**Résumé**

Ce travail a essentiellement porté sur la description et la rationalisation de certaines propriétés des complexes de zinc contenant des ligands base de Schiff par le biais d’approches mixtes théorique et expérimentale. Dans la première partie, le caractère acide de Lewis, principal facteur de la réactivité/coordination des complexes Zn-sal(ph)en a été étudié au moyen des descripteurs de la DFT-conceptuelle. Une analyse préliminaire a été réalisée sur un prototype modèle à savoir [ZnCl4]2-, et les résultats ont été généralisés aux complexes de Zn-sal(ph)en comportant différents types d’espaceurs diamine (flexible, semi-rigide, et rigide) afin de rationaliser l’acidité de Lewis de ces complexes avec la nature du pont diamine. L’inclusion des densités des états excités par le biais du descripteur dual dit « state specific dual descriptor» a permis de décrire avec succès la réactivité appropriée des complexes choisis. La deuxième partie de ce travail, concerne la synthèse et la caractérisation d’un nouveau complexe dinucléaire de Zn(II) à ligand base de Schiff tétra-azoté N4. Ce complexe s’auto-assemble en hélice à double brin avec un environnement tétraédrique rarement observé pour l’ion Zn2+ avec ce type de ligand. Ce dernier, s’est avéré être thermodynamiquement instable en présence de traces d’eau, subissant ainsi une démétallation rapide. De ce fait, sa réactivité vis-à-vis de l’eau a été étudiée par des mesures spectroscopiques et des calculs DFT. Puis, le mécanisme réactionnel de démétallation a été élucidé pour la première fois et pourrait facilement être généralisé à l’hydrolyse des complexes Zn-sal(ph)en apparentés. Enfin, la troisième partie de ce travail, est consacré à l’effet dit de « self-interaction » survenue dans la modélisation de la réaction de cyclo-addition du CO2 sur les époxydes, catalysée par un complexe Zn-N4 base de Schiff en présence de NBu4X (X=I). Cette erreur menant à des profils énergétiques irréalistes au niveau DFT, a été identifiée et une nouvelle approche théorique a été proposée et développée afin d’éliminer cette erreur.

**Mots-clés**

DFT, DFT-conceptuelle, Chimie de coordination, sal(ph)en, acide de Lewis, erreur « self-interaction »

**Abstract**

In this work, we focus our interest on the description and rationalization of some properties of zinc complexes of Schiff bases schemes through theoretical and experimental approaches. In the first part of this work, the Lewis acidic behavior, the main factor of the reactivity/coordination of Zn-sal(ph)en complexes, is studied using conceptual density functional theory descriptors. This Lewis acidic character is addressed in a first stage to a prototype complex, namely [ZnCl4]2- and the results have been generalized to Zn-sal(ph)en complexes with different diamine bridges through flexible to semi-rigid then to rigid ranges, in order to characterize and rationalize this Lewis acid effect in relation with the nature of the diamine bridge. The inclusion of the electronic excited state densities by the so-called state specific dual descriptor allows us to recover successfully the appropriate reactivity of these chosen complexes. The second part deals with the syntheses and characterization of a novel Zn-N4-Schiff base L= ((±) -*trans*-N, N’-Bis(2-aminobenzylidene)-1,2-diaminocyclohexane) showing an unexpected self-assembled double-stranded helicate structure, in which zinc atoms are in distorted tetrahedral environments, revealing an M- (*R, R*) left-handed helicity in its asymmetric unit. This dimer is thermodynamically unstable in presence of water traces and undergoes a rapid demetallation process that is studied by both experimental and theoretical approaches. The reaction is monitored through DOSY NMR analysis, and the theoretical mechanism of the demetallation process is elucidated for the first time using DFT method and which should be easily generalized to the demetallation of N2O2 sal(ph)en Zn complexes. In the last part of this work, we consider the effect of the « self-interaction » occurring when modeling the cycloaddition of CO2 to epoxide reactions catalyzed via the binary system Zn-N4 Schiff base /NBu4X (X=I). This error leading to unrealistic energy profiles at the DFT level has been identified and a new theoretical approach is proposed and developed to correct this error.

**Keywords**

DFT, conceptual DFT, Coordination chemistry, self-interaction error, sal(ph)en, Lewis acidic character