

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

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

Université de RELIZANE  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département : Génie des procédés



جامعة غليزان  
RELIZANE UNIVERSITY

MEMOIRE

En vue de l'obtention du diplôme de MASTER en :

Génie chimique

Intitulé

Investigation des propriétés physico-chimiques d'un composé  
organique pour des applications optoélectroniques

Présenté par :

Melle : BELHOCINE Ikram

Melle : BELHADJ Chahrazed

Devant les membres de jury :

Président : Mr Mokhtar Adel

Maître de conférences (A) (U. Relizane)

Encadreur : Mme Rahmani Rachida

Maître de conférences (A) (U. Relizane)

Examineur : Mme Ben Elhadj Djelloul Yamina

Maître de conférences (B) (U. Relizane)

Année universitaire : 2024/2025



## ***Remerciements***

*Nous remercions Dieu Tout-Puissant de nous avoir accordé la force et la détermination qui nous ont permis d'accomplir ce travail.*

*Nous exprimons également notre profonde gratitude, nos remerciements et notre estime à Mme Rahmani Rachida, Maître de conférences classe "A", pour ses orientations précieuses, ses conseils avisés, son soutien constant et sa patience, qui ont grandement contribué à la réalisation de ce projet.*

*Nous exprimons notre profonde gratitude envers **Mr Adel Mokhtar**, maitre de conférences (A), d'avoir accepté de présider le jury de notre mémoire. Nous le remercions chaleureusement et lui témoignons notre profond respect et notre immense estime .*

*Nous souhaitons également exprimer notre sincère gratitude envers le membre de jury **Mme Benelhadj djelloul yamina** , maitre de conférences (B), pour avoir accepté d'examiner notre travail . Sa disponibilité, Son expertise précieuse et son évaluation minutieuse ont été d'un valeur inestimable pour nous.*

*Enfin, nous adressons nos remerciements à toutes les personnes qui nous ont aidées et soutenues, de près ou de loin, tout au long des étapes de ce travail.*



## Dedicace

*Louange à Dieu Tout-Puissant qui m'a accordé la grâce de vivre ce jour que j'ai tant attendu.*

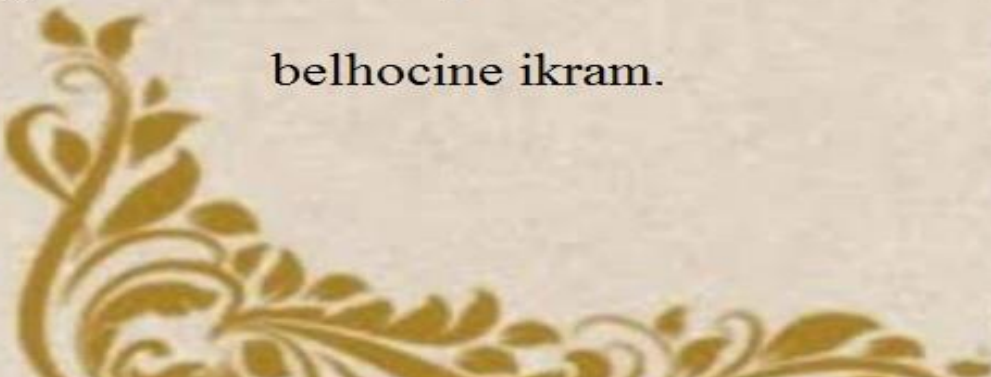
*C'est avec fierté et bonheur que je dédie ma réussite et cette joie tant espérée à mes chers parents, qui ont toujours été mon soutien et m'ont préparée à devenir la personne que je suis aujourd'hui.*

*J'adresse mes plus sincères remerciements à ma sœur et à mon frère, qui ont partagé ce parcours avec moi et m'ont soutenue avec courage. Un remerciement particulier à toi, mon frère Mohamed, toute ma gratitude.*

*Je n'oublie pas mes chères amies : merci pour votre soutien et votre présence. Vous êtes parmi les plus belles rencontres de ma vie.*

*Enfin, je tiens à remercier spécialement tous mes professeurs, qui ont été pour nous un appui précieux tout au long de l'année. Que Dieu vous récompense.*

belhocine ikram.





## ***Dédicace***

*Avec une immense gratitude,  
Je dédie ce travail modeste à :  
Mes chers parents,*

*Je les remercie profondément pour tout le  
soutien, la patience et la compréhension  
qu'ils m'ont accordés tout au long de ces  
années.*

*À mes chers frères et sœurs, qui ont  
toujours été un soutien pour moi,  
Et tout particulièrement à mon cher frère  
Bou Abdellah, mon premier appui.*

*À tous mes camarades et amis,  
Et à tous les professeurs respectables qui  
m'ont soutenue et accompagnée tout au  
long de mon parcours académique.*

***belhadj chahrazed***



---

## SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABREVIATIONS

Introduction générale	1
Référence bibliographiques	3

### Chapitre I étude bibliographique

I. 1. Polyphénol	4
I. 1. 1. Généralité de polyphénol	4
I.1. 2. Les principales classes de polyphénols	4
I.1. 3. Propriétés des polyphénols	6
I. 2. Curcuma	7
I - 2 - 1- Généralités	7
I.2. 2. Curcumine	8
I.2. 2. 1. Les principaux types de curcuminoïdes	8
I. 2 .2 . 2. Synthèse de curcumine	9
I. 2. 2. 3. L'extraction de la curcumine	10
I. 2. 2. 4. Propriétés physiques et chimiques de la curcumine	10
I. 2. 2. 5. Les activités biologiques de curcumine	11
I. 2. 2. 6. Domaines d'utilisation de la curcumine	11
I. 3 . Technologie OLED	13
I. 3. 1 . Principe de fonctionnement des OLED	13
I. 3 . 2 . Différents types des OLED	14
I .. 3 . 3 . Composantes des OLED	15
I. 4. Le compose organique CHBMT	16
I. 4. 1. synthèse de CHBMT	16
Référence Chapitre I	18

### Chapitre II Méthode de calcul et de caractérisation

<b>II. 1. Modélisation moléculaire</b>	22
<b>II. 1. 1. Equation de Schrödinger indépendant du temps</b>	23
<b>II. 1. 2. Méthode de Hartree-Fock</b>	25
<b>II.1. 3. Méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité - DFT</b>	25
<b>II. 2. Méthodes spectroscopiques</b>	30
<b>II. 2. 1. Spectroscopie infrarouge IR</b>	30
<b>II. 2. 2. Spectroscopie UV- visible</b>	31
Référence Chapitre II	32

## **Chapitre III Résultats et discussion**

<b>III. 1. Détails de calcul</b>	34
<b>III. 2. Étude structurale</b>	34
<b>III. 3. Etude Spectroscopique</b>	40
<b>III. 3. 1 Spectroscopie infrarouge</b>	40
<b>III. 3. 2. Spectroscopie UV-Visible</b>	45
<b>III. 4. Analyse Mulliken</b>	46
<b>III. 5. Potentiel électrostatique MEP</b>	47
<b>III. 6. Moment dipolaire</b>	48
<b>III.7. Orbitales moléculaires frontières FMO</b>	49
<b>III. 8. Étude de la réactivité globale et du transfert de charge dans le composé CHBMT pour une application OLED</b>	51
<b>III. 8. 1. Analyse des descripteurs de réactivité chimique</b>	51
<b>III. 8. 2. Estimation du transfert de charge via le modèle ECT</b>	53
Référence Chapitre III	55
Conclusion générale	57

---

## ***LISTE DES FIGURES***

**Figure I.1 :** Structure générale de phénols.

**Figure I.2 :** structures chimiques des tanins d'hydrolysables

**Figure I.3 :** structures chimiques des tanins condensés.

**Figure I.4 :** curcuma (tranches et poudre)

**Figure I.5 :** structure chimique de curcumine.

**Figure I.6 :** Les principaux types de curcuminoïdes : 1. Curcumine, 2. Déméthoxycurcumine  
3. bis-déméthoxycurcumine, 4. Cyclocurcumine.

**Figure I.7 :** Structure de la curcumine et diagramme des niveaux d'énergie (En eV)

De la couche organique électroluminescente (OLED) à base de curcumine.

**Figure I.8 :** principe de fonctionnement d'OLED.

**Figure I.9 :** Schéma de Principe de fonctionnement d'une OLED monocouche.

**Figure I.10 :** Schéma de Principe de fonctionnement d'une OLED multicouche.

**Figure I.11 :** la formule semi- développée du CHBMT.

**Figure I.12 :** structure moléculaire du composé organique CHBMT

**Figure III.1 :** structure moléculaire du composé organique CHBMT avec le niveau de calcul  
B3LYP / 6-311G (d, p).

**Figure III.2 :** Spectre IR théorique de la molécule CHBMT obtenu par le niveau

De calcul DFT/B3LYP /6-31G (d, p).

**Figure III.3 :** spectre UV- Visible théorique de la molécule CHBMT obtenu par le niveau

De calcul DFT/B3LYP /6-31G (d, p)

**Figure III.4 :** potentiel électrostatique de la molécule CHBMT

**Figure III .5 :** Moment dipolaire composé CHBMT

**Figure III. 6 :** Orbitales moléculaires frontières de la molécule CHBMT.

---

## ***LISTE DES TABLEAUX***

**Tableau I. 1** : Quelques dérivés de flavonoïdes.

**Tableau III .1** : longueurs des liaisons théoriques et expérimentales de la molécule CHBMT.

**Tableau III.2** : Angles des liaisons théoriques et expérimentales de la molécule CHBMT.

**Tableaux III.3** : les Angles dièdres des liaisons théoriques et expérimentales de la molécule CHBMT.

**Tableaux III.4** : fréquences de vibration de la molécule CHBMT.

**Tableaux III.5** : les charges Mulliken de molécule CHBMT

**Tableau III.6** : Indices globaux de réactivité de la molécule CHBMT.

---

## ***LISTE DES ABREVIATIONS***

**CHBMT** : 4-chloro-5-hydroxy-1,7-bis(4-hydroxy-3-méthoxyphényl) hepta-1, 4,6-trièn-3-one.

**PAL** : phenylalanine ammonai – lyase

**C4H** : cinnamate-4-Hydroxylase.

**TiO<sub>2</sub>** : l'oxyde de titane

**OLED** : organic light emitting diode (diode électroluminescente organique).

**IQE** : efficacité quantique interne.

**EQE** : efficacité quantique externe.

**HIL** : Couche d'injection de trous.

**HTL** : Couche de transport de trous.

**HBL** : Couche de blocage des trous.

**EML** : Couche d'émission.

**ETL** : Couche de transport d'électrons.

**EBL** : Couche de blocage des électrons.

**PEDOT** : PSS (polythiophène dopé par du polystyrène sulfoné)

**TPD** : N, N'-diphenyl-N, N'-bis (3-méthylphényl)-benzidine

**$\alpha$ -NDP**: N, N'-di (naphthalen-1-yl)-N, N'-diphenylbenzidine.

**D-A-D**: donor –acceptor –donor.

**DFT** : La théorie de la Fonctionnelle de la Densité.

**DRX** : Diffraction des rayons X.

**B3LYP**: Beck 3-parameter Lee-Yong-Paar

**HF** : Hartree Fock

**LDA** : Local Densité Approximation

**GGA** : l'approximation du gradient généralisé

**IR** : Infrarouge.

**UV-Visible** : ultraviolet- visible.

**MEP** : Potentiel électrostatique moléculaire.

**FMO** : Orbitales moléculaire frontières.

**LUMO** : Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

**HOMO** : Highest Occupied Molecular Orbital

**KS** : Equations de Kohn-Sham

## Introduction générale :

Les composés organiques contenant des polyphénols ont fait l'objet de nombreuses recherches en raison de leur richesse structurale et de leurs multiples propriétés physico-chimiques [1]. Les polyphénols sont définis comme des composés possédant au moins deux cycles aromatiques et un ou plusieurs groupes hydroxyles (–OH) [2]. Leur structure confère à ces molécules une grande réactivité, justifiant leur large éventail d'applications dans des domaines variés, notamment les sciences médicales, les biotechnologies, ainsi que les industries optiques et électroniques [3].

On retrouve les polyphénols dans de nombreuses espèces végétales, dont le curcuma (*Curcuma longa*), une plante médicinale bien connue pour ses propriétés biologiques. Les principaux constituants actifs du curcuma sont les curcuminoïdes, parmi lesquels figurent la curcumine, la déméthoxycurcumine et la bisdéméthoxycurcumine [4]. Ces molécules se distinguent par leurs effets bénéfiques dans le traitement de diverses pathologies, ainsi que par leurs applications en pharmacologie, biochimie, optique et électronique [5–7].

Pour mieux comprendre le comportement de telles molécules à l'échelle atomique, la chimie quantique, fondée sur les principes de la mécanique quantique, offre des outils puissants. Elle permet d'explorer en profondeur les structures électroniques, les interactions intermoléculaires, et les propriétés réactives des composés [8].

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à un dérivé de la curcumine : la molécule 4-chloro-5-hydroxy-1,7-bis(4-hydroxy-3-méthoxyphényl)hepta-1,4,6-trièn-3-one, désignée par l'acronyme CHBMT, et de formule chimique  $C_{21}H_{19}ClO_6$  [9]. L'objectif principal de cette étude est de caractériser ses propriétés structurales, électroniques et optiques, en vue d'évaluer son potentiel dans les dispositifs optoélectroniques, notamment les diodes électroluminescentes organiques (OLED).

Pour ce faire, nous avons réalisé une optimisation géométrique de la molécule en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), avec la fonctionnelle hybride B3LYP et la base de calcul 6-311G(d,p).

Ce mémoire est structuré en trois chapitres principaux, précédés d'une introduction générale et suivis d'une conclusion.

Le premier chapitre présente une revue bibliographique sur les polyphénols et le curcuma, afin de situer le composé CHBMT dans son contexte naturel et scientifique.

Le deuxième chapitre est consacré à la chimie quantique et aux méthodes de calcul utilisées, notamment la DFT, qui constitue l'outil central de notre étude.

Le troisième chapitre expose les résultats de nos calculs et leur interprétation. Nous y abordons l'optimisation géométrique, les propriétés structurales (longueurs de liaison, angles, angles dièdres), les spectres vibrationnels (IR) et électroniques (UV-Vis), ainsi que l'analyse des propriétés moléculaires telles que les charges de Mulliken, le potentiel électrostatique moléculaire (MEP), le moment dipolaire, les niveaux HOMO-LUMO, les descripteurs globaux de réactivité chimique ainsi que le paramètre ECT. L'ensemble de ces analyses vise à évaluer l'aptitude du composé CHBMT à intégrer des dispositifs optoélectroniques, notamment les OLED.

Ce mémoire se termine par une conclusion générale synthétisant les principaux résultats obtenus et ouvrant des perspectives pour de futures recherches.

### Références bibliographiques :

- [1], V. Lattanzio. *Phenolic Compounds : Introduction. Livre de Natural products. 1544 57:-1573 .2013. DOI : 10.1007/978-3-642-22144-6\_57*
- [2], Rajeev K. Singla, Ashok K. Dubey, Sharma. Ramesh K, Marco Fiorino, Al-Hariary. Masnat. *Natural Polyphenols: Chemical Classification, definition of classes, subcategories, and structures. Journal of AOAC International.2019.*
- [3], C. Bretonneau. *Étude de l'effet neuro-protecteur de polyphénols issus de la Pomme-Grenade ainsi que de leurs dérivés métaboliques. Université de Montréal .2019.*
- [4], Song. Hu, Wen .Jing ma. Li. Juan Fu, Guo. Hong Wang, min .he yang. *Biochemical component change of curcuma longa –black tea triggered by kombucha fermentation using metabolomics analysis. Journal de lwt – Food Science and Technology 219.2025.*
- [5], Srikala .Bhandary, *La chimie médicinale de Curcuma Longa : Un critique narratif. Bangladesh Journal of Medical Science. . 22. 67–71. 2023.*
- [6], Eugène Jean Parfait Kouadio, Ahlivo Edmond Due, Tanoh Hilaire Kouakou. *Les Rhizomes des Zingibéracées Zingiber officinale et Curcuma domestica : De Potentielles Sources de phosphatases Acides Thermostables. Journal of Animal & Plant Sciences (JAPS).2118 - 127.2009.*
- [7], I. Tiffour. *Le complexe Acétaminophène-Curcumine : étude des propriétés électriques et optiques. Thèse magistère .université Tiaret .2013.*
- [8], Jean Hladik, Michel Chrysos, Pierre-Emmanuel Hladik, Lorenzo Ugo Ancarani. *Mécanique quantique – Atomes et noyaux – Applications technologiques.2009.*
- [9], P.T. Pham, M. Bader. *4-chlorocurcumine. Journal of IUCR Data, W. T. A. Harrison, x241243. 2025*

# **Chapitre I**

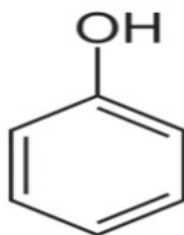
## **Etude**

### **Bibliographique**

## I - 1 - Polyphénol :

### I - 1 - 1 - Généralité :

Le phénol est un composé organique constitué d'un cycle benzénique lié à un groupe hydroxyle (-OH). Étant un dérivé du benzène, il contient un anneau électronique délocalisé connu sous le nom de "nuage électronique  $\pi$ ", qui résulte de l'interaction entre les électrons des orbitales  $\pi$  non localisées dans l'anneau aromatique. Ce nuage confère au phénol certaines propriétés similaires à celles du benzène, comme la stabilité aromatique [1-2].



**Figure I.1** : structure générale de phénol.

Les polyphénols sont des composés naturels présents dans les plantes. Ils jouent un rôle important dans notre alimentation grâce à leurs propriétés antioxydants. On les trouve en grande quantité dans les fruits et légumes, Ce qui aide à réduire les dommages causés par les radicaux libres (des molécules instables pouvant endommager les cellules). [3]

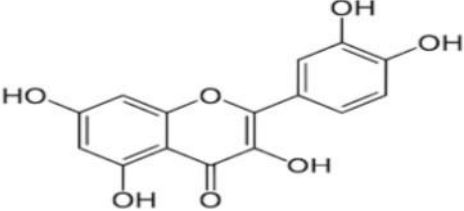
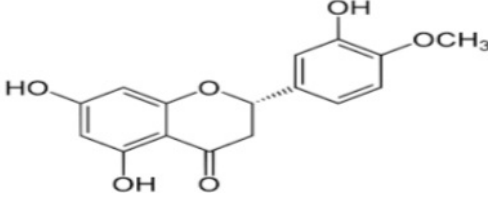
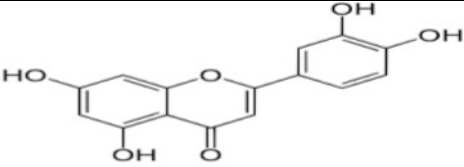
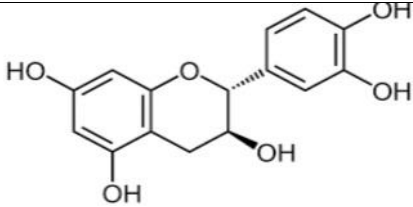
Les polyphénols sont des composés chimiques naturels qui contiennent plusieurs groupes phénoliques (-OH) attachés à un noyau aromatique [4]. Ces molécules sont abondantes dans les plantes et sont connues pour leurs propriétés antioxydants et anti-inflammatoires. [5]

### I - 1 - 2- Les principales classes de polyphénols :

#### ▪ Les flavonoïdes :

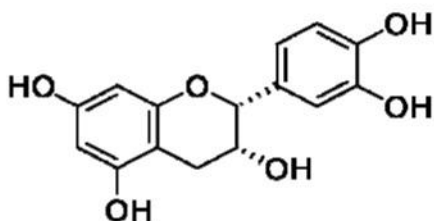
Sont des composés végétaux qui possèdent des propriétés antioxydants et anti-inflammatoires. Tous les flavonoïdes partagent une structure chimique de base constituée de deux anneaux aromatiques (C6) reliés par une chaîne carbonée composée de trois atomes de carbone (C3), ce qui leur confère une structure C6-C3-C6. Cette structure peut être ouverte ou fermée, et elle est généralement fermée sous une forme contenant des groupes oxygénés qui influencent les propriétés du composé. [6]

**Tableau I. 1** : Quelques dérivés de flavonoïdes. [7]

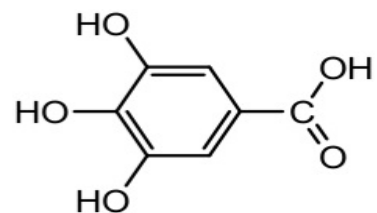
Flavonoïdes	structures
Quercitine (flavonols)	
Hespérétine (flavanones)	
Lutéoléine (flavanones)	
Catéchine (flavanols)	

- **Les tanins(C15) n :**

Sont des composés polyphénoliques naturels présents dans les plantes, comme le bois, et jouent un rôle défensif contre les insectes et les champignons grâce à leurs propriétés chimiques. Ils se lient aux protéines, réagissent avec les métaux lourds et les colorants, ce qui les rend utiles dans l'industrie du cuir et de la teinture. Ils sont également utilisés dans le tannage [8], l'industrie pharmaceutique, la fabrication de l'encre et influencent le goût de certaines boissons comme le thé et le vin. Il existe deux types de tanins, Les tanins hydrolysables et condensé. [9]



**Figure I.2** : structures chimiques des tanins condensés



**Figure I.3** : structures chimiques des tanins hydrolysables

### I -1- 3 - Propriétés des polyphénols :

#### ▪ Chimiques :

Les polyphénols sont des composés chimiques caractérisés par la présence de plusieurs groupes hydroxyle ( $-OH$ ) attachés à des cycles aromatiques. Ces groupes jouent un rôle crucial dans la détermination des propriétés chimiques et biologiques des polyphénols à travers leurs effets électroniques.

Effet donneur d'électrons (+M) : L'atome d'oxygène du groupe hydroxyle possède une paire d'électrons libres. Ces électrons peuvent interagir avec le système  $\pi$  du cycle aromatique, augmentant ainsi la densité électronique à des positions spécifiques du cycle, notamment aux positions 2, 4 et 6 (ortho et para). Cette distribution électronique rend ces positions plus réactives dans les réactions chimiques, telles que les substitutions électrophiles aromatiques.

Effet attracteur d'électrons (-I) : En plus de leur effet donneur, les groupes hydroxyle peuvent retirer de la densité électronique du cycle aromatique par effet inductif, réduisant ainsi la densité électronique à certaines positions. Cet équilibre entre les effets donneur et attracteur détermine l'activité chimique et la stabilité relative des polyphénols.

#### ▪ biologiques :

Les composés phénoliques, ou polyphénols, sont efficaces dans de nombreuses applications biologiques et industrielles et pharmaceutiques. [10] Ce sont des composés naturels aux propriétés antioxydantes comme curcumin, aidant à protéger les cellules et à réduire les risques de maladies chroniques telles que les maladies cardiovasculaires et le cancer, contrairement aux antioxydants synthétiques comme le BHT et le BHA, qui peuvent être nocifs [11]. Les polyphénols jouent un rôle essentiel dans la croissance des plantes et leur protection contre les rayons ultraviolets ainsi que les infections fongiques et bactériennes. Ils sont également utilisés dans l'industrie alimentaire comme additifs naturels pour conserver les aliments et améliorer leur qualité. Parmi les principaux composés phénoliques, on trouve l'isoéugénol et l'eugénol de la muscade, aux propriétés anti-inflammatoires, le gingérol et le zingéron du gingembre, qui renforcent l'immunité, la vanilline de la vanille, utilisée comme arôme naturel, et enfin la curcumine du curcuma, reconnue pour ses puissantes propriétés anti-inflammatoires. Ainsi, les polyphénols ne sont pas seulement des antioxydants, mais jouent un rôle clé dans la santé, la protection des plantes et l'industrie agroalimentaire. [12-13]

## I - 2 - Curcuma :

### I - 2 - 1- Généralités :

Curcuma longa est une plante herbacée vivace de la famille des Zingibéracées (Zingiberaceae), largement cultivée dans les régions tropicales d'Asie [14]. Les composants chimiques des différentes parties du curcuma ont été largement étudiés. Les analyses phytochimiques ont révélé que le curcuma est très riche en polyphénols, en particulier les composés phénoliques, ainsi que d'autres molécules comme les curcuminoïdes, qui lui confèrent ses propriétés biologiques uniques.

En outre, le curcuma contient des flavonoïdes, connus pour leurs propriétés antioxydantes. Il renferme également des tanins, qui possèdent des effets astringents et antimicrobiens, ainsi que des alcaloïdes, qui jouent un rôle clé dans les effets thérapeutiques et médicaux. [15]

Les composants chimiques du curcuma :

Le curcuma se distingue par une composition chimique riche en composés actifs, avec une forte teneur en curcuminoïdes, responsables de ses nombreux bienfaits pour la santé. Le curcumine (curcumine) est le principal composant actif, représentant environ 77% du total des curcuminoïdes. Il est reconnu pour ses puissantes propriétés antioxydantes et anti-inflammatoires. En complément, on trouve le déméthoxycurcumine (desmethoxycurcumin) à 17 % et le bis- déméthoxycurcumine à 3%, deux composés qui renforcent les bienfaits du curcumine. Ce dernier possède une structure polyphénolique puissante qui lui confère son efficacité biologique, avec la formule chimique suivante :

(1, 7 – bis (4 – hydroxyl – 3- methoxyphenyl) – 1, 6 – heptadiene – 3, 5 – Dione). Grace à ces propriétés, il constitue un élément essentiel dans de nombreuses applications thérapeutiques et médicales. [16]



**Figure I .4:** curcuma (tranches et poudre)

### I - 2 - 2 - curcumine :

Les curcuminoïdes sont des composés polyphénoliques bioactifs extraits des racines du curcuma (*Curcuma longa*). Parmi ces composés, [17] La curcumine est un composé naturel extrait des racines du curcuma (*Curcuma longa*), il a été isolé pour la première fois en 1815 et sa structure chimique a été déterminée en 1910 [18], responsable de la couleur jaune caractéristique du curcuma. Elle est classée parmi les polyphénols, des composés végétaux bioactifs, et se distingue par ses propriétés antioxydantes et anti-inflammatoires. Connue scientifiquement sous le nom de Diferuloylméthane, elle appartient à la famille des Diarylheptanoïdes, une classe de composés organiques jouant un rôle essentiel dans le maintien de la santé et la prévention des maladies. [19] La formule chimique de la curcumine est  $C_{21}H_{20}O_6$ , et sa masse molaire est de 368,37 g/mol [20].

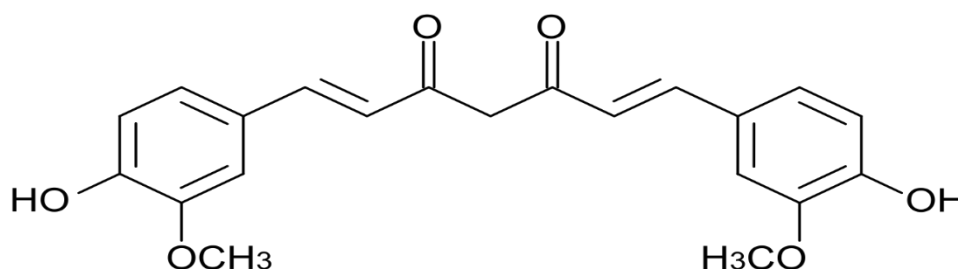
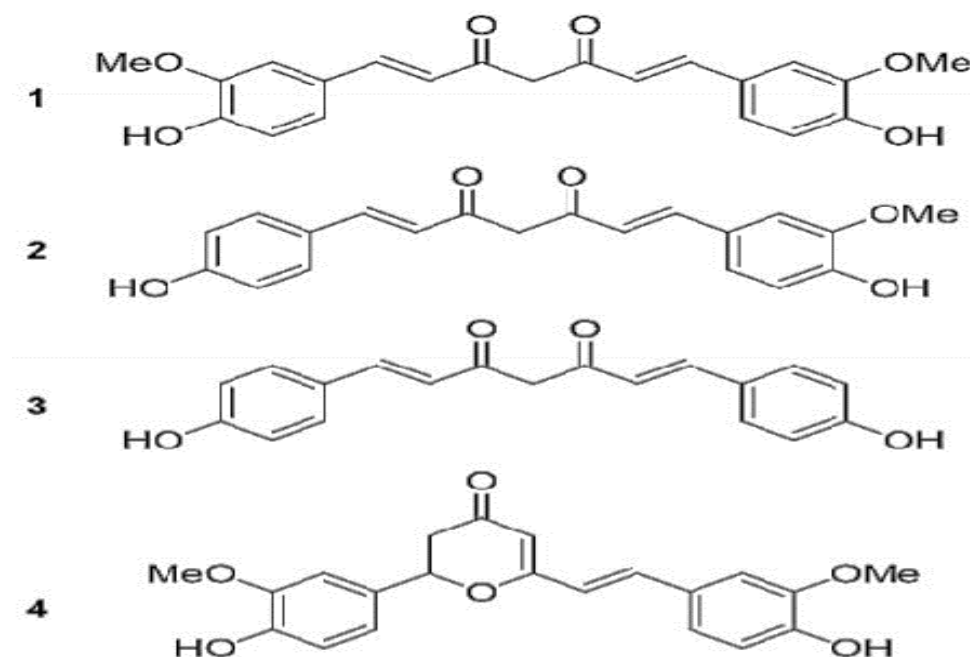


Figure I. 5 : structure chimique de curcumine

#### I - 2 - 2 - 1- Les principaux types de curcuminoïdes :

Les principaux types de curcuminoïdes présents dans le curcuma sont la curcumine I, II et III, ainsi que plusieurs dérivés. La curcumine I, également appelée diféruloylméthane, est le composé majoritaire, représentant 50 à 60 % des curcuminoïdes. Sa formule moléculaire est  $C_{21}H_{20}O_6$  et sa masse moléculaire est de 368,4 g/mol. Elle absorbe la lumière à 425 nm dans l'éthanol, ce qui en fait un composé photoréactif d'intérêt [21–22]. La curcumine II, ou déméthoxycurcumine, correspond à environ 24 % des curcuminoïdes totaux, tandis que la curcumine III, ou bis-déméthoxycurcumine, en constitue environ 14 %. À ces trois formes s'ajoutent des dérivés tels que la cyclocurcumine (ou curcumine IV), identifiée en 1993, possédant la même formule moléculaire que la curcumine I mais une structure différente, lui conférant des propriétés nématocides. La dihydrocurcumine, quant à elle, est souvent retrouvée comme cofacteur des curcuminoïdes jaunes. Enfin, les dérivés tétrahydrogénés de la curcumine, appelés chrysoaminols, sont utilisés en cosmétique, notamment pour leurs effets anti-âge.

En outre, un mélange de curcumines I, II et III est utilisé comme additif alimentaire sous le code E100, reconnu comme sûr et non toxique, et largement employé pour colorer naturellement les confiseries, les boissons, les produits laitiers et les plats préparés [23–24].



**Figure. I.6 :** Les principaux types de curcuminoïdes : 1. Curcumine, 2. Déméthoxycurcumine  
3. bis-déméthoxycurcumine, 4. Cyclocurcumine.

#### I - 2 - 2 - 2 - Synthèse de curcumine :

La synthèse chimique repose sur la réaction de condensation de Claisen-Schmidt entre la vanilline et l'acétylacétone dans un milieu basique (NaOH), conduisant à la formation de la curcumine, qui est ensuite purifiée à l'aide de techniques comme la chromatographie sur colonne ou la recristallisation. Pour améliorer l'efficacité de la synthèse, des techniques avancées, telles que l'irradiation par micro-ondes ou l'utilisation de catalyseurs hétérogènes, sont employées afin d'accélérer le processus et de le rendre plus durable.

Quant à la biosynthèse de la curcumine dans le *Curcuma longa*, elle suit une série de réactions enzymatiques complexes. Le processus commence par la conversion de l'acide phénylalanine en acides hydroxycinnamiques grâce à des enzymes telles que PAL, C4H et O-méthyltransférase. Ces acides sont ensuite activés sous forme d'esters CoA, permettant ainsi des réactions de condensation qui aboutissent à la formation de la curcumine. [25]

**I - 2 - 2 - 3 - L'extraction de la curcumine :**

La curcumine est extraite du rhizome du curcuma (*Curcuma longa*) en utilisant des solvants organiques appropriés, conformément aux normes internationales telles que le JECFA et la directive européenne 95/45/EC. Ces solvants incluent l'éthanol, l'acétone, le méthanol, le dichlorométhane et l'acétate d'éthyle.

Pour extraire la curcumine, on coupe le curcuma en petits morceaux et on le laisse sécher au soleil pendant une semaine, puis on le place au four à une température de 50°C pendant 5 à 6 heures pour éliminer l'humidité. Après séchage, le curcuma est moulu afin d'obtenir une poudre fine, qui est ensuite placée dans un solvant tel que l'éthanol à température ambiante, dans un milieu isolé de la lumière pour éviter la dégradation des composés actifs. Cette réaction est connue sous le nom d'extraction solide-liquide. [26]

Après un certain temps, la solution est filtrée sous pression pour séparer la curcumine du solvant. L'analyse de la qualité est réalisée par HPLC. Pour améliorer l'efficacité de l'extraction, on utilise un extracteur Soxhlet, qui permet de répéter l'opération plusieurs fois afin d'extraire la plus grande quantité possible de curcumine. D'autres méthodes d'extraction existent, telles que l'utilisation du CO<sub>2</sub> supercritique, des ultrasons ou des micro-ondes. [27]

**I - 2 - 2 - 4 - Propriétés physiques et chimiques de la curcumine :**

La curcumine est un composé jaune-orange qui possède des propriétés physiques et chimiques uniques, lui conférant une grande importance dans les applications médicales et pharmaceutiques. D'un point de vue physique, c'est une poudre insoluble dans l'eau (0,6 µg/ml) et l'éther, mais qui se dissout facilement dans des solvants organiques tels que l'éthanol [28], le méthanol, le diméthylsulfoxyde (DMSO) et l'acétone, ce qui permet son utilisation dans divers systèmes d'administration de médicaments. Elle présente une stabilité thermique relative avec un point de fusion de 183°C. Son absorption optique varie selon le milieu, avec un maximum d'absorption à 430 nm dans le méthanol et entre 415-420 nm dans l'acétone [29]. Son apparence colorimétrique dépend du pH : elle est jaune-orange en milieu acide et neutre (pH 2,5-7) et devient rouge en milieu alcalin (pH >7,8), ce qui en fait un indicateur colorimétrique efficace pour certaines applications chimiques.

D'un point de vue chimique, la curcumine est un composé bis- $\alpha$ ,  $\beta$ -dicétone insaturé, qui existe sous deux formes en équilibre : dicétone et énolique, cette dernière étant dominante en milieu acide et neutre, influençant ainsi son activité biologique. Bien qu'elle soit stable en milieu acide, elle se dégrade rapidement en milieu neutre et alcalin, perdant plus de 90% de sa concentration en 30 minutes à pH 7,2[30], générant ainsi d'autres produits de dégradation. Ses

molécules contiennent des groupes fonctionnels actifs tels que l'hydroxyle (-OH) et le carbonyle (C=O), ce qui renforce son activité chimique et sa capacité à interagir avec les métaux, formant une barrière protectrice contre les agents environnementaux responsables de la corrosion. En outre, la curcumine possède des propriétés antioxydants et anti-inflammatoires, et joue un rôle dans l'inhibition des cellules cancéreuses en modulant les voies de signalisation cellulaire. Cependant, sa faible solubilité dans l'eau et sa stabilité limitée nécessitent le développement de nouvelles technologies, telles que les nanoparticules et les émulsions lipidiques, afin d'améliorer son efficacité thérapeutique. [31]

### **I - 2 - 2 - 5 - Les activités biologiques de curcumine :**

#### **+ Activité inflammatoire :**

La curcumine, principe actif du *Curcuma longa*, est un puissant anti-inflammatoire naturel. Elle agit par divers mécanismes, notamment en inhibant la production de prostaglandines et d'histamine, ainsi que l'activité des enzymes lysosomales et des globules blancs. Ces propriétés lui permettent de traiter efficacement les inflammations articulaires les maladies neurologiques (comme Alzheimer et Parkinson), ainsi que les effets secondaires cutanés de la chimiothérapie et de la radiothérapie. Des études cliniques ont démontré qu'une dose quotidienne de 1200 mg de curcumine est aussi efficace que 300 mg de phénylbutazone pour soulager les douleurs rhumatismales, sans provoquer d'effets secondaires, ce qui en fait une alternative naturelle prometteuse pour le traitement des inflammations chroniques [32].

#### **+ Activité antioxydante :**

La curcumine est connue pour ses propriétés antioxydantes, agissant en éliminant les radicaux libres et en réduisant les dommages oxydatifs. Elle aide à protéger l'hémoglobine de l'oxydation et inhibe la production d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) telles que  $H_2O_2$ , réduisant ainsi les inflammations [33]. Ses dérivés, Déméthoxycurcumine et Bis-déméthoxycurcumine, ont également montré un puissant effet antioxydant, protégeant les cellules nerveuses et cutanées contre le stress oxydatif, faisant de la curcumine et de ses dérivés des agents prometteurs pour la protection cellulaire [34].

### **I - 2 - 2 - 6 - Domaines d'utilisation de la curcumine :**

#### **▪ Agroalimentaire :**

La curcumine, l'ingrédient actif extrait du curcuma (*Curcuma longa*), est largement utilisée dans l'industrie agroalimentaire comme colorant naturel (E100), conférant aux produits une teinte jaune à orangée et constituant une alternative sûre aux colorants synthétiques) [35]. Elle

possède également des propriétés antioxydantes qui aident à prévenir l'oxydation et à prolonger la durée de conservation des aliments. En outre, elle est employée comme antimicrobien dans les technologies d'emballage actif, améliorant ainsi la qualité et la sécurité des produits alimentaires) [36]. La curcumine est aussi utilisée dans l'alimentation animale pour favoriser la croissance et la santé des animaux, et elle entre dans la composition des compléments alimentaires en raison de ses nombreux bienfaits pour la santé, notamment le renforcement du système immunitaire et la réduction des inflammations, ce qui en fait un ingrédient clé dans l'industrie agroalimentaire moderne [37].

▪ **Médecine et pharmacie :**

Le curcumine, extrait du curcuma, est utilisé en médecine et en pharmacie en raison de ses propriétés anti-inflammatoires, antioxydants et anticancéreuses [38]. Il aide à traiter les inflammations chroniques telles que l'arthrite et l'asthme, et il montre une efficacité dans la prévention du cancer tout en renforçant l'effet des traitements chimiothérapeutiques. De plus, il protège le cœur en réduisant le cholestérol et en améliorant la fonction vasculaire [39 - 40], et il contribue à la régulation de la glycémie, aidant ainsi à prévenir le diabète. Au niveau cérébral, il joue un rôle dans la prévention de la maladie d'Alzheimer et de Parkinson, tout en favorisant la santé digestive et en protégeant le foie [41].

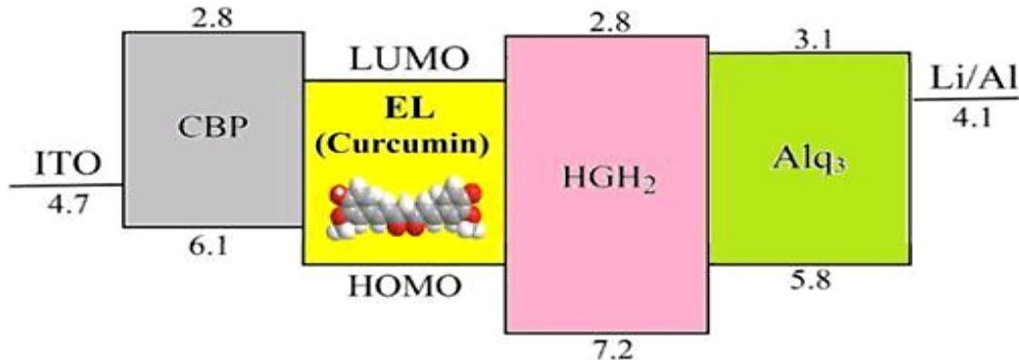
Il possède également des propriétés antimicrobiennes, bien que des études supplémentaires soient nécessaires pour confirmer son efficacité contre certaines maladies. En raison de sa faible biodisponibilité, des compléments pharmaceutiques sont développés en association avec la pipérine (extrait de poivre noir) ou sous forme de nano-curcumine pour améliorer son absorption [42 - 43].

▪ **optoélectroniques :**

La curcumine, extraite du *Curcuma longa*, est un colorant naturel prometteur pour les cellules solaires sensibilisées aux colorants (DSSC) grâce à sa forte absorption de la lumière visible, sa bonne affinité avec le  $\text{TiO}_2$  et sa stabilité thermique. Son gap énergétique (2,3 – 2,4 eV) favorise le transfert d'électrons, et son association avec des polymères conducteurs pourrait améliorer son efficacité. Malgré une stabilité optique encore perfectible, elle constitue une alternative durable aux colorants synthétiques. [44 – 45]

La curcumine est un composé prometteur pour les applications OLED grâce à sa structure D-A-D qui améliore ses propriétés optiques et électroniques. Elle émet une lumière rouge profonde avec une longueur d'onde de 612 nm. Sa grande stabilité et sa disponibilité en font une alternative économique aux matériaux synthétiques. L'amélioration des OLEDs non dopées repose sur la modification des liaisons chimiques et l'exploitation de l'effet push-pull [46]. Les

études ont montré qu'elle produit une émission lumineuse stable sous une faible tension (entre 0,5 et 1 V), avec une pureté chromatique élevée, malgré des défis techniques persistants tels que l'optimisation du procédé de dépôt thermique et l'augmentation de l'efficacité quantique externe [47].



**Figure I.7 :** Structure de la curcumine et diagramme des niveaux d'énergie (En eV) de la couche organique électroluminescente (OLED) à base de curcumine.

### I - 3 - Technologie OLED:

La technologie OLED est une version avancée des diodes électroluminescentes (LED) [48], reposant sur des couches organiques minces (à base de petites molécules ou de polymères) placées entre une cathode et une anode, dont au moins une est transparente pour permettre le passage de la lumière [49]. Lorsqu'un courant électrique est appliqué, une lumière colorée est émise sans besoin de rétroéclairage, ce qui permet une faible consommation d'énergie et un large angle de vision [50].

Les OLED sont utilisées dans les écrans de téléphones et les téléviseurs. Elles présentent une efficacité quantique interne élevée, proche de 100 %, tandis que l'efficacité quantique externe varie entre 20 et 25 %, indiquant que beaucoup de lumière reste piégée dans le dispositif. Ainsi, des techniques d'extraction de lumière sont en cours de développement afin d'améliorer l'émission lumineuse vers l'extérieur [51].

#### I - 3 - 1 - Principe de fonctionnement des OLED :

Les diodes OLED fonctionnent de manière similaire aux LED inorganiques [52 - 53]. Elles sont constituées d'un film organique mince pris en sandwich entre deux électrodes : une anode transparente (généralement en ITO) et une cathode métallique. Lorsqu'un courant électrique est appliqué, des charges sont injectées dans les couches organiques (d'une épaisseur comprise entre 100 et 200 nanomètres) [54] à travers des couches spécialisées pour l'injection et le transport des trous et des électrons (HIL, HTL, EIL, ETL) [55], comme indiqué dans la figure suivante :

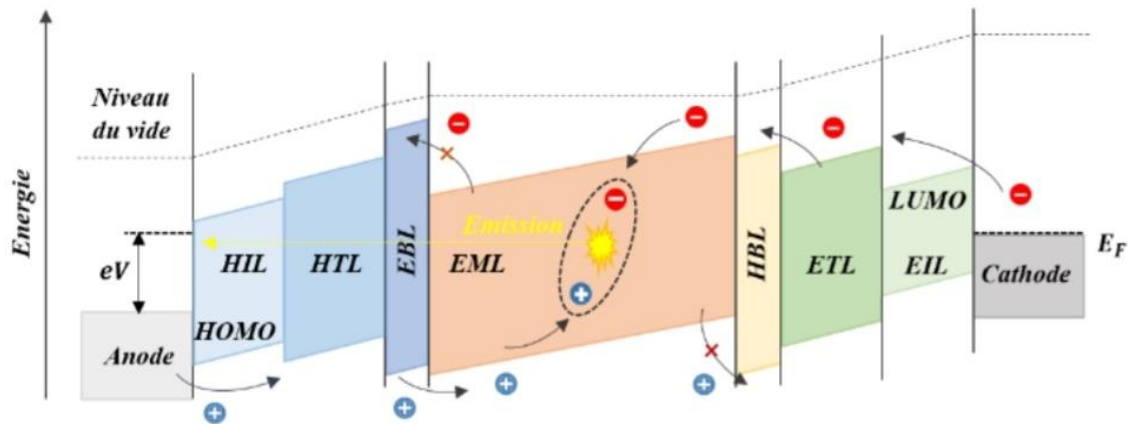


Figure I.8 : principe de fonctionnement d'OLED.

Ces couches contribuent à améliorer l'efficacité de la recombinaison des charges dans la couche émissive et à réduire les barrières énergétiques. Les charges se déplacent dans le matériau organique sous forme de polarons ( $+P$  et  $-P$ ) [56], et leur recombinaison donne lieu à la formation d'excitons. Ces excitons émettent de la lumière lorsqu'ils retournent à l'état fondamental. La position de la zone de recombinaison dépend de la mobilité relative des charges, tandis que la couleur de la lumière émise dépend de la différence d'énergie entre les orbitales moléculaires HOMO et LUMO [57].

### I - 3 - 2 – Différents types des OLED :

#### ▪ OLED monocouche :

Elle repose sur un seul matériau organique qui remplit toutes les fonctions : injection des charges, transport, recombinaison et émission de lumière. Malgré sa simplicité, cette structure rencontre des difficultés techniques, notamment la difficulté d'injecter les charges en raison des grandes différences entre les niveaux d'énergie, ce qui nécessite des tensions de fonctionnement élevées. Trouver un matériau organique capable d'assurer efficacement le transport simultané des trous et des électrons reste un défi majeur. Comme illustré dans la figure suivante [58-59].

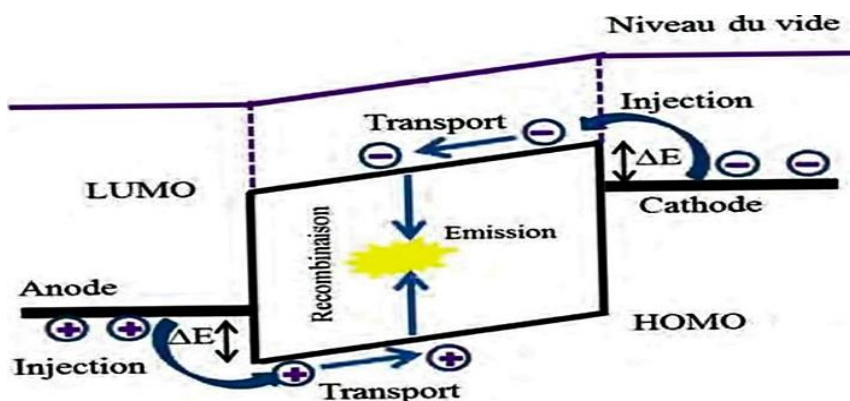


Figure I.9 : Schéma de Principe de fonctionnement d'une OLED monocouche

### ▪ OLED multicouches :

Cette structure a été développée pour surmonter les problèmes de la structure monocouche. Elle se compose de plusieurs couches organiques, chacune ayant une fonction spécifique, telle que l'injection et le transport des électrons et des trous, ainsi que la couche émissive. Des couches de blocage sont également ajoutées pour empêcher la fuite des charges et améliorer l'efficacité de la recombinaison ainsi que l'émission lumineuse. Cette structure complexe permet une meilleure performance optique et électrique, comme montré dans la figure suivante [60 - 61].

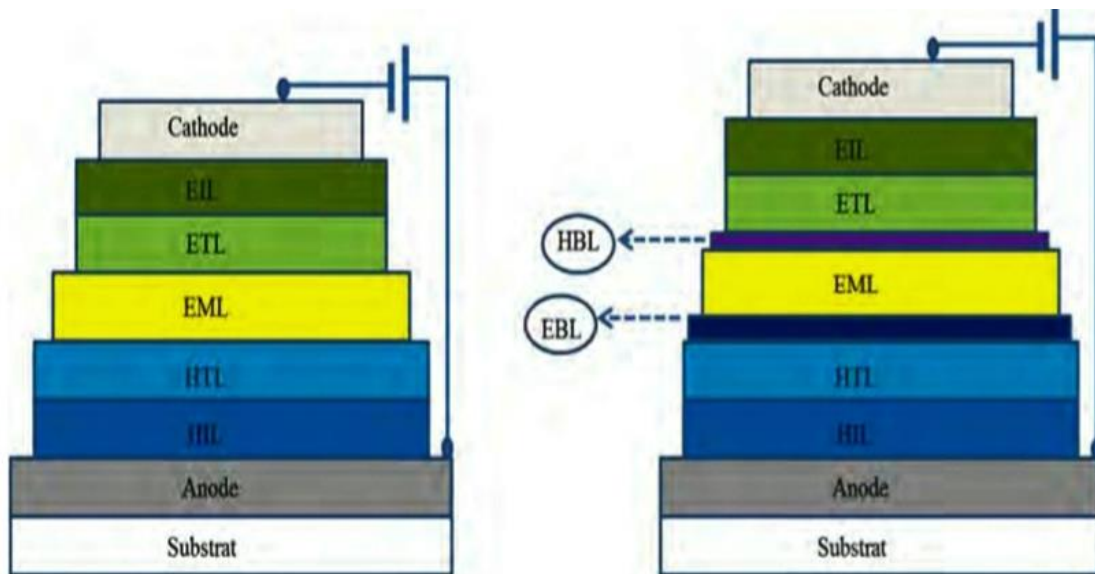


Figure I.10 : Schéma de Principe de fonctionnement d'une OLED multicouche.

### I - 3 - 3 – Composantes des OLED:

Les écrans OLED non dopés sont composés de plusieurs couches organiques, chacune ayant une fonction spécifique indispensable pour améliorer le transport des charges et l'émission lumineuse, assurant ainsi l'efficacité et la qualité de l'affichage..

- Couche d'injection de trous (HIL) : facilite le transfert des trous (charges positives) de l'anode vers la couche de transport des trous, améliorant ainsi l'injection des charges.
- Couche de transport des trous (HTL) : transporte les trous vers la couche d'émission pour garantir un flux efficace des charges positives.
- Couche d'émission (EML) : zone principale où se recombinent trous et électrons pour produire de la lumière ; le matériau utilisé détermine la couleur émise.
- Couche de transport des électrons (ETL) : transporte les électrons vers la couche d'émission pour favoriser leur recombinaison avec les trous et la production de lumière.

- Couches de blocage (HBL et EBL) : empêchent la fuite des trous et électrons hors de la couche d'émission, augmentant ainsi l'efficacité lumineuse [62].

Le matériau le plus courant pour le transport des électrons est le Alq3. Ce dernier améliore l'efficacité du transport, la qualité de la lumière et prolonge la durée de vie du dispositif [63].

Les matériaux organiques des couches HTL et HIL facilitent le transport des trous, avec un niveau d'énergie HOMO d'environ 5,4 eV pour optimiser l'injection [64].

Pour améliorer l'injection des charges via l'anode ITO (oxyde d'indium et d'étain, source de charges positives), des polymères comme PEDOT : PSS (polythiophène dopé par du polystyrène sulfoné), TPD ( N, N'-diphenyl-N, N'-bis (3-méthylphényl)-benzidine), Naphdata ( 4, 4', 4''-Tris (N-(1-naphthyl)-N-phénylamino)-Triphenylamine),  $\alpha$ -NDP ( N, N'-di (naphthalen-1-yl)-N, N'-diphenylbenzidine) sont utilisés. Ces matériaux augmentent l'efficacité de l'émission lumineuse [65]. Les propriétés électro-optiques et les performances des OLED sont sensibles à la chaleur, qui induit des modifications des caractéristiques électroniques et atomiques des matériaux organiques au sein des couches actives [66].

#### I - 4 - Le composé organique CHBMT :

Le CHBMT (4-chloro-5-hydroxy-1,7-bis (4-hydroxy-3-méthoxyphényl) hepta-1, 4,6-triène-3-one) est un composé organique dérivé de la curcumine [67]. Sa formule chimique est  $C_{21}H_{19}ClO_6$ , et il présente une structure quasi plane. Sa structure est donnée dans la figure suivante :

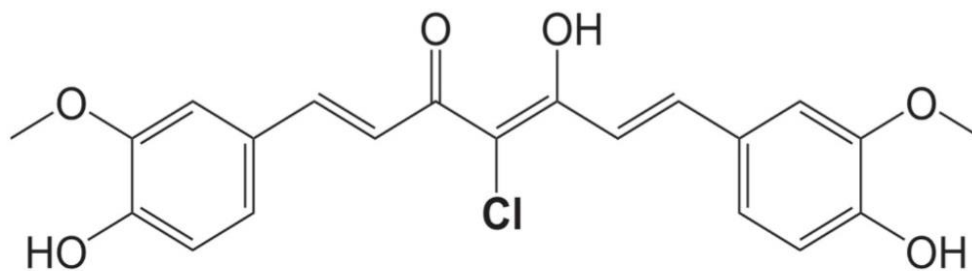


Figure I .11: la formule semi- développée du CHBMT

##### I - 4 – 1- synthèse de CHBMT :

Le CHBMT a été synthétisé par substitution de l'atome d'hydrogène en position C-4 de la molécule de curcumine par un atome de chlore. Le protocole a consisté à dissoudre 2,74 g (7,45

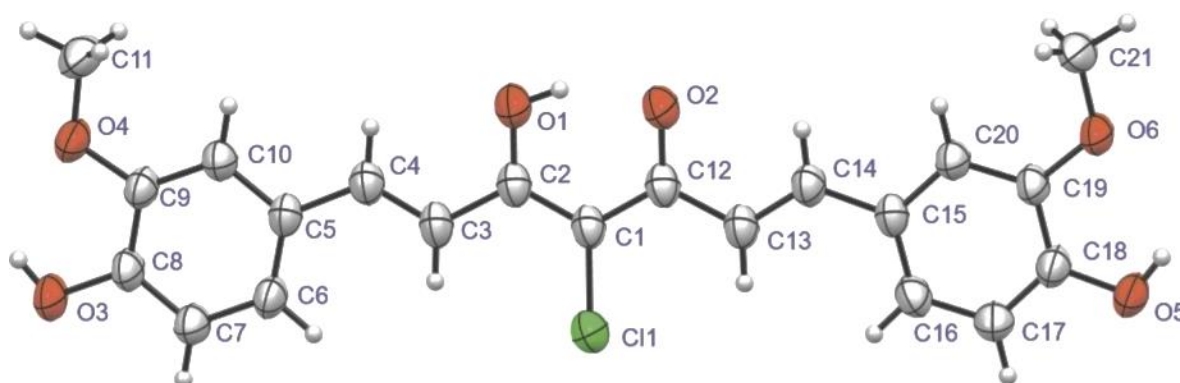
mmol) de curcumine synthétique dans de l'acétonitrile anhydre sous chauffage, puis à refroidir brièvement la solution dans un bain de glace. L'ajout de 1,21 g (9,05 mmol) de N-chlorosuccinimide (NCS) a été suivi d'une agitation durant toute la nuit à température ambiante pour assurer la complétion de la réaction. Le précipité brut rouge résultant a été filtré et recristallisé dans l'acétonitrile, donnant des aiguilles jaunes du composé final (I) avec un rendement de 33%. [67]

➤ **Système cristallin et paramètres de la maille :**

La molécule CHBMT se cristallise dans le système cristallin monoclinique, avec le groupe d'espace  $P2_1/c$ . Les paramètres de la maille élémentaire sont :

- $a = 16.7520 (3) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.27831 (16) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.9369 (3) \text{ \AA}$
- $\beta = 100.0131 (17)^\circ$
- $V = 1913.53 (7) \text{ \AA}^3$

La structure moléculaire du composé organique CHBMT est donnée dans la figure I.12.



**Figure I.12 :** structure moléculaire du composé organique CHBMT [67]

**Références Bibliographiques :**

- [1], S. kherouf. *Méthodes assistée par ordinateur pour la prédiction de la solubilité et la température d'ébullition des phénols et des indices de rétention des pyrazines. Thèse de doctorat en Chimie de l'environnement. Université Badji Mokhtar, ANNABA. 2020.*
- [2] M. Minakawa, H. –M. Guo, F. Tanaka. *Imines that react with phenols in water over a wide PH range. Journal of organic chemistry.*73, 866- 868.2008.
- [3], J.Bouyed, h.rammal, C. younos, A.dicko, R. souliman. *Caractérisation et bioévaluation des polyphénols, Nouveaux domaines d'application en santé et nutrition. Journal en phytothérapie.*71-74 .2008 .
- [4] C. Bennetau - pelissero, m. neurocentre. *Les polyphénols et les voies cellulaires et neuronales, données récentes sur leur impact sur la santé .journal of cahiers de nutrition et diététique.*49, 4. 2014.
- [5] I.Castangia, A. Nacher, C. caddeo, D. Valenti, M. Fadda . *Fabrication of quercetin and curcumin bionanovesicles for the prévention and rapide régénération of full – thickness skin defects on mice. Journal of acta biomaterialia.* 10, 3. 2014.
- [6] K. Ghedira K. *IFlavonoïdes, Structures, propriétés biologiques, rôle protecteur et fonctions thérapeutiques. Journal Phytothérapie,* 3, 04, 2005.
- [7] H .Tapiero, K.D. Tew, G. Nguyen Ba, G. Mathé. *Polyphenols, do they play a role in the prevention of human pathologies. Biomedicine & Pharmacotherapy.*56(4), 200-207.2002
- [8] J. Peter. I. Hernes, John. Hedges. *Determination of Condensed Tannin Monomers in Environmental Samples by Capillary Gas Chromatography of Acid DE polymerization Extracts. Ajournal analytical Chemistry,* 72, 20, 5115–5124.2000.
- [9], F. J. Santiago, Medina. *Tanins condensés pour mousses rigides et nouvelles réactions de réticulations des matériaux poly phénoliques. Sciences du bois et des fibres. Thèse de doctorat. L'université de lorraine. 2017*
- [10] C. Boubekri. *Etude de l'activité antioxydante des polyphénols extraits de solanum melongena par des techniques électrochimiques. Thèse de doctorat en sciences chimie. Université Mohamed khider, Biskra. 2024.*
- [11], AK .Tuba, I. Gülçin. *Antioxidant and Radical Scavenging Properties of Curcumin.univassity Atatürk turkey journal of Chemical-Biological Interactions .*174 .27, 37.2008.
- [12] A. lhuillier. *L'analyse phytochimique de quatre plantes malgaches. Thèse de doctorat. Université Toulouse. 2007.*
- [13], S. Maamri. *Etude de pistacia atlantica de deux régions de sud algérien, dosage des lipides, dosage des polyphénols, essais antileishmaniens, essais antileishmaniens. Thèse de magister. Université de boumerdes, 2008,*
- [14], N. D. Dono .*Turmeric (Curcuma longa Linn.) Supplementation as an Alternative to Antibiotics in Poultry Diets. Université de Gadjah Mada, Faculté des sciences animales, Indonésie .journal WARTAZOA, Vol. 23, No. 1.2013.*
- [15], A. IKpeama, G. I .Onwuka, ch. Nwankwo. *Nutritional composition of turmeric (curcuma longa) and its antimicrobial properties. International Journal of scientific.*5, 10, 1085-1089 2014.

- [16], M. I. Qadur, S.Naqvi, M. Syed. *Curcumin: a polyphenol with molecular targets for cancer control* .journal Asian Pac J cancer prev.17, 6, 2735-2739.2016.
- [17], M. Pröhl, U. S. Schubert ,W. Weigand, M. Gottschaldt. *Metal complexes of curcumin and curcumin derivatives for molecular imaging and anticancer therapy*. *Journal of Coordination Chemistry Reviews* .307, 32-41.2015. < (DOI): 10.1016/j.ccr.2015.08.001
- [18], B. Aggarwal, y.j. surh, sh. shishodia. *Molecular targets and therapeutic uses of curcumin in health and disease* .springer science + Business media. New York, états-unis..2007.
- [19], A. Al Ambiri, A.A.H.Kadhoom, H.R.Obayes. *Synthesis and Antioxidant Activities of Novel 5-Chlorocurcumin, Complemented by Semiempirical Calculations*. *Journal of Chemistry*.7. 2013
- [20], I.Rahim. *Modulation de la défaillance myocardique induite par Escherichia coli chez le rat blanc, par l'aspirine et la curcumine*. Spécialité biotechnologie et santé. Magister. Université des sciences et de la technologie houari Boumediene. 2009.
- [21], FAO, WHO. *Evaluation of certain food additives and contaminants*. World Health Organization. Geneva, Switzerland .2004.
- [22], E. lonchamp. *Curcuma domestica (zingibraceae)*. Thèse de doctorat en pharmacie. Université Joseph Fourier. 2002.
- [23], A.Cadet . *Étude de l'effet de la curcumine sur les bactéries impliquées dans la parodontite*. Sciences de la vie. Thèse de doctorat en chirurgie Université de Bordeaux. 2020
- [24], I.Rejeb. *Etude de l'effet de l'irradiation sur les polyphénols du curcumine*. Mémoire d'Ingénieur. Université biologie industrielle.2008.
- [25], E. Horosanskaia , L. Yuan , A.Seide –Morgenstern , H. Lorenz , ternary Extract –Similar Mixtures of curcuminoids in a Single crystallization step .journal of crystals. 10,3,2006. 2020.
- [26], Z. cheik Ali. *Étude chimiques et biologiques d'aframomum Spectrum zingiberaceae et de la curcumine*. Thèse de Doctorat. Université paris sud – paris XI. 2012
- [27], T. B. Kurien. *Curcumin – turmeric solubilized in sodium hydroxide inhibits HNE protein modification – an in vitro study*. *Journal of ethno pharmacology*.110, 2, 373- 368. 2007.
- [28], Ch. Hombourgur. *Le curcuma, de l'épice au médicament*. Thèse de doctorat en pharmacie. Université Henri Poincaré – Nancy 1. 2010.
- [29], R. A. Sharma, A. J. Gescher, W. P. Stewart. *Cancer biomarkers and prevention group, department of cancer studies and molecular medicine, journal of cancer* 41. 2005.
- [30], N.ashwini, R. dileep, S. Ranganatha. *Curcumin and curcumin derivatives as green corrosion inhibitor-A Review*. University, Bangalore, India. *Journal Phys chem Res*. 11.4. 825-835 .2022.
- [31], B .Salh, K. Assi, V. Templeman, K. Parhar, D. Owen, A. Gomez – Monoz, K .Jacobson. *Effet de la curcumine sur la colite induite par le DNB (Acide dinitrobenzenesulfonique)*. *American journal of physiology. Gastrointestinal and Liver physiology*.285 2003.
- [32], S.K. Sandur. *Curcumin, desmethoxycurcumin, bisdemethoxycurcumin, tetrahydrocurcumin and turmerones differentially regulate anti- inflammatory and anti-proliferative responses through a ROS- independent mechanism*. *Journal of carcinogenesis*. 28.8.1773 – 1765. 2007
- [33] M. benhmeda, N. Aniber. *Caractérisation photochimique et activité biologique de curcuma longa*. Master en sciences biologique. Université Abdelhamid ibn badis, Mostaganem. 2021.

- [34], G.K .Jayaprakasha, L. Jaganmohan Rao, K.K .Sakariah. *Antioxidant activities of curcumin, demethoxycurcumin and bisdemethoxycurcumin. Journal food chemistry.* 48, 4,720. 2006.
- [35], A. Lindsay. Wegiel, Yubhong zhao, Lisa J. Mauer, kevin J. Edgar, Lynne S. Taylor. *Curcumin amorphous solid dispersions, the influence of intra and intermolecular bonding on physical stability. Journal of pharmaceutical development technology.* 8. 976-986.2014.
- [36], S. Roy, J.W. Rhim. *Preparation of Poly (lactic acid)/Curcumin Functional Composite Film for Food Packaging Application. Journal of Biological Macromolecules.* 162, 1780-1789. 2020.
- [37], B.OUEDRAOGO, J. Sanou, Z. S. NIKIEMA, S. J. ZOUNDI. *Effet de l'utilisation de la poudre de rhizome de curcuma comme additif alimentaire sur les performances de croissance et les caractéristiques de la carcasse des poulets de chair. Journal of Applied Biosciences* 163. 16820-6833. 2021
- [38], G.K. Jayaprakasha, L. Jaganmohan Rao, K.K. Sakariah. *Antioxidant activities of curcumin, demethoxycurcumin and bisdemethoxycurcumin. J. Food Chem.* 06.037 2005.
- [39], M. Bernard, R. Couderc. *Les aliments araditionnels, remèdes de bonne femme ou pharmacopée du Xxi siècle l'exemple de la curcumine. J. Nutr. Diététique.* 40, 6,325-333.2005
- [40], M.C. Perry. *Évaluation de la curcumine comme agent anticancéreux dans le traitement des tumeurs cérébrales. Thèse de magister. En chimie.* 2008
- [41], J. pierre Jourdan. *Curcuma et curcumine, de l'histoire aux interets thérapeutiques. Thèse de doctorat. Universite de Caen.* 2015
- [42], G. Shoba, D. Joy, T. Joseph, M. Majeed. *Influence of piperine on the pharmacokinetics of curcumin in animals and human volunteers. Journal of Planta Medica.* 64, 04,353-356. 1998.
- [43], F. Huret. *Curcuma ou curcumine dans les compléments alimentaires, cas d'effets indésirables hépatiques. Journal of Vigil'Anses.* 17, 21, 23. 2022.
- [44], S.Al Bat Hi, I. Alaci, L. sopyan. *Natural photosensitizers for Dye sensitized solar cells. University Malaysia. Journal of renewable energy research.* 3, 1, 143-138. 2013
- [45], A. Richter, *Colorants naturels en tant que matériaux candidats pour les cellules solaires biologiques, Une caractérisation optique, électronique et structurelle .Thèse de doctorat. Norwegian University of Science and Technology.* 2018.
- [46], N.wahyuni. *Absorption and luminescence properties of beta-carotene with antioxidant and modified kaolinite and its application in OLED. Thèse de doctorat. Université de Toulouse.* 2018.
- [47] M.N. soltani Rad, M. T. Sharbati, S.Behroz, A. R. Nekoei. *Fabrication de la diode émettrice de lumière biologique rouge non dopée à couche émetteur avec une tension très basse tension de tension. Journal of science and technology.* 39, A3, 304-297. 2015.
- [48], M. Bhrijesh N. Patel (Professeur Adjoint, Shree P.M. Patel College of Electronics & Communication, Anand), M. Mrugeh M. Prajapati (Professeur Adjoint, Shree P. Patel College of Electronics & Communication, Anand). *OLED, une technologie d'affichage moderne. International Journal of Scientific and Research Publications (IJSRP),* 4, 6. 2014
- [49], b. blondel, *Complexes de platine(II) pour des diodes organiques électroluminescentes (OLEDs) rouges et bistables. Thèse de doctorat. Université Toulouse 3 Paul Sabatier.* 2017
- [50], N. Wahyuni. *Absorption and Luminescence Properties of Beta-Carotene with Antioxidant and Modified Kaolinite and Its Application in OLED. Thèse de doctorat. Université de Toulouse.* 2018

- [51], A. Salehi, X.Fu, D. Shin, F.SO. *Recent advances in OLED optical design. Review Article. Journal of Advanced Functional Materials.*29, 15, 1808803. 2019.
- [52], S. Negi. P.Mittal. B.Kumar. *Impact de différentes couches sur la performance d'OLED. Technologies de Microsystem.*24, 4989- 4981. 2018  
DOI : 10.1007/s00542-018-3918-y
- [53], Y. El Droubi. *Conception et étude d'une diode laser organique à bas seuil en utilisant des cavités DFB d'ordres mixtes. Thèse doctorat. Université sorbonne paris nord.* 2024.
- [54], B.Geffroy, H. Kanaan. *Les nouvelles générations d'écrans de visualisation à base d'OLED et de QDLED. Journal photoniques.* 35-31.2015.
- [55], C. Guyot. *Analyse chimique avancée des diodes électroluminescentes organiques, advanced chemical analysis of organic light emitting diodes. Thèse de doctorat. Université de Grenoble alpes.* 2024.
- [56], G.Farinola, R. Ragni. *Diodes électroluminescentes organiques, technologies et performances. Journal of Photonique Organique.* 40, 3467- 3482.2011
- [57], Y. Boussadi. *corrélation de mesures électro-optique en température dans les microstructures LED à puits quantiques pour applications micro-écrans. Thèse de doctorat. Université de Lyon.* 2022.
- [58], H. Choukri. *Contrôle de la couleur d'émission d'une OLED multicouche via la diffusion des excitons. Thèse doctorat. Université paris 13.* 2008.
- [59], Ch. Pinot. *Modélisation électrique des diodes électroluminescentes organiques multicouches dopées. Application à de nouvelles architectures. Thèse de doctorat. Université Polytechnique.* 2008.
- [60], A. alchaddoud. *Étude du comportement électrique et photométrique des diodes électroluminescentes organiques pour l'éclairage ayant subi un vieillissement accéléré. Thèse de doctorat. Université touleuse.* 2017.
- [61], M.Flämmich. *Optical characterization of OLED emitter properties by radiation pattern analyses. Thèse de doctorat. Universität Jena.* 2011.
- [62], J. Brodeur. *Stratégies pour la conception de diodes électroluminescentes organiques hautement efficaces. Thèse de doctorat Université de Montréal.* 2018.
- [63], A. C. Chimea, J. Solard, M.Chakaroun, H.Nkwawo, A .P. A. Fischer. *Micro OLED rapide sur électrodes coplanaires pour un fonctionnement en régime d'excitation impulsionnelle nanoseconde. Journal of the European Optical Society-Rapid Publications (J3EA) .Université Sorbonne Paris Cité – Université Paris 13.*1005 .2019.
- [64], F.X. Fortier. *Étude de performance et de vieillissement d'un dispositif OLED. Mémoire de magistère. Université du Québec.* 2017
- [65], V. Gohri. *Development of top-emission Organic Light-Emitting Diodes for high luminance monochrome and full-colour microdisplay applications. Thèse de doctorat en Nanoélectronique et Nanotechnologies. Université de Grenoble ,École Doctorale E.E.A.T.S. de l'INPG, soutenue publiquement .*2012
- [66], H.bejbouji. *Optimisation des matériaux d'électrodes dans les diodes électroluminescentes organiques et les cellules solaires organiques. Thèse de doctorat. L'universite hassan premier.* 2009.
- [67], P.T. Pham, M. Bader. *4-chlorocurcumine. Journal of IUCR Data, W. T. A. Harrison,* x241243. 2025.

# **Chapitre II**

## **Méthodes De Calcul Et De Caractérisations**

## II - 1 - Modélisation moléculaire :

La modélisation moléculaire est un terme général désignant la simulation des systèmes moléculaires et la résolution de divers problèmes liés à la structure moléculaire et à la réactivité chimique. Elle constitue une méthode de calcul théorique qui utilise un ensemble de techniques et d'outils permettant d'effectuer des calculs informatiques pour l'étude chimique. Elle repose sur des méthodes théoriques telles que la mécanique quantique ou la mécanique statistique. La modélisation moléculaire comprend différentes techniques de représentation moléculaire ainsi que des méthodes de chimie computationnelle [1]. Elle permet de simuler, analyser et calculer les propriétés moléculaires, y compris la géométrie moléculaire, les propriétés électroniques et spectroscopiques. L'approche hybride est devenue particulièrement prometteuse dans ce domaine [2].

Les méthodes de modélisation moléculaire sont des outils essentiels en chimie et en biologie pour étudier le comportement des molécules. Elles se divisent principalement en deux catégories : les méthodes quantiques et les méthodes basées sur la mécanique classique, telles que la mécanique moléculaire et la dynamique moléculaire.

- **Mécanique Quantique et Chimie Quantique**

La mécanique quantique, née des travaux de Planck et interprétée par Einstein, étudie le comportement des électrons au sein des molécules en les répartissant dans les orbitales atomiques et moléculaires. Ces méthodes sont utilisées pour calculer les propriétés électroniques et énergétiques des molécules. Elles offrent une grande précision pour la détermination des charges électrostatiques, des potentiels associés et pour la compréhension des mécanismes d'interaction chimique, ainsi que de la polarisabilité des molécules sous l'influence de champs électriques ou magnétiques [3, 4].

La chimie quantique est une branche de la chimie théorique qui applique les principes de la mécanique quantique aux systèmes moléculaires. Elle vise à étudier les propriétés et les processus chimiques en se basant sur le mouvement des électrons et des noyaux à l'intérieur de la molécule. Pour aller au-delà de l'équation de Schrödinger et des postulats fondamentaux de la mécanique quantique, de nouveaux concepts, comme les orbitales moléculaires, et des méthodes de calcul numérique avancées ont été développés. Bien que les méthodes quantiques soient très précises, elles nécessitent des calculs complexes et beaucoup de temps, ce qui les rend peu pratiques pour les très grandes molécules [3].

- **Mécanique Moléculaire**

La mécanique moléculaire repose sur des modèles mathématiques appelés "champs de force" pour décrire les interactions entre les atomes au sein d'une molécule. Ces interactions incluent les liaisons chimiques, les déformations causées par les mouvements atomiques, les torsions autour des liaisons, ainsi que les forces d'attraction et de répulsion entre les atomes. Cette approche est utilisée pour simuler la stabilité des molécules, calculer leur énergie dans différents états et prédire leurs propriétés physiques et chimiques. Plus rapide et plus efficace que la mécanique quantique, elle est particulièrement adaptée à l'étude des grandes molécules comme les protéines et les polymères [5].

- **Dynamique moléculaire :**

La dynamique moléculaire prend en compte l'impact de la température, de la pression et du temps, en calculant les trajectoires des atomes et l'approche de la flexibilité des molécules ou leur comportement dans des solutions spécifiques ou des modes de vibration. [6]

Tous ces outils ont permis des avancées majeures dans des domaines tels que la conception de médicaments, l'étude des réactions chimiques et la compréhension de la structure des matériaux à l'échelle atomique [7].

### **II - 1 - 1 - Equation de Schrödinger indépendante du temps :**

Lors de l'étude d'un système contenant N particules dans un état stationnaire (c'est -à- dire indépendant du temps), la forme indépendante du temps d'équation suivante est utilisée pour définir la fonction d'onde  $\psi$  [8] :

$$\mathbf{H}\psi (x_1, x_2 \dots) = E\psi (x_1, x_2 \dots) \quad (\text{Eq. II.1})$$

Avec :

E : l'énergie électronique total de la molécule.

$\hat{H}$  : l'opérateur hamiltonien total de molécule.

Cela est connu sous le nom de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, qui est la forme simplifiée de l'équation de Schrödinger.

L'Hamiltonien du système étudié est la somme de l'énergie cinétique - représentée par l'énergie cinétique des électrons et celle des noyaux - ainsi que des opérateurs d'énergie potentielle, comprenant la répulsion entre électrons, la répulsion entre noyaux et l'attraction entre électrons et noyaux.

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (\text{Eq. II.2})$$

Ou  $\hat{T}_N$  et  $\hat{T}_e$  l'énergie cinétique des noyaux et électrons,

$\hat{V}_{Ne}$ : Le potentiel d'attraction électron – noyaux.

$\hat{V}_{ee}$ : Le potentiel de répulsion électrons – électrons.

$\hat{V}_{NN}$ : Le potentiel de répulsion noyaux- noyaux.

Lorsqu'on applique l'approximation de Born-Oppenheimer [9], l'énergie cinétique des noyaux ainsi que la répulsion entre les noyaux sont négligés, ce qui permet d'étudier le comportement des électrons au sein de la molécule en supposant que les noyaux sont fixes dans l'espace.

L'opérateur hamiltonien s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}_{el} = \mathbf{E}_{el} \psi_{el} \quad (\text{Eq. II.3})$$

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (\text{Eq. II.4})$$

Dans cette équation :

$r_{ij}$ : La distance entre les électrons i et j

$\hat{H}$  : est l'opérateur hamiltonien (Hamiltonien), qui représente l'énergie totale du système.

$Z_A$ : Le numéro atomique d'atome A

$\nabla$ : Est l'opérateur énergie cinétique,

L'équation de Schrödinger permet de prédire le comportement des particules quantiques et constitue un élément fondamental de la mécanique quantique pour comprendre les phénomènes physiques à l'échelle atomique et moléculaire. [10]

Cependant, cette équation n'est soluble que dans le cas de l'atome d'hydrogène ou des systèmes à un seul électron. Ainsi, des méthodes approximatives ont été adoptées afin de trouver des solutions approchées à l'équation de Schrödinger. Ces méthodes comprennent des approches ab initio telles que la méthode de Hartree-Fock, ainsi que des méthodes basées sur la densité électronique, comme la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), utilisées notamment pour l'étude des systèmes multi-électroniques [11, 12]

**II - 1 - 2 - Méthode de Hartree-Fock :**

La théorie de Hartree-Fock (HF) est fondée sur le principe de variation. Ce principe énonce que l'énergie calculée pour un état électronique donné d'un système (décrit par une fonction d'onde approximative  $\Psi$ ) sera toujours supérieure ou égale à l'énergie réelle de cet état, obtenue avec la fonction d'onde exacte solution de l'équation de Schrödinger. Ce principe permet d'approximer la fonction d'onde en minimisant l'énergie, ce qui est fondamental pour les méthodes de calcul quantique utilisées pour décrire les systèmes électroniques [13].

Les équations à résoudre pour calculer l'énergie électronique correspondante sont les suivantes :

$$E = \langle \Psi_{ele} | H_{ele} | \Psi_{ele} \rangle = \sum_{K=1}^n H_K^C + \sum_{K=1}^n \sum_{I < k}^n (J_{KI} - K_{KI}) \quad (\text{Eq. II.5})$$

La résolution de cette équation repose sur le principe variationnel, autrement dit, sur la recherche des orbitales électroniques optimales minimisant l'énergie électronique.

Pour que ces orbitales correspondent à un état d'énergie minimale, toute variation de leur forme (c'est-à-dire toute modification n'affectant pas directement les autres orbitales ni les interactions non liées) ne doit entraîner aucune variation de l'énergie totale.

Cette condition impose que les orbitales soient compatibles avec l'opérateur de Fock, lequel dépend à la fois de l'opérateur coulombien et de l'opérateur d'échange.

L'opérateur de Fock est défini comme suit :

$$F(1) = H^C(1) + \sum_i J_i(1) - K_i(1) \quad (\text{Eq. II.6})$$

$H^C$  : Est l'opérateur Coulombien (qui décrit l'interaction entre les électrons dans différentes orbitales).

$K$  : Est l'opérateur d'échange (qui décrit l'interaction entre les électrons dans la même orbitale ou dans des orbitales liées). [14]

**II - 1 - 3 - Méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité - DFT :**

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) repose sur les hypothèses proposées par Thomas et Fermi, qui stipulent que les propriétés électroniques d'un système peuvent être décrites en termes de fonctionnelle de densité [15]. Cela consiste à appliquer des relations locales appropriées à un système électronique homogène. Thomas et Fermi ont utilisé leur

théorie pour décrire les atomes, mais leur approche manquait de précision et ne permettait pas de traiter les systèmes moléculaires, ce qui en faisait une simplification excessive à l'époque de sa proposition [16].

En 1964, Hohenberg et Kohn ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont démontré qu'il existait une fonctionnelle d'énergie associée au principe variationnel fondamental, ce qui a permis de fonder la théorie de la fonctionnelle de densité. Cela a ouvert la voie à des applications pratiques, rendues possibles par Kohn et Sham, qui ont proposé en 1965 un ensemble d'équations à une seule fonctionnelle, réduisant ainsi les équations de Hartree-Fock à une forme qui permettait de calculer la densité électronique d'un système et donc son énergie totale [17]. Les fonctionnelles et les dérivées fonctionnelles sont des entités mathématiques de base dans la théorie DFT. Mathématiquement, "fonctionnelle" désigne un objet qui associe un nombre à chaque fonction d'une catégorie donnée. En d'autres termes, une fonctionnelle prend une fonction comme entrée et renvoie un nombre réel, ce qui permet de décrire les propriétés énergétiques des systèmes électroniques en fonction de leur densité électronique [18].

- **Équations de Kohn-Sham (KS) :**

Une application pratique de la théorie de la fonctionnelle de la densité a été développée par Kohn et Sham en formulant une méthode similaire à la méthode Hartree-Fock (HF).

L'approche de Kohn et Sham consiste, dans un système moléculaire, à établir des équations permettant d'obtenir la densité électronique totale à partir de l'énergie, qui est exprimée comme suit [19] :

$$F[p(\mathbf{r})] = E_{KE}[p(\mathbf{r})] + E_H[p(\mathbf{r})] + E_{xc}[p(\mathbf{r})] \quad (\text{Eq. II.7})$$

$E_{KE}[p(\mathbf{r})]$  : est l'énergie cinétique.

$E_H[p(\mathbf{r})]$  : est l'énergie de colomb electron – electron.

$E_{xc}[p(\mathbf{r})]$  : est la somme des contributions des interactions d'échange et de corrélation.

La densité électronique est donnée par :

$$p(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n n_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2$$

Avec:  $n_i$ : est numéro d'occupation de l'orbitale  $i$

$|\varphi_i(\mathbf{r})|$  : l'orbitale de Kohn-sham

Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'énergie totale du système est décomposée en plusieurs contributions :

$E_H$  : énergie d'interaction électrostatique classique entre les électrons (terme de Hartree),

$T_S$  : énergie cinétique des électrons dans le système de Kohn-Sham,

$E_{xc}$  : énergie d'échange et de corrélation, qui regroupe les effets quantiques non pris en compte par les autres termes.

Cette formulation permet de simplifier les calculs tout en capturant les effets électroniques complexes avec une bonne précision.

- **L'approximation de densité locale (LDA) :**

Repose sur un gaz électronique homogène, elle dépend uniquement de la densité électronique à chaque point du système et néglige toute inhomogénéité du système. Cette approximation est valable lorsque la densité électronique varie lentement, mais cette fonctionnelle n'est plus couramment utilisée aujourd'hui.

Son extension aux systèmes de spin (non-restreints) est appelée LSDA (approximation de densité de spin locale). La principale difficulté dans le développement de la formalité de Kohn-Sham réside dans la construction de la fonctionnelle d'échange et de corrélation [20].

L'approximation LDA constitue la base des calculs en théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord, il convient de prendre en compte la fonctionnelle de l'échange à un point spécifique de la densité, qui est défini comme suit : Hohenberg et Kohn ont montré que si la densité  $\rho$  varie très lentement avec la position, l'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho]$  [21].

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d_r \quad (\text{Eq. II.8})$$

$E_{xc}$ : représente l'énergie d'échange-corrélation des électrons. Elle est exprimée comme la somme de deux contributions :

$$\varepsilon_{xc}[P(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (\text{Eq. II.9})$$

En pratique, cette approximation donne généralement des résultats très mauvais en termes d'énergies de liaison, mais elle reste efficace et fournit souvent de bonnes propriétés moléculaires, telles que la géométrie et la fréquence. [22]

- **L'approximation du gradient généralisé (GGA) :**

L'approximation du gradient généralisé (GGA) est une amélioration des fonctionnelles basées sur le modèle du gaz d'électrons uniforme (LDA). Contrairement à la LDA, qui suppose une densité électronique constante, les fonctionnelles GGA tiennent compte des variations de cette densité. Plus précisément, elles considèrent un gaz d'électrons dont la densité varie de manière non uniforme. Dans cette approche, l'énergie d'échange dépend à la fois de la densité de spin et de son gradient en chaque point, ce qui permet de mieux décrire l'hétérogénéité de la distribution électronique [23].

L'énergie de corrélation et d'échange est exprimée comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r), \nabla \rho(r)] d_r. \quad (\text{Eq. II.10})$$

La fonctionnelle GGA la plus populaire pour l'échange est la fonctionnelle PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof), qui donne de bons résultats à la fois sur le plan géométrique et énergétique, tout en étant relativement peu coûteuse en termes de calcul [24].

- **Fonctionnelles hybrides :**

Une autre méthode pour améliorer la précision des résultats est l'approche hybride DFT / Hartree-Fock. Bien que la méthode Hartree-Fock présente une limite, à savoir l'absence de corrélation électronique entre les électrons de spins opposés, elle diffère des approximations LDA et GGA de la méthode DFT, qui traitent l'échange via la partie "échange". En revanche, la méthode Hartree-Fock traite l'échange électronique de manière exacte. Le fonctionnel hybride combine l'échange exact de Hartree-Fock avec les approximations de l'échange et de la corrélation des méthodes LDA et/ou GGA [25]. L'énergie d'échange est donc calculée avec un pourcentage de l'énergie Hartree-Fock (qui est calculée exactement), tandis que l'énergie de corrélation est calculée avec DFT. Ces fonctionnelles sont généralement plus précises que les GGA et sont considérées comme plus fiables. Cependant, elles sont plus coûteuses en termes de temps de calcul. En conséquence, elles ne peuvent pas encore être utilisées pour des simulations de dynamique moléculaire de systèmes comprenant plusieurs centaines d'atomes. Il existe de nombreuses fonctionnelles hybrides, telles que la fonctionnelle Hybrid PBE0. [26]

$$E_{XC}^{PBE0} = \frac{1}{4} E_X^{HF} + \frac{3}{4} E_X^{PBE} + E_C^{PBE} \quad (\text{Eq. II.11})$$

$E_X^{HF}$  : est la partie échange hartree-fock.

$E_X^{PBE}$  : est la partie échange de la fonctionnelle PBE développée par pedew, burke et Erzerhof.

$E_C^{PBE}$  : est la partie corrélation de la fonctionnelle PBE développée par pedew, burke et Erzerhof.

- **La fonctionnelle B3LYP :**

La fonctionnelle B3LYP Est un fonctionnel hybride de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) utilisée pour calculer les propriétés des molécules et des matériaux. Cette fonctionnelle repose sur une combinaison de l'énergie d'échange et de corrélation provenant de différentes théories afin d'améliorer la précision des calculs. Elle combine 80 % d'échange DFT, basé sur la densité électronique, et 20 % d'échange Hartree-Fock (HF), qui prend en compte l'interaction entre les électrons de manière plus précise. De plus, elle inclut 72 % de correction de corrélation GGA (fonctionnelle de Lee-Yang-Parr - LYP) et 8 % de correction de corrélation LDA (approximation de la densité locale - VWN), ce qui permet une meilleure description des interactions électroniques [27]. Grâce à cet équilibre entre précision et efficacité computationnelle, B3LYP est l'une des fonctionnelles les plus couramment utilisées en chimie computationnelle. Elle est largement employée pour l'étude de la structure moléculaire, des réactions chimiques et des propriétés spectroscopiques des composés [15]

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_{XC}^{LDA} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + a_x(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + a_c(E_C^{GGA} - E_C^{LDA}) \quad (\text{Eq. II.12})$$

Avec :  $a_0 = 0,2$ ,  $a_x = 0,72$  et  $a_c = 0,81$

**Les bases de calcul :**

La base 6-311G est un ensemble de type Triple Zeta Valence, qui offre une meilleure précision que les bases à simple zêta, ces dernières étant rarement utilisées car principalement adaptées aux calculs qualitatifs rapides. Pour affiner davantage la précision, des fonctions supplémentaires sont intégrées : les fonctions de polarisation, indiquées par des symboles comme \* ou (D), qui modifient la densité électronique autour du noyau en ajoutant des orbitales de polarisation (comme des orbitales d pour les atomes lourds ou f pour les métaux de transition), améliorant ainsi la description des électrons de valence ; et les fonctions diffuses, notées +, qui permettent une meilleure représentation des systèmes chargés ou radicalux en ajoutant des orbitales à diffusion plus lente. Ces ajouts donnent naissance à des bases spécifiques, telles que 6-31G(D) (avec des orbitales de polarisation pour les atomes lourds), 6-

31G\* (incluant des orbitales de polarisation pour les éléments de la deuxième période et l'hydrogène), 6-31+G (ajoutant des orbitales diffusives aux atomes lourds), et 6-31++G (qui comprend également des orbitales diffusives pour les atomes d'hydrogène) [28, 29].

## II - 2 – Méthodes spectroscopiques :

### II - 2 - 1 – Spectroscopie infrarouge IR :

Sont classées en fonction de la gamme d'énergie utilisée lors du processus d'analyse. Le principe fondamental de ces techniques est de mesurer l'énergie absorbée ou émise par le matériau étudié lorsqu'il est exposé à un rayonnement ou à une onde d'une fréquence spécifique. La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique analytique utilisée pour identifier la structure des matériaux en analysant l'absorption du rayonnement infrarouge par leurs groupes fonctionnels. Cette absorption se situe entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$  et permet d'étudier les vibrations moléculaires spécifiques, offrant ainsi une empreinte unique pour chaque molécule. La spectroscopie infrarouge repose sur l'interaction de la lumière infrarouge avec le nuage électronique des liaisons chimiques.

L'interaction entre l'onde électromagnétique et les liaisons chimiques entraîne deux types principaux de vibrations : Vibrations d'élongation (Stretching Vibrations) se produisent le long des liaisons chimiques et influencent la fréquence d'absorption principale du spectre ; Vibrations de déformation (Bending Vibrations) : affectent les angles entre les atomes et sont responsables des bandes secondaires dans le spectre.

Grâce à l'analyse des fréquences absorbées, il est possible d'identifier les groupes fonctionnels dans les composés organiques et inorganiques. Le spectre infrarouge est divisé en trois domaines : l'IR proche (0,8-2,5  $\mu\text{m}$ ), correspondant aux vibrations de haute fréquence ; l'IR moyen (2,5-25  $\mu\text{m}$ ), qui est le plus utilisé pour l'analyse des structures moléculaires ; et l'IR lointain (25-1000  $\mu\text{m}$ ), associé aux vibrations de basse fréquence. Cette technique joue un rôle essentiel en chimie et dans l'industrie pharmaceutique pour caractériser la composition et la structure des substances sous diverses formes, qu'il s'agisse de solides, de liquides ou de gaz. Elle est utilisée pour décrire les groupes fonctionnels présents dans une molécule.

**II - 2 - 2 - Spectroscopie UV- visible :**

La spectroscopie dans le domaine de l'ultraviolet et du visible (UV-Vis) est une technique analytique optique utilisée pour mesurer l'absorption de la lumière par une substance dans les longueurs d'onde comprises entre 200 et 800 nanomètres. Lorsqu'un faisceau lumineux de longueur d'onde spécifique traverse une solution contenant des molécules particulières, certaines de ces molécules absorbent une partie du faisceau, tandis que le reste le traverse sans être altéré. Cette absorption permet de déterminer la composition chimique et la concentration de la substance analysée.

Les absorptions dans cette gamme de longueurs d'onde résultent de transitions électroniques au sein des molécules, où les photons excitent les électrons d'un niveau d'énergie à un autre. Dans les composés organiques, ces transitions incluent :

- ✓ la transition  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  pour des longueurs d'onde inférieures à 150 nm
- ✓ la transition  $n \rightarrow \sigma^*$  entre 150 et 250 nm,
- ✓ la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  pour des longueurs d'onde supérieures à 190 nm
- ✓ la transition  $n \rightarrow \pi^*$  au-delà de 190 nm.

L'instrument principal utilisé pour mesurer l'absorbance est le spectrophotomètre, qui fonctionne selon la loi de Beer-Lambert. Cette loi établit une relation entre l'absorbance (A) et la concentration (C) de la substance via l'équation :  $A = \varepsilon \cdot C \cdot L$ , où  $\varepsilon$  représente le coefficient d'extinction molaire, et L la longueur du trajet optique. Pour les mesures dans le domaine UV, des cuvettes en quartz sont employées en raison de leur transparence aux longueurs d'onde ultraviolettes, contrairement au verre ordinaire qui absorbe ces rayonnements. [13]

Cette technique est essentielle dans divers domaines tels que la chimie, la biologie et la pharmacie. Elle permet d'analyser des substances telles que les colorants, les protéines et les acides nucléiques, contribuant ainsi à une meilleure compréhension des interactions chimiques et biologiques.

**Références bibliographiques :**

- [1], M.A. Dubois. *Étude des interactions supramoléculaires par modélisation moléculaire. Thèse de doctorat. Université de Montréal. 2012.*
- [2], N. Bensalem. *Étude des interactions supramoléculaires par modélisation moléculaire. Thèse de doctorat. Université d'Oum El Bouaghi. 2018.*
- [3], J.L. Rivail. *La chimie théorique, Cendrillon de l'Université française. Journal of L'actualité chimique. 382-383. 2014.*
- [4], W. Soufi-Lalout. *Étude de l'interaction enzyme-substrat par modélisation moléculaire. Thèse magister. Université Abou-Bakr Belkaid de Tlemcen. 2010.*
- [5], F. Wieber, A. Hocquet. *Méthodes de modélisation en chimie computationnelle, pluralisme et pragmatisme, logiciels et benchmarking. Journal of Philosophie de la Chimie. 176-170 2020.*
- [6] K. Elhassasna. *Étude théorique du complexe d'inclusion du diméthylamino-4- benzal para-nitroaniline/  $\beta$ -cyclodextrine. Thèse de magister. Université Guelma. 2010*
- [7], I. Del Rosal. *Modélisation de nanoparticules produites par voie organométallique et de catalyseurs greffés, structure, spectroscopie, réactivité. Thèse de doctorat. Université de toulouse. 2009.*
- [8], M. RAHIM, *Étude par modélisation moléculaire du complexe d'inclusion de 3,3'-diaminodiphénylesulfone avec la  $\beta$ -cyclodextrine. Thèse de Doctorat. Université Guelma. 2015.*
- [9], M. Born, R. Oppenheimer. *Zur Quantentheorie der Molekeln. Annalen der Physik, 389(20), 457–484. (1927).*
- [10], D. Ingrid. *Hartree-Fock and Density Functional Theory methods for Molecular Geometry Optimization. Mémoire de Bachelor en chimie. Université, NTNU (Université norvégienne des sciences et de la technologie). 2023.*
- [11], W. soufi-lalout. *Étude de l'interaction enzyme-substrat par modélisation moléculaire. Thèse de Magister. Université abou-bakr belkaid de tlemcen. 2010.*
- [12], N. BENSELEM. *Les complexes sandwichs polymétalliques : Étude théorique en méthode DFT. Thèse de doctorat. Université d'Oum El Bouaghi. 2018.*
- [13], S. Di Tommaso. *Modélisation moléculaire et cinétique du processus de peroxydation de composés organiques le cas des éthers aliphatiques. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie. 2011.*
- [14], k .E. kanouni. *Conception de nouvelles molécules bioactives à activité antiémétique par des méthodes basées sur la modélisation moléculaire. Université ferhat abbas, setif1. Thèse de doctorat. 2020.*
- [15], K. Otmane Rachedi-Bouharis. *Étude Théorique (DFT, POM et Docking) de Nouveaux Dérivés de Phosphonate et Sulfonamide. Thèse de doctorat. Université d'Annaba .2020.*
- [16], R. G. Parr, W. Yang. *La théorie fonctionnelle de la densité des atomes et des molécules, university press. 1982.*

- [17], S. BENYETTOU. *Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques alliages semi-conducteurs. Thèse de doctorate. Université de Biskra. 2016.*
- [18], H. ELOUAFY. *Electroanalyse par des électrodes à base d'argile et étude théorique structurale et spectroscopique par la méthode DFT de l'ibuprofène et le paracétamol. Thèse de doctorat. Université Sultan Moulay Slimane. 2020.*
- [19], M. Julien Toulouse. *Extension multidimensionnelle de la méthode de Kohn-Sham dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour le calcul des interactions électroniques en contributions de longue portée et de courte portée. Thèse de doctorat. Université Paris 6. 2005.*
- [20], W. Kohn, L. Sham. *Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Journal of physical review, Vol. 140, no. 4A, PP. A1133-A1138, 1965.*
- [21], V. Michaud-Rioux. *Real-space DFT by locally optimal block method, preconditioned conjugate gradient method. Thèse de doctorat. Université McGill. 2012.*
- [22], S. Cheddadi. *Etude des propriétés structurales électroniques et thermodynamiques des alliages semi-conducteurs ternaires et quaternaires. Thèse de doctorat. Université badji mokhtar. 2018.*
- [23], M. boudjendlia. *étude de premier principe des propriétés physiques des alliages ternaires  $srxca1-XS$ ,  $SRXCa1-xse$  et  $srxca1-xTe$  par la méthode FP. Thèse de doctorat. Université badji mokhtar, Annaba. 2018.*
- [24], j. P. perdew, kieron burke matthias ernzerhof. *Generalized gradient. Journal of physical review letters, 77, 3865, 1996.*
- [25], C. FRAYRET. *Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes. Thèse de doctorat. Université de Bordeaux. 2004.*
- [26], S. HAIAHEM. *Etude computationnelle des complexes d'inclusion de Métobromuron, Paeonol. Thèse de de Doctora. Université 8 mai 1945 Guelma. 2013.*
- [27], c. Morgillo. *Modolisation des propriétés photoophysiques moléculaires, à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité. These doctorat. Université de Paris. 2020.*
- [28], C. Lee, w. yang and R.G parr, *Development of the the colle – salvetti correlation – energy formula into a functional of the electron denity, jornale of phys. Rev, 1988, B37: 785.*
- [29], W. J. hehre, WA. Lathan, R. Ditchfield, M.D. Nexwton, J. A. pople, *Gaussian 70 quantum chemistry program exchange, program NO 237, 1970.*

# **Chapitre III**

## **Résultats Et Discussions**

### III- 1- Détails de calcul :

Ce travail explore les propriétés structurales et moléculaires du 4-chloro-5-hydroxy-1,7-bis(4-hydroxy-3-méthoxyphényl)hepta-1,4,6-trièn-3-one, abrégé en CHBMT, à l'aide de la modélisation moléculaire.

Nous avons débuté par l'optimisation de la géométrie moléculaire du CHBMT en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1]. Pour ce faire, nous avons appliqué la fonctionnelle hybride B3LYP avec la base de calcul 6-311G(d,p). Cette étape visait à comparer les résultats théoriques avec les données expérimentales obtenues par diffraction des rayons X (XRD) [2]. Après l'optimisation, des calculs de fréquences vibrationnelles ont été réalisés afin de confirmer que la structure optimisée représente bien un minimum sur la surface de potentiel.

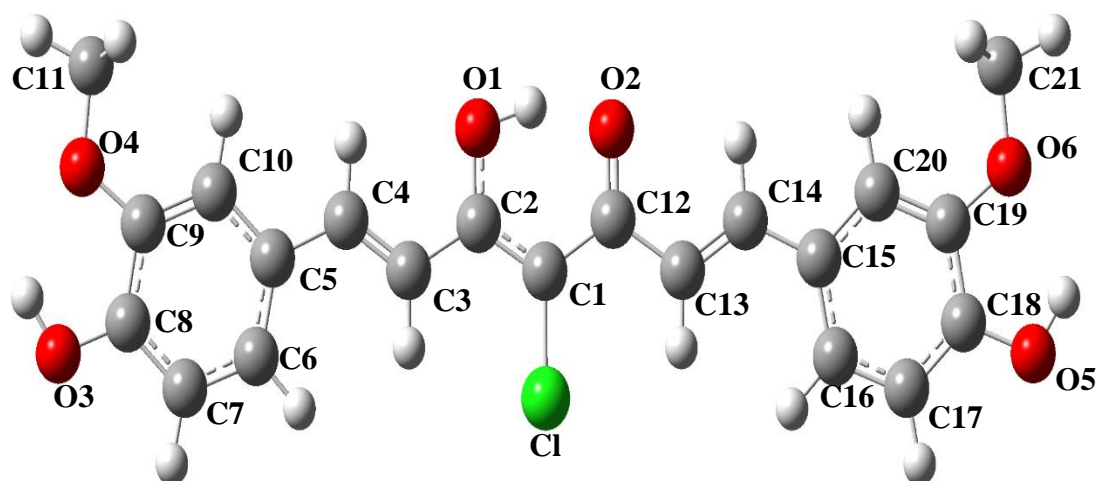
Une étude spectroscopique approfondie du CHBMT a été menée en simulant les spectres infrarouge (IR) et ultraviolet-visible (UV-Visible). Ce dernier est simulé en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT).

Nous avons effectué des analyses des charges de Mulliken et une étude du potentiel électrostatique du composé étudié pour identifier les sites d'attaques nucléophiles et électrophiles, en tenant compte du moment dipolaire. De plus, une analyse des orbitales moléculaires frontières (FMO) a été réalisée pour déterminer les niveaux HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), permettant ainsi d'évaluer l'écart énergétique (E gap). Enfin, à partir de la structure optimisée et en utilisant le même niveau de calcul, nous avons étudié les descripteurs de réactivité globale et effectué des calculs de l'énergie libre de Gibbs pour déterminer la stabilité de la molécule et prévoir son potentiel dans le domaine des OLED.

Tous les calculs ont été réalisés à l'aide du logiciel Gaussian 09, et les structures optimisées ont été visualisées avec le logiciel GaussView version 6.0.16 [3]

### III - 2- Étude structurale :

Nous avons optimisé les paramètres géométriques de la molécule CHBMT en utilisant le niveau de calcul B3LYP/6-311G(d,p) pour obtenir sa structure la plus stable. Dans cette section, nous allons examiner cette structure. La figure ci-dessous illustre la structure optimisée du CHBMT avec la numérotation des atomes.



**Figure III.1** : structure moléculaire du composé organique CHBMT.

Les valeurs géométriques théoriques obtenues y compris les longueurs de liaison, les angles et les angles de torsion ont été comparées aux résultats expérimentaux issus des données de diffraction des rayons X [1], et données dans les tableaux III.1, III.2 et III.3.

**Tableau III-1** : Longueurs des liaisons théoriques et expérimentales de la molécule CHBMT.

Liaison Å	DFT	DRX [4]
Cl <sub>1</sub> – Cl	1,770	1,7359 (15)
O <sub>1</sub> – C <sub>2</sub>	1,328	1,2999 (18)
O <sub>3</sub> – C <sub>8</sub>	1,355	1,3718 (17)
O <sub>4</sub> – C <sub>9</sub>	1,372	1,3703 (16)
O <sub>4</sub> – C <sub>11</sub>	1,423	1,422 (12)
O <sub>2</sub> – C <sub>12</sub>	1,259	1,2881 (19)
O <sub>5</sub> – C <sub>18</sub>	1,355	1,3650 (17)
O <sub>6</sub> – C <sub>19</sub>	1,372	1,3785 (16)
O <sub>6</sub> – C <sub>21</sub>	1,423	1,4190 (18)
C <sub>1</sub> – C <sub>2</sub>	1,392	1,4030 (19)
C <sub>2</sub> – C <sub>3</sub>	1,448	1,4550 (19)
C <sub>3</sub> – C <sub>4</sub>	1,351	1,334 (2)
C <sub>4</sub> – C <sub>5</sub>	1,454	1,4614 (19)
C <sub>5</sub> – C <sub>10</sub>	1,412	1,4007 (19)
C <sub>5</sub> – C <sub>6</sub>	1,404	1,391 (2)
C <sub>6</sub> – C <sub>7</sub>	1,388	1,383 (2)
C <sub>7</sub> – C <sub>8</sub>	1,391	1,381 (2)
C <sub>8</sub> – C <sub>9</sub>	1,409	1,392 (2)
C <sub>9</sub> – C <sub>10</sub>	1,384	1,381 (2)
C <sub>1</sub> – C <sub>12</sub>	1,451	1,4164 (19)
C <sub>12</sub> – C <sub>13</sub>	1,467	1,459 (2)

C13 – C14	1,348	1,332 (2)
C14 – C15	1,454	1,4561 (19)
C15 – C16	1,404	1,387 (2)
C16 – C17	1,388	1,387 (2)
C17 – C18	1,391	1,386 (2)
C18 – C19	1,409	1,392 (2)
C19 – C20	1,384	1,3814 (19)
C15 – C20	1,412	1,4016 (19)

Les données présentées dans le Tableau III.1 permettent d'analyser en détail les longueurs de liaison au sein du composé CHBMT, en comparant les résultats théoriques obtenus à l'aide de nos calculs avec les valeurs expérimentales et celles issues de la littérature.

- **Liaison Carbone-Chlore (C-Cl)**

La longueur de la liaison C-Cl a été déterminée à 1,770 Å (théorique) et 1,7395 Å (expérimental). Ces valeurs sont en excellent accord avec la littérature scientifique, qui rapporte une longueur moyenne d'environ 1,785 Å pour la liaison C-Cl dans les composés organiques [5].

- **Liaisons Carbone-Oxygène (C-O)**

La molécule de CHBMT présente divers types de liaisons C-O :

Liaisons simples C-O : Les longueurs des liaisons C21-O6 et C11-O4 sont respectivement de 1,42316 Å et 1,42314 Å. Ces valeurs sont très proches de la longueur standard d'une liaison simple carbone-oxygène, estimée à environ 1,43 Å [6].

Liaison double C=O : La liaison C12-O2 a une longueur de 1,25937 Å, ce qui est caractéristique d'une liaison double carbone-oxygène (C=O) et est en accord avec les valeurs typiques pour ce type de liaison [7].

Liaisons intermédiaires C-O : Les longueurs des autres liaisons carbone-oxygène varient entre 1,35467 Å et 1,37213 Å. Ces valeurs intermédiaires, entre celles d'une liaison simple et double, suggèrent une délocalisation électronique significative. Cette délocalisation indique que la densité électronique n'est pas localisée entre deux atomes spécifiques, mais est plutôt répartie le long du système électronique conjugué de la molécule. Cette répartition étendue de la densité électronique est attribuée à l'interaction entre les doublets non liants des orbitales des atomes d'oxygène et les orbitales du système, contribuant ainsi à la stabilité structurelle de la molécule.

- **Liaisons Carbone-Carbone (C-C)**

Deux catégories de liaisons C-C sont identifiées :

Liaisons simples C-C : Les liaisons simples telles que C3-C2, C14-C15, C1-C12 et C12-C13 présentent des longueurs variant entre 1,4477 Å et 1,46682 Å. Ces valeurs sont en concordance avec celles rapportées dans la littérature scientifique pour les liaisons C-C simples, dont la longueur typique est d'environ 1,54 Å [8].

Liaisons C-C dans les cycles aromatiques : Pour les liaisons C-C au sein des cycles aromatiques, comme C5-C10 et C15-C20, les longueurs varient entre 1,38417 Å et 1,41218 Å. Ces valeurs sont cohérentes avec la longueur communément admise pour les liaisons carbone-carbone aromatiques, qui est d'environ 1,39 Å [9].

Les résultats théoriques obtenus pour les longueurs de liaison du CHBMT démontrent une excellente concordance avec les données expérimentales issues de la diffraction des rayons X (DRX) et les valeurs de référence de la littérature, ce qui valide la robustesse de notre modèle structural.

**Tableau III.2** : Angles des liaisons théoriques et expérimentales de la molécule CHBMT.

Les angles Å°	DFT	DRX [4]
C2 – C1 – Cl <sub>1</sub>	119,21	119,25 (11)
C12 – C1 – Cl <sub>1</sub>	119,53	119,18 (13)
O1 – C2 – C1	119,51	119,47 (13)
O1 – C2 – C3	116,16	117,12 (13)
O3 – C8 – C7	120,28	119,61 (14)
O3 – C8 – C9	120,25	120,14 (12)
O4 – C9 – C8	113,54	114,02(12)
O4 – C9 – C10	126,34	126,09 (13)
C9 – O4 – C11	118,45	117,50 (12)
O2 – C12 – C1	118,88	118,50 (13)
O2 – C12 – C13	120,19	123,13 (14)
O5 – C18 – C17	120,27	117,85 (13)
O5 – C18 – C19	120,23	122,41 (13)
O6 – C19 – C18	113,54	115,56 (12)
C19 – O6 – C21	118,47	117,40(11)

O6 – C19 – C20	126,36	124,95 (13)
C1 – C2 – C3	243,28	123,41 (14)
C2 – C3 – C4	121,79	121,73 (15)
C3 – C4 – C5	127,51	127,22 (15)
C4 – C5 – C6	123,63	123,22 (13)
C5 – C6 – C7	121,04	121,05 (13)
C6 – C7 – C8	120,33	119,71 (14)
C7 – C8 – C9	119,47	120,26 (13)
C8 – C9 – C10	120,12	119,89 (13)
C9 – C10 – C5	120,81	120,45(14)
C10 – C5 – C4	118,14	118,13 (13)
C2 – C1 – C12	121,26	121,57 (13)
C1 – C12 – C13	120,93	123,13 (14)
C12 – C13 – C14	120,09	120,44 (14)
C13 – C14 – C15	128,01	128,36 (15)
C15 – C16 – C17	121,03	120,45 (14)
C16 – C17 – C18	120,30	120,54 (14)
C17 – C18 – C19	119,50	119,74 (13)
C18 – C19 – C20	120,10	124,95 (13)
C19 – C20 – C15	120,79	121,25 (13)
C20 – C15 – C14	118,16	118,09 (13)
C20 – C15 – C16	118,27	118,51 (12)
C14 – C15 – C16	123,57	123,40 (13)

L'analyse des angles de valence au sein de la molécule de CHBMT révèle que la majorité de ces angles se situent autour de 120°. Cette observation est une forte indication de la délocalisation électronique étendue au sein de la structure moléculaire.

Nous avons constaté un écart d'environ 3° entre les valeurs expérimentales et théoriques des angles de valence. Cette faible différence témoigne d'une excellente concordance entre nos résultats théoriques et les données expérimentales, renforçant ainsi la validité de notre modèle structural.

**Tableaux III .3 :** les Angles dièdres des liaisons théoriques et expérimentales de la molécule CHBMT

Les Angle dièdres $\text{\AA}^\circ$	DFT	DRX [4]
C1 <sub>1</sub> - C1- C2 – O1	180	-178,22 (12)
C1 <sub>1</sub> - C1- C2 – C3	0,0	1,4 (2)
C1 <sub>1</sub> - C1- C12- O2	180	179,55 (1)
C1 <sub>1</sub> - C1-C12- C13	0,0	-0,5 (2)
O1- C2- C3 – C4	0,0	-0,2 (2)
O2- C12- C13 – C14	- 0,0	-1,1 (2)
O3- C8 – C9 – O4	-0,0	2,2 (12)
O3- C8 – C9 – C10	180	179,74 (15)
O4- C9 – C10- C5	-180	-179,74 (14)
O5- C18- C19 – C20	-180	-178,20 (16)
O5 – C18 – C19 – O6	-0,0	1,6 (2)
O6 – C19 – C20 – C15	180	179,36 (15)
C1 – C2 – C3 – C4	180	-179,78 (15)
C1 – C12 – C13 – C14	180	-177,78 (15)
C2 – C1- C12 – O2	0,0	0,0 (2)
C2 – C3 – C4 – C5	-180	177,85 (15)
C2 – C1 – C12 – C13	180	179,96 (14)
C3 – C4 – C5 – C6	0,0	-2,2 (3)
C3 – C4 – C5 – C10	-180	178,12 (16)
C4 – C5 – C6 – C7	-180	-179,12 (15)
C4 – C5 – C10 – C9	180	179,31 (14)
C5 – C6 – C7 – C8	-0,0	-0,4 (3)
C6 – C5 – C10 – C9	-0,0	0,1 (2)
C6 – C7 – C8 – O3	-180	-178,88 (15))
C6 – C7 – C8 – C9	-0,0	0,6 (2)
C7 – C8 – C9 – O4	-180	179,38 (15)
C7 – C8 – C9 – C10	0,0	-0,5 (2)
C8 – C9 – C10 – C5	0,0	0,1 (2)
C10 - C5 – C6 – C7	0,0	0,0 (2)
C11 – O4 – C4 – C8	-180	176,77 (15)

C11 – O4 – C9 – C10	0,0	-3,4 (2)
C12 – C1 – C2 – O1	0,0	1,3 (2)
C12 – C1 – C2 – C3	- 180	-179,07 (14)
C12 – C13 – C14 – C15	180	-179,93 (14)
C13 – C14 – C15 – C16	-0,0	2,7 (3)
C13 – C14 – C15 – C20	180	-177,12 (16)
C14 – C15 – C16 – C17	180	-178,99 (15)
C14 – C15 – C20 – C19	-180	179,38 (15)
C15 – C16 – C17 – C18	-0,0	0,1 (3)
C16 – C15 - C20 – C19	0,0	-0,5 (2)
C16 – C17 – C18 – O5	-180	17857 (16)
C16 – C17 – C18 – C19	0,0	-1,5 (3)
C17 – C18 - C19 – O6	180	-178,37 (15)
C17 – C18 – C19 - O20	0,0	1,8 (2)
C18 – C19 – C20 – C15	-0,0	-0,9 (2)
C20 – C15 – C16 – C17	-0,0	0,9 (2)
C21 – O6 – C19 – C18	180	-174,18 (16)
C21 – O6 – C19 – C20	- 0,0	5,62

Les résultats détaillés dans le tableau I.3 montrent que les angles dièdres du composé CHBMT sont majoritairement proches de  $0^\circ$ ,  $180^\circ$  et  $-180^\circ$ . Cette observation est une forte indication de la planéité de la molécule. En ce qui concerne la différence entre les résultats théoriques et expérimentaux et qui ne dépasse pas  $5^\circ$ , elle est attribuée à l'état physique du composé. En effet, les valeurs théoriques ont été calculées en phase gazeuse, tandis que les valeurs expérimentales ont été obtenues à l'état solide à l'aide de la technique DRX.

### III - 4 - Etude Spectroscopique :

#### III - 4 -1- Spectroscopie infrarouge :

La molécule étudiée est constituée de 46 atomes, possédant ainsi 135 modes de vibration.

Les fréquences de vibration de molécule, estimées à l'aide de la méthode DFT/B3LYP, ont été regroupées dans le tableau III.4. Les valeurs des fréquences enregistrées dans le tableau ont été multipliées par un facteur d'échelle de 0,961. [10]

Aucune fréquence négative n'a été trouvée, ce qui confirme que la géométrie optimisée de la molécule étudiée se situe dans un minimum local sur la surface d'énergie potentielle.

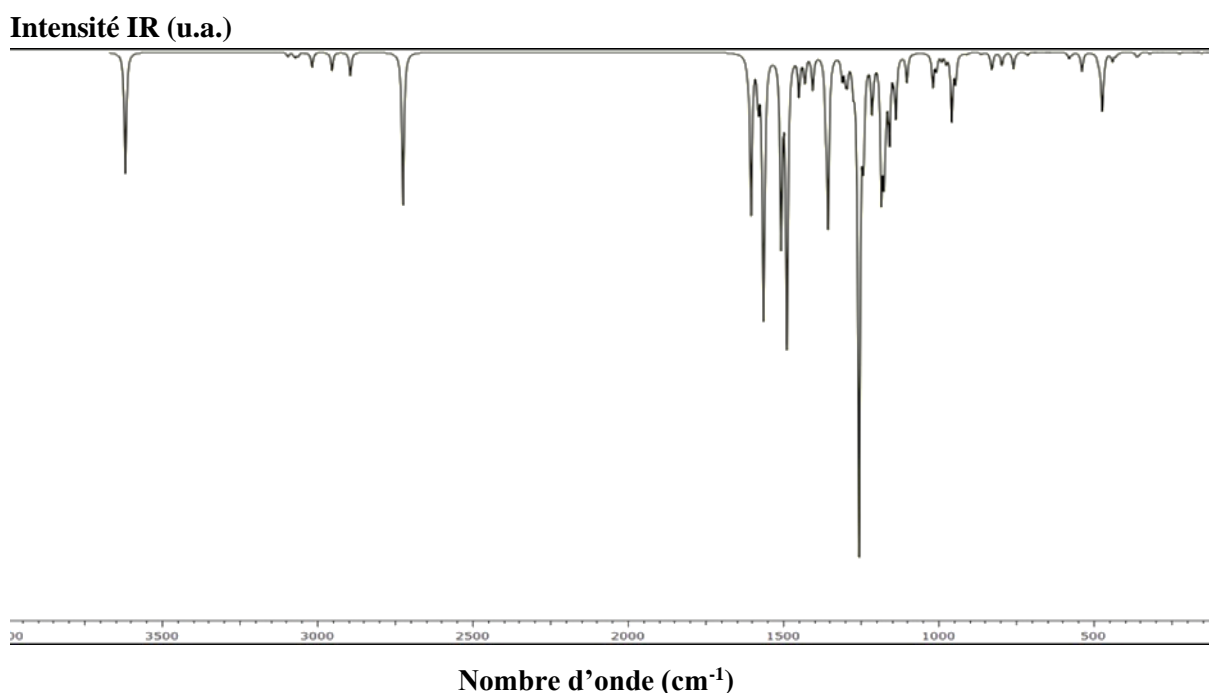
**Tableaux III.4 :** Fréquences de vibration théoriques de la molécule CHBMT.

Mode	Fréquence	Fréquence (mis en échelle)	Int
135	3764,38	3640,16	135,42
134	3763,96	3639,75	322
133	3222,25	3115,92	7,47
132	3218,24	3112,04	10,73
131	3199,76	3094,17	5,39
130	3199,71	3094,12	3,28
129	3194,77	3089,34	6,92
128	3194,21	3088,80	6,93
127	3185,07	3079,96	2,01
126	3185,05	3079,94	11,18
125	3161,22	3056,90	1,39
124	3147,68	3043,80	1,32
123	3138,77	3035,19	25,34
122	3138,60	3035,02	30,28
121	3071,83	2970,46	35,83
120	3071,72	2970,35	31,90
119	3010,37	2911,03	56,09
118	3010,25	2910,91	31,44
117	2834,05	2740,53	575,71
116	1680,11	1624,67	32,25
115	1668,07	1613,02	593,73
114	1645,54	1591,24	58,54
113	1642,86	1588,65	115,96
112	1629,20	1575,45	1,05
111	1626,50	1572,82	908,41
110	1621,66	1568,14	191,64
109	1567,05	1515,36	688,97
108	1548,82	1497,71	302,79
107	1547,26	1496,20	818,62
106	1507,53	1457,78	31,28
105	1507,34	1457,60	114,58
104	1491,13	1441,92	9,57
103	1491,08	1441,87	9
102	1487,06	1437,99	74,09
101	1486,42	1437,37	15,38
100	1461,52	1413,29	113,76
99	1459,81	1411,64	17,47
98	1417,52	1370,74	159,53
97	1415,45	1368,74	46,19
96	1409,62	1363,10	609,03
95	1362,72	1317,75	80,42
94	1353,27	1308,61	33,63
93	1350,15	1305,59	43,40
92	1345,86	1301,45	73,48

91	1325,82	1282,07	1,29
90	1325,20	1281,47	80,91
89	1306,14	1263,04	1838,84
88	1304,85	1261,79	28,70
87	1291,03	1248,43	318,79
86	1262,55	1220,89	189,51
85	1256,03	1214,58	23,57
84	1232,53	1191,86	15,47
83	1230,85	1190,23	473,72
82	1221,89	1181,57	384,22
81	1214,73	1174,64	101,80
80	1204, 23	1164,49	293,85
79	1189,71	1150,45	36,34
78	1182,80	1143,77	219,45
77	1172,58	1133,88	1,08
76	1172,58	1133,88	0,03
75	1146,13	1108,31	68,31
74	1145,35	1107,55	38,22
73	1058,75	1023,81	100,14
72	1058,50	1023,57	24,24
71	1046,60	1012,06	58,46
70	1029,58	995,60	24,39
69	1014,62	981,14	32,21
68	995,21	962,37	250,63
67	982,39	949,97	99,01
66	951,68	920,27	0,84
65	950,40	919,04	0,85
64	944,88	913,70	1,76
63	943,83	912,68	2,71
62	897,33	867,72	5,70
61	895,98	866,41	0,80
60	866,88	838,27	3,70
59	861,97	833,52	48,28
58	858,60	830,27	22,37
57	828,97	801,61	21,80
56	827,91	800,59	15,40
55	825,40	798,16	14,92
54	815,39	788,48	0, 62
53	788,70	762,67	62,20
52	751,46	726,66	0,16
51	740,83	716,38	10,51
50	719,01	695,28	0,02
49	713,41	689,86	0,03
48	678,40	656,01	0,12
47	667,77	645,73	0,53
46	603,49	583,57	15,65
45	601,41	581,56	8,07

44	592,76	573,20	6,45
43	591,05	571,54	0,20
42	567,07	548,36	3,54
41	559,10	540,65	69,52
40	506,09	489,39	16,73
39	500,68	484,16	22,93
38	492,45	476,20	99,28
37	491,55	475,33	81,46
36	488,58	472,46	55,51
35	485,42	469,40	12,73
34	457,22	442,13	21,28
33	456,59	441,52	10,08
32	445,67	430,96	12,76
31	379,70	367,17	0,21
30	377,06	364,62	0
29	375,96	363,55	13,94
28	369,06	356,88	9,89
27	332,98	321,99	4,85
26	329,31	318,44	0,32
25	306,17	296,07	0,03
24	290,04	280,47	0
23	289,23	279,68	0
22	239,39	231,49	0,86
21	236,78	228,97	0,50
20	231,39	223,75	4,09
19	225,13	217,70	0
18	223,59	216,21	0,43
17	183,22	177,17	0,05
16	173,27	167,55	0,93
15	168,59	163,07	0,09
14	157,90	152,69	3,47
13	140,32	135,69	0,35
12	135,63	131,15	0,08
11	120,58	116,60	0,48
10	106,95	103,42	0,07
9	80,53	77,87	5,74
8	79,30	76,68	0
7	72,24	69,86	2,80
6	60,01	58,03	0,77
5	44,87	43,39	0,03
4	23,85	23,06	0,28
3	23,01	22,25	0,53
2	13,30	12,86	0
1	10,52	10,17	0,73

Le spectre infrarouge de la molécule étudiée est donné dans la figure ci-dessous.



**Figure III.2** : Spectre IR théorique de la molécule CHBMT.

En se basant sur le **Tableau III.4** et le spectre IR présenté, nous avons pu identifier et attribuer diverses bandes de vibration, confirmant ainsi la structure du CHBMT.

**Elongation de la liaison O-H** : Les vibrations d'élongation de la liaison O-H libre se situent typiquement dans la région de  $3500$  à  $3700\text{ cm}^{-1}$  [13]. Pour la molécule étudiée, la valeur de cette liaison a été calculée dans la région de  $3640\text{ cm}^{-1}$ .

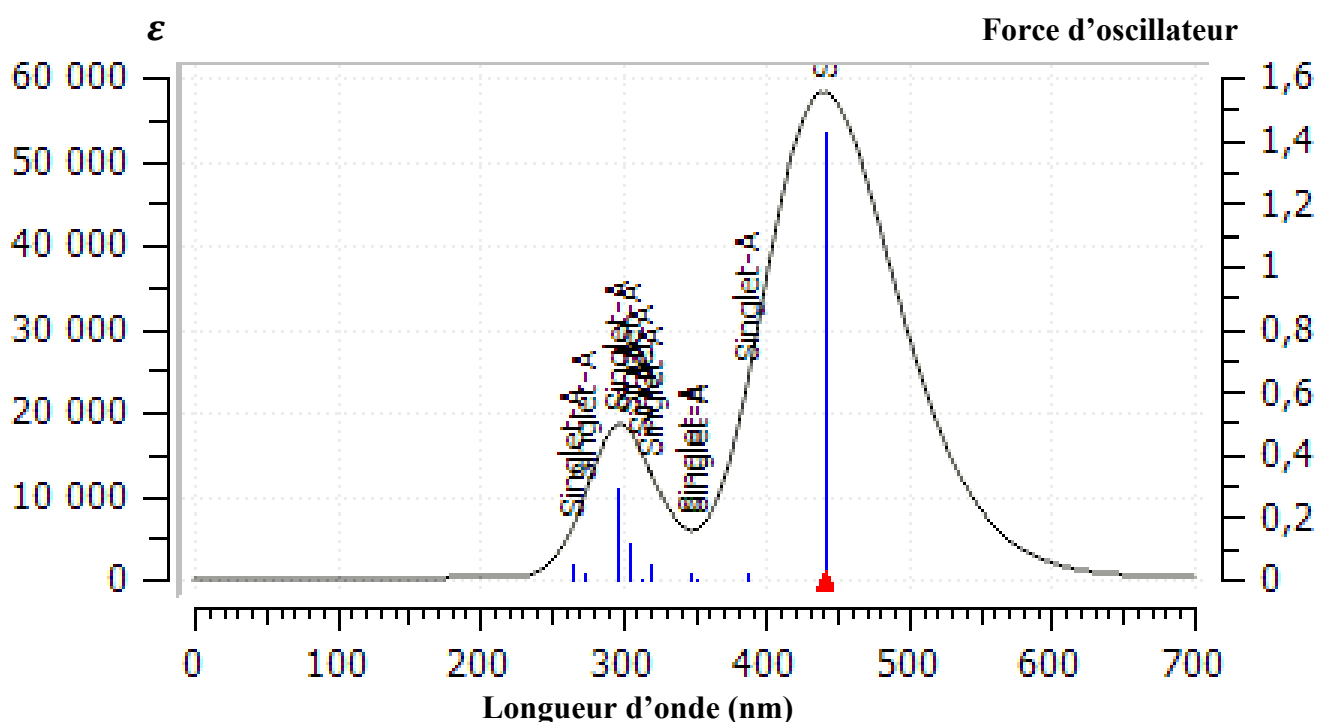
**Elongation des liaisons C-H** : Ces vibrations dans les molécules organiques apparaissent généralement entre  $3200$  et  $2800\text{ cm}^{-1}$ . Dans notre étude, en utilisant la méthode DFT/B3LYP, les vibrations d'élongation C-H [11] ont été observées dans la région allant de  $3115$  à  $2740\text{ cm}^{-1}$ .

**Elongation de la liaison C=O** : Les vibrations d'élongation de la liaison C=O ont été estimées entre  $1625$  et  $1613\text{ cm}^{-1}$ , ce qui est compatible avec les valeurs trouvées dans la littérature.

**Elongation des liaisons C=C** : Les vibrations d'élongation de la double liaison C=C dans les composés aromatiques se produisent généralement entre  $1620$  et  $1450\text{ cm}^{-1}$  [12]. Pour le composé CHBMT, nous avons trouvé que les valeurs de ces liaisons sont comprises entre  $1591$  et  $1496\text{ cm}^{-1}$ . Ces valeurs sont en accord avec les résultats rapportés dans la littérature.

**Elongation de la liaison C-Cl** : La vibration d'élongation de la liaison C-Cl a été calculée à  $430\text{ cm}^{-1}$ .

## III - 4 -1- Spectroscopie UV-Visible :



**Figure III.3** : spectre UV- Visible théorique de la molécule CHBMT obtenu par le niveau De calcul DFT/B3LYP /6-31G (d, p)

La figure III.2 représente le spectre UV-Visible théorique du composé étudié CHBMT, obtenu à l'aide de la méthode TD-DFT avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-311G (d, p). Ce spectre montre deux bandes d'absorption maximales principales:

La première apparaît à 295,64 nm avec une force d'oscillateur de 0,2886, indiquant une transition électronique de type  $n \rightarrow \pi^*$ . Cela témoigne de l'existence d'un système conjugué au sein de la molécule, ce qui est en accord avec la présence de deux cycles aromatiques dans la structure du composé. Cette bande se situe dans le domaine ultraviolet.

La deuxième bande apparaît à 441,04 nm avec une force d'oscillateur de 1,4247, traduisant également une transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ , mais avec une intensité d'absorption élevée. Cette valeur se trouve dans le domaine visible, plus précisément dans la région du bleu.

**III – 4- Analyse de Mulliken :**

L'analyse de Mulliken est une méthode couramment utilisée en chimie quantique pour estimer la distribution de la charge électronique des atomes d'une molécule. Elle est utilisée pour déterminer les sites préférentiels des attaques électrophiles et nucléophiles. Les charges atomiques influencent les propriétés moléculaires et la structure électronique [14]. Les charges de Mulliken du composé CHBMT sont présentées dans le tableau III. 4.

**Tableaux III. 5 :** les charges de Mulliken de la molécule CHBMT.

<b>Atomes</b>	<b>charge</b>	<b>Atomes</b>	<b>Charge</b>
C11	-0,105	C17	-0,089
O1	- 0,354	C18	0,162
O2	-0,443	C19	0,147
O3	-0,347	C20	-0,075
O4	-0,406	C21	-0,125
O5	-0,347	H1	0,275
O6	-0,406	H2	0,141
C1	-0,351	H3	0,112
C2	0,348	H4	0,095
C3	-0,164	H5	0,107
C4	0,026	H6	0,105
C5	-0,092	H7	0,259
C6	-0,039	H8	0,120
C7	-0,089	H9	0,120
C8	0,162	H10	0,132
C9	0,147	H11	0,136
C10	-0,076	H12	0,109
C11	-0,125	H13	0,096
C12	0,364	H14	0,106
C13	-0,174	H15	0,106
C14	-0,020	H16	0,259
C15	-0,092	H17	0,121
C16	-0,038	H18	0,132
		H19	0,121

À partir du tableau et de l'analyse de la charge atomique selon la méthode de Mulliken, on observe que la valeur la plus négative est celle des atomes d'oxygène O2 avec une charge de  $-0,443e$ , ainsi que O4 et O6 avec une charge de  $-0,406e$ . Cela a conduit les atomes de carbone liés à ces atomes fortement électro-négatifs à porter des charges positives.

Nous avons également les atomes d'oxygène O3 et O5 qui possèdent des charges négatives importantes estimées à  $-0,347e$ , ce qui a conduit à imposer des charges positives aux atomes de carbone C18 et C8 qui leur sont respectivement liés.

La valeur positive la plus élevée pour l'atome de carbone C12 est de  $0,364e$ , en raison de l'influence de la charge négative de l'atome d'oxygène O dans le groupe carbonyle.

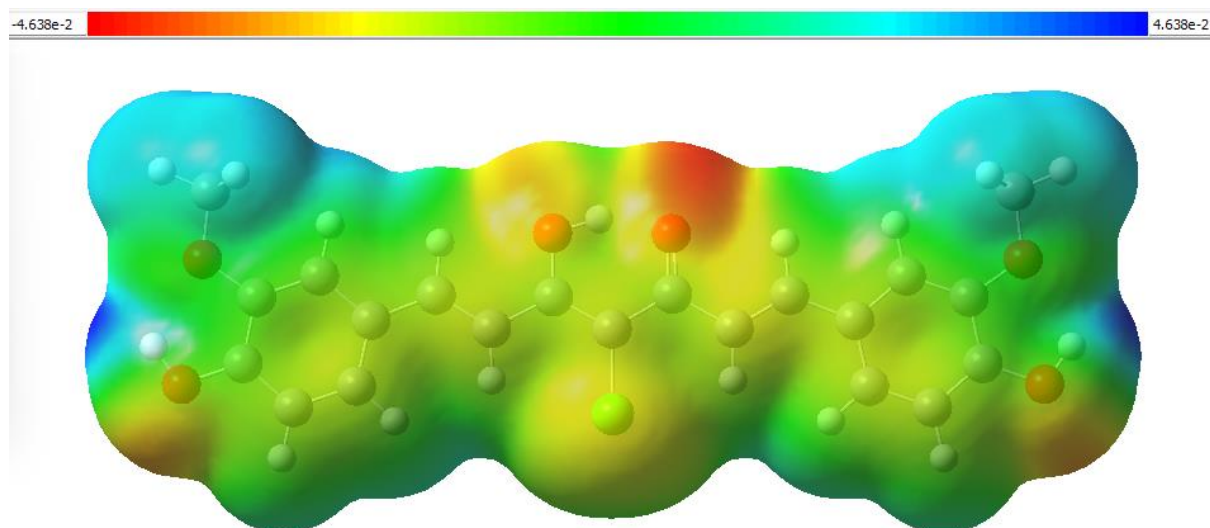
De plus, tous les atomes d'hydrogène portent des charges positives nettes, ce qui conduit tous les atomes de carbone liés à ces atomes électro-positifs à porter des charges négatives.

### III – 5 - Potentiel électrostatique moléculaire MEP :

Les cartes de potentiel électrostatique moléculaire (MEP) sont des outils précieux pour visualiser et comprendre les sites privilégiés d'attaque électrophile et nucléophile au sein d'une molécule.

Sur ces cartes, la couleur rouge indique les régions de potentiel électrostatique fortement négatif. Ces zones, riches en électrons, sont des cibles préférentielles pour les attaques électrophiles [15]. Inversement, la couleur bleue représente les régions de potentiel positif, caractérisées par une pauvreté en électrons. Ce sont ces zones qui sont vulnérables aux attaques nucléophiles [16]. Enfin, la couleur verte délimite les régions où le potentiel électrostatique est neutre.

Le potentiel électrostatique de la molécule CHBMT est représenté dans la figure III.4.



**Figure III.4 :** potentiel électrostatique de la molécule CHBMT.

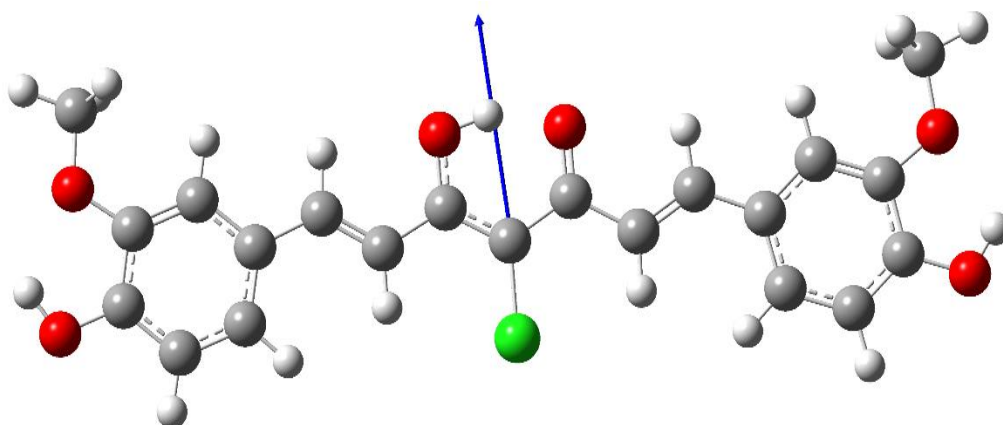
Dans la molécule CHBMT, telle que représentée dans la figure, l'analyse des cartes de potentiel électrostatique révèle des informations clés sur sa réactivité.

La couleur rouge observée autour des atomes d'oxygène O3, O5, O1 et O2 indique un potentiel électrostatique fortement négatif. Ces régions, riches en densité électronique, sont donc les sites privilégiés pour une attaque électrophile.

À l'inverse, la couleur bleue entourant les atomes d'hydrogène signale des régions fortement positives, ce qui les rend des cibles favorables pour une attaque nucléophile.

### III- 6 - Moment dipolaire :

Le moment dipolaire  $\mu$ , dont l'unité est le Debye (D), [17] est l'un des indicateurs les plus utilisés pour interpréter la structure et la réactivité d'un grand nombre de systèmes chimiques. Il est exprimé comme un vecteur dans un espace tridimensionnel et fournit des informations importantes sur les liaisons chimiques au sein de la molécule. Cet indicateur est utilisé pour mesurer la polarité des molécules. [18-19]



**Figure III .5 :** Moment dipolaire du composé CHBMT.

D'après la figure ci-dessus, on observe que le moment dipolaire du composé CHBMT est orienté de la région située entre l'atome de Chlore et les deux oxygènes O1 et O2, qui portent des charges négatives, vers une région moins électronégative. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus dans le potentiel électrostatique moléculaire.

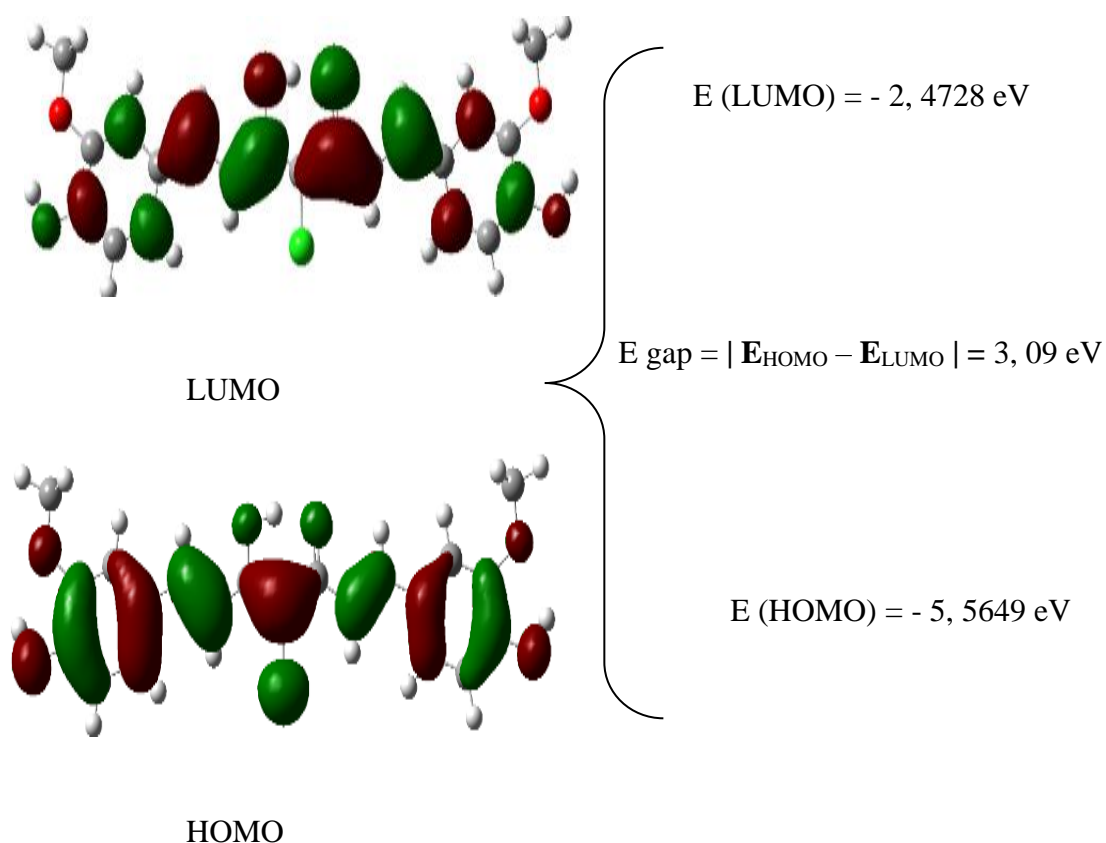
### III- 7 - Orbitales moléculaires frontières FMO :

La théorie des orbitales moléculaires frontières est importante pour comprendre la stabilité chimique d'une molécule. Les valeurs négatives des orbitales moléculaires frontières, à savoir HOMO (la plus haute orbitale moléculaire occupée) et LUMO (la plus basse orbitale moléculaire inoccupée), sont significatives.

L'orbitale HOMO représente la capacité d'une molécule à donner des électrons ; plus l'énergie de HOMO est élevée, plus la molécule est réactive vis-à-vis des électrophiles. L'orbitale LUMO, quant à elle, traduit la capacité d'une molécule à accepter des électrons ; une énergie LUMO faible signifie que la molécule réagit plus facilement avec les nucléophiles.

La différence d'énergie entre ces deux orbitales est appelée l'écart énergétique, qui joue un rôle essentiel dans la réactivité chimique, la stabilité moléculaire et les propriétés optiques de la molécule.

Un écart énergétique élevé indique une molécule rigide et peu polarisable, avec une faible réactivité chimique et une grande stabilité moléculaire. Un écart énergétique faible caractérise une molécule souple et hautement polarisable, avec une réactivité chimique élevée et une faible stabilité moléculaire. [20]



**Figure III.6 :** Orbitales moléculaires frontières de la molécule CHBMT.

La figure III.6 présente la distribution des orbitales frontières HOMO et LUMO de la molécule étudiée. L'orbitale HOMO est largement délocalisée sur l'ensemble du squelette moléculaire, ce qui favorise le caractère donneur d'électrons du composé. Cette répartition suggère une capacité potentielle à interagir efficacement avec des matériaux accepteurs d'électrons, indiquant ainsi un transfert de charge significatif. En revanche, l'orbitale LUMO est principalement localisée autour des régions contenant les atomes d'oxygène et de chlore, tandis que sa densité est plus faible au niveau des extrémités, notamment au niveau des groupements phénoliques.

La distribution des orbitales HOMO et LUMO confirme l'existence du transfert de charge intramoléculaire, ce qui rend cette molécule prometteuse pour des applications optoélectroniques organiques.

La valeur du gap HOMO-LUMO est de 3,09 eV, ce qui signifie que cette molécule possède une dureté et une douceur moyennes, et qu'elle n'est pas extrêmement réactive.

### III- 8 – Étude de la réactivité globale et du transfert de charge dans le composé CHBMT pour une application OLED :

#### III- 8 – 1- Analyse des descripteurs de réactivité chimique :

Les descripteurs globaux de la réactivité chimique sont déterminés à partir des orbitales moléculaires, en particulier l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) et l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO). Ces descripteurs permettent de caractériser les propriétés générales de la réactivité, telles que le potentiel d'ionisation (I), l'affinité électronique (A), l'électronégativité ( $\chi$ ), le potentiel chimique négatif ( $\mu$ ), la douceur chimique ( $\delta$ ), ainsi que l'électrophilie globale ( $\omega$ ). Et le nombre de maximal d'électrons transférés ( $\Delta N_{max}$ ) Ces paramètres sont utilisés pour analyser les phénomènes d'ionisation et les réactions chimiques [21].

L'énergie d'ionisation (I) est la quantité d'énergie nécessaire pour retirer un électron d'une molécule. Plus sa valeur est élevée, plus la molécule est stable. Une valeur faible indique une tendance à réagir et à être chimiquement active.

L'affinité électronique (A) est l'énergie libérée lors de l'ajout d'un électron à une molécule électriquement neutre. Plus la valeur de A est élevée, plus la molécule a la capacité d'attirer et de retenir les électrons.

Les valeurs de I et de A peuvent être déterminées à l'aide de la théorie de Koopmans Comme suit :

$$I = - E_{HOMO} \quad (\text{Eq.III. 2})$$

$$A = - E_{LUMO} \quad (\text{Eq.III. 3})$$

Le potentiel chimique négatif ( $\mu$ ) : indique la stabilité partielle ou la difficulté de dissociation de la molécule en ses éléments constitutifs.

$\eta$  : La dureté chimique exprime la résistance du nuage électronique à se déformer sous de petites perturbations. Une valeur plus élevée caractérise les systèmes les plus électrophiles.

Ces indicateurs sont exprimés à travers les formules suivantes [22-23].

$$\mu = - \frac{I+A}{2} = \frac{E_{HOMO} + E_{LUMO}}{2} \quad (\text{Eq.III. 4})$$

$$\eta = \frac{I-A}{2} = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \quad (\text{Eq.III. 5})$$

L'indice d'électrophilie ( $\omega$ ), la douceur chimique ( $\delta$ ) et le nombre de maximal d'électrons transférés ( $\Delta N_{\max}$ ) sont définis comme suit :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (\text{Eq. III. 6})$$

$$\mu = -\chi \quad (\text{Eq. III. 7})$$

$$\delta = \frac{1}{\eta} \quad (\text{Eq. III. 8})$$

$$\Delta N_{\max} = -\frac{\mu}{\eta} \quad (\text{Eq. III. 9})$$

Les valeurs des descripteurs de la réactivité globale du composé étudié sont regroupés dans le ci-dessous.

**Tableau III.6 :** Indices globaux de réactivité de la molécule CHBMT.

Paramètres	CHBMT
$E_{HOMO}$ (eV)	-5,5649
$E_{LUMO}$ (eV)	-2,4728
E gap =   HOMO – LUMO   eV	3,0921
I (eV)	5,5649
A (eV)	2,4728
$\mu$ (eV)	-4,0189
$\eta$ (eV)	1,5461
$\chi$ (eV)	4,0189
$\omega$ (eV)	5,2234
$\delta$ (eV <sup>-1</sup> )	0,6468
$\Delta N_{\max}$ (eV)	2,6011

À partir des résultats présentés dans le tableau 3-5, les valeurs du potentiel d'ionisation et de l'affinité électronique sont d'environ 5,57 eV et 2,47 eV respectivement. Ces valeurs indiquent que le composé CHBMT a la capacité d'attirer et de retenir les électrons plutôt que de les céder. Cela montre que le fragment est plus stable. La valeur de la douceur chimique a été estimée à environ 0,64 eV<sup>-1</sup>. Cela indique que le composé étudié possède une capacité à réagir avec d'autres espèces chimiques, en particulier dans les réactions impliquant un transfert de charge. La valeur de la dureté globale est d'environ 1,54 eV, ce qui constitue un indicateur de la capacité de transfert de charge ainsi que de la flexibilité relative de la molécule. La valeur du potentiel

chimique est de  $-4,09$  eV, ce qui indique la stabilité de la molécule et suggère qu'il agit comme un accepteur de charge. La valeur de l'indice global d'électrophile ( $\omega$ ) est d'environ  $5,22$  eV, et la valeur du nombre maximal d'électrons transférés ( $\Delta N_{\max}$ ) est approximativement de  $2,60$ , ce qui indique une forte réactivité du composé étudié ainsi qu'une grande capacité à accepter des électrons.

Les résultats obtenus démontrent que le composé CHBMT possède une excellente stabilité chimique. De plus, sa forte capacité à accepter des électrons indique un comportement d'accepteur de charge prononcé et une réactivité favorable. Ces propriétés sont particulièrement prometteuses pour les applications en optoélectronique, notamment dans le développement des dispositifs OLED.

### III- 8 – 1- Estimation du transfert de charge via le modèle ECT

Le modèle ECT (Electrophilicity-based Charge Transfer) permet d'évaluer la direction préférentielle du transfert de charge entre deux entités. Il se base sur la différence des valeurs de  $\Delta N_{\max}$  entre le donneur et l'accepteur :

$$ECT = \Delta N_{\max_A} - \Delta N_{\max_D} \quad (\text{Eq. III. 10})$$

Si ECT est positif : l'électron est transféré de donneur vers accepteur. Inversement, si ECT est négatif, l'électron est transféré de accepteur vers donneur.

Les calculs ECT ont été effectués pour comparer CHBMT avec deux matériaux de référence : **TPD** (transporteur de trous, HTL) et **Alq<sub>3</sub>** (transporteur d'électrons, ETL).

Ces calculs ont abouti aux valeurs suivantes :

$$\begin{cases} ECT (\text{CHBMT} - \text{TPD}) = \Delta N_{\max_{\text{CHBMT}}} - \Delta N_{\max_{\text{TPD}}} \\ ECT (\text{CHBMT} - \text{TPD}) = 2,6 - 2,43 = 0,17 \end{cases}$$

- Le transfert se fait de TPD (donneur) vers CHBMT (accepteur).

$$\begin{cases} ECT (\text{CHBMT} - \text{Alq}_3) = \Delta N_{\max_{\text{CHBMT}}} - \Delta N_{\max_{\text{Alq}_3}} \\ ECT (\text{CHBMT} - \text{Alq}_3) = 2,6 - 3,06 = -0,46 \end{cases}$$

- Le transfert se fait de CHBMT (donneur) vers Alq<sub>3</sub> (accepteur).

Ces résultats suggèrent que CHBMT peut jouer un double rôle selon le matériau auquel il est couplé. Dans le cas de TPD, CHBMT agit comme accepteur d'électrons, tandis que face à Alq<sub>3</sub>, il se comporte comme donneur. Cela permet d'envisager l'intégration de CHBMT dans une architecture OLED.

**Les références bibliographiques :**

- [1], B.Axel D. *Functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. Department of Chemistry, Queen's University, Kingston ,Ontario, Canada K7L 3N6. Journal of Chemical Physics, 98 5652, 5648.1992*
- [2], P. Phuong-Truc Thi, B. Mamoun.M. *4-chlorocurcumine. Journal of IUCrData, W. T. A. Harrison (Université d'Aberdeen, Royaume-Uni), x241243. 2025*
- [3], D. ToddA, Terry .Keith, M.John. *Gaussview, version 6.1, Semichaem Inc., Mission Shawnee, KS, 2016*
- [4], P. Phuong-Truc Thi, B. Mamoun.M. *4-chlorocurcumine. Journal of IUCrData, W. T. A. Harrison (Université d'Aberdeen, Royaume-Uni), x241243. 2025*
- [5], *National institute of stadards and technology. Computational chemistry comparison and benchmark database (CCBDB), Gaithersburg, Maryland, USA. Release 22. 101.2022.*
- [6], W. Dennis. *Chemistry, A molecular Science. NC State College of Sciences Foundation 3ed Edition. 2014 - 2015*
- [7], D. Said, D. Necmi, ch. Tarik, B. Nouredine. *Crystal structure and Hirschfeld surface analysis of 4-(2, 6-dichlorobenzyl)-6-phenylpyridazin-3(2h)-one. Journal of acta crystallographica section. 75, 650-654. 2019.*
- [8], B.Natarajan venkatesan. *Biochimie médicale. Presse Académique, Londres. 270-271.2002.*
- [9], R. Rahmani. *Analyse par diffraction X et calcul théorique des propriétés structurales .Des composés organiques à Transfer de charge. Thèse de doctorat en génie des procédés, Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem, 2017.*
- [10], *NIST Computational Chimie Comparaison et Benchmark Base de données Nist Nist Nist Numéro de référence Numéro de référence 101 Livraison 16A, Sous la direction Rusell D. Johnson IIIHTTP : //cccbdb.nist.gov/.2013.*
- [11], J. Manteaux, dans : R.A. Meyers (ed), *interprétation des spectres infrarouges, une approche pratique, John Wiley et. Sons Ltd, Chichester, 2000.*
- [12], S.Laurent, LB Gwenaëlle.B. Thierry. *Comprendre la spectroscopie infrarouge, principes et mise en œuvre. Journal of Photoniques. Photoniques. 2011.*
- [13], F. Luc. *Étude par spectroscopie infrarouge et par calorimétrie différentielle à balayage de composants simples du papier. thèse de maîtrise. Université du Québec à Trois-Rivières. 1992.*
- [14] S. Ramalingam (A), S. Periandy (B), M. Karabacak (C), N. Karthikeyan (D). *Spectroscopique (FT-IR / FT-RAMAN) et analyse de calcul (HF / DFT) et analyse HOMO / LUMO / MEP sur la 2-amino-4-chlorophénol. Journal of Spectrochimica Acta Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 104, 337–351. 2013.*
- [15], S. Eolo, T. Jacopo. *Electronic Molecular Structure, Reactivity and Intermolecular Forces, a Euristic Interpretation by Means of Electrostatic Molecular Potentials. ADV. Quantum Chem. 1978; 11: 115-193. DOI: 10.1016 /S0065-3276 (08) 60236-1*
- [16], I.Nunzio, E.Thomas, A. Zahra, O. Ejlal A. P. Anna. *Biological evaluation, DFT, MEP, HOMO-LUMO analysis and ensemble docking studies of Zn (II) complexes of bidentate and*

*tetradentate Schiff base ligands as antileukemia agents Author links open overlay panel. Journal of molecular structure, 1301. 2024.*

[17], G.Georges. *Développement du moment dipolaire des molécules en fonction des coordonnées de symétrie. I. Journal de physique et le radium.22 .215 .1961*

[18], K .Ahlem. *Étude théorique des propriétés structurales et optiques des composés organométalliques. Thèse doctorat. Université Ferhat Abbas - Sétif 1. 2022.*

[19], P. Jjonathan. *Détermination de la variation du moment dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité d'une coumarine par la méthode de Lippert-Mataga. Journal d'Union des Professeurs de Physique et de Chimie. 107-947. 2013*

[20], B.Arvind Kumar, D.Dibyajit, S.Neeraj. *DFT calculation on molecular structures, HOMO – LUMO study, reactivity Descriptors and spectral analyses of newly synthesized diorganotin (IV), 2- Chloridophenylacetohydroxamate complexes. Journal of computational chemistry. 2019.*

[21], Bt. Houdhaifa, A. Tahar, B. Amel, G. Abdelkrim. *Une étude informatique de l'inclusion de la  $\beta$ -cyclodextrine et de l'acide nicotinique, DFT, DFT-D, NPA, NBO, QTAIM et NCI-RDG Études. Journal of Molecular Modeling.28.11.348. 2022.*

DOI : 10.1007/s00894-022-05342-1

[22], D.Imane. *Investigation des interactions intermoléculaires dans les complexes d'inclusion de pyroquilonne avec les cucurbit[n]uriles (n = 7,8) par la DFT dispersée. Thèse doctorat. Université 8 Mai 1945 Guelma.2022.*

[23], Me.Assia, M.AAbdelatif. *DFT/TD-DFT computational study of the tetrathiafulvalene-1, 3-benzothiazole molecule to highlight its structural ,electronic, vibrational and non-linear optical properties. Journal of Comptes Rendus Chimie. 2020.*

### Conclusion Générale

L'étude théorique approfondie du composé organique CHBMT, menée selon la méthode DFT au niveau B3LYP/6-311G (d,p), a permis d'obtenir une vision claire et cohérente de ses propriétés structurales, électroniques et optiques. Les résultats des optimisations géométriques sont en excellent accord avec les données expérimentales obtenues par diffraction des rayons X, confirmant ainsi la fiabilité du modèle théorique utilisé.

Les analyses spectroscopiques (IR et UV-Visible) ont mis en évidence les principales vibrations caractéristiques du composé ainsi que des transitions électroniques favorables à une absorption dans les domaines UV et visible, ce qui suggère un comportement optique intéressant pour les applications technologiques.

L'étude de la densité de charge, du potentiel électrostatique moléculaire et du moment dipolaire a révélé les zones réactives du composé, mettant en lumière son aptitude à subir des attaques électrophiles et nucléophiles, ainsi qu'un caractère polaire modéré.

L'analyse des orbitales frontières HOMO et LUMO a confirmé la capacité du CHBMT à participer au transfert de charge intramoléculaire, élément clé dans les dispositifs optoélectroniques. L'écart énergétique modéré (3,09 eV) indique un bon compromis entre stabilité chimique et réactivité.

Enfin, les descripteurs globaux de réactivité et l'approche ECT ont montré que CHBMT possède une bonne stabilité chimique et peut jouer un rôle double selon son environnement moléculaire : accepteur vis-à-vis du TPD et donneur face à Alq<sub>3</sub>.

Ces résultats renforcent le potentiel du composé comme matériau actif dans les dispositifs OLED, où sa polyvalence en tant que transporteur de charge est un atout majeur.

---

## Résumé :

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'étude théorique du composé organique CHBMT à l'aide de la méthode DFT (B3LYP/6-311G(d,p)). L'optimisation géométrique a montré une bonne concordance avec les données expérimentales, confirmant la stabilité structurale de la molécule. Les analyses spectroscopiques (IR et UV-Visible) ont révélé des transitions électroniques caractéristiques, dont une absorption marquée dans le visible.

L'étude des charges de Mulliken, du moment dipolaire et du potentiel électrostatique a permis d'identifier les régions réactives. Les orbitales HOMO-LUMO ont mis en évidence une délocalisation électronique et un écart énergétique modéré (3,09 eV), indiquant un bon compromis entre stabilité et réactivité. Les descripteurs de réactivité globale et l'évaluation du transfert de charge selon le modèle ECT montrent que CHBMT peut agir comme donneur ou accepteur selon le partenaire moléculaire.

L'ensemble des résultats suggère que CHBMT est un candidat prometteur pour les applications optoélectroniques, notamment dans les dispositifs OLED.

## Mots-clés :

CHBMT, curcumine, DFT, OLED, modèle ECT.

## Abstract:

This study presents a theoretical investigation of the organic compound CHBMT using Density Functional Theory (DFT) at the B3LYP/6-311G(d,p) level. The optimized molecular geometry showed excellent agreement with experimental crystallographic data, confirming the structural stability of the compound. Simulated IR and UV-Visible spectra revealed characteristic electronic transitions, including a strong absorption band in the visible region.

Mulliken charge analysis, dipole moment orientation, and electrostatic potential mapping helped identify the molecule's reactive sites. Frontier molecular orbital (HOMO-LUMO) analysis demonstrated significant electron delocalization and a moderate energy gap (3.09 eV), suggesting a balance between chemical stability and reactivity. Global reactivity descriptors, along with charge transfer evaluation using the ECT model, indicated that CHBMT can act as either an electron donor or acceptor depending on the interacting material.

Overall, the findings highlight CHBMT as a promising candidate for optoelectronic applications, particularly in organic light-emitting diode (OLED) devices.

## Keywords:

CHBMT, curcumin derivative, DFT, OLED, ECT model.

## الملخص:

يتناول هذا العمل دراسة نظرية للمركب العضوي CHBMT باستخدام نظرية الدالة الكثافية (DFT) بمستوى B3LYP/6-311G(d,p). أظهرت البنية الهندسية المحسوبة توافقاً جيداً مع البيانات البلورية التجريبية، مما يؤكد الاستقرار البنوي للمركب. كما أظهرت المحاكاة الطيفية (IR) و (UV-Visible) انتقالات إلكترونية مميزة، من بينها نطاق امتصاص قوي في المنطقة المرئية.

سمحت دراسة شحنة مولكن، واتجاه العزم ثنائي القطب، وخريطة الجهد الكهروستاتيكي بتحديد المواقع النشطة داخل الجزيئة. كما كشفت دراسة الأوربيبتالات الجزيئية الحدودية (HOMO-LUMO) عن توزيع إلكتروني واسع وفارق طاقي معتدل (3.09 إلكترون فولت)، مما يشير إلى توازن بين الاستقرار الكيميائي والفعالية التفاعلية. وأظهرت مؤشرات التفاعلية العالمية، إلى جانب تقييم انتقال الشحنة وفق نموذج ECT، أن المركب CHBMT يمكن أن يعمل كمانح أو مستقبل للإلكترونات حسب طبيعة الشريك الجزيئي.

تُظهر النتائج أن CHBMT يُعدّ مرشحاً واعداً للتطبيقات في مجال البصريات والإلكترونيات العضوية، خاصة في أجهزة (OLED) الثنائيات العضوية الباعثة للضوء.

## الكلمات المفتاحية:

CHBMT، مشتق الكركمين، DFT، التفاعلية، العزم ثنائي القطب، HOMO-LUMO، نموذج ECT، OLED، الإلكترونيات العضوية.