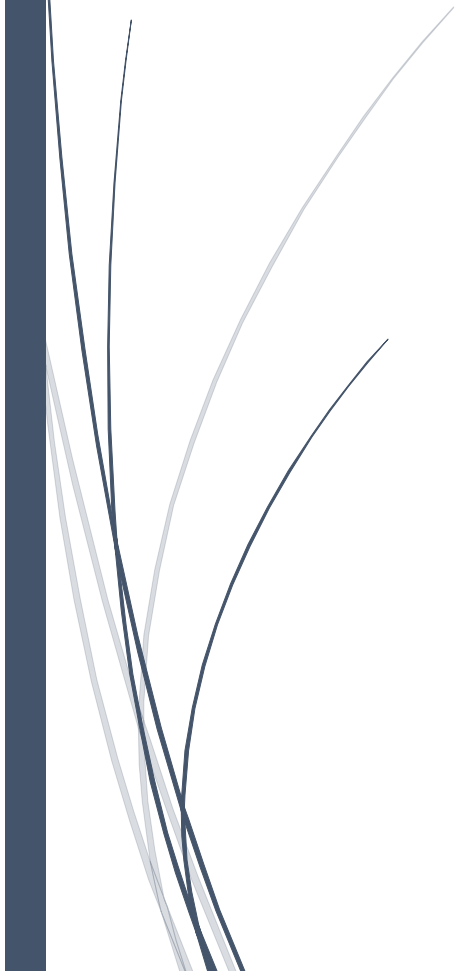


Références bibliographiques

- [1] K. Kim, C. Jo, S. Easwaramoorthi, J. Sung, D.H. Kim, D.G. Churchill, *Inorg. Chem.* 49 (11) (2010) 4881-4894.
- [2] J. Bañuelos, V. Martin, C.F. Azael Gomez-Duran, I.J. Arroyo Cordoba, E. Peña Cabrera, I. Garcia-Moreno, A. Costela, M.E. Perez-Ojeda, T. Arbeloa, I.L. Arbeloa, *Chem. Eur. J.* 17 (26) (2011) 7261-7270.
- [3] R.I. Roacho, A. Metta-Magaña, M.M. Portillo, E. Peña-Cabrera, K.H. Pannell, *J. Org. Chem.* 78 (9) (2013) 4245 - 4250.
- [4] K. Umezawa, Y. Nakamura, H. Makino, D. Citterio, K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (5) (2008) 1550-1551.
- [5] L.N. Sobenina, A.M. Vasil'tsov, O.V. Petrova, K.B. Petrushenko, I.A. Ushakov, G. Clavier, R. Meallet-Renault, A.I. Mikhaleva, B.A. Trofimov, *Org. Lett.* 13 (10) (2011) 2524 - 2527.
- [6] IK Petrushenko, KB Petrushenko, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 190 (2018) 239 – 245.
- [7] I.K. Petrushenko, K.B. Petrushenko, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 138 (2015) 623 - 627.
- [8] G.B. Guseva, A.A. Ksenofontov, P.S. Bocharov, E.V. Antina, L.E. Nikitina, *Journal of Molecular Liquids.* (2023) 371 121078.
- [9] O. Moskaieva, M. Lebedev, Y. Smortsova, E. Molchanov, J. Dubois, O. Kalugin, Y. Marfin, A. drissi, F.A. Miannay, *Journal of Molecular Liquids.* 382 (2023) 121877.
- [10] L. Yang, Y. Liu, C. Ma, W. Liu, Y. Li, L. Li, *Dyes and Pigments.* (122 ) (2015) 1-5.
- [11] I. Esnal, I. Valois-Escamilla, C.F.A. Gomez-Duran, A. Urias-Benavides, M.L. Betancourt-Mendiola, I. Lopez-Arbeloa, J. BaÇuelos, I. Garcia-Moreno, A. Costela, E. PeÇa-Cabrera, *Chem. Phys. Chem.* 14 (2013) 4134.

# **CHAPITRE III**

## **RESULTATS & INTERPRETATION**



## I. METHODOLOGIE DE CALCULS

### 1. Introduction

Tous les calculs ont été effectués à l'aide du programme Gaussian 09 [1], et les résultats visualisés avec le logiciel GaussView 06 [2].

Les géométries optimisées du 8-R-BODIPY dans son état électronique fondamental (S0) et dans son premier état excité (S1) ont été obtenues respectivement aux niveaux DFT la théorie de fonctionnelle de la densité et sa version dépendante du temps TD-DFT [3], en utilisant la fonctionnelle B3LYP [4] et la base d'orbitales atomiques 6-31G(d,p) [5]. La géométrie du 8-R BODIPY a été entièrement optimisée sans aucune contrainte sur la symétrie et toutes les fréquences de vibration obtenues sont positives.

Pour les spectres d'absorption et d'émission, les excitations verticales (S0→Si) à la géométrie optimisée S0 et les transitions S1→S0 à la géométrie optimisée S1 ont été calculées aux niveaux TD-DFT [3] en utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP [6] et la base des orbitales atomiques 6-311++G(d,p).

Quant à l'effet de solvant sur les propriétés optoélectroniques, il a été étudié avec le modèle C-PCM (*Conductor-like Polarizable Continuum Model*) [7].

### 2. Rappels théoriques

#### 2.a. Fonctionnelle Hybride B3LYP

La fonctionnelle hybride la plus courante est connue sous le nom de B3LYP [8], elle fusionne l'échange d'Hartree-Fock avec les fonctionnelles LSDA et GGA [9].

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

Avec : a = 0,20, b = 0,72 et c = 0,81. Les valeurs des paramètres a, b et c ont été déterminées de façon à minimiser les écarts entre les prédictions théoriques et les résultats expérimentaux.

#### 2.b. La fonctionnelle CAM-B3LYP

La fonctionnelle CAM-B3LYP (Coulomb-attenuating method) est une fonctionnelle hybride, proposée par Tawada et al [6]. Cette fonctionnelle apporte une meilleure description des

interactions électroniques à longue portée en réintroduisant un terme d'échange de type Hartree-Fock (HF) dans la fonctionnelle.

Cette fonctionnelle combine les qualités hybrides de B3LYP avec une correction pour les interactions à longue portée. La CAM-B3LYP a été recommandée pour sa capacité à reproduire avec succès les énergies atomiques totales [6,10].

$$E_x^{LC-DFT} = E_x^{SR-DFT} + E_x^{LR-HF}$$

La fonction CAM-B3LYP comprend 19% de contribution en Hartree-Fock (HF) à courte portée et 65% HF à longue portée. La région intermédiaire est décrite par la fonction d'erreur standard avec un paramètre de 0,33 [6].

### 2.c. Les bases d'orbitales atomiques

#### ➤ 6-31 G(d,p)

La base 6-31G est composée de deux ensembles de fonctions : une fonction de base approximée par 6 gaussiennes pour représenter les électrons du cœur, et deux fonctions de base approximées respectivement par trois gaussiennes pour les électrons internes et une gaussienne pour les électrons de valence [11]. Le (d,p) indique que des fonctions de polarisation ont été ajoutées, avec une fonction de type d sur les atomes lourds et une fonction de type p sur les atomes d'hydrogène [12].

#### ➤ 6-311++ G(d,p)

Dans la base 6-311++ G(d,p) [13], 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 [14]. Cet ensemble de base comprend des fonctions de polarisation supplémentaires pour améliorer la précision des calculs de structure électronique, le rendant ainsi plus adapté aux systèmes complexes ou à ceux impliquant des atomes lourds et des espèces chargées [15].

#### ➤ cc-pVTZ

La base cc-pVTZ (*Correlation Consistent Polarized Valence Triple Zeta*), inclut des fonctions de polarisation pour permettre une meilleure description de la corrélation électronique. Elle est souvent utilisée comme référence pour évaluer la convergence des résultats en fonction de la taille de la base [16].

### 2.d. Le modèle de solvation C-PCM

Le modèle de solvation C-PCM (*Conductor-like Polarizable Continuum Model*) [7] est une approche implicite pour modéliser les effets de solvation. Dans ce modèle, le solvant est représenté comme un milieu diélectrique homogène et polarisable, tandis que le soluté est une molécule située dans une cavité définie par sa surface accessible au solvant. Le C-PCM, dérivé du modèle PCM, est souvent préféré pour ses avantages dans la modélisation des interactions soluté-solvant [7].

### 2.e. Le programme Gaussian 09

Gaussian 09 [17] est un logiciel de chimie numérique développé et mis à jour depuis 1970 par John Pople et ses collaborateurs. Il est largement utilisé pour les calculs de structure électronique et de propriétés moléculaires basés sur les principes de la mécanique quantique. Il utilise des fonctions gaussiennes pour représenter les orbitales atomiques, ce qui accélère les calculs par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. Il permet de réaliser une grande variété de calculs, comme l'optimisation de géométrie, le calcul de fréquences vibrationnelles, l'analyse de population, etc.

### 2.f. Gaussview 06

Le logiciel GaussView est une interface graphique avancée et puissante conçue pour travailler en conjonction avec le logiciel Gaussian [18]. Il permet aux utilisateurs d'importer ou de construire des structures moléculaires, de configurer, lancer, surveiller et contrôler les calculs gaussiens, ainsi que de récupérer et visualiser les résultats, le tout sans quitter l'application. GaussView simplifie la création de fichiers d'entrée pour les calculs Gaussian en offrant une interface conviviale pour la construction de structures moléculaires, l'interprétation des résultats, la visualisation des spectres calculés, le traçage des propriétés et l'animation des vibrations. Il est largement utilisé dans le domaine de la chimie computationnelle pour faciliter les tâches liées à la modélisation moléculaire et aux calculs de chimie quantique [2].

## II. Structures chimiques des composés étudiés

Les composés étudiés (schéma 1) dérivent du 8-R BODIPY où la position méso est occupée par un substituant R. Ces substituants sont des groupements dont les effets électroniques (donneur ou attracteur) sont quantifiés par la valeur de la constante de Hammett  $\sigma_p$  [19]. Les paramètres de Hammett permettent de modéliser les influences électroniques des substituants sur les systèmes aromatiques [20].

Les différents substituants utilisés dans notre travail, sont les suivants :

R = NMe<sub>2</sub>, NHCH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, NHNH<sub>2</sub>, OH, NHOH, OCH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, H, F, SH, Cl, Br, CHO, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CO, CF<sub>3</sub>, CN, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> et SO<sub>2</sub>CN.

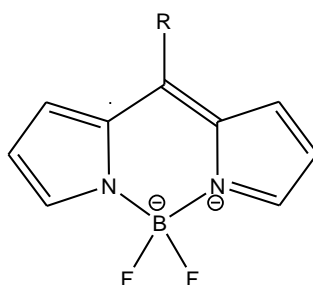


Schéma III.1. Structures chimiques des composés étudiés

## III. Résultats et interprétation

### 1-Optimisation des géométries à l'état fondamental

La structure géométrique de la molécule 8-H-BODIPY dans son état électronique fondamental S<sub>0</sub> est bien étudiée dans la littérature [21]. Selon les données cristallographiques, le 8-H-BODIPY complètement non substitué possède une géométrie «*en selle de cheval*». L'atome de bore n'est pas coplanaire à la structure moléculaire et s'écarte du plan de base d'un angle de 4.3° en phase gazeuse. La méthode DFT-B3LYP/6-31G(d,p) prédit une géométrie en accord avec celle décrite. Dans le Tableau 1 sont résumés les paramètres géométriques obtenus pour cette molécule. Les résultats obtenus montrent que la géométrie de la molécule 8H-BODIPY optimisée avec B3LYP/6-31G(d,p) donne des paramètres géométriques qui sont en bon accord avec les valeurs expérimentales et avec les résultats des calculs théoriques disponibles dans la littérature [22]. En comparaison avec les données expérimentales [21], la DFT prédit des longueurs des liaisons C-N et N-B légèrement plus petites dans le cycle à six chaînons, ainsi qu'une liaison B-F plus petite et une liaison C-N légèrement plus longue dans le cycle pyrrole.

Tableau 1. Paramètres géométriques de 8H-BODIPY obtenus avec B3LYP/6-31G(d,p)

Longueur de liaison (Å)		Angle de liaison (°)	
C1-C2	1.39	C1C2C3	121.9
C2-C3	1.39	C2C3N17	120.4
C1-N18	1.39	C2C1N18	120.4
C3-N17	1.39	C1N18B19	125.8
N17-B19	1.57	N18B19N17	105.3
N18-B19	1.57	C3N17B19	125.8
B19-F20	1.38	F20B19F21	111.8
B19-F21	1.38	N18C1C8	108.2
C2-H4	1.08	C1C8C10	106.9
C1-C8	1.41	C8C10C9	106.6
C3-C5	1.41	C10C9N18	110.4
N17-C6	1.33	C9N18C1	107.6
N18-C9	1.33	N17C3C5	108.2
C9-H14	1.08	C3C5C7	106.9
C10-H15	1.08	C5C7C6	106.6
C8-H16	1.08	C7C6N17	110.4
C6-H13	1.08	C6N17C13	107.6
C6-C7	1.41	N17B19F21	109.8
C7-H12	1.08	N17B19F20	109.8
C7-C5	1.38	N18B19F21	109.8
C5-H11	1.08	N18B19F20	109.8
-	-	C2C1C8	119.0
-	-	C5C3C2	131.3

## 2-Propriétés électroniques à l'état fondamental (S0)

Les substituants donneurs et accepteurs affectent différemment les énergies des orbitales moléculaires frontières (FMO),  $E_{\text{HOMO}}$  et  $E_{\text{LUMO}}$  ainsi que le moment dipolaire à l'état fondamental  $\mu_g$ . En effet, d'après nos résultats obtenus avec les niveaux B3LYP/6-31G (d,p) et B3LYP/cc-pvtz présentés dans le [Tableau 2](#) :

-la LUMO est beaucoup plus sensible à la substitution que la HOMO. Les groupements électro-donneurs ( $\sigma_p < 0$ ) déstabilisent la LUMO en augmentant son énergie  $E_{\text{LUMO}}$  par rapport au 8-H BODIPY complètement non substitué ( $\sigma_p = 0$ ), tandis que les groupements électro-attracteurs ( $\sigma_p > 0$ ) la stabilisent en diminuant son énergie.

-En ce qui concerne l'énergie de la HOMO,  $E_{\text{HOMO}}$  reste quasiment constante quelle que soit la nature du substituant.

Donc, en passant des substituants électro-donneurs aux substituants électro-accepteurs, la fonctionnelle B3LYP combinée aux bases d'orbitales atomiques 6-31G(d,p) et cc-PVTZ, prédit une plus forte diminution de  $E_{\text{LUMO}}$  par rapport à  $E_{\text{HOMO}}$ . Par conséquent, dans les deux cas, l'écart HOMO-LUMO ( $\Delta E_{\text{HL}}$ ) augmente pour les substituants électro-donneurs et diminue pour les substituants électro-attracteurs. Ces résultats sont en parfait accord avec les données expérimentales et avec ceux obtenus avec les méthodes utilisées par Petrushenku et ses collaborateurs [21]. Par ailleurs, il est intéressant de remarquer les mêmes effets sur le moment dipolaire ( $\mu_g$ ) à l'état fondamental, puisqu'il augmente pour les substituants électro-donneurs et diminue pour les substituants électro-attracteurs.

Dans le [Tableau 3](#) sont présentés les coefficients de régression linéaire ainsi que l'équation de la forme :  $y = a_0 + a_1 \sigma_p$  et les coefficients de corrélation R pour les grandeurs  $y = E_{\text{LUMO}}$ ,  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $\Delta E_{\text{HL}}$  et  $\mu_g$ . Les graphiques (a)  $E_{\text{HOMO}}$ , (b)  $E_{\text{LUMO}}$ , (c)  $\Delta E_{\text{HL}}$  ainsi que (d)  $\mu_g$  en fonction de  $\sigma_p$  sont présentés sur la [Figure 1](#). On peut voir alors que :

- $E_{\text{LUMO}}$  est très bien corrélée à  $\sigma_p$  ( $R^2=0.94/0.94$ ) et elle est très sensible à la substitution en position méso du BODIPY ( $a_1=-0.95/0.94$ )

- $E_{\text{HOMO}}$  est aussi très bien corrélée à  $\sigma_p$  ( $R^2=0.93/0.93$ ), mais elle est moins sensible à la substitution ( $a_1 = -0.46/0.41$ )

-le gap énergétique  $\Delta E_{\text{HL}}$  est très bien corrélé aussi à  $\sigma_p$  ( $a_1 = -0.02/$  ;  $R^2=0.84/0.81$ )

-le moment dipolaire à l'état fondamental  $\mu_g$  est très bien corrélé à  $\sigma_p$  ( $a_1=-3.60/-3.63$ ;  $R^2=0.83/0.90$ ).

Tableau 2. Propriétés électroniques à l'état fondamental des composés 8R-BODIPY étudiés

Substituant	$\sigma_p$	$\mu_g$ (D)	$E_{HOMO}$ (au)	$E_{LUMO}$ (au)	$\Delta E_{H-L}$ (au)	$\Delta E_{H-L}$ (eV)
<i>NMe<sub>2</sub></i>	-0.83	7.2025	-0.21056	-0.07962	0.13094	3.561
		7.5704	-0.22209	-0.09062	0.13147	
<i>NH<sub>2</sub></i>	-0.66	6.6467	-0.21442	-0.08088	0.13354	3.630
		6.9298	-0.2264	-0.09265	0.13375	
<i>NHNH<sub>2</sub></i>	-0.55	8.1717	-0.20843	-0.07500	0.13343	3.629
		5.9898	-0.20842	-0.09353	0.11489	
<i>OH</i>	-0.37	4.6798	-0.22179	-0.09395	0.12784	3.477
		4.2435	-0.23197	-0.11359	0.11838	
<i>OMe</i>	-0.27	5.8012	-0.21651	-0.08912	0.12739	3.465
		4.6765	-0.23008	-0.11144	0.11864	
<i>Me</i>	-0.17	4.6950	-0.21726	-0.10130	0.11596	3.154
		4.9290	-0.22852	-0.11241	0.11611	
<i>H</i>	0	3.9960	-0.2197	-0.10520	0.11450	3.114
		4.2063	-0.23084	-0.11642	0.11442	
<i>F</i>	0.06	2.9205	-0.22754	-0.10538	0.12216	3.322
		2.9979	-0.23897	-0.11715	0.12182	
<i>SH</i>	0.15	3.9942	-0.22358	-0.10710	0.11648	3.168
		3.4289	-0.23418	-0.12445	0.10973	
<i>Cl</i>	0.23	2.8418	-0.22768	-0.11333	0.11435	3.110
		3.1738	-0.23804	-0.12351	0.11453	
<i>Br</i>	0.23	3.0873	-0.2268	-0.11294	0.11386	3.097
		3.2699	-0.23774	-0.12406	0.11368	
<i>CHO</i>	0.42	2.2977	-0.22868	-0.13453	0.09415	2.560
		2.3736	-0.23986	-0.14479	0.09507	
<i>CF<sub>3</sub></i>	0.54	2.0115	-0.22975	-0.12218	0.10757	2.925
		1.9798	-0.24154	-0.13423	0.10731	
<i>CN</i>	0.66	0.5596	-0.23664	-0.13512	0.10152	2.761
		0.2581	-0.24761	-0.14558	0.10203	
<i>NO<sub>2</sub></i>	0.78	0.6332	-0.2376	-0.1393	0.09830	2.673
		0.4536	-0.24798	-0.14542	0.10256	
<i>SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub></i>	0.96	0.6374	-0.23839	-0.13738	0.10101	2.747
<i>SO<sub>2</sub>CN</i>	1.26	1.9951	-0.24508	-0.14600	0.09908	2.694
		0.8559	-0.25507	-0.15677	0.09830	

Tableau 3. Coefficients de régression linéaire  $a_0$  et  $a_1$  de l'équation :  $y = a_0 + a_1 \sigma_p$ , calculés avec les niveaux B3LYP/6-31 G (d,p) et B3LYP/cc-pvtz,  $y = E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$ ,  $\Delta E_{\text{HL}}$  et  $\mu_g$ .

<b>y</b>	<b>Base d'OAs</b>	<b>Pente (<math>a_1</math>)</b>	<b>Ordonnée (<math>a_0</math>)</b>	<b><math>y = a_0 + a_1 \sigma_p</math></b>
<b><math>E_{\text{HOMO}}</math></b>	6-31G(d.p)	-0.461976930	-6.064601910	$y = -0.46x - 6.043$
	cc-PVTZ	-0.414938210	-6.388637222	$y = -0.415x - 6.388$
<b><math>E_{\text{LUMO}}</math></b>	6-31G(d.p)	-1.016194130	-2.860579150	$y = -0.951x - 2.860$
	cc-PVTZ	-0.936742104	-3.223821993	$y = -0.936x - 3.223$
<b><math>\Delta E_{\text{HL}}</math></b>	6-31G(d.p)	-0,020368140	0,117751660	$y = -0,02x + 0,117$
	cc-PVTZ	-0,019176916	0,11631074	$y = -0,019x + 0,116$
<b><math>\mu_g</math></b>	6-31G(d.p)	-3,602497590	4,17425118	$y = -3,602x + 4,174$
	cc-PVTZ	-3,630229932	3,919365894	$y = -3,630x + 3,9191$

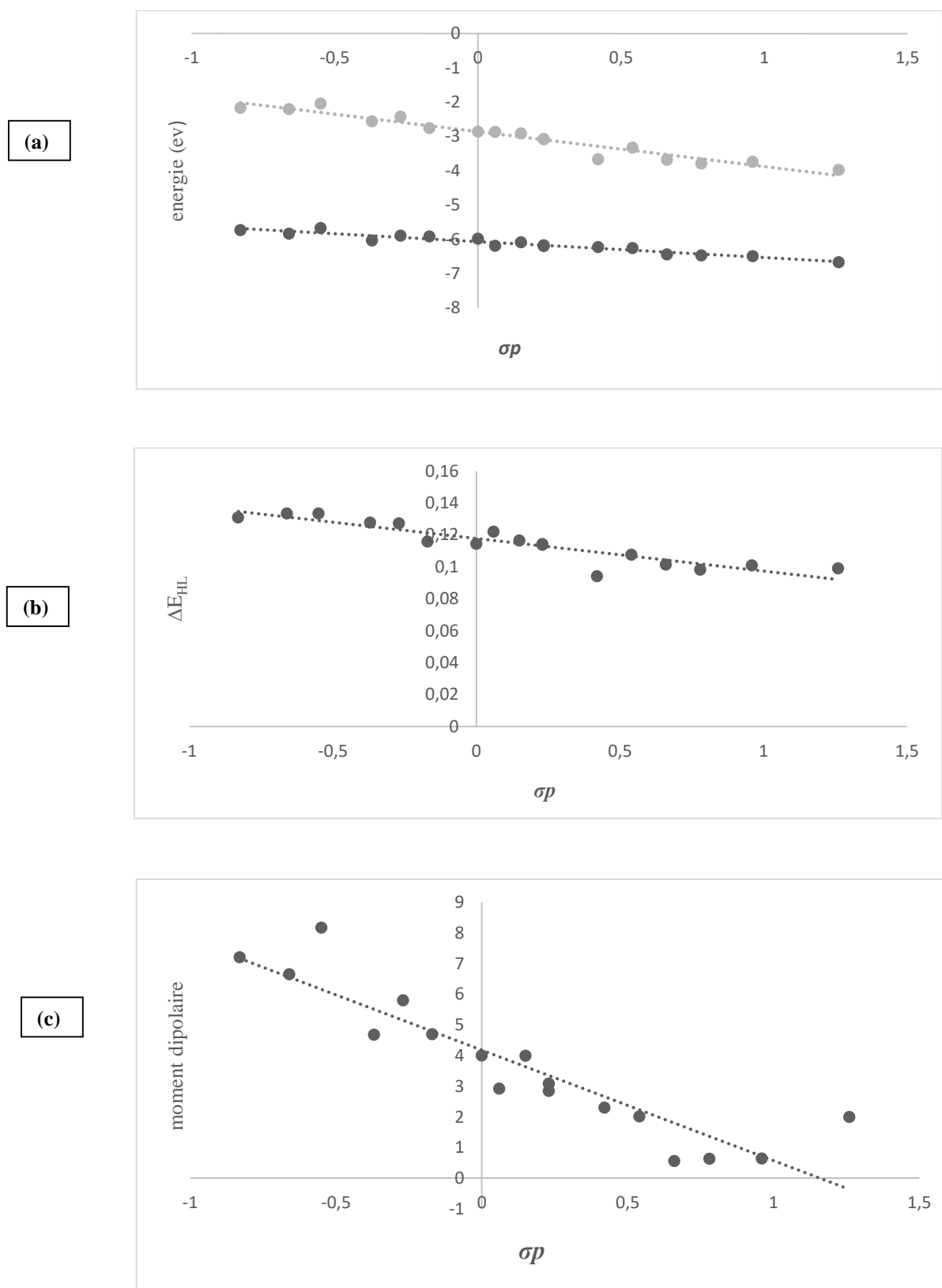


Fig. 1. Graphiques (a) des énergies calculées avec B3LYP/6-31G(d,p),  $E_{LUMO}$  et de  $E_{HOMO}$ , (b) du gap  $\Delta E_{HL}$  et (c) du moment dipolaire  $\mu_g$  à l'état fondamental pour les colorants 8-R BODIPY en fonction de la constante de Hammett  $\sigma_p$  des différents substituants.

### 3-Spectres d'absorption

Les structures géométriques optimisées à l'état fondamental (S0) obtenues avec B3LYP/6-31G(d,p) ont été utilisées pour calculer les énergies d'excitation ( $E_{ex}$ ), les longueurs d'onde, les forces d'oscillateur ( $f$ ), les moments de transition (dip. S) ainsi que les contributions des orbitales moléculaires aux premières transitions électroniques verticales S0→Si ( $i = 1-3$ ) avec TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d, p). Notons que l'utilisation de la méthode CAM-B3LYP et l'extension de la base avec l'inclusion des fonctions diffuses et de polarisation dans 6-311++G(d,p) permettent de réduire l'écart entre les valeurs expérimentales et celles calculées.

A titre de comparaison, des caractéristiques spectroscopiques expérimentales disponibles dans la littérature sur les colorants 8R-BODIPY monosubstitués sont données dans le [Tableau 4](#), et celles calculées dans le [Tableau 5](#).

**Tableau 4** : Longueurs d'onde et énergie d'absorption maximale de la transition S0→S1 des colorants 8-R-BODIPY dans différents solvants (*données expérimentales*).

<b>R8</b>	$\lambda_{abs}$ (nm)	$E_{ex}$ (eV)	<b>Solvant</b>	<b>Référence</b>
NMe <sub>2</sub>	399	3.11	Ethylacetate	[23]
NH <sub>2</sub>	406	3.06	Ethylacetate	[23]
H	498	2.49	Ethylacetate	[23]
	505	2.46	Toluène	[24]
CF <sub>3</sub>	548	2.26	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	[25]

**Tableau 5** : Longueurs d'onde d'absorption maximale de la transition S0→S1 des 8-R-BODIPY dans des solvants de différentes polarités (TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)/C-PCM).

<b>R8</b>	<b>Toluène</b>		<b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>		<b>THF</b>		<b>DMSO</b>		<b>Eau</b>	
	$\lambda_{abs}$ (nm)	$E_{ex}$ (eV)	$\lambda_{abs}$ (nm)	$E_{ex}$ (eV)	$\lambda_{abs}$ (nm)	$E_{ex}$ (eV)	$\lambda_{abs}$ (nm)	$E_{ex}$ (eV)	$\lambda_{abs}$ (nm)	$E_{ex}$ (eV)
NMe <sub>2</sub>	377.88	3.2810	371.47	3.3376	371.38	3.3385	369.71	3.3536	367.41	3.3746
NH <sub>2</sub>	375.58	3.3011	368.83	3.3615	368.74	3.3624	366.97	3.3786	364.54	3.4011
H	430.23	2.8818	425.50	2.9139	424.73	2.9191	424.65	2.9197	420.51	2.9484
CF <sub>3</sub>	460.60	2.6918	457.08	2.7125	456.05	2.7186	456.72	2.7146	452.01	2.7430
NO <sub>2</sub>	498.96	2.4844	499.06	2.4848	497.71	2.4911	499.91	2.4801	495.20	2.5037

Les résultats obtenus et résumés dans le [Tableau 5](#) montrent que l'utilisation de la méthode CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) conduit à un accord satisfaisant avec les données expérimentales quant à la direction du déplacement des pics d'absorption. Cependant, la question sur choix des méthodes de chimie quantique pour calculer avec précision les énergies des transitions électroniques dans les colorants BODIPY, sort du cadre de ce travail.

Les résultats présentés dans le [Tableau 6](#), montrent que la position et l'intensité de la bande d'absorption maximale pour les composés étudiés 8-R-BODIPY correspondent à l'énergie la plus basse et aux transitions  $S_0 \rightarrow S_1$ . Pour la majorité des composés étudiés, ces transitions sont principalement provoquées par la promotion d'un électron de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) vers l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée (LUMO).

Il est intéressant de remarquer que les valeurs calculées des énergies de transitions électroniques  $S_0 \rightarrow S_1$  sont en excellent accord avec le déplacement hypochrome des longueurs d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{\max}$  vers le bleu) observé expérimentalement des bandes d'absorption pour le 8-NH<sub>2</sub>-BODIPY [24] et le déplacement bathochrome des longueurs d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{\max}$  vers le rouge) de la bande d'absorption pour le 8-CF<sub>3</sub>-BODIPY [25] en comparaison avec 8-H-BODIPY ([Tableaux 4 et 5, 6](#)). Ainsi, la méthode choisie, TD-DFT-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) convient bien à la prédiction qualitative de la direction de déplacement de la longueur d'onde d'absorption maximale dans les systèmes R-BODIPY en fonction de la nature du substituant en position *méso*, et peut être utilisée pour une meilleure interprétation des spectres UV-Visible des colorants 8-R BODIPY.

Les valeurs des énergies d'excitation verticale  $E_{ex}$  augmentent ou diminuent du fait que les transitions  $S_0 \rightarrow S_1$  sont principalement provoquées par l'excitation HOMO  $\rightarrow$  LUMO ([Tableau 6](#)). Comme le montre la [Figure 2](#), une bonne corrélation linéaire est observée entre  $E_{ex}$  et  $\Delta E_{HL}$  :

$$E_{ex} = 0.745\Delta E_{HL} + 0.728$$

Les corrélations établies peuvent être très utiles pour la conception de nouveaux colorants BODIPY *méso*-substitués avec les caractéristiques spectrales souhaitées.

Tableau 6 : Energies d'excitation, longueurs d'onde, forces d'oscillateur, moment de transition et contributions des orbitales moléculaires aux transitions électroniques  $S0 \rightarrow Si$  ( $i=1-3$ ).

<i>Substituant</i>	<i>Etat excité</i>	<i>Eex (eV)</i>	$\lambda$ (nm)	<i>f</i>	<i>dip.S</i>	<i>% OMs</i>	
<i>NMe<sub>2</sub></i>	S1	3.3869	366.07	0.4148	0.6150	H→L	97%
	S2	4.1570	298.25	0.2276	0.3356	H-1→L	92%
	S3	4.3045	288.03	0.0719	0.1086	H-2→L	94%
<i>NHMe</i>	S1	3.4683	357.47	0.4253	0.6322	H→L	97%
	S2	4.3518	284.90	0.0766	0.1154	H-1→L	49%
	S3	4.5365	273.30	0.1470	0.2147	H-2→L	42%
<i>NH<sub>2</sub></i>	S1	3.4156	362.99	0.4634	0.6879	H→L	97%
	S2	4.3598	284.38	0.0679	0.1032	H-2→L	98%
	S3	4.4646	277.70	0.0385	0.0572	H-1→L	71%
<i>NHNH<sub>2</sub></i>	S1	3.4332	361.13	0.4372	0.6493	H→L	97%
	S2	4.3397	285.70	0.0712	0.1082	H-1→L	86%
	S3	4.4796	276.78	0.0684	0.1013	H-3→L	64%
<i>OH</i>	S1	3.3226	373.15	0.4961	0.7321	H→L	97%
	S2	4.2237	293.54	0.0821	0.1247	H-1→L	97%
	S3	4.5158	274.56	0.0316	0.0465	H-2→L	96%
<i>NHOH</i>	S1	3.3328	372.02	0.4488	0.6616	H→L	97%
	S2	4.2305	293.07	0.0719	0.1085	H-1→L	52%
	S3	4.4372	279.42	0.0223	0.0325	H-3→L	56%
<i>OMe</i>	S1	3.3209	373.34	0.4726	0.6986	H→L	97%
	S2	4.1976	295.37	0.0657	0.1003	H-1→L	97%
	S3	4.5607	271.85	0.0405	0.0603	H-2→L	78%
<i>OEt</i>	S1	3.3250	372.88	0.4651	0.6875	H→L	97%
	S2	4.2070	294.71	0.0612	0.0635	H-1→L	97%
	S3	4.5663	271.52	0.0386	0.0574	H-2→L	73%
<i>Me</i>	S1	3.0903	401.20	0.4824	0.7099	H→L	96%
	S2	4.0163	308.70	0.0932	0.1695	H-1→L	97%
	S3	4.2548	291.40	0.0328	0.0483	H-2→L	98%
<i>Et</i>	S1	3.0803	402.51	0.4727	0.6968	H→L	96%
	S2	4.0074	309.39	0.0793	0.1192	H-1→L	97%
	S3	4.2569	291.26	0.0325	0.0480	H-2→L	98%
<i>H</i>	S1	3.0885	401.43	0.5110	0.7507	H→L	95%
	S2	3.9997	309.99	0.1224	0.1824	H-1→L	95%
	S3	4.2201	293.79	0.0410	0.0601	H-2→L	98%

Suite du Tableau 6.

F	S1	3.2239	384.58	0.5200	0.7655	H→L	96%
	S2	4.1139	301.38	0.1048	0.1588	H-2→L	96%
	S3	4.3423	285.53	0.0427	0.0625	H-3→L	98%
SH	S1	3.0867	401.67	0.4613	0.6835	H→L	97%
	S2	3.9624	312.90	0.0728	0.1093	H-2→L	85%
	S3	4.0236	308.14	0.0708	0.1003	H-1→L	71%
Cl	S1	3.0673	404.21	0.4895	0.7250	H→L	96%
	S2	3.9189	316.37	0.0939	0.1420	H-1→L	96%
	S3	4.1392	299.54	0.0215	0.0311	H-3→L	98%
Br	S1	3.0504	406.45	0.4792	0.7085	H→L	96%
	S2	3.9013	317.80	0.0908	0.1372	H-1→L	96%
	S3	4.1085	301.77	0.0110	0.0159	H-2→L	99%
CHO	S1	2.6412	469.43	0.3863	0.5666	H→L	97%
	S2	3.1726	390.79	0.0001	0.0001	H-3→L	85%
	S3	3.3761	367.24	0.0489	0.0761	H-1→L	96%
CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	S1	2.8294	438.21	0.4290	0.6349	H→L	96%
	S2	3.6170	342.78	0.0748	0.1135	H-1→L	95%
	S3	3.8633	320.93	0.0223	0.0331	H-2→L	98%
CH <sub>3</sub> CO	S1	2.8507	434.92	0.4156	0.6149	H→L	96%
	S2	3.4992	354.32	0.0008	0.0015	H-3→L	50%
	S3	3.7116	334.04	0.0756	0.1131	H-1→L	69%
CF <sub>3</sub>	S1	2.9121	425.76	0.5494	0.6794	H→L	52%
	S2	3.7052	334.62	0.1052	0.1590	H-1→L	95%
	S3	3.9452	314.27	0.0309	0.0456	H-2→L	98%
CN	S1	2.8233	439.14	0.4502	0.6616	H→L	95%
	S2	3.5749	346.82	0.0974	0.1453	H-1→L	95%
	S3	3.7860	327.48	0.0190	0.0281	H-2→L	98%
NO <sub>2</sub>	S1	2.7067	458.07	0.3665	0.5434	H→L	97%
	S2	3.4618	358.15	0.0145	0.0224	H-1→L	91%
	S3	3.6073	343.70	0.0000	0.0001	H-2→L	43%
SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	S1	2.7770	446.47	0.4066	0.6037	H→L	95%
	S2	3.4666	357.65	0.0864	0.1309	H-1→L	97%
	S3	3.6989	335.19	0.0228	0.0330	H-2→L	98%
SO <sub>2</sub> CN	S1	2.7490	451.01	0.4019	0.5954	H→L	95%
	S2	3.4396	360.46	0.0807	0.1218	H-1→L	94%
	S3	3.6676	338.05	0.0211	0.0306	H-2→L	98%

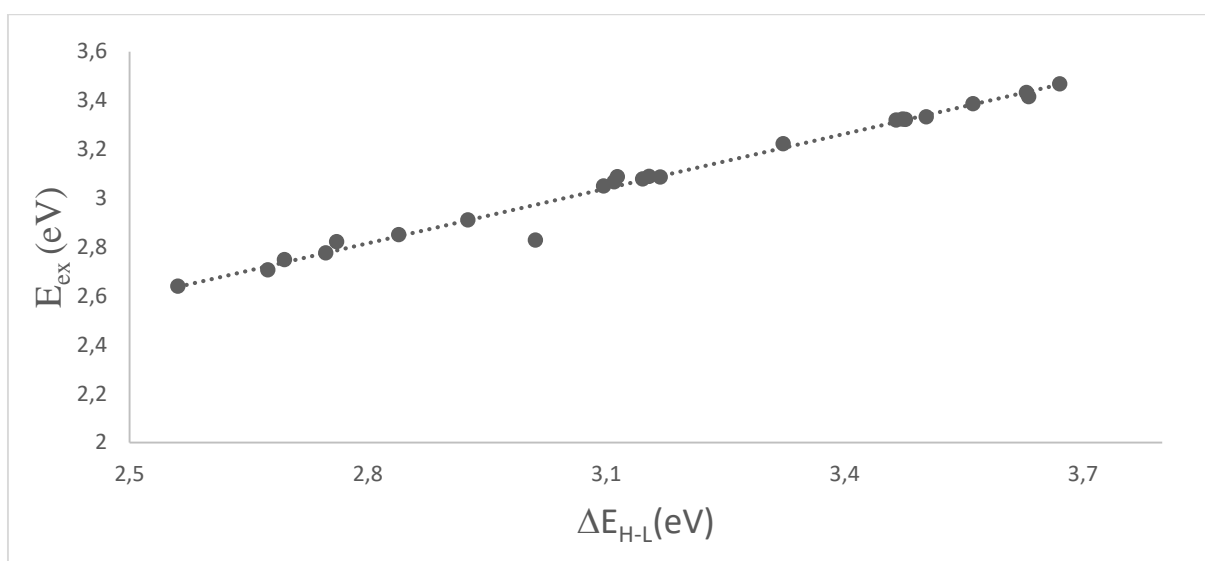


Figure 2. Graphique des énergies d'excitation  $E_{ex}$  en fonction du gap  $\Delta E_{HL}$  pour les différents substituants.

Par ailleurs, la sensibilité plus élevée de l'énergie de la LUMO ( $E_{LUMO}$ ), aux effets électroniques donneurs ou attracteurs des différents substituants, par rapport à celle de l'HOMO ( $E_{HOMO}$ ), peut être attribuée aux différences de localisation de la densité électronique dans les orbitales LUMO et HOMO au niveau de l'atome C8 dans 8-H-BODIPY (Figure 3). En effet, on peut constater que quelle que soit la nature du substituant en position méso, la HOMO est principalement localisée sur les deux cycles à cinq chaînons du cœur BODIPY, c'est-à-dire sur les huit atomes de carbone. La HOMO possède un nœud en position *méso*, c'est la raison pour laquelle son énergie est très faiblement modifiée lors de la substitution. En ce qui concerne la LUMO, elle ne possède pas de nœud en position méso ; elle s'étend sur les trois hétérocycles, sur l'atome C8 et sur les substituants ; c'est la raison pour laquelle son énergie est très sensible à la substitution en position *méso*.

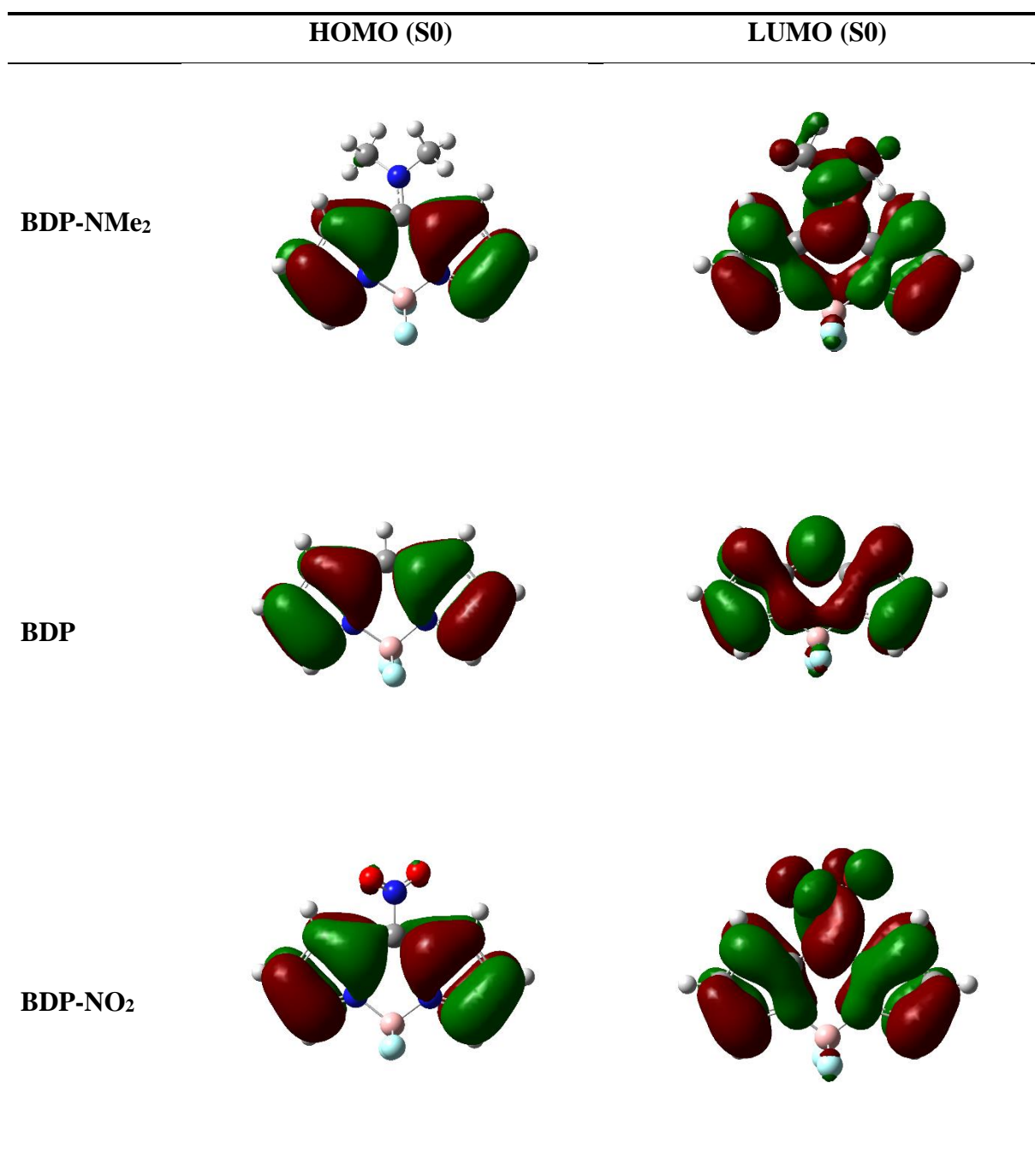


Fig.3. Les HOMO et LUMO à l'état fondamental S0 des colorants 8-H-, 8-NMe<sub>2</sub>- et 8-NO<sub>2</sub>-BODIPY obtenus avec la méthode B3LYP/6-31G(d, p).

#### 4-Propriétés électroniques à l'état excité S1

De la même manière que pour l'état fondamental, les substituants donneurs et accepteurs affectent aussi différemment les énergies des orbitales moléculaires frontières (FMO),  $E_{\text{HOMO}}$  et  $E_{\text{LUMO}}$  ainsi que le moment dipolaire  $\mu_e$  à l'état excité. En effet, d'après nos résultats obtenus avec le niveau TD-B3LYP/6-31G(d,p) présentés dans le [Tableau 7](#) :

-la LUMO est beaucoup plus sensible à la substitution que la HOMO. Les groupements électro-donneurs ( $\sigma_p < 0$ ) augmentent l'énergie  $E_{\text{LUMO}}$  par rapport au 8-H BODIPY complètement non substitué ( $\sigma_p = 0$ ), tandis que les groupements électro-attracteurs ( $\sigma_p > 0$ ) diminuent l'énergie  $E_{\text{LUMO}}$ .

-En ce qui concerne l'énergie de la HOMO,  $E_{\text{HOMO}}$  reste quasiment constante quelle que soit la nature du substituant.

Donc, en passant des substituants électro-donneurs aux substituants électro-accepteurs, la méthode TD-B3LYP/6-31G(d,p) prédit une plus forte diminution de  $E_{\text{LUMO}}$  par rapport à  $E_{\text{HOMO}}$ . Par conséquent, l'écart HOMO-LUMO ( $\Delta E_{\text{HL}}$ ) augmente pour les substituants électro-donneurs et diminue pour les substituants électro-attracteurs.

Par ailleurs, il est intéressant de remarquer les mêmes effets sur le moment dipolaire ( $\mu_e$ ) à l'état excité S1, puisqu'il augmente pour les substituants électro-donneurs et diminue pour les substituants électro-attracteurs.

Le [Tableau 8](#) résume les coefficients de régression linéaire de l'équation :  $y = a_0 + a_1 \sigma_p$  et les coefficients de corrélation R pour les grandeurs  $y = E_{\text{LUMO}}$ ,  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $\Delta E_{\text{HL}}$  et  $\mu_e$ . Les graphiques  $E_{\text{HOMO}}$  (a),  $E_{\text{LUMO}}$  (b),  $\Delta E_{\text{HL}}$  (c) ainsi que  $\mu_e$  (d) en fonction de  $\sigma_p$  sont présentés sur la [Figure 4](#). On peut voir alors que :

- $E_{\text{LUMO}}$  (S1) est très bien corrélée à  $\sigma_p$  ( $a_1 = -1.37$ ;  $R^2 = 0.91$ )

- $E_{\text{HOMO}}$  (S1) dépend peu de  $\sigma_p$  ( $a_1 = -0.59$ ;  $R^2 = 0.56$ ).

-le gap énergétique  $\Delta E_{\text{HL}}$  (S1) est très bien corrélé à  $\sigma_p$  ( $a_1 = -0.59$ ;  $R^2 = 0.72$ )

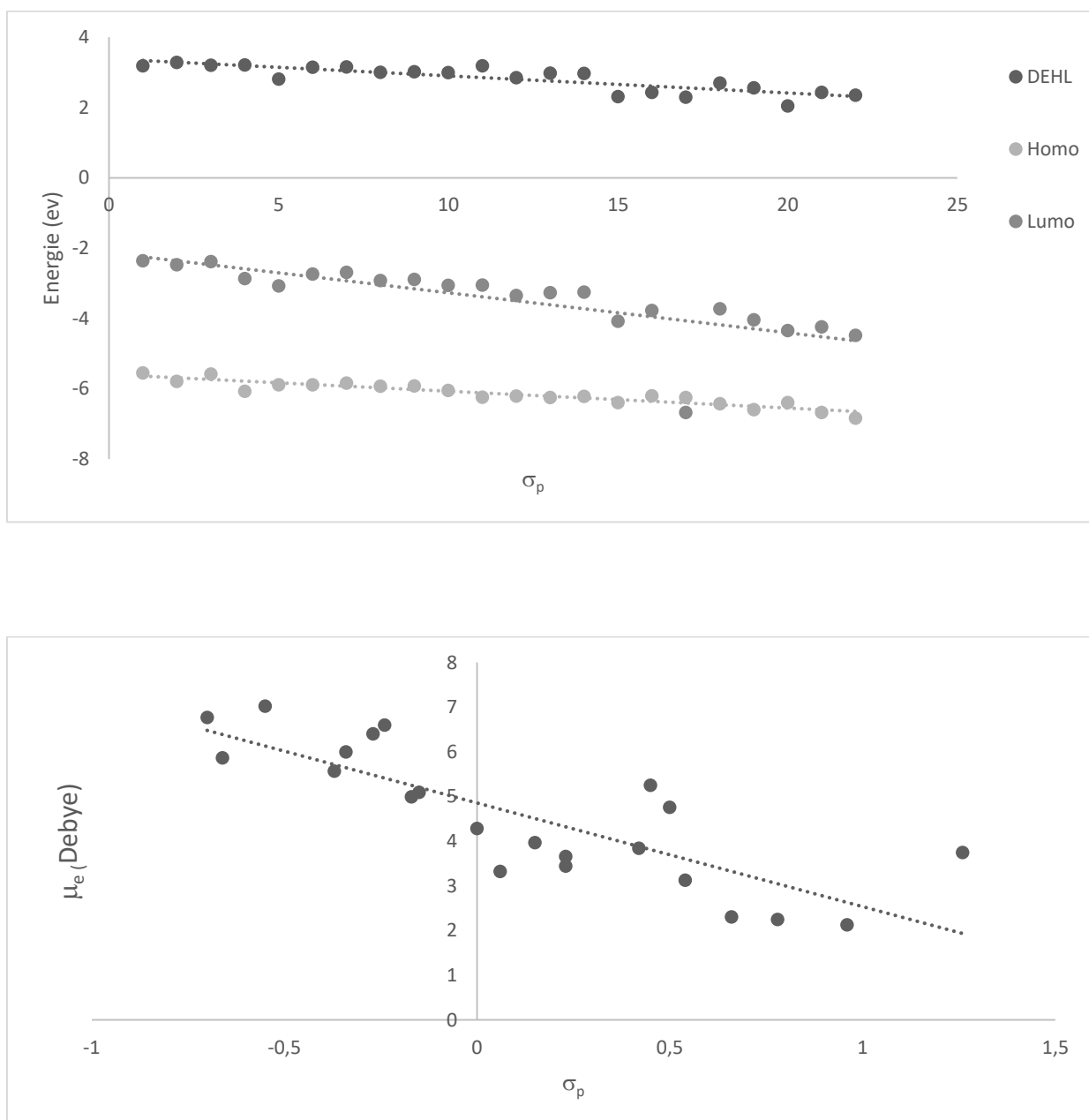
-le moment dipolaire à l'état excité  $\mu_e$  est très bien corrélé à  $\sigma_p$  ( $a_1 = -2.32$ ;  $R^2 = 0.66$ ).

Tableau 7 : Propriétés électroniques de l'état excité S1 des composés étudiés, obtenues avec TD-B3LYP/6-31G(d,p)

substituant	$\sigma_p$	$\mu_e$ (D)	$E_{\text{HOMO}}(\text{au})$	$E_{\text{LUMO}}(\text{au})$	$\Delta E_{\text{H-L}}(\text{au})$
<i>NMe<sub>2</sub></i>	-0.83	-	-	-	-
<i>NHMe</i>	-0.70	6.7763	-0.20391	-0.08672	0.11719
<i>NH<sub>2</sub></i>	-0.66	5.8650	-0.21275	-0.09093	0.12182
<i>NHNH<sub>2</sub></i>	-0.55	7.0231	-0.20516	-0.08742	0.11774
<i>OH</i>	-0.37	5.5656	-0.22327	-0.10527	0.11800
<i>NHOH</i>	-0.34	5.9994	-0.21631	-0.11286	0.10345
<i>OMe</i>	-0.27	6.4016	-0.21627	-0.10049	0.11578
<i>Oet</i>	-0.24	6.5988	-0.21471	-0.09865	0.11606
<i>Me</i>	-0.17	4.9894	-0.21788	-0.10730	0.11058
<i>Et</i>	-0.15	5.0932	-0.21741	-0.10628	0.11113
<i>H</i>	0	4.2803	-0.22234	-0.11238	0.10996
<i>F</i>	0.06	3.3238	-0.22921	-0.11192	0.11729
<i>SH</i>	0.15	3.9683	-0.22204	-0.12310	0.09894
<i>Cl</i>	0.23	3.4425	-0.22364	-0.12017	0.10347
<i>Br</i>	0.23	3.6586	-0.22857	-0.11939	0.10918
<i>CHO</i>	0.42	3.8372	-0.23483	-0.14992	0.08491
<i>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub></i>	0.45	5.2536	-0.22905	-0.11836	0.11069
<i>CH<sub>3</sub>CO</i>	0.50	4.7544	-0.2295	-0.1452	0.08430
<i>CF<sub>3</sub></i>	0.54	3.1260	-0.23616	-0.13698	0.09918
<i>CN</i>	0.66	2.3034	-0.24242	-0.14826	0.09416
<i>NO<sub>2</sub></i>	0.78	2.2470	-0.23485	-0.15971	0.07514
<i>SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub></i>	0.96	2.1238	-0.24529	-0.15588	0.08941
<i>SO<sub>2</sub>CN</i>	1.26	3.7457	-0.25117	-0.16473	0.08644

Tableau 8. Coefficients de régression linéaire ainsi que l'équation  $y = a_0 + a_1 \sigma_p$ , calculés avec TD-B3LYP/6-31G (d,p).

y	Pente ( $a_1$ )	Ordonnée ( $a_0$ )	$y = a_0 + a_1 \sigma_p$
$E_{\text{HOMO}}(\text{S1})$	-0,59902735	-6,0679886	$y = -0,599x - 6,670$
$E_{\text{LUMO}}(\text{S1})$	-1,37030313	-3,26713541	$y = -1,370x - 3,267$
$\Delta E_{\text{HL}}(\text{S1})$	-0,59570077	2,89940933	$y = -0,596x + 2,899$
$\mu_e$	-2,32062249	4,85665622	$y = -2,32x + 4,856$



**Fig 4.** Graphiques (a) des énergies calculées avec TD-B3LYP/6-31G(d,p) de la LUMO  $E_{LUMO}$  et de la HOMO  $E_{HOMO}$ , (b) du gap  $\Delta E_{HL}$  et (c) du moment dipolaire  $\mu_e$  à l'état excité S1 des colorants 8-R BODIPY en fonction de la constante de Hammett  $\sigma_p$  des différents substituants.

### 5-Spectres d'émission et déplacements de Stokes

Les structures géométriques optimisées obtenues à l'état excité S1 ont été utilisées pour calculer les énergies d'émission ( $E_{ém}$ ) les longueurs d'onde, les forces d'oscillateur ( $f$ ), les moments de transition (dip. S) ainsi que les contributions des orbitales moléculaires aux premières transitions électroniques  $S_1 \rightarrow S_0$  ( $i = 1-3$ ) avec TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p).

A titre de comparaison, des caractéristiques spectroscopiques expérimentales disponibles dans la littérature sur les colorants 8R-BODIPY monosubstitués sont données dans le [Tableau 9](#), et celles calculées pour les colorants étudiés dans le [Tableau 10](#).

**Tableau 9** : Longueurs d'onde d'émission et déplacements de Stokes des colorants 8-R-BODIPY dans différents solvants (*données expérimentales*).

<i>R8</i>	$\lambda_{ém} (nm)$	$\Delta\bar{\nu}(cm^{-1})$	<i>Solvant</i>	<i>Référence</i>
<i>NHMe</i>	463	2310	Cyclohexane	[26]
	460	4135	Eau	
<i>NH<sub>2</sub></i>	456.5	1410	Cyclohexane	[27]
	453.5	3215	Eau	
<i>H</i>	510	265	Cyclohexane	[27]
	507.5	385	Eau	[27]
<i>CF<sub>3</sub></i>	563	-	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	[28]

Les résultats obtenus et résumés dans le [Tableau 10](#) montrent que l'utilisation de la méthode TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) convient bien à la prédiction qualitative de la direction de déplacement de la longueur d'onde d'émission dans les systèmes R-BODIPY en fonction de la nature du substituant en position *méso*. En effet, les valeurs calculées des énergies des transitions électroniques  $S_1 \rightarrow S_0$  sont en excellent accord avec le déplacement hypochrome des longueurs d'onde d'émission ( $\lambda_{ém}$  vers le bleu) observé expérimentalement des bandes d'émission pour le 8-NH<sub>2</sub>-BODIPY [28] et le déplacement bathochrome des longueurs d'onde ( $\lambda_{ém}$  vers le rouge) de la bande d'émission pour le 8-CF<sub>3</sub>-BODIPY [28] en comparaison avec 8-H-BODIPY ([Tableaux 9 et 10](#)).

Tableau 10. Energies d'émission, longueurs d'onde, forces d'oscillateur, moment de transition et contributions des orbitales moléculaires aux transitions électroniques Si→S0 (i=1-3).

<i>Substituant</i>	<i>Etat excité</i>	<i>E<sub>ém</sub></i> (eV)	<i>λ<sub>ém</sub></i> (nm)	<i>f</i>	<i>dip.S</i>	<i>% OMs</i>
<i>NMe<sub>2</sub></i>	-	-	-	-	-	-
<i>NHMe</i>	S1	2.9592	418.97	0,2195	0,3239	H←L 97%
	S2	3.9147	316.72	0.1020	0.1528	H-1←L 89%
	S3	4.3343	286.05	0.2780	0.4058	H-2←L 85%
<i>NH<sub>2</sub></i>	S1	3.0543	405.93	0.3159	0.4648	H←L 96%
	S2	4.0148	308.82	0.1408	0.2110	H-1←L 97%
	S3	4.3314	286.24	0.0552	0.0806	H-3←L 60%
<i>NHNH<sub>2</sub></i>	S1	2.9745	416.82	0.2459	0.3623	H←L 96%
	S2	3.8968	318.17	0.1221	0.1830	H-1←L 89%
	S3	4.3227	286.82	0.0609	0.0902	H-3←L 89%
<i>OH</i>	S1	2.9959	413.85	0.1395	0.2031	H←L 83%
	S2	3.4138	363.18	0.3367	0.5015	H-1←L 82%
	S3	4.3671	283.91	0.0644	0.0962	H-2←L 89%
<i>NHOH</i>	S1	2.6362	470.31	0.1107	0.1617	H←L 84%
	S2	3.0574	405.53	0.2302	0.3406	H-1←L 85%
	S3	4.0423	306.72	0.0541	0.0813	H-3←L 80%
<i>OMe</i>	S1	2.9652	418.13	0.1545	0.2263	H←L 88%
	S2	3.4353	360.91	0.2639	0.3941	H-1←L 90%
	S3	4.3974	281.95	0.0702	0.1051	H-2←L 55%
<i>OEt</i>	S1	2.9723	417.13	0.1652	0.2421	H←L 90%
	S2	3.4650	357.82	0.2458	0.3673	H-1←L 92%
	S3	4.4014	281.69	0.0717	0.1072	H-2←L 51%
<i>Me</i>	S1	2.8423	436.21	0.3114	0.4569	H←L 92%
	S2	3.7184	333.44	0.2045	0.3044	H-1←L 93%
	S3	3.9754	311.88	0.0429	0.0636	H-2←L 97%
<i>Et</i>	S1	2.8650	432.76	0.3204	0.4708	H←L 93%
	S2	3.7397	331.53	0.1821	0.2718	H-1←L 93%
	S3	4.0056	309.53	0.0452	0.0670	H-2←L 97%
<i>H</i>	S1	2.8379	436.89	0.3088	0.4522	H←L 88%
	S2	3.6798	336.93	0.2675	0.3970	H-1←L 89%
	S3	3.8859	319.07	0.0418	0.0618	H-2←L 98%

Suite du Tableau 10.

F	S1	2.9858	415.25	0.3301	0.4841	H←L	91%
	S2	3.8328	323.48	0.2408	0.3609	H-1←L	92%
	S3	4.0587	305.47	0.0486	0.0714	H-2←L	97%
SH	S1	2.6758	463.36	0.0874	0.1282	H←L	59%
	S2	3.0704	403.81	0.3461	0.5107	H-1←L	60%
	S3	3.7353	331.93	0.0968	0.1381	H-2←L	87%
Cl	S1	2.8099	441.25	0.2841	0.4191	H←L	89%
	S2	3.5780	346.51	0.2395	0.3589	H-1←L	90%
	S3	3.8089	325.51	0.0347	0.0507	H-2←L	96%
Br	S1	2.8021	442.47	0.2832	0.4170	H←L	89%
	S2	3.5714	347.16	0.2307	0.3452	H-1←L	90%
	S3	3.7951	326.70	0.0302	0.0441	H-2←L	95%
CHO	S1	2.0882	593.75	0.0175	0.0252	H-1←L	74%
	S2	2.5108	493.80	0.3297	0.4838	H←L	74%
	S3	2.8161	440.28	0.0010	0.0014	H-3←L	87%
CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	S1	2.1240	583.74	0.0268	0.0391	H-1←L	62%
	S2	2.6573	466.58	0.3500	0.5181	H←L	62%
	S3	3.3249	372.50	0.0333	0.0498	H-2←L	62%
CH <sub>3</sub> CO	S1	2.0426	607.00	0.0173	0.0247	H-1←L	73%
	S2	2.4280	510.65	0.2848	0.4220	H←L	72%
	S3	2.7809	445.84	0.0156	0.0226	H-3←L	86%
CF <sub>3</sub>	S1	2.4339	509.40	0.0508	0.0737	H-1←L	52%
	S2	2.9092	426.18	0.3954	0.5871	H←L	52%
	S3	3.6864	336.33	0.0501	0.0755	H-2←L	97%
CN	S1	2.3545	526.58	0.0437	0.0638	H-2←L	56%
	S2	2.8329	437.66	0.4002	0.5888	H←L	56%
	S3	3.5282	351.41	0.0410	0.0616	H-3←L	97%
NO <sub>2</sub>	S1	2.0060	618.07	0.1938	0.2875	H←L	99%
	S2	2.8008	442.67	0.0078	0.0123	H-1←L	85%
	S3	3.0415	407.64	0.0123	0.0183	H-3←L	66%
SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	S1	2.1240	583.74	0.0268	0.0391	H-1←L	62%
	S2	2.6573	466.58	0.3500	0.5281	H←L	62%
	S3	3.3249	372.90	0.0333	0.0498	H-2←L	97%
SO <sub>2</sub> CN	S1	2.0771	596.92		0.0356	H-1←L	62%
	S2	2.6029	476.34	0.3381	0.4996	H←L	62%
	S3	3.2783	378.20	0.0301	0.0448	H-2←L	97%

Les valeurs des énergies d'émission  $E_{\text{ém}}$  augmentent ou diminuent du fait que les transitions  $S_1 \rightarrow S_0$  sont principalement provoquées par l'émission LUMO  $\rightarrow$  HOMO (Tableau 10). Par ailleurs, la sensibilité plus élevée de l'énergie de la LUMO ( $E_{\text{LUMO}}$ ), aux effets électroniques donneurs ou attracteurs des différents substituants, par rapport à celle de l'HOMO ( $E_{\text{HOMO}}$ ), peut être aussi attribuée aux différences de localisation de la densité électronique dans les orbitales LUMO ( $S_1$ ) et HOMO ( $S_1$ ) au niveau de l'atome C8 dans 8-H-BODIPY (Figure 5).

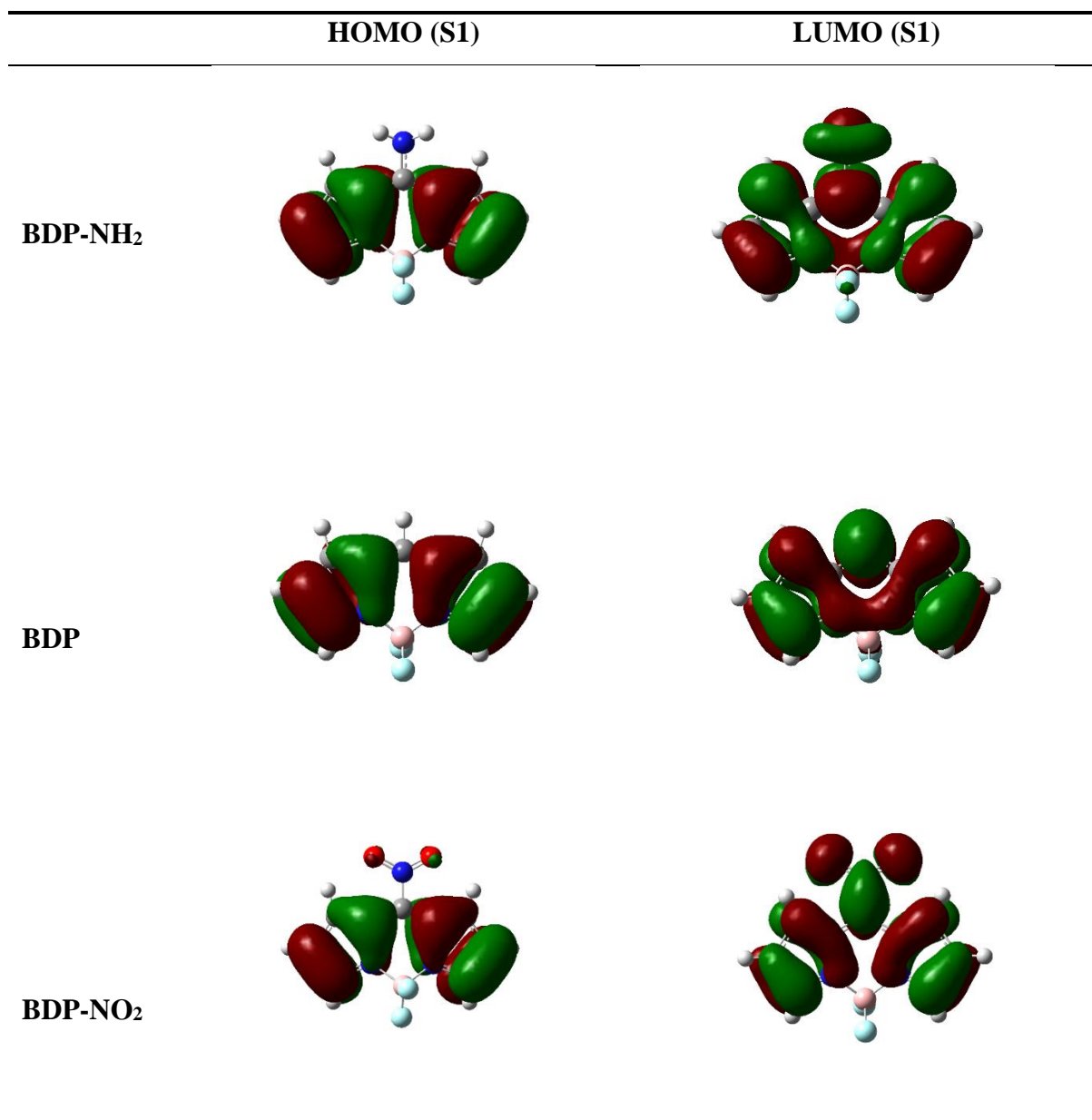


Fig. 5. Les HOMO et LUMO de 8-H-, 8-NMe<sub>2</sub>- et 8-NO<sub>2</sub>-BODIPY à l'état excité  $S_1$ , obtenus avec la méthode TD-B3LYP/6-31G(d,p).

En effet, on peut constater que quelle que soit la nature du substituant en position *méso*, la HOMO (S1) est principalement localisée sur les deux cycles à cinq chaînons du cœur BODIPY, c'est-à-dire sur les huit atomes de carbone. La HOMO possède un nœud en position *méso*, c'est la raison pour laquelle son énergie est très faiblement modifiée lors de la substitution. En ce qui concerne la LUMO (S1), elle ne possède pas de nœud en position *méso* ; elle s'étend sur les trois hétérocycles, sur l'atome C8 et sur les substituants ; c'est la raison pour laquelle son énergie est très sensible à la substitution en position *méso*.

Tableau 11. Longueurs d'absorption et d'émission ainsi que les déplacements de Stokes pour les différents substituants.

<i>Substituant</i>	$\sigma_p$	$\lambda_{abs}(nm)$	$\lambda_{ém}(nm)$	Déplacement de Stokes (nm)	Déplacement de Stokes ( $cm^{-1}$ )
<i>NMe<sub>2</sub></i>	-0.83	366.07	-	-	-
<i>NHMe</i>	-0.70	357.47	418.97	61.97	4106.31
<i>NH<sub>2</sub></i>	-0.66	362.99	405.93	42.94	2914.17
<i>NHNH<sub>2</sub></i>	-0.55	361.13	416.82	55.69	3699.38
<i>OH</i>	-0.37	373.15	413.85	40.70	2635.53
<i>NHOH</i>	-0.34	372.02	405.53	33.51	2221.18
<i>OMe</i>	-0.27	373.34	418.13	44.79	2869.22
<i>OEt</i>	-0.24	372.88	417.13	44.25	2844.93
<i>Me</i>	-0.17	401.20	436.21	35.01	2000.48
<i>Et</i>	-0.15	402.51	432.76	30.25	1736.61
<i>H</i>	0	401.43	436.89	35.46	2021.89
<i>F</i>	0.06	384.58	415.25	30.67	1920.51
<i>SH</i>	0.15	401.67	463.36	61.69	3314.56
<i>Cl</i>	0.23	404.21	441.25	37.04	2076.72
<i>Br</i>	0.23	406.45	442.47	36.02	2002.86
<i>CHO</i>	0.42	469.43	493.80	24.37	1051.31
<i>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub></i>	0.45	416.53	466.58	50.05	2575.32
<i>CH<sub>3</sub>CO</i>	0.50	434.92	510.65	75.73	3409.85
<i>CF<sub>3</sub></i>	0.54	425.76	509.40	83.64	3856.47
<i>CN</i>	0.66	439.14	526.58	87.44	3781.31
<i>NO<sub>2</sub></i>	0.78	458.07	618.07	160.00	5651.33
<i>SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub></i>	0.96	446.47	583.74	137.27	5267.00
<i>SO<sub>2</sub>CN</i>	1.26	451.01	596.92	145.91	5419.79

Il est intéressant de constater que pour les composés étudiés, les déplacements de Stokes augmentent de façon considérable quand l'effet électro-donneur ou électro-attracteur devient considérable aussi (Tableau 11 et Figure 6).

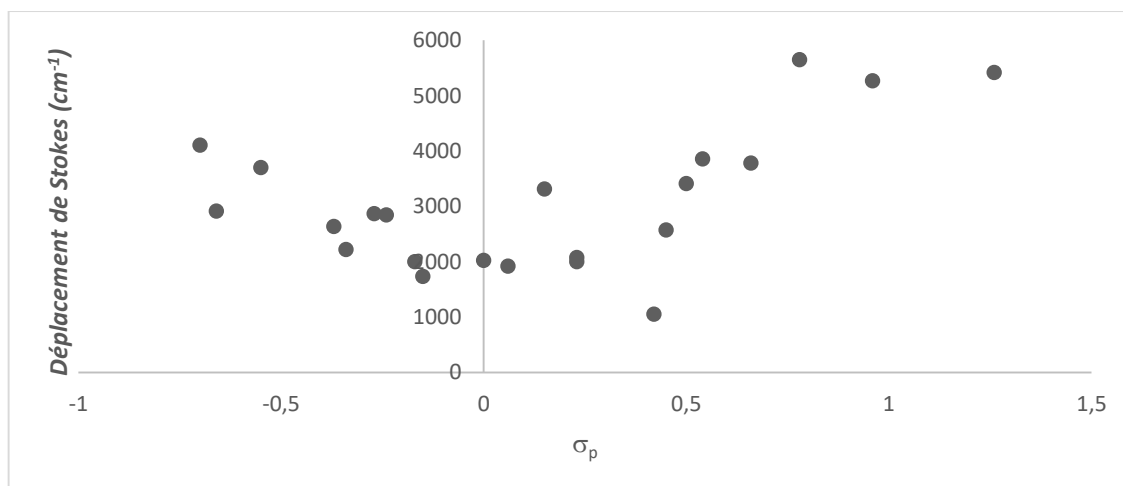


Fig.6. Les déplacements de Stokes en fonction des constantes de Hammett pour les composés étudiés.

#### IV. Conclusion

Les résultats que nous avons obtenus montrent qu'il existe une relation directe entre les caractères électro-donneur et électro-attracteur des substituants, évalués par les constantes de Hammett ( $\sigma_p$ ), et le moment dipolaire, ainsi que le gap HOMO-LUMO ( $\Delta E_{H-L}$ ) et les énergies des orbitales frontières HOMO et LUMO modulant les transitions électroniques entre l'état fondamental  $S_0$  et le premier état excité  $S_1$ . A l'état fondamental comme à l'état excité, et en passant des substituants électro-donneurs aux substituants électro-accepteurs, nous avons remarqué une plus forte diminution de  $E_{LUMO}$  par rapport à  $E_{HOMO}$ . En conséquence, l'écart HOMO-LUMO ( $\Delta E_{HL}$ ) augmente pour les substituants électro-donneurs et diminue pour les substituants électro-attracteurs. Cette sensibilité plus élevée de l'énergie de la LUMO ( $E_{LUMO}$ ), aux effets électroniques donneurs ou attracteurs des différents substituants, par rapport à celle de l'HOMO ( $E_{HOMO}$ ), peut être attribuée aux différences de localisation de la densité électronique dans les orbitales LUMO et HOMO au niveau de l'atome C8 dans 8-H-BODIPY. En effet, quelle que soit la nature du substituant en position *méso*, la HOMO est principalement localisée sur les deux cycles à cinq chaînons du cœur BODIPY, et c'est la raison pour laquelle

son énergie est très faiblement modifiée lors de la substitution. Au contraire, la LUMO s'étend sur les trois hétérocycles, sur l'atome C8 et sur les substituants et c'est pourquoi son énergie est très sensible à la substitution en position *méso*. Par ailleurs, nous avons remarqué les mêmes effets sur le moment dipolaire, puisqu'il augmente pour les substituants électro-donneurs et diminue pour les substituants électro-attracteurs.

Les valeurs calculées des énergies de transitions électroniques  $S_0 \rightarrow S_1$  et  $S_1 \rightarrow S_0$  indiquent un déplacement hypochrome des longueurs d'onde d'absorption maximale et d'émission ( $\lambda_{\max}$  vers le bleu) pour les substituants électro-donneurs et un déplacement bathochrome des longueurs d'onde d'absorption maximale et d'émission ( $\lambda_{\max}$  vers le rouge) pour les substituants électro-attracteurs, en comparaison avec 8-H-BODIPY. Quant aux déplacements de Stokes, ils augmentent de façon considérable quand l'effet électro-donneur ou électro-attracteur devient élevé.

**Références bibliographiques**

- [1] T.H. Cha, G.G. Kim, K.J. Ri, Molecular properties calculated with Gaussian basis sets optimized in molecule's local environments. *Chemical Physics*. 570 (2023).
- [2] R. DJEMIL, Travaux pratiques Modélisation Moléculaire. (2021).
- [3] V.P. Gupta, Chapter 5 - Density Functional Theory (DFT) and Time Dependent DFT (TDDFT). In *Principles and Applications of Quantum Chemistry*, V.P. Gupta, Ed. Academic Press: Boston. (2016) 155-194.
- [4] H. Kruse, L. Goerigk, S. Grimme, Why the Standard B3LYP/6-31G\* Model Chemistry Should Not Be Used in DFT Calculations of Molecular Thermochemistry: Understanding and Correcting the Problem. *The Journal of Organic Chemistry*. 77 (23) (2012) 10824-10834.
- [5] G. Gogoi, L. Bhattacharya, S. Rahman, N.S. Sarma, S. Sahu, B.K. Rajbongshi, S. Sharma, S., New donor-acceptor-donor type of organic semiconductors based on the regioisomers of diketopyrrolopyrroles: A DFT study. *Materials Today Communications*. 25 (2020).
- [6] T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy, A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters*. 393 (1) (2004).
- [7] J.R. Keeffe, S. Gronert, M.E. Colvin, N.L. Tran, Identity proton-transfer reactions from C–H, N–H, and O–H acids. An ab Initio, DFT, and CPCM-B3LYP aqueous solvent model study. *Journal of the American Chemical Society*. 125 (38) (2003) 11730-11745.
- [8] R.P. Neto, Développement et application de méthodes corrélées pour la description de systèmes moléculaires. *Chimie théorique et/ou physique*. Université Pierre et Marie Curie : Paris VI. (2014).
- [9] Hadrien Perron. Simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité de l'interaction de l'ion uranyle avec des surfaces de TiO<sub>2</sub> et de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Modélisation et simulation*. Université Paris Sud : Paris XI.(2007).
- [10] M. Li, J. Reimers, M. Ford, R. Kobayashi, R. Amos, Accurate prediction of the properties of materials using the CAM-B3LYP Density Functional. (2021).
- [11] W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton, J. A. Pople, Gaussian 70 Quantum Chemistry Program Exchange, Program No. 237 (1970).
- [12] V.A. Rassolov, M.A. Ratner, J.A. Pople, P.C. Redfern, L.A. Curtiss, 6-31G\* basis set for third-row atoms. *Journal of Computational Chemistry*. 22 (9) (2001) 976-984.
- [13] A. D. McLean, G. S. Chandler, Contracted Gaussian-basis sets for molecular calculations. 1. 2nd row atoms, Z=11-18. *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 5639-48.

- [14] S.M. Islam, S.D. Huelin, M. Dawe, R.A. Poirier, Comparison of the standard 6-31G and binning-curtiss basis sets for third row elements. *Journal of Chemical Theory and Computation*. 4 (1) (2008) 86-100.
- [15] K. Raghavachari, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 20. Basis set for correlated wave-functions . *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 650-54.
- [16] T. Kupka, M. Stachów, M. Nieradka, J. Kaminsky, T. Pluta, S.P. Sauer, From CCSD (T)/aug-cc-pVTZ-J to CCSD (T) complete basis set limit isotropic nuclear magnetic shieldings via affordable DFT/CBS calculations. *Magnetic Resonance in Chemistry*. 49 (5) (2011) 231-236.
- [17] A. Frisch, gaussian 09W Reference. Wallingford. USA. 470 (2009).
- [18] A. Alla, M. Ait yala, Etude comparative des organo-germatranes et leurs radicaux cations par DFT. Ab initio et par spectro-électrochimie RPE. université ibn khaldoun-tiaret, (2020).
- [19] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* 91 (1991) 165-195.
- [20] L. P. Hammett, *Physical Organic Chemistry*, Chapter 7, McGraw-Hill Book Company, Nrw York. (1940).
- [21] I.J. Arroyo, R. Hu, G. Merino, B.Z. Tang, E. Peña-Cabrera, *J. Org. Chem.* 74 (15) (2009) 5719-5722.
- [22] I.K. Petrushenko, K.B. Petrushenko, *Spectrochimica Acta Part Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 138 (2015) 623- 627
- [23] J. Bañuelos, V. Martín, C.F. Azael Gomez-Duran, I.J. Arroyo Cordoba, E. PeñaCabrera, I. Garcia-Moreno, A. Costela, M.E. Perez-Ojeda, T. Arbeloa, I.L. Arbeloa, *Chem. Eur. J.* 17 (26) (2011) 7261 – 7270.
- [24] A. Schmitt, B. Hinkeldey, M. Wild, G. Jung, *J. Fluoresc.* 19 (4) (2009) 755 -758.
- [25] L. Li, B. Nguyen, K. Burgess, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 18 (10) (2008) 3112 - 3116.
- [26] Ixone Esnal, Ismael Valois-Escamilla, Cesar F. A. Gomez-Duran, Arlette Urias-Benavides, Maria L. Betancourt-Mendiola, IÇigo Lopez-Arbeloa, Jorge BaÇuelos, Inmaculada Garcia-Moreno, Angel Costela, and Eduardo PeÇa-Cabrera, *Chem. Phys. Chem.* (2013) 14 4134 - 4142.
- [27] J Bañuelos, V Martín, CFA Gómez-Durán, IJA Córdoba, E Peña-Cabrera, I García-Moreno, *Chem.- Eur. J.* (2011) 17 7261-7270.
- [28] Y. Kubota, BODIPY Dyes and Their Analogues. Y. Ooyama, S. Yagi. (eds) *Progress in the Science of Functional Dyes*. Springer, Singapore. (2021).



# **CONCLUSION GENERALE**

Dans ce travail, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et sa version dépendante du temps (TD-DFT) pour étudier l'effet de la substitution en position *méso* du cœur BODIPY sur les transitions électroniques  $S_0 \rightarrow S_i$  et  $S_i \rightarrow S_0$  ( $i=1, 2, 3$ ) pour une série de composés 8-R-BODIPY monosubstitués. Nous avons utilisé, en particulier, la fonctionnelle B3LYP et la base d'orbitales atomiques 6-31G(d,p) pour l'optimisation des géométries et le calcul des propriétés électroniques des molécules étudiées à l'état fondamental  $S_0$  et à l'état excité  $S_1$ . Pour le calcul des transitions électroniques, nous avons utilisé la méthode TD-CAM-B3LYP/6-311++G(d,p). Une bonne relation linéaire entre les valeurs des énergies d'excitation ou d'émission obtenues expérimentalement et celles calculées, permet de justifier le choix de la méthode pour expliquer les effets électroniques dans les colorants *méso*-substitués et pour prédire qualitativement la direction de déplacement des pics d'absorption ou d'émission en fonction de la nature du substituant en position *méso*.

Les résultats que nous avons obtenus montrent qu'il existe une relation directe entre les caractères électro-donneur et électro-attracteur des substituants, évalués par les constantes de Hammett ( $\sigma_p$ ), et le moment dipolaire, ainsi que le gap HOMO-LUMO ( $\Delta E_{H-L}$ ) et les énergies des orbitales frontières HOMO et LUMO modulant les transitions électroniques entre l'état fondamental  $S_0$  et le premier état excité  $S_1$ . A l'état fondamental comme à l'état excité, et en passant des substituants électro-donneurs aux substituants électro-accepteurs, nous avons remarqué une plus forte diminution de  $E_{LUMO}$  par rapport à  $E_{HOMO}$ . En conséquence, l'écart HOMO-LUMO ( $\Delta E_{HL}$ ) augmente pour les substituants électro-donneurs et diminue pour les substituants électro-attracteurs. Cette sensibilité plus élevée de l'énergie de la LUMO ( $E_{LUMO}$ ), aux effets électroniques donneurs ou attracteurs des différents substituants, par rapport à celle de l'HOMO ( $E_{HOMO}$ ), peut être attribuée aux différences de localisation de la densité électronique dans les orbitales LUMO et HOMO au niveau de l'atome C8 dans 8-H-BODIPY.

En effet, quelle que soit la nature du substituant en position *méso*, la HOMO est principalement localisée sur les deux cycles à cinq chaînons du cœur BODIPY, et c'est la raison pour laquelle son énergie est très faiblement modifiée lors de la substitution. Au contraire, la LUMO s'étend sur les trois hétérocycles, sur l'atome C8 et sur les substituants et c'est pourquoi son énergie est très sensible à la substitution en position *méso*. Par ailleurs, nous avons remarqué les mêmes effets sur le moment dipolaire, puisqu'il augmente pour les substituants électro-donneurs et diminue pour les substituants électro-attracteurs.

Les valeurs calculées des énergies de transitions électroniques  $S_0 \rightarrow S_1$  et  $S_1 \rightarrow S_0$  indiquent un déplacement hypochrome des longueurs d'onde d'absorption maximale et d'émission ( $\lambda_{\max}$  vers le bleu) pour les substituants électro-donneurs et un déplacement bathochrome des longueurs d'onde d'absorption maximale et d'émission ( $\lambda_{\max}$  vers le rouge) pour les substituants électro-attracteurs, en comparaison avec 8-H-BODIPY. Quant aux déplacements de Stokes, ils augmentent de façon considérable quand l'effet électro-donneur ou électro-attracteur devient significatif.

Les bonnes corrélations linéaires obtenues entre l'énergie de la LUMO et la constante de Hammett  $\sigma_p$  ainsi que les formes spatiales des orbitales HOMO et LUMO permettent d'expliquer les effets de substituants sur les déplacements des spectres d'absorption et d'émission, et peuvent être très utiles pour la conception de nouveaux colorants BODIPY substitués en position *méso* avec les caractéristiques spectrales souhaitées.

## الخلاصة

الهدف من البحث المقدم في هذه الأطروحة هو استكشاف الخصائص الإلكترونية والبصرية لمختلف البدائل الموضوعة في وتأثيرها على أطيف الامتصاص والفلورة BODIPY الموضع الميزو لجزيء

باستخدام قاعدة 31-6 DFT/B3LYP تم حساب الخصائص الإلكترونية والبصرية للحالة الأرضية باستخدام طريقة للحالة المثارة. أجريت هذه G(d,p)++ باستخدام قاعدة 311-6 TD- DFT/CAM-B3LYP ، وطريقة G(d,p) GAUSSVIEW. وبرنامج GAUSSIAN 09 الحسابات باستخدام برنامج

نتائج هذه الدراسة كشفت أن المستبدلات المانحة للإلكترونات لها تأثير في زيادة الفجوة بين مستويات وكذلك على العزم الثنائي القطب، بينما المستبدلات الجاذبة للإلكترونات لها تأثير عكسي ( $\Delta E_{HL}$ ) و HOMO الأطوال الموجية للامتصاص والانبعاث تكون HOMO أكثر حساسية للمستبدلات من مستوى LUMO ويكون مستوى مزاحة نحو الأزرق للمستبدلات المانحة ونحو الأحمر للمستبدلات الجاذبة. يزداد إزاحة ستوكس وفقاً لتأثير المستبدلات

**الكلمات المفتاحية:** التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية BODIPY، التآلق، TD-DFT، DFT

## Résumé

Le but de la recherche exposée dans ce mémoire est d'explorer les caractéristiques électroniques et optiques de différents substituants placés en position méso de la molécule BODIPY et leur impact sur les spectres d'absorption et de fluorescence. Les propriétés électroniques et optiques de l'état fondamental ont été calculées avec les méthodes DFT/B3LYP avec la base 6-31 G(d,p), et la méthode TD- DFT/CAM-B3LYP avec la base 6-311++G(d,p) pour l'état excité. Ces calculs ont été effectués grâce à l'utilisation des logiciels GAUSSIAN 09 et GAUSSVIEW. Les résultats de cette étude ont révélé que les substituants électro-donneurs ont un effet d'augmentation sur le gap entre les niveaux HOMO et LUMO ( $\Delta E_{HL}$ ) ainsi que sur le moment dipolaire, alors que les substituants électro-attracteurs ont un effet inverse et la LUMO est plus sensible aux substituants que la HOMO. Les longueurs d'onde d'absorption et d'émission sont décalées vers le bleu pour les substituants donneurs et vers le rouge pour les substituants attracteurs. Les déplacements de Stokes augmentent en fonction de l'effet des substituants.

**Mot clés :** DFT, TD-DFT, Fluorescence, BODIPY, Spectroscopie UV-Visible.

## Abstract

The aim of the research presented in this thesis is to explore the electronic and optical characteristics of different substituents placed in the meso position of the BODIPY molecule and their impact on absorption and fluorescence spectra. The electronic and optical properties of the ground state have been calculated using the DFT/B3LYP method with base 6-31 G(d,p), and the TD- DFT/CAM-B3LYP method with base 6-311++G(d,p) for the excited state. These calculations were performed using GAUSSIAN 09 and GAUSSVIEW software. The results of this study revealed that electron-donating substituents have an increasing effect on the gap between the HOMO and LUMO levels ( $\Delta E_{HL}$ ) the dipole moment, whereas electron-attracting substituents have an opposite effect and LUMO is more sensitive to substituents than HOMO. Absorption and emission wavelengths are blue-shifted for donor substituents and red-shifted for attractor substituents. Stokes shifts increase with the effect of substituents.

**Keywords :** DFT, TD-DFT, Fluorescence, BODIPY, UV-Vis spectroscopy.