



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Spécialité : chimie pharmaceutique

Réf. : /

Présenté et soutenu par :
Hamli Hanaa et Chikhaoui Samiha
Le : mercredi 26 juin 2019

Étude théorique du procédé d'extraction des métaux de transition

Jury :

Boussehel Hamida	M.C.B	Université Med Khider de Biskra	Présidente
Sellami Mohamed	M.A.A	Université Med Khider de Biskra	Rapporteur
Ouassaf Mebarka	M.C.B	Université Med Khider de Biskra	Examinatrice

Année universitaire :2018-2019

REMERCIEMENTS

Avant tout, nous tenons à remercier Dieu,

Tout puissant, à qui j'avais fais confiance depuis longtemps jusqu'à ce jour ou il m'a donné la chance de mener bien mon mémoire de fin d'étude malgré les obstacles et les difficultés.

Ensuite nous adressons notre sincère remerciement et notre gratitude,

A notre encadreur Mr. SELLAMI MOHAMED qui nous a fourni le sujet de ce mémoire et nous à guidés de ses précieux conseils et suggestions, et la confiance qu'il nous a témoignés tout au long de ce travail.

Nous tenons à gratifier aussi les membres de jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail.

Enfin, on adresse nos sincères sentiments de gratitude et de reconnaissances à toutes promotions de master et a toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

HANAA ET SAMIHA

Dédicace

Que ce travail témoigne de mes respects :

A mes parents :

Grâce à leurs tendres encouragements et leurs grands sacrifices, ils ont pu créer le climat affectueux et propice à la poursuite de mes études.

Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération et mes profonds sentiments envers eux.

Je prie le bon Dieu de les bénir, de veiller sur eux, en espérant qu'ils seront toujours fiers de moi.

A mes chères sœurs (Assia et Meriem) et mes frères (Hamza, Seif Eddine, Yacine, Allaa Eddine et Mohamed).

A la famille **HAMLI** et **ZAKHROUFA** .ils vont trouver ici l'expression de mes sentiments de respect et de reconnaissance pour le soutien qu'ils n'ont cessé de me porter.

A mes très chères et fidèles amies (Sara, Iman, Kaoula et Amina),

A mon cher binôme (Samiha),

A tous mes amies et mes collègues,

A tous les étudiants de ma promotion,

A tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment.

Merci !

HANAA

DEDICACE

*Ce mémoire est dédié à mes parents
(Lembarek ,Latraoui Fatima) .*

A mon mari Ben Abdallah Bilal

Mes frères (Lahcen , Rabeh , Hicham)

Mes sœur (Affaf , Souria)

*Et la femme de mon frère est ses filles (Mariem,Nour Elyakin ,
Kaouther)*

Ma tante et ses filles (Chikhaoui.D,Fayza, Aicha)

A toute ma familles Chikhaoui et Latraoui

Et ma famille Ben Abdallah

*Mes amis préférés et mes proches (Loubna, Afifa, Feriel,
Marwa ,Hanaa)*

*A mes fidèles amis de ma promotion LMD-SNV-Chimie
pharmaceutique.*

*Je tien à leur exprimer l'assurance de mes sentiments
respectueux et dévoués pour leurs aides lors de la réalisation
de ce mémoire et pour le soutien moral et financier qu'ils n'ont
cessé de m'apporter durant ces années de travail.*

CHIKHAOUI SAMIHA

Sommaire

sommaire

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I: Synthèse bibliographique

I.1	Introduction.....	3
I.2	Définition simple d'un métal de transition.....	3
I.3	Tableau périodique et orbitales.....	3
I.4	Caractéristiques générales.....	4
I.5	Comparaison des métaux de transition.....	5
I.5.1	Rayons atomiques.....	5
I.5.2	Énergie de première ionisation.....	6
I.5.3	Température de fusion.....	7
I.5.4	Degrés d'oxydation.....	8
I.6	La liaison métallique.....	8
I.6.1	Théorie des bandes	8
I.6.2	Supraconductivité.....	10
I.7	Toxicité des métaux lourds.....	10
I.8	L'extraction liquide-liquide.....	11
I.8.1	Introduction.....	11
I.8.2	Définitions.....	11
I.8.3	Principe de l'extraction liquide-liquide	11
I.8.4	Classification des différents systèmes d'extraction.....	12

I.8.5	Extraction par solvatation.....	12
I.8.6	Extraction par échange de cations.....	12
I.8.7	Extraction par chélation.....	13
I.8.8	Extraction par échange d'anions.....	14
I.9	Choix du solvant.....	14
I.10	Effet de la force ionique.....	14
I.11	Les diluants et leur rôle.....	15
I.12	Avantage et inconvénient de l'extraction Liquide-Liquide	15
	Références bibliographiques.....	16

Chapitre II: Aspects théorique et Méthodologique

II.1	Introduction.....	17
II.2	Généralités sur les méthodes de chimie quantique.....	18
II.2.1	L'équation de Schrödinger.....	18
II.2.2	L'approximation de Born-Oppenheimer.....	18
II.2.3	Approximation de Hartree-Fock.....	19
II.3	La relation entre la chimie et l'informatique.....	20
II. 4	La Chimie théorique.....	21
II.5	La base de la chimie théorique	22
II.5.1	L'équation de Schrödinger	22
II.6	La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT).....	23
II.6.1	Aperçu historique.....	23
II.6.2	Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité.....	22

II.6.2.1	Théorie de Hohenberg et Kohn.....	22
II.6.2.2	Approche de Kohn et Sham.....	25
II.6.3	Approximations utilisées en DFT.....	26
II.6.3.1	Fonctionnelles d'échange-corrélation.....	26
II.6.3.1.1	Approximation de la densité locale LDA	26
II.6.3.1.2	Introduction du terme de spin.....	27
II.6.3.1.3	L'approximation du gradient généralisé	27
II.6.3.1.4	Les fonctionnels hybrides.....	28
II.6.4	Succès et limites de la DFT.....	28
II.7	La Théorie Fonctionnelle de Densité Relativiste.....	29
II.7.1	La DFT relativiste.....	29
II.7.2	Méthode relativiste scalaire DFT- ZORA	29
II.8	Les avantages de la DFT.....	30
	Références bibliographiques.....	31

Chapitre III: Etude des hydroxy base de Schiff

III.1	Introduction	34
III.2	Définition	34
III.3	Synthèse des bases de Schiff.....	35
III.4	Caractérisation des bases de Schiff.....	35
III.5	Utilisation des bases de Schiff.....	35
III.6	Optimisation de géométrie.....	38
III.7	Présentation de géométries étudiées.....	40

III.7.1	Etude des descripteurs géométriques des hydroxy base de Schiff.....	42
III.7.2	Etude des descripteurs chimiques des hydroxy base de Schiff.....	44
III.7.3	Etude de la structure électronique.....	48
III.7.3.1	Etude de la charge de Mulliken.....	48
III.7.3.2	Etude des diagrammes orbitales	49
III.7.4	Etude énergétique des ligands étudiés.....	56
III.8	Conclusion.....	60
	Références bibliographiques	61

Chapitre IV : Etude des complexes des hydroxy base de Schiff de métaux de transition

IV.1	Introduction.....	63
IV.2	Principe HSAB (hard and soft acids and bases).....	63
IV.3	Résultats et discussions.....	65
IV.4	Conclusion.....	74
	Références bibliographiques.....	75
	Conclusion générale.....	76

Abréviations

DFT : Density Functional Theory (théorie de la fonctionnelle de la densité).

HF: Hartree-Fock.

OA: Orbitale Atomique.

OM : Orbitale Moléculaire.

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital (Orbitale la plus Haute occupée).

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Orbital la Plus Basse Vacante).

ADF : (Amsterdam density functional).

GGA : Approximation du gradient généralisé **L** (ligand).

BLYP3: Becke 3-Paramètre Lee-Yang-Parr.

LDA: Local Density Approximation.

Zora : Zeroth Order regular Approximation .

HAS: Salicylidène aniline.

TBE :Energie totale de liaison.

.

Listes des figures

Listes des figures

Figure	Légende	Page
CHAPITRE N° I		
Figure I.1	Le graphique de rayon atomique en fonction du numéro atomique.	5
Figure I.2	Rayons atomiques de chaque série des métaux de transition.	6
Figure I.3	Energie d'ionisation.	7
Figure I.4	Le graphique de température de fusion des métaux de transitions.	7
Figure I.5	Degré d'oxydation.	8
Figure I.6	Diagramme d'énergie.	9
CHAPITRE N° III		
Figure III.1	Structure générale d'une base de Schiff.	34
Figure III. 2	Formation de bases de Schiff.	34
Figure III.3	La séquence réactionnelle pour la synthèse d'une base de Schiff.	35
Figure III.4	Structure des anilines salicylidènes étudié.	37
Figure III.5	Les ligands de base de Schiff étudié (HSA ,HSA F,HSA Cl ,HSA Br)	37
Figure III.6	Conformation 3D de HAS substitué (Chem Draw Ultra 7.0).	40
Figure III.7	Structures des salicylidène aniline substituées.	40
Figure III.8	Les différentes positions de salicylidène aniline substitués.	41

Figure III.9	Diagramme des orbitales frontières de fluor -aniline salicylidène substitué en position ortho–méta-para.	50
Figure III.10	Diagramme des orbitales frontières de bromo -aniline salicylidène substitué en position ortho –méta-para.	51
Figure III.11	Diagramme des orbitales frontières de chloro -aniline salicylidène substitué en position ortho –méta-para.	52
Figure III.12	Diagramme des OM frontières de HSA X (X= Br, Cl, F,H) en position ortho.	53
Figure III.13	Diagramme des OM frontières de HSA X (X= Br, Cl, F, H) en position méta.	54
Figure III.14	Diagramme des OM frontières de HSA X (X= Br, Cl, F, H) en position para.	55

CHAPITRE N° IV

Figure IV.1	Structure des complexes optimisés.	66
Figure IV.2	Conformation 3D de Ni (HAS) 2 substitué (Chem Draw Ultra 7.0).	67
Figure IV.3	Les diagrammes orbitalaire moléculaires des Ni (HSA X) 2.	72

Listes

des tableaux

Liste des tableaux

Tableau	Légende	Page
CHAPITRE N° III		
Tableau III.1	Fonctionnelles d'échange-corrélation disponibles dans l'ADF.	39
Tableau III.2	Descripteurs géométriques, distances (pm) et angles (°) des HSA substituées.	42
Tableau III.3	Les principaux descripteurs chimiques des ligands optimisés.	46
Tableau III.4	Les principaux résultats de calcul des charges Mulliken des HSA substituées.	48
Tableau III.5	Valeurs de l'énergie TBE (eV) calculés des différents ligands étudiés.	56
Tableau III.6	La contribution des orbitales atomiques dans les orbitales moléculaires en (%).	58

CHAPITRE N° IV

Tableau IV.1	Descripteur géométrique, distances (pm) des Ni (HSA X) 2 substituées.	67
Tableau IV.2	Descripteur géométrique, angles (°) des Ni (HSA X)2 substituées.	68
Tableau IV.3	Les principaux descripteurs chimiques des complexes optimisés.	69
Tableau IV.4	Analyse de charge de Mulliken.	70

Introduction

générale

Introduction générale

Les activités humaines ont considérablement accru le rejet de divers polluants dans l'environnement dont certains se révèlent toxiques non seulement pour la flore et la faune mais également pour l'espèce humaine .ces activités comprennent notamment les industries agroalimentaires, métallurgiques, minières, pharmaceutiques, les centrales électriques, les raffineries de pétrole, les teintureries, les papeteries.....

Le développement des transports et l'utilisation massive de produits phytosanitaires en agriculture sont également devenus une source importante de pollution de l'environnement.

Parmi les rejets introduits, les métaux lourds occupent une place non négligeable.

Les métaux lourds (Pb,Zn,Cu,Ni,.....)sont des éléments naturels présents dans divers milieux de notre environnement :l'air, l'eau et les sols. Malheureusement, l'activité de l'homme à changer leur répartition, leur concentration et leur spéciation par le biais de nouveaux modes de dispersion (fumées, d'incinérateurs d'ordures ménagères ou de déchet industrielles, voiture.....) les rendant ainsi potentiellement dangereux.

L'industrie chimique tente de réduire l'impact environnemental en employant des procédés industriels renouvelés, plus soucieux de l'environnement au sens large mais assurant malgré tout plus de rentabilité à la quelle nous sommes habitués.

Actuellement un très grand nombre de techniques de traitement des eaux usées, domestiques ou industrielles, sont utilisées.

Elle diffèrent les une des autres et incluent ,par exemple l'extraction liquide-liquide l'électrolyse ,la flottation ,la précipitation ,les échange d'ions ,l'adsorption ,la solubilisation ...etc.

Parmi ces techniques, l'extraction liquide –liquide sur laquelle repose notre étude, à montré de grandes capacités de dépollution des eaux contenant des métaux lourds tels que : Cd,Pb,Zn....

Notre mémoire représente une contribution théorique au procédé d'extraction des métaux de transition divalent et a pour objectif l'étude de la réactivité des salicylidène aniline et ses dérivés substitués et la sélectivité vis-à-vis des ions métalliques.

Le travail que je présente dans ce modeste mémoire représente la synthèse de ma formation au master 2 et divisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre comporte une synthèse bibliographiques au cour de laquelle un aperçu général sur les métaux de transitions et le processus d'extraction sont donnés.

Les différentes méthodes de calcul en chimie quantique sont données en ordre chronologique avec un accent sur les avantages de la méthode DFT.

Dans le troisième chapitre une étude détaillée des paramètres géométriques et des descripteurs de réactivités des salicylidène aniline et des salicylidène aniline substituées est faite et qui a pour objectif l'étude de la réactivité des systèmes étudiés.

Et enfin dans la quatrième chapitre les complexes issus de la coordination du salicylidène aniline et des salicylidène aniline substitués avec les métaux de transition divalent étaient l'objectif de notre étude, la stabilité de ces systèmes était de but principale visé dans ce chapitre car cela représente une estimation qualitative du rendement d'extraction des ions métalliques.

Les conclusions de ce travail et les perspectives attendu seront énoncés.

Chapitre N°1

Synthèse bibliographique

I.1 Introduction :

Les métaux jouent un rôle très important dans la vie de tous les jours.

Ces éléments occupent 90 % de la classification périodique.

Leur particularité est leurs orbitales « d » qui leur confèrent certaines propriétés particulières : couleur, magnétisme, conductivité... [1].

Les métaux de transition occupent actuellement une place privilégiée dans le domaine technologique. En effet, ces matériaux sont très utiles dans la fabrication des supraconducteurs [1].

Les métaux de transition se caractérisent par la présence des états «d». Ils se décomposent en trois séries : la série 3d, 4d et 5d.

Quand on examine la configuration électronique des éléments de transition, on remarque que les états «s» commencent à être occupés avant que les états «d» ne se saturent, exemple le titane Ti ($3d^24s^2$) et le cobalt Co ($3d^74s^2$)

Ces états « d » dans les métaux de transition sont d'une énergie comparable à celles des états « s » de valence, ils se comportent pratiquement comme des états intermédiaires entre les états « s » de valence et les électrons de cœur [2].

I.2 Définition simple d'un métal de transition :

Les métaux de transition ont été ainsi appelés parce qu'ils semblaient assumer la transition entre les éléments à caractères métalliques très prononcés et les non-métaux (anciennement métalloïdes). Dans le tableau de Mendeleïeff, ils constituent un pont entre les deux classes d'éléments [1].

I.3 Tableau périodique et orbitales :

On appelle élément de transition, les éléments dont l'état atomique possède une couche «d» (métaux de transition) ou « f » (lanthanides, actinides) partiellement remplie.

Série 1 Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn

Série 2 Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd

Série 3 Lu Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg

Existe-t-il ainsi trois différentes séries de métaux de transition. La première série contient les métaux les plus utilisés.

Ces éléments forment des liaisons par l'intermédiaire de leurs électrons de valence dans les orbitales « s » et « d ». À partir de 6 électrons dans les orbitales d, des doublets d'électron commencent à se former, réduisant leur capacité à former des liaisons.

I.4 Caractéristiques générales:

Les métaux de transition possèdent des propriétés intéressantes pour l'industrie, la construction et la vie quotidienne :

- Ils sont beaucoup plus rigides que les métaux du groupe 1 et 2.
- Ce sont de bons conducteurs thermiques et électriques :
 - ✓ le meilleur est l'Argent.
- Ils peuvent former des alliages entre eux :
 - ✓ On utilise rarement ces métaux sous forme pure.
- Ils ont une vitesse d'oxydation modérée à l'air libre.

On distingue deux familles parmi les métaux de transition :

- **Les métaux nobles**, dont l'énergie de première ionisation est inférieure à celle de l'hydrogène. Cela signifie qu'ils s'oxydent difficilement et se lient rarement à d'autres éléments. Ces éléments sont souvent rares, et donc chers (ex : or, argent, platine ...).

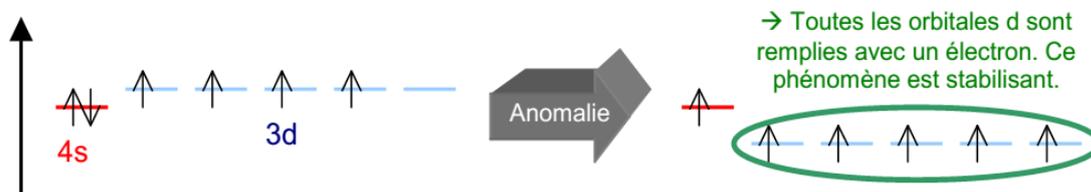
- **Les métaux non-nobles**, leur énergie de première ionisation est inférieure à celle de l'hydrogène. Ils s'oxydent à l'air libre plus facilement que les métaux nobles.

➤ Anomalie électronique :

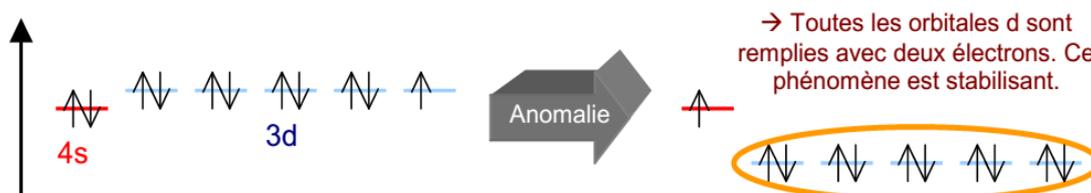
Les orbitales 3d et 4s (ou 4d et 5s) ont des énergies proches. On observe alors des anomalies dans l'ordre de remplissage. Des électrons de l'orbitale s peuvent aller dans l'orbitale d, si cela est stabilisant. Les orbitales **3d** agissent alors en quelque sorte comme des orbitales de cœur.

Exemples :

➤ Cas du Chrome : Cr (Z=24) [Ar]4s¹3d⁵



➤ Cas du Cuivre : Cu (Z=29) [Ar]4s¹3d¹⁰



➤ Métaux lourds :

Les métaux de transition, plus particulièrement ceux de nombre de masse élevé, sont des métaux lourds. Ceci leur confère certaines propriétés particulières.

Les électrons subissent des effets relativistes ; leur masse dépend de leur vitesse (elle augmente avec la vitesse). Or l'orbite de l'électron diminue lorsque la masse de l'électron augmente.

Dans le cas des orbitales d des métaux lourds, on observe une dilatation relativiste. Les électrons, trop loin du noyau, ne sont pas assez attirés pour avoir une vitesse importante. Leur masse diminue donc de concert, augmentant la taille des orbitales.

Cet accroissement en taille permet aux métaux lourds de former plus de liaisons. On observe ainsi des atomes de degré d'oxydation très élevé. Certains peuvent même avoir un degré d'oxydation +VIII en formant des liaisons multiples (ex: OsO₄).

I.5 Comparaison des métaux de transition :

I.5.1 Rayons atomiques :

Généralement, dans une même période du tableau périodique, les rayons atomiques diminuent au fur-et-à mesure que le numéro atomique augmente. Cela s'explique par le fait que les orbitales sont de plus en plus remplies en électron, et donc plus proches du noyau.

On observe aussi qu'en passant à la période suivante, les rayons atomiques sont plus importants. En effet, on passe aux orbitales d'énergie supérieure, subissant un écrantage plus important, donc plus éloignées du noyau [3].

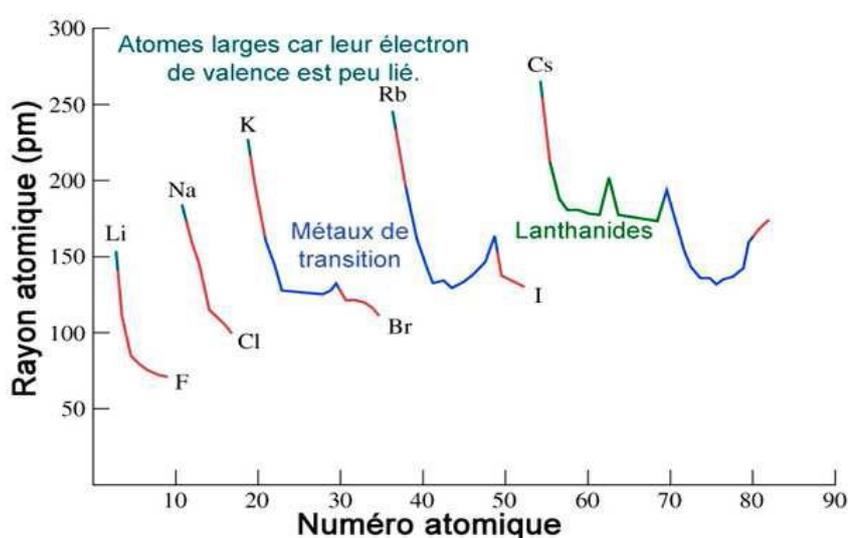


Figure I.1 : Le graphique de rayon atomique en fonction du numéro atomique.

Cependant les métaux de transition ont la particularité de posséder des orbitales d partiellement remplies. Ces orbitales, en théorie de valence, agissent comme des orbitales de cœur lorsqu'on les remplit, c'est-à-dire qu'elles se rapprochent du noyau.

Elles finissent par passer en dessous de l'orbitales de valence. Celle-ci subit alors un écrantage de plus en plus important, éloignant les électrons de l'orbitale s.

Les atomes des groupes 8 à 12 possèdent donc des rayons plus importants.

De plus, on observe que des atomes de taille voisine ont souvent une structure et des propriétés physiques proches. La deuxième et la troisième série des métaux de transitions ont des rayons atomiques très proches, ce qui explique en partie leur comportement similaire [3].

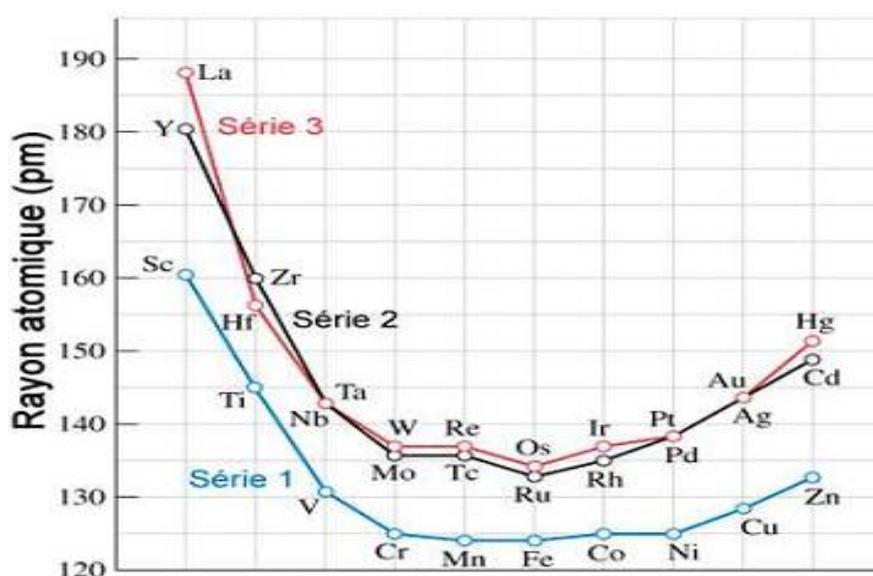


Figure I.2 : Rayons atomiques de chaque série des métaux de transition.

I.5.2 Énergie de première ionisation :

Cette réaction est toujours endothermique. C'est l'énergie requise pour arracher un électron pour former un cation, à partir de la forme neutre.

Dans une même période, l'énergie de première ionisation des atomes augmente au fur-et-à mesure que le numéro atomique augmente. En effet les orbitales sont de plus en plus remplies en électron, et donc plus liées au noyau.

En passant à la période suivante, l'énergie d'ionisation tend à diminuer. Les atomes étant de plus en plus gros, l'écrantage est alors plus important, les électrons sont de moins en moins liés.

Dans le cas des métaux de transition, on observe que l'énergie d'ionisation augmente effectivement avec le numéro atomique. Cependant en passant à la série suivante, l'énergie d'ionisation est supérieure, contrairement au reste de la classification [3].

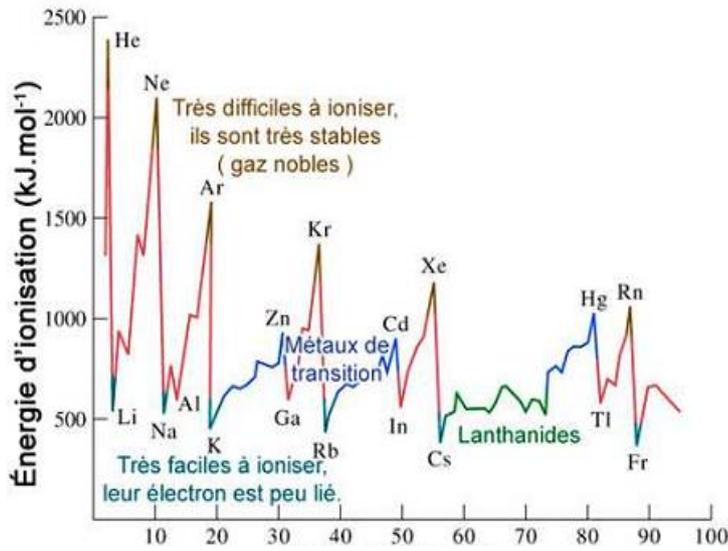


Figure I.3 : Energie d'ionisation

I.5.3 Température de fusion :

Les métaux de transition possèdent des température de fusion très élevées par rapport aux autres éléments. Leur température de fusion est liée à la force de liaison entre les noyaux au sein du métal, plus ils sont liés, plus ils fondent difficilement.

On observe au sein d'une même série que les températures de fusion évoluent "en cloche". Lorsque l'on passe à la série suivante, la température de fusion augmente.

On observe une irrégularité au niveau du Manganèse, qui possède un point de fusion plus faible. En fait sa structure électronique étant plus stable (toutes ses orbitales de valence sont à moitié remplies), les noyaux se lient moins au sein du métal. Le Zinc, le Cadmium et le Mercure illustrent aussi ce phénomène, notamment le Mercure qui est liquide à température ambiante [3].

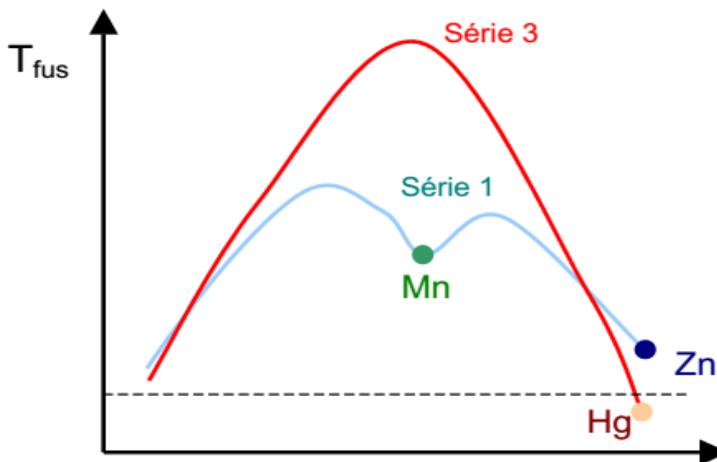


Figure I.4 : Le graphique de température de fusion des métaux de transitions.

I.5.4 Degrés d'oxydation :

Les métaux de transition possèdent de nombreux états d'oxydation, contrairement aux métaux des groupes 1 et 2. Le nombre de degrés d'oxydation augmente avec le nombre d'électrons de valence. Lorsqu'ils commencent à former des doublets d'électrons, le nombre de degrés d'oxydation diminue.

On observe que plus la série est élevée, plus le nombre de degrés d'oxydation et la valeur possible d'un degré d'oxydation sont élevés [3].

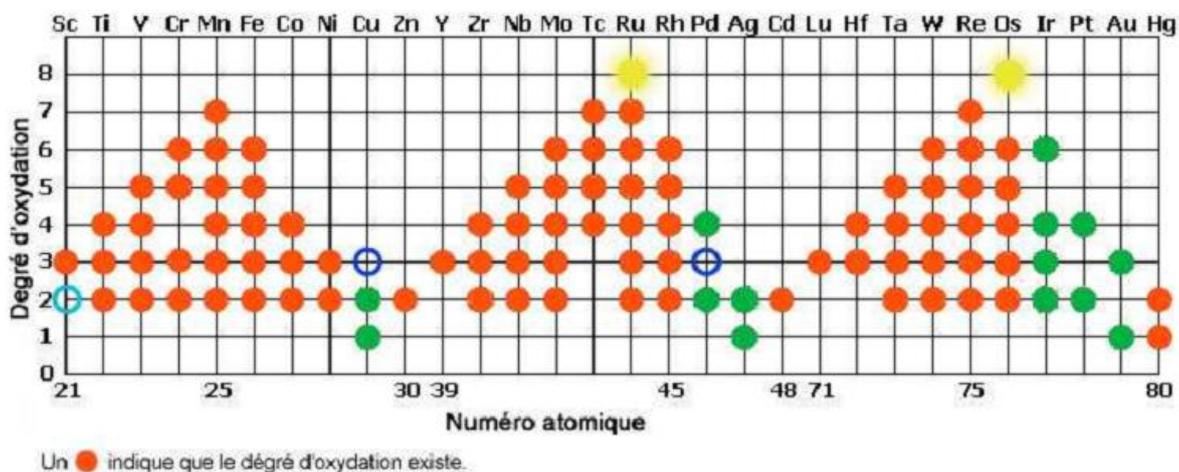


Figure I.5 : Degré d'oxydation.

➤ Particularités :

- ✓ Le degré d'oxydation +2 existe pour tous les éléments de la première série, sauf le scandium (Sc)
- ✓ L'or +3 (Au) stable, tandis que le cuivre 3 (Cu) et le palladium 3 (Pd) le sont peu.
- ✓ Le ruthénium (Ru) et l'osmium (Os) de degré d'oxydation +8 existent.

Ce sont des oxydants puissants.

- ✓ Les métaux nobles possèdent peu de degrés d'oxydation, ils sont difficiles à oxyder.

➤ Remarque:

En solution, les ions complexes qui se forment sont très souvent colorés.

I.6 La liaison métallique :

I.6.1 Théorie des bandes :

La liaison métallique n'est pas localisée. En effet, les électrons de valence ne sont pas liés à des atomes particuliers, mais circulent plutôt autour des atomes ioniques, dans une "mer d'électrons". C'est le **modèle de l'électron libre**.

La plus importante est la **théorie des bandes**, car elle explique certains comportements au niveau de la conductivité des métaux.

On considère que les atomes forment des liaisons entre eux, créant ainsi des orbitales moléculaires. Ici ces liaisons sont toutes semblables, mais elles doivent quand même posséder une énergie différente de l'autre. On forme ainsi un nombre infini d'orbitales moléculaires d'énergie proche.

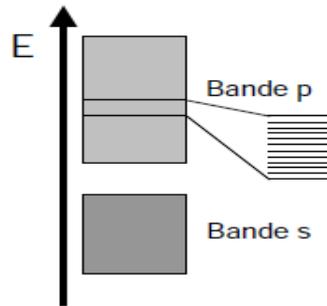


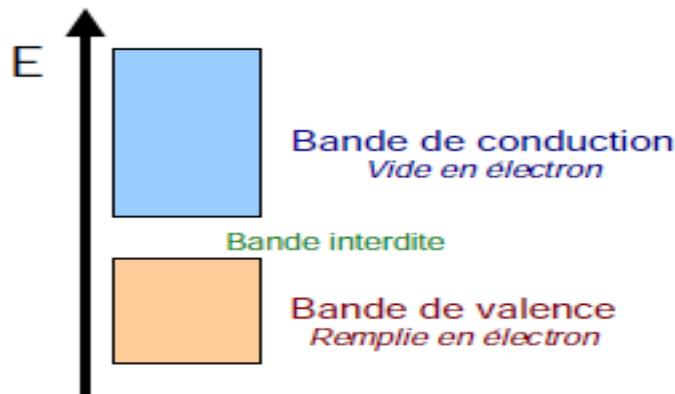
Figure I.6 : Diagramme d'énergie.

Sur un diagramme d'énergie, on observe alors une succession de niveaux d'énergie très proches, sous forme de bande. On comprend alors que les électrons n'ont besoin que de très peu d'énergie pour passer d'une orbitale à une autre. Il est possible que deux bandes se recouvrent.

Les niveaux d'énergie dans ces bandes ne sont pas séparés uniformément.

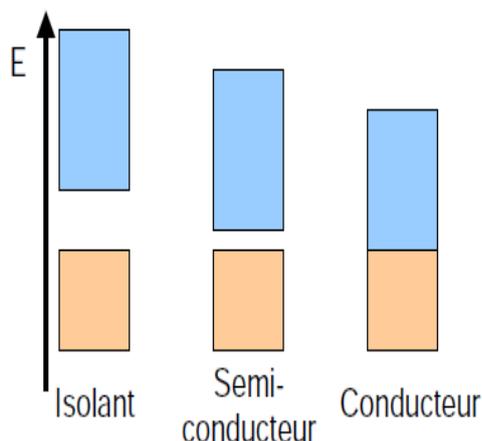
Leur **densité d'état**, c'est-à-dire le nombre de niveaux d'énergie dans une région de la bande, est plus élevé au centre et décroît jusqu'aux extrémités de la bande. Elle est nulle entre les bandes.

La conductivité des matériaux dépend aussi de ces bandes. On appelle la **bande de valence** la dernière bande contenant des électrons, la **bande interdite** l'espace entre les bandes et la **bande de conduction**, la première bande inoccupée.



Pour pouvoir intervenir dans le phénomène de conductivité électrique ou thermique, un électron doit être excité, c'est-à-dire occuper une orbitale de plus haut niveau.

Ainsi la bande interdite représente l'énergie nécessaire pour pouvoir exciter les électrons, et donc la conductivité du matériau. Un matériau possédant une bande interdite importante sera isolant tandis qu'avec une bande interdite faible, le matériau est dit semi-conducteur (il ne laisse passer l'électricité qu'à partir d'une certaine intensité). Un matériau sans bande interdite, donc avec les bandes se recouvrant, est conducteur [4].



I.6.2 supraconductivité :

La plupart des métaux de transition sont supraconducteurs. Cela veut dire qu'en dessous d'une certaine température, ils peuvent conduire l'électricité sans qu'il y ait dissipation de l'énergie (= sans pertes).

La plupart des matériaux supraconducteurs le sont à très basse température, de l'ordre d'une cinquantaine de Kelvins, mais certains alliages peuvent être supraconducteurs à 140K.

Il existe des supraconducteurs organiques, notamment les fullerènes, les nanotubes ou certains plastiques. Bien que leur température de supraconductivité soit très faible, ils peuvent résister à des champs magnétiques très intenses.

Ces matériaux trouvent de nombreuses applications notamment en imagerie médicale (IRM) ou pour la science (RMN, accélérateurs de particules). On les utilise aussi dans les trains magnétiques ou les tokamaks des réacteurs à fusion nucléaire [5].

I.7 Toxicité des métaux lourds :

La toxicité des métaux lourds est due essentiellement à :

- Leur non-dégradabilité.
- leur toxicité à faible concentration.
- Leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer le long des chaînes trophiques [6].
- La toxicité d'un élément métallique dans l'environnement dépend de la forme chimique sous laquelle il existe.
- L'une des caractéristiques de la toxicité des métaux est leur pouvoir de former des ligands.
- La disponibilité et la toxicité dépendent de la concentration des ions libres de l'élément, ainsi que de la concentration totale du métal ou de celle du complexe du métal [7].

I.8 L'extraction liquide-liquide :

I.8.1 Introduction :

Les méthodes d'extraction sont parmi les plus utilisées en analyse immédiate. Elles sont utilisées depuis de nombreuses années à des fins de la récupération, séparation et purification d'un composé en utilisant les différences de solubilités mutuelles de certains liquides au laboratoire et dans les domaines de l'industrie chimique, pharmaceutique et nucléaire. Elle est d'une grande importance aussi bien pour la valorisation des éléments extraits que pour la protection de l'environnement. D'autre part elle nécessite une dépense d'énergie moins importante.

I.8.2 Définitions :

a) Extraction:

l'extraction liquide-liquide des métaux est un procédé de transfert de matière d'une ou de plusieurs espèces métallique (solutés), jouant sur leur distribution inégale entre deux phases liquides non miscibles.

b) Extractant :

c'est un composé qui possède le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un complexe organométallique soluble dans la phase organique [8].

c) Diluant :

c'est un composé qui n'aurait d'influence sur l'extractibilité des ions des ions métalliques que par ces propriétés physiques conformément à la règle de Taube [9].

Le diluant stabilise les propriétés physico-chimiques de la phase organique, diminue la viscosité de l'extraction, minimise et stabilise la formation d'émulsions [10].

Le diluant peut aussi changer la nature de l'extraction. Comme exemple, les acides organophosphorés sont dimères dans les hydrocarbures saturés et sont monomères dans les solvants polaires, ce qui leur confère des propriétés extractives différentes suivant le diluant utilisé.

Les diluants les plus employés sont les hydrocarbures aliphatiques (kérosène, hexane,...), aromatiques (benzène, toluène,...) et leurs dérivés halogènes (tétrachlorures du carbone, chlorobenzène, nitrobenzène...).

I.8.3 Principe de l'extraction liquide-liquide :

L'extraction liquide-liquide par fois appelée extraction par solvant consiste à transférer un ou plusieurs solutés contenus dans une solution liquide L_0 vers un autre liquide non miscible S_0 (le solvant). La concentration finale du soluté dans chaque phase (L et S) dépend de sa solubilité dans les liquides mis en jeu. Le solvant s'enrichit en soluté et est alors appelé extrait (E), la solution de départ s'appauvrit en soluté, elle est alors appelée raffinat (R).

La solution initiale L_0 et le solvant pur S_0 sont mis en contact pour favoriser le transfert du soluté. Généralement, la densité des deux phases liquides sortantes sont différentes et peuvent donc être séparées par décantation. Ces deux étapes sont réalisées dans un bac mélangeur-décanteur.

La durée d'agitation est régie par la cinétique de transfert du soluté de la phase aqueuse vers la phase organique pour atteindre une concentration d'équilibre, tandis que la durée de la décantation est conditionnée par le temps de séparation des deux phases non miscibles.

I.8.4 Classification des différents systèmes d'extraction :

Il est basé sur la nature des interactions entre les espèces métalliques extraites et les extractants. On distingue principalement quatre types d'extraction :

- Extraction par solvation.
- Extraction par échange de cations.
- Extraction par chélation.
- Extraction par échange d'anions

I.8.5 Extraction par solvation :

L'extractant agit par son pouvoir donneur. Il s'agit d'une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur avec les espèces métallique neutres dans la phase aqueuse .

L'espèce extraite se trouve solvate sous une forme moléculaire électriquement neutre.

Dans le cas d'extractant E, d'un cation métallique M^{m+} et d'un anion X^- , l'extraction est décrite par l'équilibre suivant :



Dont la constante est :

$$K = \frac{[MX_m E_e]}{[M^{m+}][X^-]^m[E]^e}$$

Le coefficient de distribution du métal s'écrit :

$$D = \frac{[MX_m E_e]}{[M^{m+}]} = K[X^-]^m[E]^e$$

Donc :

$$\text{Log}D = \text{log}K + m\text{log}[X^-] + e \text{log} [E]$$

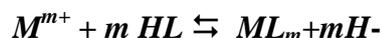
L'utilisation expérimentale de cette relation permet de déterminer les coefficients stœchiométriques de l'équilibre en faisant varier un seul paramètre

I.8.6 Extraction par échange de cations :

Certains acides organiques forment avec les cations métalliques des sels organosolubles. Ce sont essentiellement des acides carboxyliques et de acides phosphoriques.

L'extraction se produit par simple réaction de l'acide organique avec les cations métalliques de la phase aqueuse .

Cette réaction est régie par l'équilibre suivant:



De constante d'équilibre:

$$K = \frac{[ML_m] [H^+]^m}{[M^{m+}] [HL]^m}$$

Et de coefficient de distribution :

$$D = \frac{[ML_m]}{[M^{m+}]}$$

D'où la relation :

$$\log D = \log k + m \text{pH} + m \log [HL]$$

l'étude des courbes $\log D = f(\text{pH})$ et $\log D = f(\log [HL])$ nous renseigne sur le nombre de protons échangés et, par conséquent, sur la nature du complexe extrait.

L'extraction est favorisée par un pH élevé tandis que la des extractions s'effectue avec des solutions suffisamment acides [11].

Le facteur de séparation $\alpha_{MN} = \frac{D_M}{D_N}$ de deux cations métalliques M^{m+} et N^{n+} obéit à la relation :

$$\text{Log } \alpha_{MN} = \log \frac{D_M}{D_N} + \text{Log } \frac{K_M}{K_N} + (m-n) \text{pH} + (m-n) \log [HL]$$

Qui indique que la sélectivité de séparation augmente avec le pH et la molarité de l'extractant si m diffère de n . Par contre, pour deux métaux de même valence ($m = n$), le facteur de séparation ne dépend essentiellement que de la différence des constantes K d'extraction et de la différence des rayons ioniques des cations concernés, le moins volumineux étant le mieux extrait.

I.8.7 Extraction par chélation :

La molécule d'extraction se comporte ici à la fois comme échangeur de cation et comme solvant, elle possède donc une fonction acide et un groupement donneur.

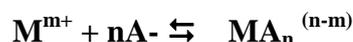
L'hydrogène acide est échangé avec le cation métallique, ce qui neutralise ses charges.

Le groupement donneur solvate le cation et sature ses sites de coordination. La formation du complexe crée ainsi un cycle qui sera d'autant plus stable qu'il comporte cinq à six liaisons.

L'extraction sera particulièrement facilitée si la charge et la coordinence du métal sont simultanément neutralisées et saturées.

I.8.8 Extraction par échange d'anions :

Certains milieux aqueux complexent les cations métalliques en formant des espèces anioniques. Ce type d'extraction est régi par l'équilibre :



Avec : $n > m$

Les espèces formées ne sont extraites qu'en présence d'un extractant possédant un anion pouvant être échangé contre l'anion métallique. L'équilibre d'extraction s'écrit :



I.9 Choix du solvant :

En général, la phase d'alimentation initiale est imposée, et les possibilités se limitent

- au choix du solvant possédant si possible les propriétés suivantes[12]:
- une capacité d'extraction importante avec un rapport de distribution compris entre 5 et 50.
- une grande sélectivité vis-à-vis des solutés indésirables caractérisée par les facteurs de séparation.
- une solubilité négligeable dans le raffinat.
- une bonne stabilité chimique lors des opérations requises.
- des caractéristiques physiques telles que les temps de séparation de phase et dispersion soient acceptables : viscosité, tension superficielle, masse volumique.
- un impact minimal vis-à-vis de l'environnement, de la sécurité et de la tenue des matériaux.

Un solvant satisfaisant à ces conditions faisant souvent défaut, c'est le meilleur compromis qui est retenu. Il est également possible de recourir à des mélanges comme l'addition d'un diluant modifiant les propriétés physiques comme l'abaissement de la viscosité et de la masse volumique de la phase solvant.

I.10 Effet de la force ionique :

Il est connu dans littérature que la concentration des anions constituant le milieu aqueux exerce un effet important sur l'extraction des ions métalliques. Comme cette concentration est liée à la force ionique du milieu aqueux par la relation ci-dessous [13].

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

μ : Etant la force ionique du milieu aqueux.

Z_i : Nombre de charge de l'espèce i .

C_i : Concentration molaire l'espèce i .

I.11 Les diluants et leur rôle [13-14] :

L'extractant est dissous dans un hydrocarbure de haute inertie chimique, peu inflammable et de propriétés physiques favorables à l'écoulement des liquides et à la décantation des émulsions. Grâce à cette dilution, il devient possible d'ajuster la concentration de l'extractant à la valeur la plus favorable au bon rendement et à la sélectivité des extractions.

Parmi la caractéristique généralement souhaitable d'un diluant, on peut citer :

- Le bon pouvoir solvatant vis-à-vis de l'extractant et des complexes extraits.
- La densité éloignée de celle de la phase aqueuse.
- La faible viscosité.
- La tension interfaciale avec l'eau suffisamment élevée pour faciliter la décantation.
- La faible volatilité.

I.12 Avantage et inconvénient de l'extraction Liquide-Liquide :**➤ Les avantages :**

- ✓ **Grande capacité** de production pour une consommation d'énergie réduite ; exemple : séparation paraffiniques/aromatique dans l'industrie pétrolière.
 - ✓ **Sélectivité**, en particulier quand d'autres procédés (rectification) ne conviennent pas ou sont plus chers (investissement ou consommation d'énergie) ; par exemple, cas de production de pyridine anhydre.
 - ✓ **Des produits thermosensibles** peuvent être traités à température ambiante ou modérée (exemple, production de vitamines)
 - ✓ **Cas de produits lourds et très dilués**, et en particulier pour des solutions aqueuses ; dans le procédé de séparation classique par distillation, l'eau à évaporer représente beaucoup d'énergie, comme par exemple d'élimination du phénol dans des effluents aqueux.
- Les inconvénients :**
- ✓ Nécessité de grands volumes de solvants.
 - ✓ Le solvant ne doit pas être miscible avec l'eau difficile à automatiser [15].

Références bibliographiques :

- [1] A , Saidi , thèse de magister, l'évolution de l'élasticité dans les métaux de transition, université abou bekr belkaid, tlemcen, **2010**.
- [2] 4A.Mamahan and R.c.Alberts, Phys. Rev. 31, 1909 .**1985**.
- [3] Site internet :<http://www.lenntech.fr>
- [4] E.C.M.Chen,E.S.Chen,"Molecular electron affinities and the calculation of the temperature dependence of the electron-capture detector response", Journal of Chromatography A 103783-106,**2004**.
- [5] J.C.Phys.Rev, 1936, B49, 537 ,**1983**.
- [6] Sanders B. M Jenkins K. D; Sunda W. G and Costlow J. D, Free cupric ion activity in sea water : effects on methallothionein and growth in crab larvae, science, N°.222 53-55,**1983**.
- [7] Bisson M., Houeix N., Gay G., Lacroix G., Lefevre J.P., Magnaud H., MignV., Morin A., Tissot S Cuivre et ses dérivés.Fiche de données toxicologiques et Environnementales des substances chimiques INERIS,66p,**2005**.
- [8] A. Hamdi, thèse de magister "Milieu phosphorique et Extraction de l'Uranium", Université Houari boumèdiene, Alger, **1985**.
- [9] Taube M., J. Inorg. Nucl. Chem. 12, 174, **1959**.
- [10] J. Starryand E. Hlardky, Anal. Chem. Acta, 28, 227, **1963**.
- [11] Dietz Mark L., Freiser Henry, Langmuir, 7, 284-288, **1991**.
- [12] Lowery, T.H. and Richardson, K.S., Mechanism and Theory in Organic Chemistry, Harper Publishers 3rd ed.**1987**.
- [13] Azeddine Bouraqadi Idrissi, thèse de doctorat, institut national polytechnique De Toulouse, pages 37- 66. **2006**.
- [14] Département environnement, Faits marquants ,**1993**.
- [15] B.Tremillon, Electrochimie analytique et réactions en solution. Réactions de transfert de phase et séparations par extraction. Ed. Masson, Tome 1, p.139-195, **1993**.

Chapitre N°II

Aspects théorique et

Méthodologique

II.1 Introduction:

La modélisation moléculaire est une application des méthodes théoriques et des méthodes de calcul pour résoudre des problèmes impliquant la structure moléculaire et la réactivité chimique [1]. Ces méthodes peuvent être relativement simples et utilisables rapidement ou au contraire elles peuvent être extrêmement complexes et demander des centaines d'heures de temps d'ordinateur, même sur un super-ordinateur. En plus, ces méthodes utilisent souvent des moyens infographiques très sophistiqués qui facilitent grandement la transformation des quantités impressionnantes de nombres en quelques représentations graphiques facilement interprétables [2].

Les trois méthodes de la modélisation moléculaire peuvent être rangées en trois catégories [1]:

- **Les méthodes quantiques.**
- **La mécanique moléculaire.**
- **La dynamique moléculaire.**

Dans ces dernières années, la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT de son acronyme anglais 'Density Functional Theory, est devenue l'une des méthodes les plus utilisées, pour le calcul de la structure électronique et la prédiction des propriétés physico-chimiques des atomes, des molécules et même des solides [3-4].

La DFT n'est pas seulement une méthode de résolution de l'équation de Schrödinger, elle est complètement différente [5-6], elle est devenue assez rapidement très compétitive comparée aux méthodes ab-initio plus traditionnelles de type Hartree-Fock et post-Hartree-Fock [3].

Ces méthodes HF malgré une précision quantitative meilleure, elles sont connues d'être très coûteuses en temps de calculs CPU et en mémoire. De plus, elles ne sont applicables que sur des systèmes petits. Contrairement aux méthodes HF, les méthodes DFT permettent de traiter des systèmes de taille importante (plusieurs dizaines d'atomes). Grâce à son utilisation dans l'étude théorique de gros complexes inorganique et organométallique, elle est devenue l'outil principal des quanto-chimistes et des théoriciens en général [7-8].

Dans ce chapitre, on se propose de donner les bases pour comprendre les concepts clés de la DFT qui permet d'accéder à un nombre important de propriétés. Ne pouvant être exhaustif, l'accent sera mis sur les fondements théoriques et les inévitables limites de cette théorie.

II.2. Généralités sur les méthodes de chimie quantique :

II.2.1. L'équation de Schrödinger :

Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système constitué d'un ensemble de particules est contenue dans la fonction d'onde Ψ du système. La fonction d'onde d'un système composé de N atomes et 2n électrons est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps suivante [9]:

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

Où :

- H est l'opérateur hamiltonien du système.
- Ψ est la fonction d'onde du système.
- E est l'énergie totale du système.

Cette équation ne peut être rigoureusement résolue que pour les systèmes monoélectroniques. La description des systèmes plus complexes nécessite la mise en œuvre d'un certain nombre d'approximations [10].

L'hamiltonien exact d'un système comportant N noyaux et ne électrons, où les noyaux sont désignés par A et B et les électrons par k et l, s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{n_e} \frac{\hbar^2}{m_e} \cdot \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^{n_e} \sum_{A=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A}{r_{kA}} - \sum_{k=1}^{n_e} \sum_{l>k}^{n_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{kl}} - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{M_A} \cdot \nabla_{R_A}^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2)$$

II.2.2. L'approximation de Born-Oppenheimer :

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (1) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde. Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons (environ 1836 fois moindre de celle du proton). Par conséquent, les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux [9].

L'équation de Schrödinger peut ainsi être séparée en une partie nucléaire et une partie électronique. La fonction d'onde approchée du système, solution de cette équation, s'écrit alors sous la forme d'un produit de deux fonctions :

$$\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \cdot \psi_N(\mathbf{R}) \quad (3)$$

Où $\psi_N(\mathbf{R})$ est la fonction d'onde nucléaire et $\psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ la fonction d'onde électronique pour des positions données des noyaux figés. Les positions des électrons et des noyaux sont désignées respectivement par \mathbf{r} et \mathbf{R} .

L'hamiltonien dans ce cas s'écrit:

$$\hat{H} = \hat{H}_N + \hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (4)$$

Où \hat{H}_N est l'opérateur nucléaire et \hat{H}_e l'opérateur électronique.

Par suite, l'équation de Schrödinger électronique s'écrit :

$$\hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R})\psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (5)$$

L'énergie de Born-Oppenheimer, pour un ensemble de positions \mathbf{R} des noyaux fixés est

$$E(\mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (6)$$

Cette énergie permet, pour la totalité des positions des noyaux, de définir la surface d'énergie potentielle dite de Born-Oppenheimer dont le minimum de plus basse énergie correspond à la géométrie d'équilibre du système. Connaissant cette énergie, on peut résoudre l'équation nucléaire (7) et avoir ainsi accès aux constantes de force du système et à ses fréquences de vibration.

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + E(\mathbf{R}) \right] \cdot \psi_N(\mathbf{R}) = E_N \cdot \psi_N(\mathbf{R}) \quad (7)$$

Cependant, l'équation ainsi formulée ne peut être résolue de manière exacte que pour les Systèmes hydrogénoïdes. Pour un système polyélectronique, il est indispensable d'introduire de nouvelles approximations afin de décrire les électrons en interaction. Deux approches sont connues, le premier fait appel à la fonction d'onde, l'autre à la densité électronique.

II.2.3. Approximation de Hartree-Fock :

L'approximation orbitalaire, introduite par Hartree en 1928 [11], consiste à écrire la fonction d'onde pour un système polyélectronique sous forme de produit de spin-orbitales mono électroniques supposées normalisées.

$$\psi_e(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3} \dots \dots \mathbf{n}_e) = \varphi(\mathbf{1}) \cdot \varphi(\mathbf{2}) \cdot \varphi(\mathbf{3}) \dots \varphi_{n_e}(\mathbf{n}_e) \quad (8)$$

Sachant que chaque spin-orbitale est le produit d'une fonction de position de l'électron et d'une fonction de spin $\eta_{(s_i)}$;

$$\varphi_i(\mathbf{n}_i) = \phi_i(\mathbf{r}_i) \cdot \eta(\mathbf{s}_i) \quad (9)$$

On associe à la fonction de spin $\eta_{(s_i)}$ deux formes : α pour le spin $(\frac{1}{2})$ et β pour le spin $(\frac{-1}{2})$.

Ce concept a été ensuite généralisé par Hartree et Fock [12] en écrivant la fonction d'onde sous forme d'un déterminant de Slater construit sur la base des fonctions d'onde de chaque électron pour satisfaire le principe de Pauli [13]. Il est possible, dans ce cas, d'évaluer la meilleure fonction d'onde, pour un tel système en minimisant, l'énergie à l'aide du principe variationnel.

$$\Psi_{(e)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}, \dots, \mathbf{n}_e) = \frac{1}{\sqrt{\mathbf{n}_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{1}) & \varphi_2(\mathbf{1}) & \dots & \varphi_{\mathbf{n}}(\mathbf{3}) \\ \varphi_1(\mathbf{2}) & \varphi_2(\mathbf{2}) & \dots & \varphi_{\mathbf{n}}(\mathbf{3}) \\ \varphi_1(\mathbf{n}_e) & \varphi_2(\mathbf{n}_e) & \dots & \varphi_{\mathbf{n}_e}(\mathbf{n}_e) \end{vmatrix} \quad (10)$$

$\frac{1}{\sqrt{\mathbf{n}_e!}}$ est le facteur de normalisation.

II.3. La relation entre la chimie et l'informatique :

La chimie assistée par ordinateur (« Computation al Chemistry » en anglais) est le domaine de la chimie qui fait intervenir l'ordinateur ; ses applications peuvent être de différente nature, telles que l'élucidation et l'analyse de structures chimiques, le traitement d'informations chimiques ou encore la chimie théorique [14]. Les domaines de la chimie théorique sont, de même, très nombreux : chimie quantique, mécanique moléculaire, dynamique moléculaire ou encore représentation moléculaire. La chimie a cette particularité, avec l'informatique, de réunir sous un même vocable à la fois une activité scientifique et une activité industrielle de grande ampleur, visible et clairement identifiée dans l'opinion publique. Ce n'est le cas ni des mathématiques, ni de la physique, de la biologie ou de l'archéologie égyptienne, pour ne prendre que quelques exemples. Même si certaines des branches de ces disciplines comme l'électronique ou le génie génétique ont aussi, mais de façon clairement moins marquée dans l'esprit du public, cette double identité scientifique et industrielle [15].

La chimie et l'informatique sont très largement rependues dans notre quotidien malgré que certains les considèrent trop complexe d'autre personnes trouvent que la chimie et l'informatique des moyens plus au moins facile à aborder. On juge l'informatique comme envahissante à cause du progrès qu'elle a subi ces derniers temps qui a touché plusieurs domaines (comme la médecine et la pharmacie, l'environnement, la biologie). La chimie a aussi connue un grand développement au cours des années pour céder la place à la chimie numérique.

Le terme de chimie théorique peut être défini comme la description mathématique de la chimie, tandis que la chimie numérique est habituellement utilisée lorsqu'une méthode mathématique est suffisamment bien développée pour être automatisée puis implémentée dans un code de calcul. Il convient de remarquer que les mots exact et parfait n'apparaissent pas ici, peu de quantités chimiques pouvant être calculées de manière exacte. Cependant, chaque

propriété chimique peut être décrite par un schéma numérique de manière qualitative ou de manière quantitative approximative.

II.4. La Chimie théorique :

La chimie théorique est l'étude de la chimie à travers un raisonnement théorique fondamental c'est une discipline neuve, apparue vers 1930. Se développant lentement jusqu'à la Seconde Guerre mondiale, puis plus rapidement dans les années cinquante, elle a connu un essor important depuis 1960 grâce au progrès des ordinateurs. Ainsi, dans de nombreuses universités scientifiques françaises et étrangères, cette discipline a acquis droit de cité au même titre que celles beaucoup plus anciennes et traditionnelles de la chimie : chimie physique, chimie minérale, chimie organique [16].

Ainsi que la chimie théorique comme la description de la chimie à l'aide d'outils mathématiques. Certains domaines de la chimie théorique ne s'intéressent pas du tout à l'équation de Schrödinger. Cette dernière est par contre au cœur de la chimie théorique quantique. Le but principal de la chimie théorique quantique est de décrire la structure électronique d'un système (i.e. de décrire les électrons), donc de trouver la fonction d'onde (il existe une autre façon de procéder, dont nous ne parlerons pas, qui consiste à regarder non plus la fonction d'onde ψ mais la densité électronique). Quand on a la fonction d'onde, on peut ensuite travailler sur l'énergie du système, ses orbitales, son état de spin, etc... Sauf qu'on ne peut pas le faire de manière exacte, puisque qu'il y a plus d'un électron dans le système, le terme de répulsion inter-électronique bloque la résolution analytique. Des approximations sont donc nécessaires pour résoudre $\hat{H}\Psi = E\Psi$ [17].

Son objectif est l'application de la mécanique quantique ou ondulatoire aux problèmes de la chimie. Il s'agit aussi bien de calculer une propriété chimique, à partir des équations de base de cette mécanique, que de fournir les concepts nécessaires à la compréhension des phénomènes.

Dans la grande majorité des cas, les principes et les équations de base interviennent pour permettre au théoricien de déterminer le comportement des électrons dans les molécules. Ce comportement détermine à son tour la géométrie et la structure des molécules ainsi que leur aptitude à entrer en réaction et les changements et déformations qu'elles subissent lorsqu'elles réagissent. Il faut cependant, pour décrire les réactions et avoir une vue d'ensemble des phénomènes, faire également appel à certains concepts traditionnels de mécanique classique.

Les outils de travail du chimiste théoricien sont donc la plume et le papier, et surtout les machines à calculer de toutes dimensions, depuis les micro-ordinateurs personnels jusqu'aux plus puissants calculateurs. En effet, l'équation fondamentale de la mécanique quantique, qui contrôle le comportement des électrons et des noyaux dans une molécule, ne peut être résolue que par des méthodes numériques approchées. Ces dernières font appel au calcul de millions d'intégrales compliquées pour une seule molécule. Il faut alors utiliser des programmes spécialisés qui font partie de l'arsenal de tous les laboratoires théoriques.

En chimie théorique, les chimistes, les physiciens et les mathématiciens développent des algorithmes et des codes afin de prédire des propriétés atomiques, moléculaires ou autres, et éventuellement des chemins de réactions chimiques. Les chimistes numériques, peuvent appliquer simplement les codes et méthodologies existants pour des problématiques chimiques spécifiques. Il existe deux aspects distincts de la chimie numérique :

- ✓ Les études menées pour trouver un point de départ pour une synthèse de laboratoire, ou pour expliciter des résultats expérimentaux, comme la position et la source des pics spectroscopiques.
- ✓ Les études menées pour prédire la possibilité d'existence pour des systèmes inconnus ou d'explorer des mécanismes réactionnels qui ne peuvent être étudiés par des moyens expérimentaux.

La chimie numérique se place donc à la fois en amont (moyen de prédiction et de prospection) et en aval (moyen d'explication) de l'expérience. Plusieurs secteurs majeurs de la chimie numérique peuvent être distingués :

- ✓ La prédiction des structures moléculaires, cristallines, ou autres états stables ou métastables de systèmes physico-chimiques par la détermination des forces appliquées afin de trouver les points stationnaires de l'hyper surface d'énergie lorsque la position des noyaux (ou ions) varie par exemple, ou lorsque les états d'excitation électroniques sont relaxés.
- ✓ L'accumulation et la recherche de données sur des systèmes chimiques (base de données chimiques).
- ✓ L'identification des corrélations entre structure chimique et propriétés démontrées par le système étudié (QSPR / QSAR)
- ✓ Les approches numériques d'aide à la synthèse de différents composés.
- ✓ Les approches numériques à la conception de systèmes chimiques interagissant de manière spécifique avec d'autres systèmes (comme la conception des médicaments) [18].

II.5. La base de la chimie théorique :

II.5.1. L'équation de Schrödinger :

L'équation fondamentale de la chimie théorique est l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}_{OP}\Psi = E\Psi \quad (11)$$

Qui signifie essentiellement : « L'opération de l'opérateur hamiltonien H sur la fonction d'onde Ψ , fonction des coordonnées de toutes les particules (noyaux et électrons), donne la même fonction Ψ multipliée par un nombre E. Le nombre E est l'énergie du système.

L'équation admet généralement un ensemble de solutions E , correspondant aux différentes énergies possibles. On a donc un ensemble de niveaux d'énergie discrets pour la molécule, c'est-à-dire discontinus, ce qui est une caractéristique primordiale de la mécanique quantique (en mécanique classique, l'énergie d'un système peut varier continûment).

L'opérateur hamiltonien Hop contient à la fois un terme différentiel, assimilable à l'énergie cinétique des particules, et un terme multiplicatif, assimilable à leur énergie potentielle. C'est la présence simultanée de ces deux termes de caractère mathématique très différent qui rend la résolution de l'équation si difficile.

En pratique, une première simplification est apportée en séparant noyaux et électrons. Comme le noyau le plus petit, le proton, est déjà 1 860 fois plus lourd qu'un électron, on suppose que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux. Ainsi, du point de vue d'un électron en mouvement, les noyaux sont essentiellement fixes. C'est l'approximation de Born-Oppenheimer : les noyaux n'ont pas eu le temps de bouger alors que déjà les électrons ont accompli de nombreuses trajectoires.

Il reste que, même réduite aux seuls électrons, l'équation de Schrödinger est impossible à résoudre analytiquement, sauf pour le cas simple d'un électron (atome hydrogène H ou ions hélium He^+ , lithium Li^{++} ...). Il faut donc trouver des méthodes approchées ; les deux méthodes utilisées communément correspondent chacune à un point de vue différent pour la molécule [18].

II.6. La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT):

II.6.1. Aperçu historique :

La théorie de la fonctionnelle de la densité a pour objet de décrire un système en considérant la densité $\rho(r)$ comme variable de base. Ainsi le problème à n électrons est étudié dans l'espace de $\rho(r)$ qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de dimension $3n$ de la fonction d'onde ψ .

Les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent L. H. Thomas et E. Fermi en 1927 [3]. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant la densité électronique homogène. Ce modèle a été amélioré par P. A. Dirac en 1930 [3] avec un terme d'échange.

Un peu plus tard, en 1951 J. C. Slater [3] proposa un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme améliorée avec un potentiel local. Cette méthode, appelée Hartree-Fock-Slater ou $X\alpha$, fut essentiellement utilisée en physique du solide dans les années 70.

Mais la DFT a véritablement [19] qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité.

Alors que les premières applications de DFT pour la recherche sur la structure électronique moléculaire ont commencé à apparaître dans les années 90 avec le développement

des fonctionnels d'échange et de corrélation [3, 7-8], les plus précises et les plus rapides pour le calcul des propriétés électroniques de grands systèmes moléculaires ou a été introduite dans le code Gaussienne. Enfin nous signalons par le prix Nobel qui a été attribué à Kohn et Pople [20-21] en 1998 dans le cadre de développement de cette méthode.

II.6.2. Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité :

II.6.2.1. Théorie de Hohenberg et Kohn :

En se basant sur la théorie de Thomas-Fermi, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie fondamentale d'un système polyélectronique ainsi que toutes les autres propriétés sont complètement déterminées par la connaissance de la densité électronique en chaque point de l'espace.

Au point \mathbf{r}_1 de l'espace, par exemple, la densité électronique s'écrit :

$$\rho(\mathbf{r}_1) = n_e \int |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_n \quad (12)$$

Au cours de leurs travaux pour le calcul de l'énergie totale d'un système, Hohenberg et Kohn ont introduit une nouvelle fonctionnelle, dite universelle du fait qu'elle ne dépend pas du système électronique, la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn $F[\rho(\mathbf{r})]$. Ils ont montré aussi que l'énergie du système atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. En d'autres termes, la fonctionnelle d'énergie $E[\rho(\mathbf{r})]$ satisfait le principe variationnel[22].

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] \quad (13)$$

Le terme $\int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ détermine l'interaction attractive noyaux-électrons et $F[\rho(\mathbf{r})]$ représente une fonctionnelle universelle de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie.

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{ee}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (14)$$

$T[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie cinétique du système électronique et $V_{\text{ee}}[\rho(\mathbf{r})]$ est la fonctionnelle d'interaction répulsive électron-électron. Elle se décompose en deux fonctionnelles.

$$V_{\text{ee}}[\rho(\mathbf{r})] = J[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (15)$$

Où $J[\rho(\mathbf{r})]$ est la fonctionnelle coulombienne des interactions classiques électron-électron :

$$J[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint (\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \mathbf{d}_{r1} \mathbf{d}_{r2} \quad (16)$$

Et $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ est la fonctionnelle d'échange et de corrélation qui contient toutes les interactions électron-électron non classiques. Cette fonctionnelle s'écrit généralement comme la somme d'une fonctionnelle d'échange et une fonctionnelle de corrélation :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = E_x[\rho(\mathbf{r})] + E_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (17)$$

II.6.2.2. Approche de Kohn et Sham :

À l'image de la méthode de Hartree-Fock, l'approche de Kohn-Sham, utilisant le théorème de Hohenberg et Kohn, se base sur une résolution de problèmes mono électroniques afin de traiter les électrons d'un système non homogène. On considère un système fictif d'électrons indépendants sous un champ effectif moyen. Le potentiel V_{eff} est choisi pour que la densité électronique du système fictif soit identique à celle du système réel.

La résolution de l'équation de Schrödinger dans cette théorie, fait intervenir des fonctions d'espace mono électroniques orthonormales, appelées orbitales de Kohn-Sham. La densité du système fictif est alors construite à partir d'une somme de probabilités mono électroniques.

Cette méthode permet une première évaluation de l'énergie cinétique électronique. La différence avec l'énergie cinétique électronique réelle est alors placée dans le terme qui reste inconnu, c'est à dire l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ qui se retrouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

$$V_{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r})] = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \mathbf{d}_{r'} \quad (18)$$

$V_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ est le potentiel d'échange-corrélation, dérivée fonctionnelle de $E[\rho(\mathbf{r})]$ par rapport à la Densité $\rho(\mathbf{r})$ et au potentiel électron-électron classique $\int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \mathbf{d}_{r'}$.

La correction de l'énergie cinétique doit être intégrée au trou d'échange corrélation, en connectant le système d'électrons sans interactions avec le système réel ; ce qu'on appelle la connexion adiabatique [11]. Ce processus tient compte de la diminution de la densité électronique dans tout l'espace entraînée par la présence d'un électron en un point particulier. Ceci permet d'inclure avec précision les effets d'échange-corrélation dans l'énergie totale.

Ce potentiel effectif est utilisé dans les ne équations de Schrödinger mono électroniques du système dont la résolution conduit à ne fonctions d'ondes mono électroniques. Elles permettent d'accéder à la densité par sommation de leur carré.

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right)\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\mathbf{r}) \quad (19)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{n_e} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (20)$$

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitalaire de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. En effet, la partie inconnue.

Dans la fonctionnelle d'énergie $E[\rho(\mathbf{r})]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle, puis à une énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, dont l'expression doit être approchée de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système [22].

II.6.3. Approximations utilisées en DFT :

Plusieurs approximations sont à l'origine du succès de la DFT. Elles traitent toutes de la fonctionnelle d'échange-corrélation ; elles sont généralement notées, en pratique, par un groupe de lettres désignant les initiales des auteurs dont la première partie est relative à la méthode de calcul du terme d'échange et la deuxième, celle du terme de corrélation.

II.6.3.1. Fonctionnelles d'échange-corrélation :

II.6.3.1.1. Approximation de la densité locale LDA :

Les réussites de la théorie de la fonctionnelle de la densité reposent sur le fait que l'énergie d'échange-corrélation peut être corrigée en utilisant la fonctionnelle exacte pour un gaz homogène d'électrons ; la densité électronique et la fonction d'onde sont considérées localement comme constantes. La fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (21)$$

Le terme $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électron uniforme de la densité $\rho(\mathbf{r})$. De plus, $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = \varepsilon_x(\rho(\mathbf{r})) + \varepsilon_c(\rho(\mathbf{r})) \quad (22)$$

L'énergie d'échange pour un gaz homogène d'électrons (terme d'échange de Dirac [23]) symbolisé par S car reprise par Slater est connue exactement :

$$\varepsilon_x(\rho(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4}\left(\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi}\right)^{1/3} \quad (23)$$

Pour l'énergie de corrélation $\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ aucune forme analytique exacte n'est connue. Plusieurs paramétrisations ont été proposées, les plus élaborées sont celles de Perdew et Zinger [24] et Perdew et Wang [25], mais la fonctionnelle approchée la plus utilisée est celle proposée par Vosko et collaborateurs [26]. Elle est basée sur une interpolation des résultats de calculs Monte-Carlo quantiques très précis sur un gaz uniforme d'électrons réalisés par Ceperley et Alder [27].

II.6.3.1.2. Introduction du terme de spin :

La LSDA (Local Spin Density Approximation) est l'introduction de la notion de spin dans l'approximation de la LDA. La densité électronique se divisant en deux populations $\rho(\uparrow)$ spin haut et $\rho(\downarrow)$ spin bas, l'énergie sera alors :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \epsilon_{xc}^{hom}(\rho_{\downarrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (24)$$

L'avantage de cette approximation est qu'elle permet de décrire des systèmes placés dans un champ magnétique externe et d'accéder à la susceptibilité. La LSDA convient aussi bien aux systèmes dont la variation de la densité électronique est lente qu'aux systèmes dont la densité varie rapidement, ce qui la rend d'un usage plus fréquent que la LDA [28]. Cependant, elle aussi surévalue les énergies de liaisons et donne des gaps trop faibles pour les semi-conducteurs et les composés isolants.

II.6.3.1.3. L'approximation du gradient généralisé :

Pour améliorer la précision des calculs DFT et remédier aux insuffisances des méthode LDA et LSDA, des meilleures approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation s'avèrent nécessaires. L'approximation du gradient généralisé GGA (de l'anglais Generalised Gradient Approximation) [29] tient compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en considérant des fonctions d'échange-corrélation dépendant, non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient. L'énergie E_{xc} prend une forme générale similaire à celle de la LDA :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \epsilon_{xc}^{hom}(\rho_{\downarrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (25)$$

En pratique, les fonctionnelles de ce type traitent séparément la partie échange et la partie corrélation. On les appelle aussi les fonctionnels non locales NLD (de l'anglais Non-Local Density). Elles sont utilisées comme termes correctifs aux fonctionnelles locales et de ce fait, corrigent l'énergie Exc.

Parmi les plus connues et les plus utilisées, on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [33-32] et de Perdew et Wang (PW91) [31]; et pour la corrélation les fonctionnelles de Perdew (P86) [32] et celle de Lee, Yang et Parr (LYP) [33]. Toutes

ces fonctionnelles permettent une amélioration au niveau des énergies de liaisons et des géométries des systèmes étudiés par rapport à la LDA.

II.6.3.1.4. Les fonctionnels hybrides :

Une autre famille de fonctionnelles d'échange et de corrélation est celle des fonctionnelles hybrides dans lesquelles on utilise tout ou une partie de l'échange Hartree-Fock dans le formalisme de Kohn et Srapport à la LDA. Cette idée s'est montrée efficace pour traiter les atomes mais a conduit à des résultats décevants sur les molécules.

Les fonctionnelles GGA parvenaient, dans l'immense majorité des cas, à une meilleure précision. La première fonctionnelle de type hybride a été proposée par Becke en 1993, et utilise 50% d'échange Hartree-Fock ; c'est la fonctionnelle dite « half and half » [34]. Le fonctionnel hybride la plus populaire connue sous le nom de B3LYP, utilise l'échange proposé par Becke sous forme d'une expression de trois paramètres désigné par B3 [33] et fait appel à l'approximation de Lee, Yang et Parr (LYP).

Cette fonctionnelle donne des résultats remarquablement précis pour un grand nombre de systèmes. Elle permet, contrairement aux fonctionnelles GGA, de décrire correctement les propriétés magnétiques de composés moléculaires de métaux de transition et de ligands [35-36].

D'autres fonctionnels hybrides ont été récemment développés sur des bases purement théoriques, par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [37]. Actuellement utilisées, elles sont très efficaces pour les calculs de géométries, de fréquences et d'énergies d'excitation électronique et semblent très prometteuses pour l'étude des propriétés magnétiques de différents matériaux.

Les développements actuels dans le domaine de la DFT visent à définir des fonctionnelles qui corrigent définitivement le problème de self-interaction en considérant des termes d'ordre plus élevé dans le développement du gradient de la densité électronique [38-39].

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_X^{LDA} + a_0E_X^{HF} + a_xE_C^{B88} + a_cE_C^{LYP} + (1 - a_c)E_C^{VWN} \quad (26)$$

II.6.4. Succès et limites de la DFT :

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs post-Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques [40].

Les nombreux travaux effectués ses dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats sur des systèmes très divers (métalliques, ioniques, organométalliques, ...) pour de nombreuses propriétés (les structures moléculaires, les fréquences de vibration, les potentiels d'ionisation, ...) [7]. Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Et par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou

les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes, et il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate. De plus, les états excités ne sont pas accessibles dans le formalisme développé.

Cependant, des développements récents en utilisant un formalisme dépendant du temps pour une description des états excités ont été faits [41].

II.7. La Théorie Fonctionnelle de Densité Relativiste:

II.7.1. La DFT relativiste :

Le champ de la chimie quantique relativiste a connu un énorme développement pendant les deux dernières décennies, et plusieurs excellentes études synoptiques se concentrant sur les effets relativistes et leur rôle dans la description précise des systèmes atomiques et moléculaires contenant les éléments lourds existent [42-43], car ces systèmes des atomes lourds ne sont pas correctement décrits dans un modèle mécanique quantique non relativiste.

II.7.2. Méthode relativiste scalaire DFT- ZORA :

L'approche quasi-relativiste (DFT-QR) a été retenue pour le programme ADF que nous avons utilisé par Snijders, Ziegler et al. [44]. Celle-ci est une description approximative des équations exactes à quatre composantes de Dirac-Kohn-Sham [45].

Dans le programme ADF le terme négligé de couplage spin-orbite peut être réintroduit seul dans un calcul 'single point'. L'approximation SR-ZORA (Scalar Relativistic – Zeroth Order Regular Approximation) a été introduite dans le programme ADF par Baerends et Van Lenthe [46].

L'Hamiltonien effectif ZORA [44-46] ne prend en compte que les termes des effets relativistes scalaires, qui sont la variation de la masse avec la vitesse et le terme de Darwin :

$$H^{ZORA} = V + \frac{c^2}{2c^2 - v} \frac{\nabla^2}{2} + V + \frac{c^2}{2c^2 - v} \frac{\nabla^2}{2} + V + \frac{c^2}{2c^2 - v} \frac{\nabla^2}{2} \cdot \left(\frac{\nabla}{\Delta V} \cdot \frac{\nabla}{P} \right) \quad (27)$$

L'équation ZORA aux valeurs propres s'écrit alors :

$$H^{ZORA} \Phi^{ZORA} = \left(V + \frac{c^2}{2c^2 - v} \frac{\nabla^2}{2} \right) \Phi^{ZORA} E^{ZORA} \Phi^{ZORA} \quad (28)$$

II.8. Les avantages de la DFT :

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible cout, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post Hartre-fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs post-Hartre-fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques.

Les nombreux travaux effectués ses dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats sur des systèmes très divers (métalliques, ioniques, organométalliques.....).

Pour de nombreuses propriétés (les structures moléculaires, les fréquences de vibration, les potentiels d'ionisation,).

Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Et par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes, et il n'existe aucuns véritables critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate. De plus, les états excités ne sont pas accessibles dans le formalisme développé. Des développements récents en utilisant un formalisme dépendant du temps pour une description des états excités ont été faits [18].

Références bibliographiques:

- [1] D. Liotta, *Advances in Molecular Modeling*, 1, Ed. JAI Press, **1988**.
- [2] J. Debord, *Introduction à la modélisation moléculaire*, 37-41, **2004**.
- [3] C. Corminboeuf, F. Tran, J. Weber, *Journal of Molecular Structure: Theochem*. 762, **2006**.
- [4] Chris-Kriton.Skylaris, thèse de doctorat, *The Computing Modelling of Heavy Atom Chemistry*, université de Cambridge, **1999**.
- [5] *The ABC of DFT*, Kieron Burke and friends, **2003**.
- [6] A. Nagy, *Chemical Physics Letters*. 411, 492-495, **2005**.
- [7] H. Chermette, *Coordination Chemistry Reviews* 178-180, 699, **1998**.
- [8] M. Roger, L. Belkhiri, P. Thuéry, Thérèse. Arliguie, M. Fourmigué, A. Boucekkine, M. Ephritikhine *Organometallics*. 24, 4941, **2005**.
- [9] Schrödinger, E. *Ann. Phys.* 1926, 79, 361. (b) Schrödinger, E. *Ann. Phys.* 79, 489, **1926**.
- [10] T. Epstein, *The Variation Method in Quantum Chemistry*, Academic Press: New-York, **1974**.
- [11] a) D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc*, 24, 89, **1928**.
b) D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc*, 24, 426, **1928**.
- [12] a) V. Z. Fock, *Z. Phys*, 61, 126, **1930**.
b) V. Fock, *Z. Phys*, 62, 795, **1930**.
c) J. C. Slater, *Phys. Rev*, 48, 35, **1930**.
d) J. C. Slater, *Adv. Quantum Chem*, 6, 1, **1972**.
- [13] J. L. Rivail, *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, Inter-Editions/ Editions du CNRS: Paris, **1989**.
- [14] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev*, 140, 1133, **1965**.
- [15] Doucet, J.P. Weber, *J. Computer-aided molecular design: Theory and applications*, Academic Press, London, 266, **1996**.
- [16] Pour un dialogue confiant entre la chimie et la société. Bernard Bigot, Président de la Fondation de la Maison de la Chimie Discours du 16 juillet 2007 prononcé à la Maison de la Chimie, à l'occasion des journées SFC 07 : *Chimie du Futur, Futur de la Chimie*, **2007**.
- [17] www.wikipedia.org.

- [18] Nicolas Chéron, Rappels de chimie théorique. Ecole Normale Supérieure de Lyon 27 septembre ,**2011**.
- [19], Etude théorique des paramètres structuraux des substances antibactériennes(les sulfamides), mémoire de Licence en Chimie Pharmaceutique,université de Biskra ,**2013**.
- [20] P. Hohenberg, W.Kohn, Phys, Rev, 136, **1964**.
- [21] W. Kohn, Rev. Mod. Phys, 71, 1253, **1999**.
- [22] J.A. Pople, Rev. Mod. Phys. 71, 1267, **1999**.
- [23] N. Nebbach , Thèse de Doctorat,université de Biskra , **2013**.
- [24] Dirac. P. A. M, Proc. Camb. Phil. Soc, 26, 376, **1930**.
- [25] J. P. Perdew, A. Zinger, Phys. Rev , B, 23, 5048, **1981**.
- [26] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev,B 45, 13244,**1992**,.
- [27] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nussair, Can. J. Phys, 58, 1200,**1980**.
- [29] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett, 45, 566, **1980**.
- [28] Betranhandy, thèse de doctorat, université de Bordeaux 1, **2005**.
- [29] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, Phys. Rev, B, 54, 16533,**1996**.
- [30] A. D. Becke, Phys. Rev,A, 38, 3098,**1988**.
- [31] J. P. Perdew, dans Electronic Structure of Solids, Eds. P. Ziesche, H. Eschring, Academic Verlag : Berlin, **1991**.
- [32] J. P. Perdew, Phys. Rev, B, 33, 8822,**1986**.
- [33] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev, B, 37, 785,**1988**.
- [34] A. D. Becke, J. Chem. Phys, 98, 1372,**1993**.
- [35] A. D. Becke, J. Chem. Phys, 98, 5648,**1993**.
- [36] E. M. Sproviero, J. A. Gascon, J. P. McEvoy, G. W. Brudvig, V. S. Batista, J. Inorg. Biochem, 100, 786,**2006**.
- [37] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett, 77, 3865. 1996.
- [38] E. Ruiz, S. Alvarez, J. Chem. Phys, 123, 164110,**2005**.
- [39] F. A. Hamprecht, A. J. Cohen, D. J. Tozer, N. C. Handy, J. Chem. Phys,109,6264,**1998**.

- [40] Franck Rabilloud, thèse de doctorat, Etude théorique et expérimentale des agrégats de bromure d'argent, université de Paul Sabatier Toulouse III, **2000**.
- [41] M. van Faassen, K. Burke, Chemical Physics Letters 431, 410, **2006**.
- [42] P. Pyykkö, Chem. Rev. 88, 563, **1988**.
- [43] Engelbertus Maria Van Wezenbeek , thèse de doctorat, relativistic effects in atoms and uranium compounds, université Vrije d'Amsterdam, pays bas, **1992**.
- [44] E. Engel, R.M. Dreizler, Topics Current. Chem. 181, 1, **1996**.
- [45] L.Belkhiri, thèse de doctorat, Etude en Théorie de la Fonctionnelle de la Densité(DFT) relativiste de complexes organométalliques d'actinides. Modes de liaison métal-ligands,rôle des orbitales 5f et propriétés physico-chimiques ; université Mentouri de Constantine , **2005**.
- [46] E. Van Lenthe, thèse de doctorat, the zora equation, université Vrije d'Amsterdam, Netherlands, **1996**.

Chapitre N°III

Etude des hydroxy base
de Schiff

III.1 Introduction :

Les bases de Schiff constituent une famille des composés organiques largement étudiée dans le passé et qui ne cesse de préoccuper les chercheurs du fait de la versatilité de leur comportement et de la diversité de leurs domaines d'application.

Ce sont des composés dont le site actif principal est constitué par une fonction imine

$R-CH=N-R'$ pouvant être substituée par des radicaux R et R' aussi bien aliphatiques qu'aromatiques [1].

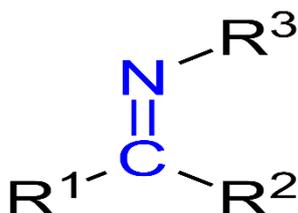


Figure III.1 : Structure générale d'une base de Schiff.

III.2 Définition :

Une base de Schiff est définie comme tout produit comportant une fonction imine (C=N) dont l'un des constituants sur le carbone ou sur l'azote, est un groupement aromatique. Ce produit résulte de la réaction entre un azote nucléophile provenant d'une amine primaire et un composé carbonylé, suivie de l'élimination d'une molécule d'eau [2].

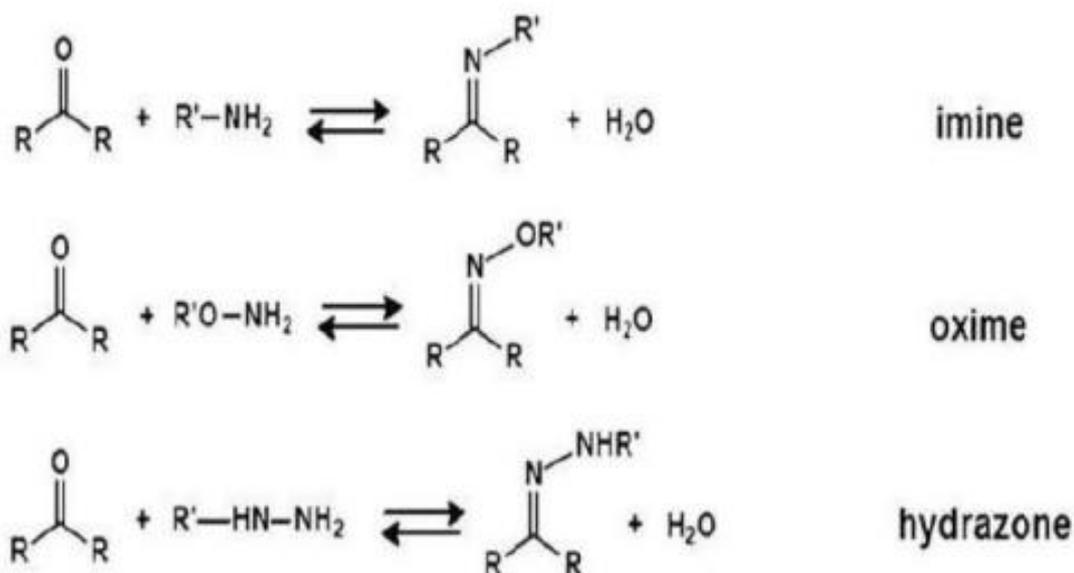


Figure III. 2: Formation de bases de Schiff.

III.3 Synthèse des bases de Schiff :

La formation des bases de Schiff à partir d'un aldéhyde ou une cétone est une réaction [3] :

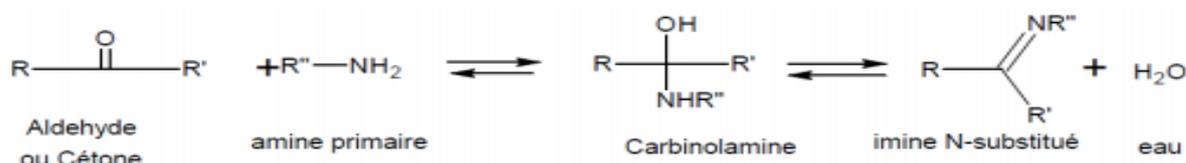


Figure III.3: La séquence réactionnelle pour la synthèse d'une base de Schiff.

III.4 Caractérisation des bases de Schiff :

Les fréquences de vibration du groupe azométhine (C=N) des ligands des bases de Schiff sont comprises entre 1603 –1680 cm⁻¹ selon la nature des différents substituons sur les atomes du carbone et d'azote. Cette propriété fait de la spectroscopie infrarouge une technique de choix pour l'identification de ce groupement fonctionnel.

L'UV-Vis des composés contenant un chromophore non-conjugué sont caractérisés par des spectres de transition de type n-π* dans l'intervalle 235 –272 nm [3].

III.5 Utilisation des bases de Schiff :

L'importance des bases de Schiff réside dans leur utilisation comme antibactérienne, anti tuberculose, anticancéreux et anti tumeurs, ainsi que leurs capacités de capturer les ions métalliques. Les bases de Schiff jouent un rôle important dans la chimie analytique et industrielle, comme elles ont l'habitude de résister à la corrosion des métaux [4].

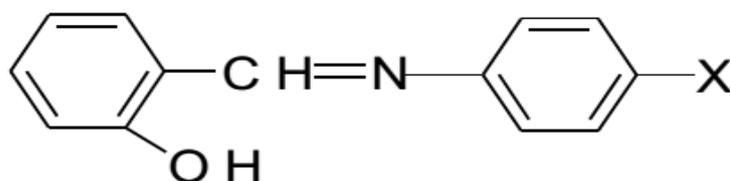
Elles peuvent aussi avoir une vaste application dans le domaine du traitement des eaux grâce à leur grande capacité de complexation des métaux de transition notamment dans la récupération des métaux lourds dans les effluents nocifs industriels ou des éléments radioactifs dans les déchets nucléaires .

Des ligands bases de Schiff dérivés du salicylaldehyde et les amines chirales ont été largement appliqués dans différents domaines de la chimie, à savoir, la chimie analytique, la catalyse homogène et hétérogène, l'industrie pharmaceutique, la médecine ainsi que la biologie. Ces applications ne se sont pas limitées à l'échelle de laboratoire seulement, mais elles ont été extrapolées à l'échelle industrielle, faisant partie des systèmes innovants les plus exploités dans le domaine de la recherche. Dans le domaine de la synthèse chimique, les bases de Schiff sont souvent employées comme intermédiaires réactionnels et leurs complexes métalliques comme catalyseurs dans plusieurs types de réactions telles les réactions d'oxydation, de réduction, d'époxydation, d'hydrolyse et certaines réactions de décomposition ou de dégradation [5].

La structure des bases de Schiff du type aniline salicylidène a fait l'objet de notre travail dans ce chapitre. Nous sommes intéressés à l'étude spécifique de ces aniline salicylidènes substituées, issues de la condensation de l'aldéhyde salicylique et de dérivés de l'aniline. Nous avons choisi pour cela quatre anilines salicylidènes ayant des atomes (X) différemment substitués, à savoir **X=H, F, Br, Cl**.

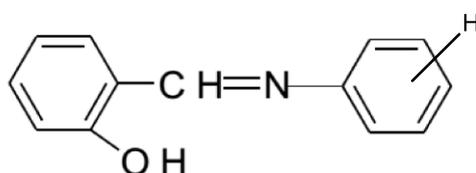
Le but escompté à travers la variation de ces substituants étant l'étude de leur influence (L'influence de la position et de la nature de ces substituants).

Nous présentons sur les **Figures III.4 et III.5** les différentes structures étudiées au cours de cette étude.

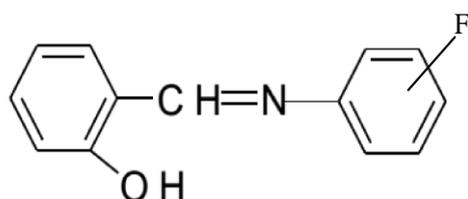


X=H, F, Br, Cl.

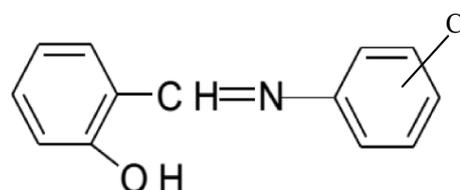
Figure III.4 : Structure des anilines salicylidènes étudiées.



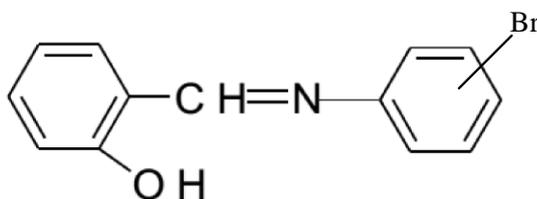
Le salicylidène aniline non substitué (HSA)



**Le salicylidène ortho, méta et para
fluoro-aniline (HSA F) .**



**Le salicylidène ortho, méta et para
chloro-aniline (HSA Cl).**



**Le salicylidène ortho, méta et para
bromo-aniline (HSA Br).**

Figure III.5: les ligands de base de Schiff étudié (HSA ,HSA F,HSA Cl ,HSA Br).

III.6 Optimisation de géométrie :

A-Présentation générale du programme ADF (logiciel utilisé) :

Le programme ADF (Amsterdam Density Functional) a été développé à partir des années 70 sous la direction du Professeur E.J.Baerends [6-7].

Ce programme est basé sur un processus de calcul itératif et s'appuie sur les équations de Kohn et Sham. Il dispose initialement d'une grande variété de fonctionnelles d'échange – corrélation mais par défaut, les fonctionnelles locales d'échange et de corrélation utilisées sont respectivement celle de Slater et celle de Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [8].

Les corrections non locales de l'échange et de la corrélation sont apportées en utilisant généralement les fonctionnelles de Becke (B88) [9] et de Perdew (P86) [10], bien que l'on dispose d'autres fonctionnelles semi-locales GGA (PW86 [11], PW91 [12] et B LYP [13]). Certaines de ces fonctionnelles contiennent à la fois les parties d'échange et de corrélation dans leur implémentation, c'est notamment le cas de PW91 [12], ou BLYP [13]. Il est à noter que depuis 2006, il est possible d'utiliser les fonctionnelles hybrides de type B3LYP [14]. Le logiciel ADF permet également d'incorporer les effets relativistes dans les calculs par le biais d'une approche scalaire ou par inclusion des termes de couplage spin-orbite selon le formalisme ZORA (de l'anglais Zéro Order Regular Approximation) [15,16].

B-Caractéristiques disponibles dans le programme ADF :

❖ Fonctionnalités :

- calcul Single Point
- Géométrie Optimisations
- Les États transition
- Fréquences et propriétés thermodynamique
- Tracer un chemin de réaction
- Calcul d'une configuration électronique
- énergies d'excitation, les forces d'oscillateur, moments dipolaires de transition, (hyper) polarisabilités, Vander Waals coefficients de dispersion.
- RMN déplacements chimiques et les constantes de couplage spin-spin
- Diverses autres propriétés moléculaires
- Traitement des grands systèmes et de l'environnement par le QM / MM (mécanique quantique /mécanique moléculaire) approche hybride [17].

❖ Fonctionnelles d'échange-corrélation :

Les fonctionnelles d'échange-corrélation disponibles dans le programme ADF sont résumées dans le tableau 1 suivant [18] :

Approximations	Fonctionnelles
LDA	VWN
GGA	BP.BLYP.PW91.Mpw.PBE.RPBE.revPBE.mPBE.PBEsol.OLYP.OPBE.
GGA-D	BP86-D.BLYP-D.PBE-D.PBEsol-D.
Meta-GGA	M06L.TPSS.
Model	SAOP.LB94.
Hybride	B3LYP.P3LYP*.B1LYP.KMLYP.O3LYP.BHandHLYP.B1PW91. MPW1PW.MPW1K.PBEO.OPBEO.
Meta-hybride	M06.M06-2X.M06-HF.TPSSH.

Tableau III.1 : Fonctionnelles d'échange-corrélation disponibles dans l'ADF.

❖ **Les Bases :**

Le programme ADF utilise les orbitales de type Slater (STO) :

$$X^{STO}(\mathbf{r}, \theta, \square) = N Y_{l,m}(\theta, \square) r^{n-1} e^{-\epsilon r} \quad (1)$$

Les diverses bases d'orbitales atomiques disponibles sont :

SZ : simple zêta ou « single zêta ».

DZ : double zêta.

DZP : double zêta + une fonction de polarisation.

TZP : triple zêta + une fonction de polarisation.

TZ2P : triple zêta + deux fonctions de polarisation.

QZ2P : quadruple zêta + deux fonctions de polarisation [18].

III.7 Présentation de géométries étudiées :

Les atomes composant le système étudié sont numérotés comme indiqué dans la **Figure III.6** :

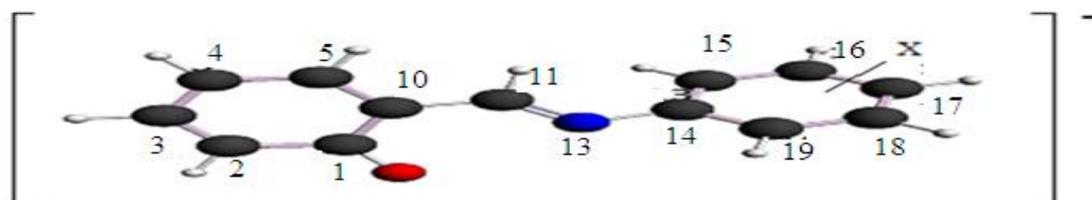


Figure III.6 : Conformation 3D de HAS substitué (Chem Draw Ultra 7.0)

La position ortho, méta et para d'un substituant sur le cycle et la nature de ce dernier ont une influence sur la réactivité des ligands salicylidène aniline étudiés.

Nous sommes intéressés dans notre étude spécifique d'aniline salicylidène substitué.

Pour cela nous avons choisi quatre salicylidènes aniline ayant des substituants (x) différents sur la partie aniline, à savoir $x = \text{H, F, Cl, Br}$.

Le but escompté à travers la variation de ces substituants étant l'étude de leur influence sur les vertus extractives de ces ligands.

On présente sur la **Figure III.7** les différents substituants de salicylidène aniline optimisés au cours de cette étude.

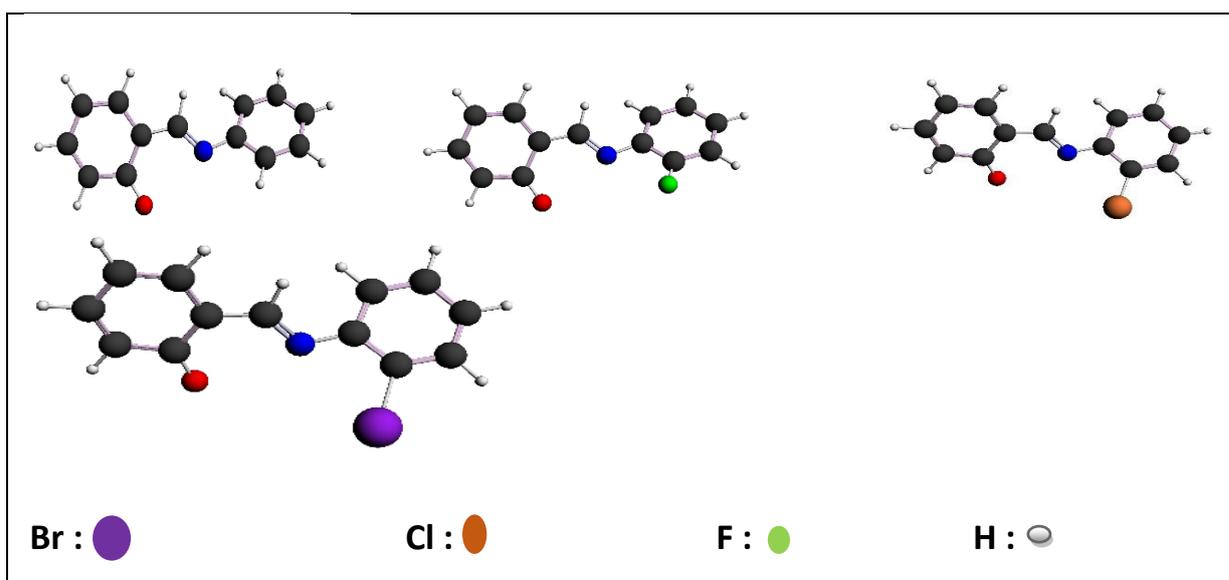
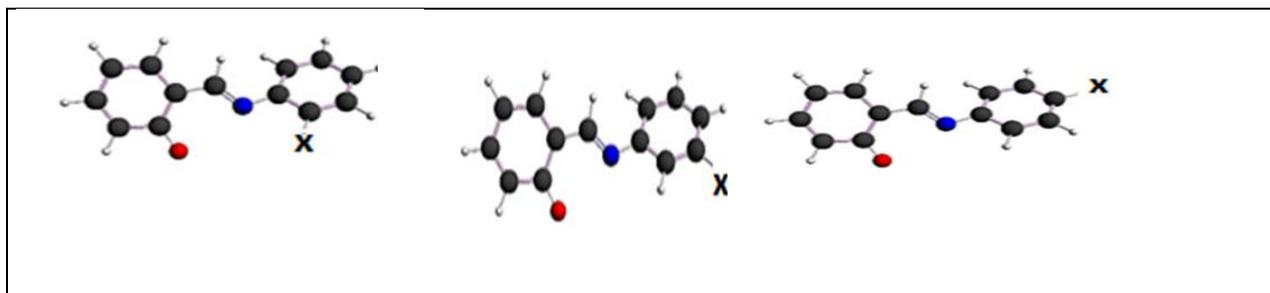


Figure III.7 : Structures des salicylidène aniline substituées.

La position ortho méta et para des substituant **x** sur le cycle phényle de **HSA** détermine la réactivité du ligand et par suite prépare les sites actifs de ce dernier aux attaques nucléophiles.

On présente sur la **Figure III.8** les différentes positions que peut le substituant **x** occuper.



X=H, F, Cl, Br

Figure III.8 : Les différentes positions de salicylidène aniline substitués.

III.7.1 Etude des descripteurs géométriques des hydroxy base de Schiff :

On présente sur le **Tableau III.2** les principaux descripteurs géométriques calculés de HSA substituées en différentes positions ortho, méta et para.

	F			Cl			Br			H	
	ortho	méta	para	ortho	méta	para	ortho	méta	Para		
Distance (Pm)	CYCLE (1)	142.96	142.91	142.91	142.9	142.9	142.91	142.95	142.95	142.93	144.45
	CYCLE (2)	140.8	140.6	140.55	140.9	140.7	140.68	140.86	140.71	140.66	140.9
	C10-C11	143.6	143.6	143.7	143.4	143.4	143.5	143.3	143.3	143.5	143.8
	C11=N13	131.1	131	130.9	131.3	131.3	131.1	131.3	131.3	131.1	130.9
	N13-C14	138.3	138.6	139.1	138.1	138.6	138.7	138	138.5	138.7	139
	C11-N13-C14	119.6	119.8	119.8	119.4	118.9	119.7	118.9	119	119.4	120
Angle (°)	C10-C11-N13- C14	173.7	173.6	173.8	173	170.5	174.6	170.6	171.8	175.3	174.1

X=F, Cl, Br, H

Tableau III.2 : Descripteurs géométriques, distances (pm) et angles (°) des HSA substituées.

On remarque pour les résultats indiqués dans le **Tableau III.2**:

La distance moyenne entre les atomes de carbone des (2) cycles prend la valeur la plus grande pour le cas de système non substitué.

L'insertion d'un substituant halogène entraîne une diminution de cette distance.

La distance moyenne entre les carbones est plus grande dans le cycle (1) que dans le cycle (2).

La présence d'un substituant entraîne une contraction des liaisons des cycles.

La présence d'un substituant sur le cycle peut influencer même les distances interatomique hors le cycle.

La distance (N13-C14) qui vaut pour un cycle non substitué $d=139$ (pm) diminue avec la diminution de l'électronégativité des substituants.

La position du substituant dans le cycle influence aussi sur la distance interatomique.

Avec le substituant **F**, la distance (N13-C14) qui est $d=138.3$ (pm) en position ortho et de $d=139.1$ en position para prend une valeur intermédiaire $d=138.6$ (pm) et qui correspond à une position intermédiaire (méta) entre ortho et para.

Les valeurs de l'angle dièdre sont marqués pour la position para quelque soit la nature de substituant ; cela s'explique par la capacité de flexibilité du système liant les (2) cycles et qui est du à la diminution de l'effet de substituant.

III.7.2 Etude des descripteurs chimiques des hydroxy base de Schiff :

Toute molécule est décrite par des valeurs que l'on appelle descripteurs. Ces valeurs peuvent être obtenues expérimentalement mais le plus souvent, elles sont calculées à partir de la structure de la molécule [19].

Dans notre travail on va étudier quelque descripteur chimique, parmi ces descripteurs chimiques on a :

✚ Potentiel d'ionisation **IP** :

C'est l'énergie nécessaire pour arracher un électron d'un système. C'est à dire l'énergie nécessaire pour passer de la molécule neutre (N électrons) au cation (N-1 électrons) [20] :

$$IP = -E_{HOMO}$$

✚ Affinité électronique **EA** :

C'est l'énergie gagnée par un système l lorsqu'il capte un électron. C'est à dire le gain d'énergie qu'accompagne le passage d'un système neutre à un anion [20].

$$EA = -E_{LUMO}$$

Remarque :

HOMO et LUMO sont des termes utilisés pour désigner la position des orbitales moléculaires en termes d'électrons. Symbolise la plus haute orbitale moléculaire occupée par le nom HOMO, tandis que l'orbitale moléculaire non occupée la plus basse symbolise LUMO.

Ces orbitales sont appelées les orbitales des frontières ou des frontières [21].

✚ Dureté absolue **η** :

La dureté chimique (η) est proportionnelle à la dérivée seconde de l'énergie totale d'un système chimique par rapport au nombre d'électrons dans un environnement nucléaire fixe :

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)$$

Une définition opérationnelle de la dureté chimique est obtenue en appliquant une approximation en différence finie sur trois décimales de la dérivée seconde [22] :

$$\eta = IP - EA$$

✚ Le potentiel chimique **μ** :

La première dérivée de l'énergie selon le nombre d'électrons est égale au potentiel chimique μ du système chimique [19] :

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)$$

A partir duquel une définition opérationnelle du potentiel chimique est obtenu depuis une approximation en différence finie de la dérivée du premier ordre, soit :

$$\mu = -1/2(IP+EA)$$

✚ la mollesse globale σ :

Un autre paramètre de réactivité qui peut également être défini à partir de la dureté chimique η est la mollesse globale [20].

$$\sigma = (1 / \eta)$$

✚ Indice d'électrophilicité globale ω :

L'indice d'électrophilicité ω est lié au potentiel chimique μ par la relation suivante [20]:

$$\omega = 1/2 (\mu^2 / \eta)$$

Cet indice exprime la capacité d'un électrophile d'acquérir une charge électronique supplémentaire. On note que cet indice d'électrophilicité a été utilisé pour classer une série de réactifs intervenant dans les réactions de substitution électrophilique [20].

Après avoir optimisé les systèmes programmés à étudiés dans les quatre chapitres, on a prélevé les résultats de calculs du fichier out put et on les à rassemblés dans le tableau suivant :

		EHOMO (ev)	E LUMO (ev)	(ΔE)	(IP)	(EA)	(μ)	(η)	(σ)	(ω)
H		-0.362	1.646	2.008	0.362	-1.646	0.642	2.008	0.498	0.103
F	Ortho	-0.466	1.491	1.957	0.466	-1.491	0.5125	1.957	0.510	0.067
	Méta	-0.540	1.429	1.969	0.540	-1.429	0.4445	1.969	0.507	0.050
	Para	-0.648	1.542	2.19	0.648	-1.542	0.447	2.19	0.456	0.045
Cl	Ortho	-0.524	1.422	1.946	0.524	-1.422	0.0449	1.946	0.513	0.051
	Méta	-0.614	1.342	1.956	0.614	-1.342	0.364	1.956	0.511	0.033
	Para	-0.574	1.370	1.944	0.574	-1.370	0.398	1.944	0.514	0.040
Br	Ortho	-0.574	1.369	1.943	0.574	-1.369	0.3975	1.943	0.522	0.041
	Méta	-0.656	1.275	1.931	0.656	-1.275	0.3095	1.931	0.518	0.025
	Para	-0.618	1.167	1.785	0.618	-1.167	0.2745	1.785	0.560	0.021

X=F, Cl, Br, H

Tableau III.3: Les principaux descripteurs chimiques des ligands optimisés.

On remarque pour les résultats indiqués dans le **Tableau III.3** les résultats suivants :

Les valeurs des énergies E_{HOMO} associés aux ligands substitués par des radicaux attirant les électrons (Br, F, Cl) sont inférieure par rapport à la structure non substitué, cela implique que la substitution par les halogènes à un effet stabilisant sur les ligands.

La stabilisation est d'autant plus importante que le radical est loin du site réactif de la molécule.

D'autre part le substituant parait influençant sur la stabilité.

Un substituant plus électronégative mène à un écart énergétique plus important ; le F qui est l'élément le plus électronégative dans la série des substituants choisi correspondant à l'écart énergétique le plus grand parmi les éléments considérés.

Cela permet de faire un classement de la donation électronique des espèces chimiques étudiés selon l'ordre suivant : **Br < Cl < F < H**.

La présence d'un substituant halogène peut influencer sur le taux de basicité de Lewis des ligands.

La réactivité des ligands peut être également évaluée par le gap énergétique (ΔE).

Lorsque ΔE augmente, la capacité des ligands à donner les électrons est moins importante.

Le salicylidène aniline (X=H) marque le plus grand gap énergétique qui lui confère une stabilité importante comparée à ses homologues substitués.

L'indice d'électrophilicité est aussi un descripteur chimique de réactivité qui représente la stabilisation de l'énergie de système lorsque la molécule reçoit une charge supplémentaire.

Les valeurs associés à ce paramètre indiqué dans le **Tableau III.3** nous on permet de faire un classement selon l'ordre suivant : **H > F > Cl > Br**

III.7.3 Etude de la structure électronique :

III.7.3.1 Etude de la charge de Mulliken :

Nous donnons dans le **Tableau III.4** les valeurs de la charge de Mulliken calculés des différentes ligands de HSA .

	F		Br		Cl		H				
	O25	N13	F19	O25	N13	Br19	O25	N13	Cl19	O25	N13
ortho	-0.641	-0.277	-0.413	-0.642	-0.273	-0.228	-0.642	-0.274	-0.181	-0.642	-0.269
méta	-0.638	-0.267	-0.428	-0.636	-0.267	-0.257	-0.637	-0.268	-0.209	-0.642	-0.269
Para	-0.641	-0.271	-0.428	-0.637	-0.270	-0.252	-0.638	-0.269	-0.210	-0.642	-0.269

X=F, Cl, Br, H

Tableau III.4 : Les principaux résultats de calcul des charges Mulliken des HSA substituées.

L'analyse de la structure électronique est entre prise sur la base des populations des charges nettes de Mulliken pour mieux sonder le transfert de charge entre les atomes constituant les systèmes étudiés.

Les atomes principales visés par le calcul de charge, sont : l'oxygène et l'azote vu leur importance au cour de la complexation.

On constate à partir des résultats portés dans le **Tableau III.4** qu'il y a une augmente de la charge de l'atome (O) vers son environnement leur du passage de la position ortho vers la position méta par contre le passage de position méta à la position para rétablit la déformation du nuage électronique.

Cette constatations peut se faire quelque soit la nature de l'halogène.

Le taux de transfert de charge similaire pour l'oxygène (O) que l'azote (N).

III.7.3.2 Etude des diagrammes orbitales :

Pour mieux comprendre l'influence de la nature des substituants et de leur position sur les composés étudiés.

On à procédé à une étude des diagrammes orbitales pour connaitre les différences existantes entre les différentes géométries en stabilité et forme des orbitales frontières.

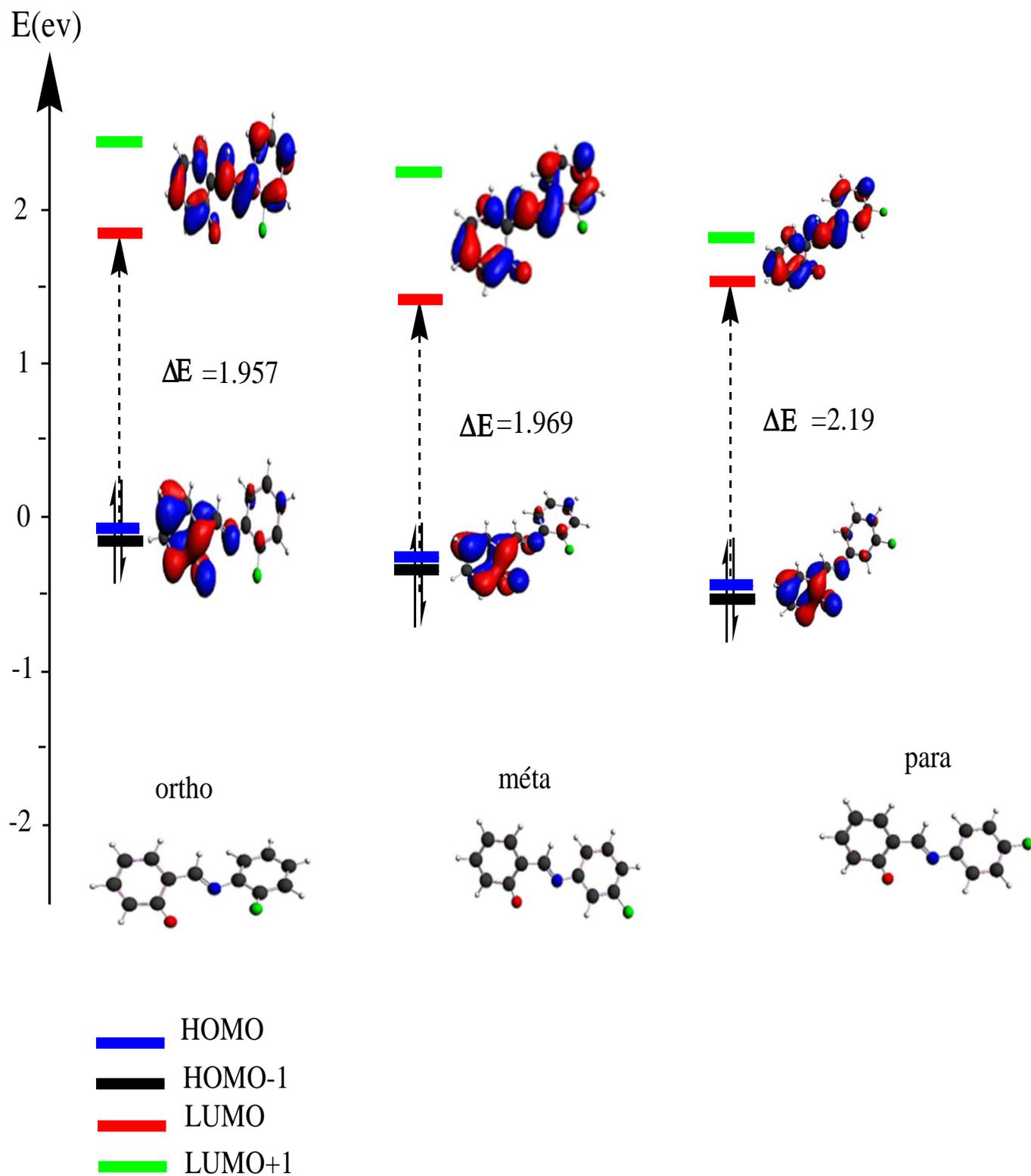


Figure III.9 : Diagramme des orbitales frontières de fluoro -aniline salicylidène substitué en position ortho–méta-para.

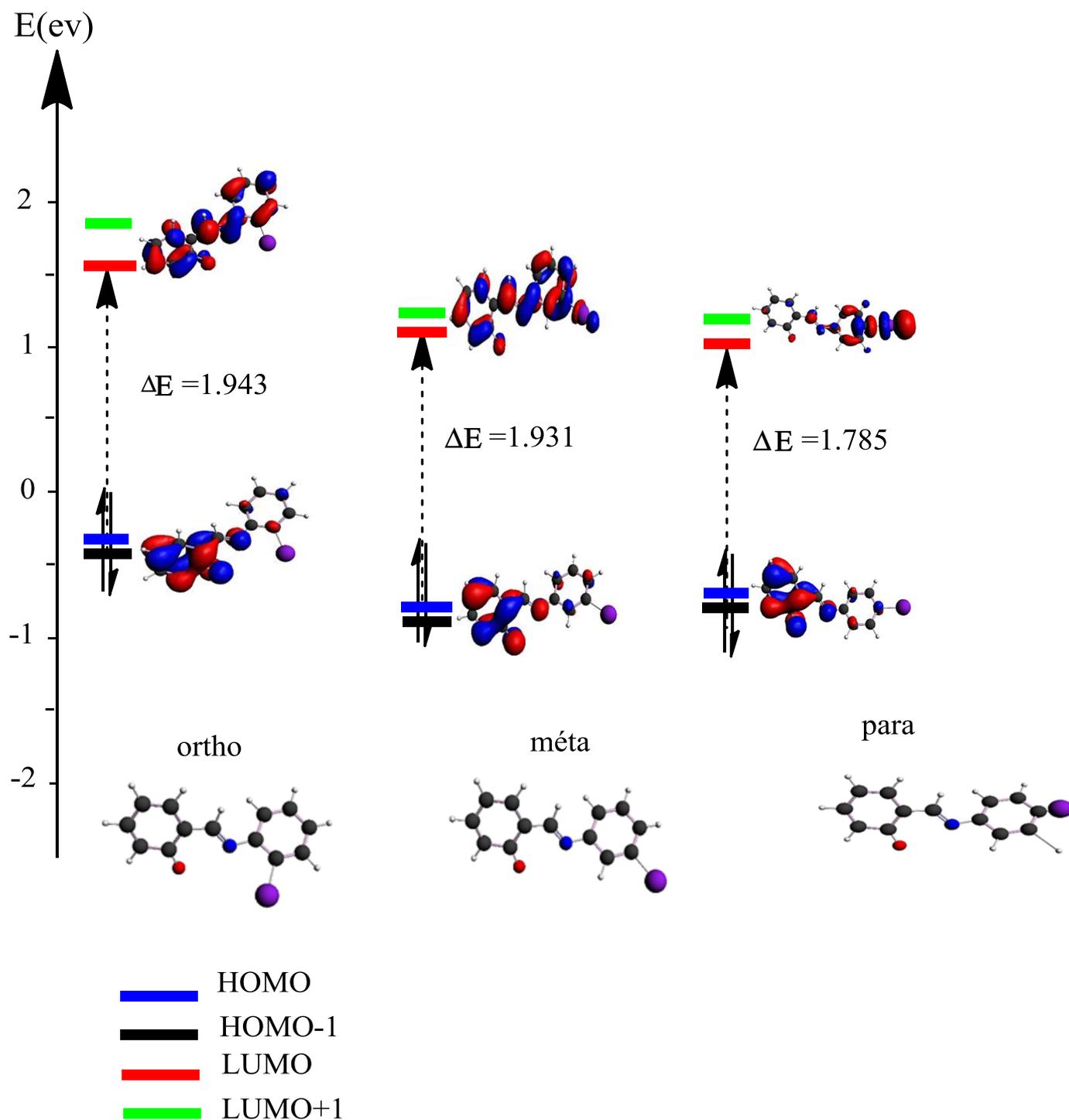


Figure III.10 : Diagramme des orbitales frontières de bromo -aniline salicylidène substitué en position ortho –méta-para.

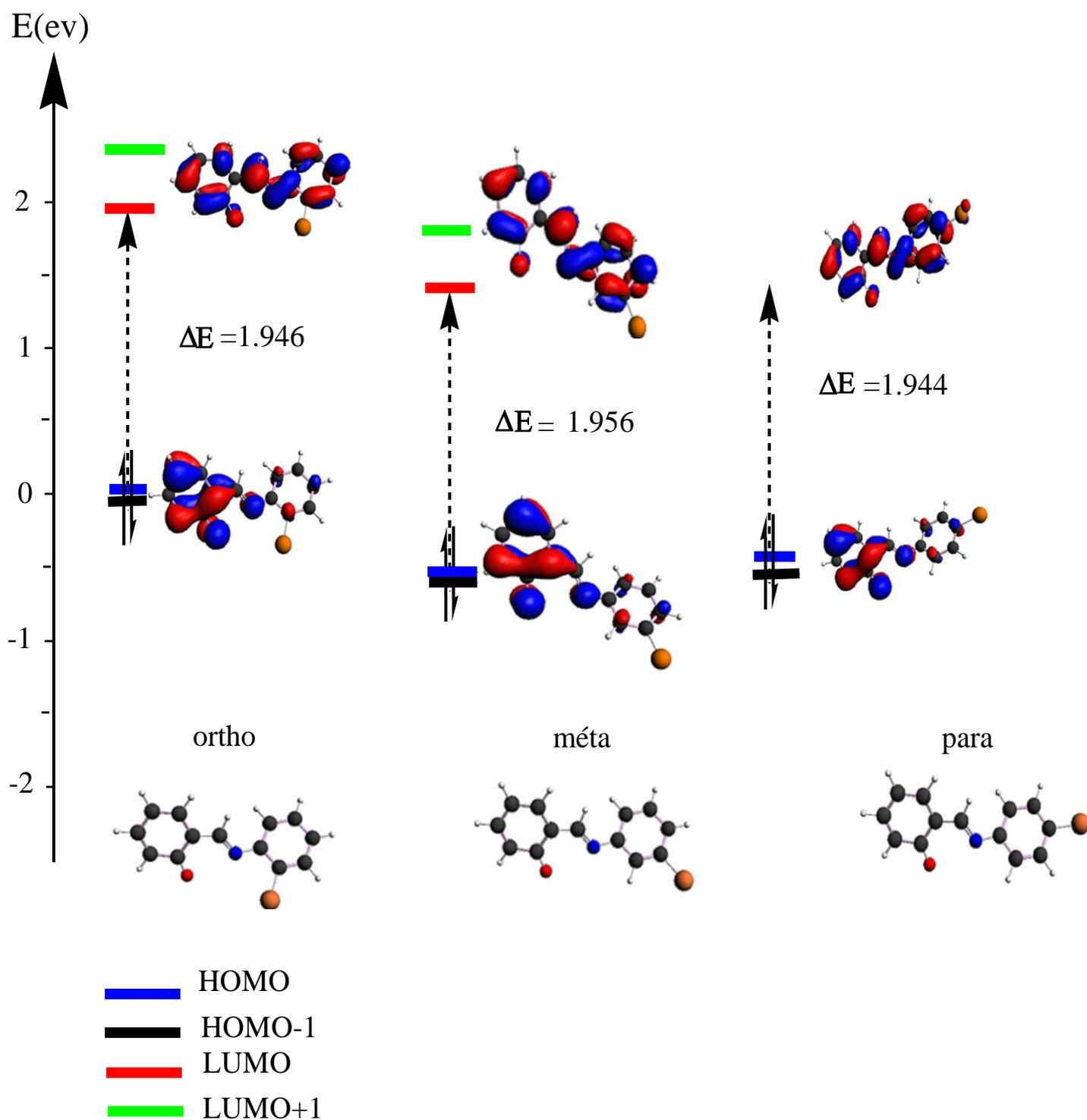


Figure III.11 : Diagramme des orbitales frontières de chloro -aniline salicylidène substitué en position ortho –méta-para.

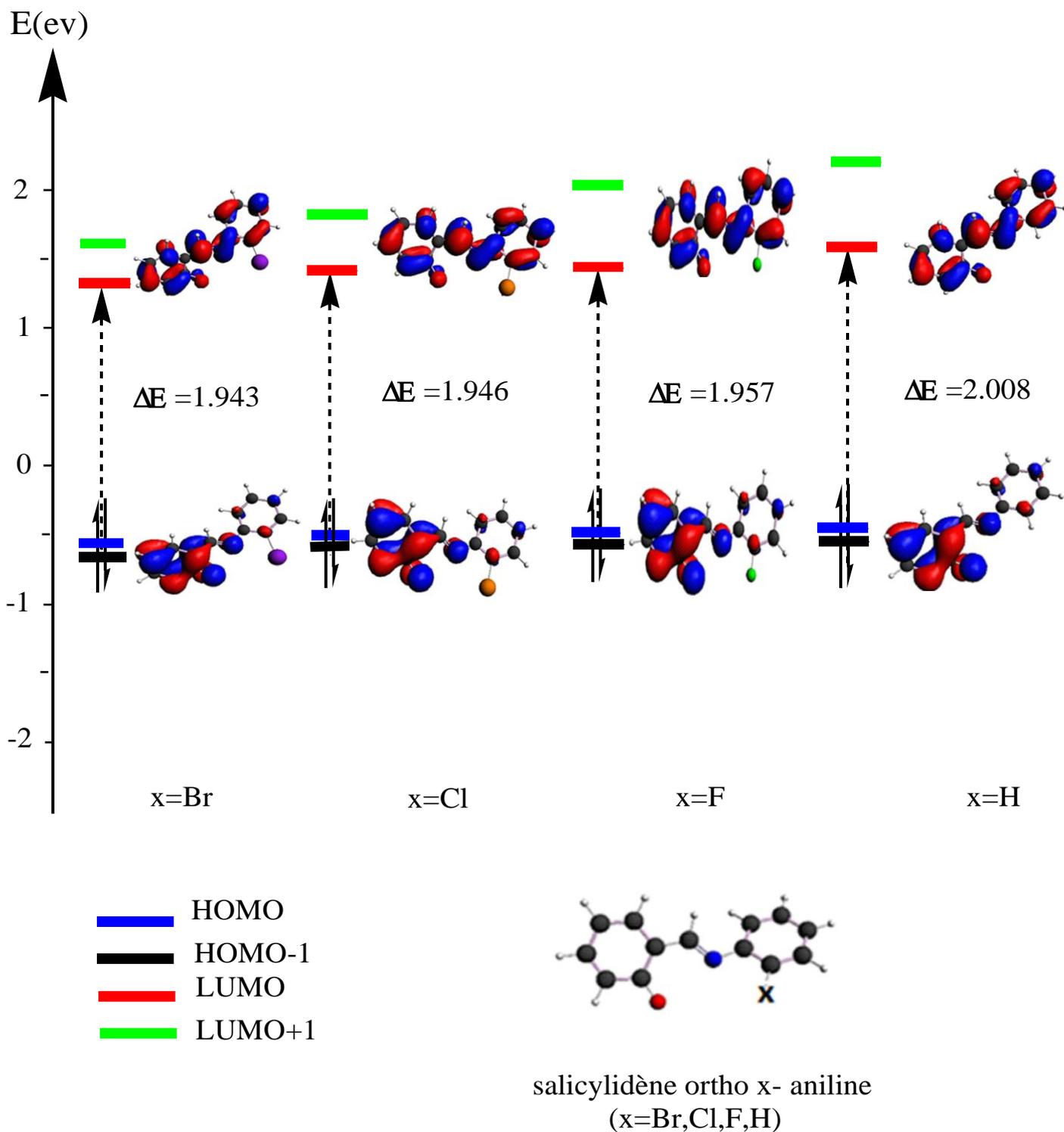


Figure III.12 : Diagramme des OM frontières de HSA X (X= Br ,Cl,F,H) en position ortho.

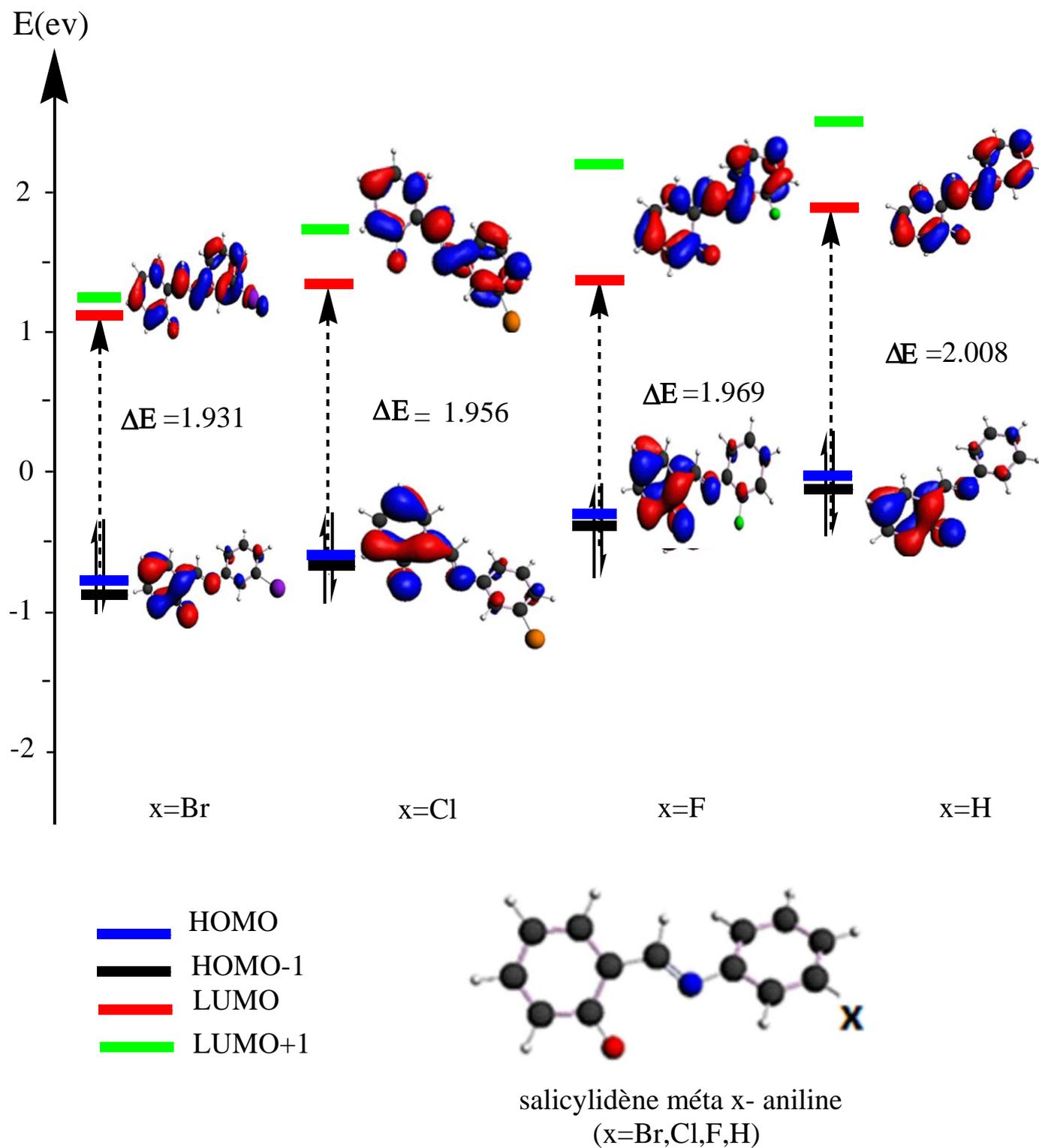


Figure III.13 : Diagramme des OM frontières de HSA X (X= Br ,Cl,F ,H) en position méta.

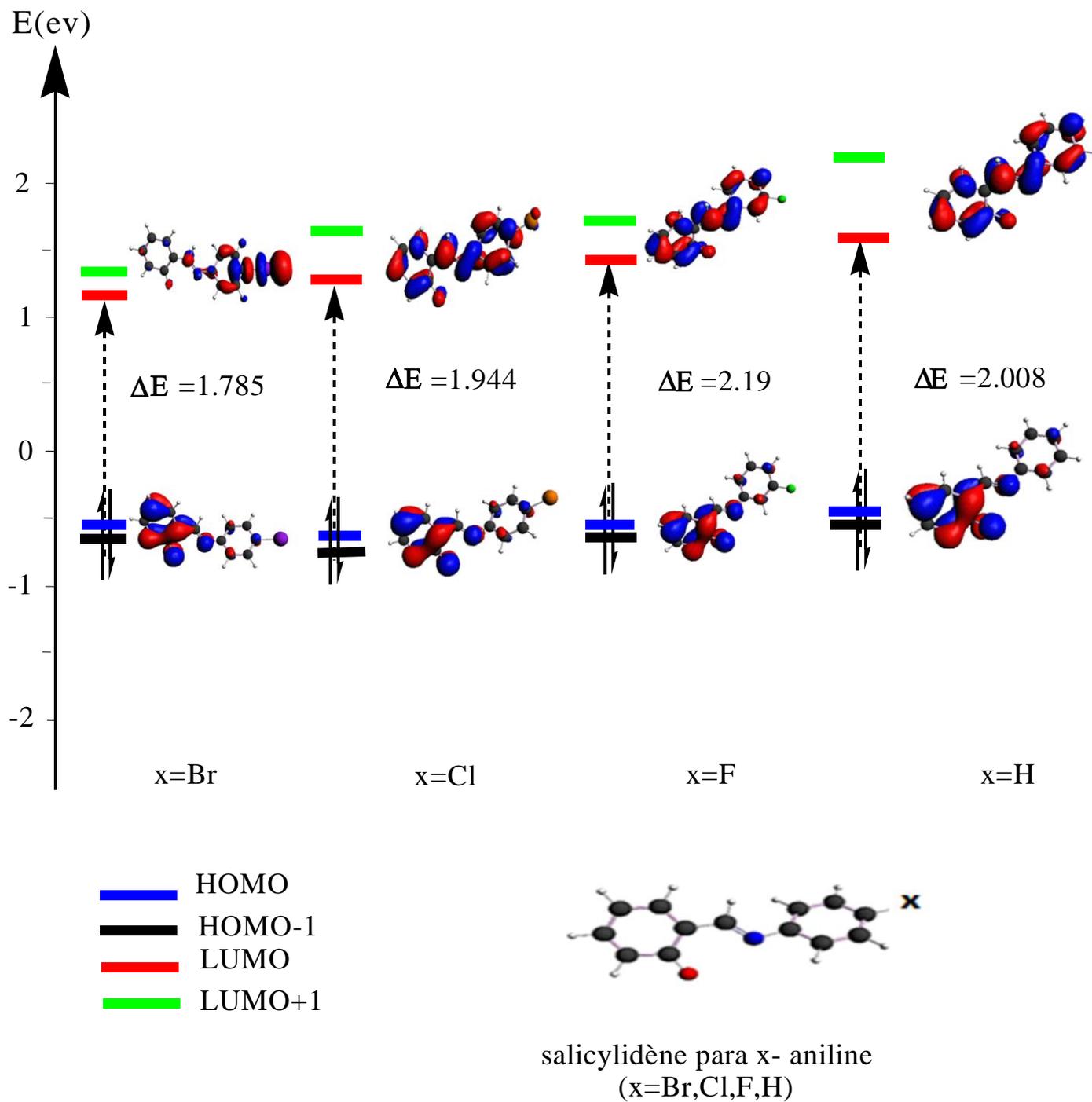


Figure III.14 : Diagramme des OM frontières de HSA X (X= Br, Cl, F, H) en position para.

III.7.4 Etude énergétique des ligands étudiés :

Energie TBE	F			Cl			Br		H	
	Ortho	méta	para	ortho	méta	para	ortho	méta	Para	
Les interactions totales de Pauli	688,3524	688.5471	687.7461	681.7075	681.6893	681.5705	678.0800	678.2697	678.0289	678.5911
Les interactions totales stériques	546.7702	547.0253	546.3588	541.0390	541.1611	541.0703	538.2164	538.4941	538.3009	541.0447
Les interactions totales orbitales	-706.9588	-707.3859	-706.6610	-699.3031	-699.5797	-699.4787	-695.7796	-696.2129	-696.0088	-701.1123
Energie totale de liaison	-160.1889	-160.3607	-160.3025	-158.2643	-158.4184	-158.4087	-157.5632	-157.7186	-157.7078	-160.0681

Tableau III.5 : Valeurs de l'énergie TBE (ev) calculés des différents ligands étudiés.

L'énergie totale de liaison de n'importe quel système est la somme de plusieurs types d'énergies, permet ces énergies en trouve :

L'énergie totale des interactions de Pauli, l'énergie totale des interactions stériques et l'énergie des interactions orbitales.

Les résultats recueillis des calculs fait sur l'ensemble des composés étudiés nous ont permet de faire les remarques suivants :

Les énergies des interactions de Pauli et des interactions stériques sont positives comme il faut qu'elles soient, par contre les énergies des interactions orbitales sont négatives comme il a été trouvé précédemment, la nature du substituant et sa position interviennent dans la stabilisation des ligands.

L'élément le plus électronégative correspond à l'énergie TBE la plus basse et par suite à un système le plus stable.

Les résultats de **Tableau III.5** permettent de faire un ordre croissant de stabilité des composés étudiés comme suivants :



Ceci concorde avec les remarques faites précédemment.

Dans le **Tableau III.6** nous donnons les valeurs des contributions des atomes des différents ligands de HSA dans les orbitales frontières HOMO et LUMO.

LES OF(%)		HOMO					LUMO				
positions	Atome subs	O 25	N 13	C 2	C 4	C 6	O 25	N 13	C 3	C 5	C 7
	H	27.10	1.08	12.18	17.45	14.34	5.12	7.93	8.87	9.19	20.15
ortho	F	26.78	7.99	12.30	17.58	14.36	19.42	6.55	8.08	8.50	19.42
	Br	26.97	8.16	12.06	17.30	14.02	5.94	6.47	8.25	8.57	20.13
	Cl	26.40	7.95	12.18	17.37	14.19	5.53	6.52	8.33	8.73	20.11
méta	F	26.90	8.10	12.67	17.95	14.69	5.26	6.85	8.32	8.68	19.93
	Br	25.94	8.51	12.93	18.01	14.99	4.93	5.38	7.20	7.59	17.76
	Cl	26.62	8.65	12.90	18.10	15.03	5.26	6.59	8.09	8.45	20.07
para	F	27.14	7.84	12.51	17.43	14.30	5.48	8.26	8.99	9.27	20.51
	Br	26.25	8.42	13.43	18.59	15.38	5.21	6.26	7.88	8.05	19.30
	Cl	26.65	8.23	12.87	18.10	14.96	5.12	6.35	7.81	8.17	19.41

Tableau III.6 : La contribution des orbitales atomiques dans les orbitales moléculaires en (%).

En plus à la contribution de l'oxygène qui varie entre (25.94 et 27.14) et de l'azote qui varie entre (7.84 et 8.65) dans la composition dans l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (**HOMO**), les atomes de carbone conjugué (**C2,C4,C6**) de cycle liée à l'atome d'oxygène ont une contribution élevée =44.24% dans la HOMO et les atomes des carbones (C3 ,C5,C7) qui s'étend jusqu'au carbone juxtaposé au cycle précédent contribuent d'une façon important =34.47 % dans la (**LUMO**) cela est marqué quelque soit la nature et la position de substituant.

III.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons procédé à l'optimisation géométrique complète de l'aniline salicylidène, composés organiques de formule HSA X, avec X=F, Br, Cl, X en utilisant plusieurs variantes de calculs relatifs au type de fonctionnelles (GGA-BLYP), par le choix d'une base TZP et en considérant un cœur gelé moyen.

La substitution des ligands salicylidène aniline déprotonés par des substituants halogènes influence sur les paramètres géométriques des systèmes étudiés et par suite la réactivité des ligands vis-à-vis des métaux de transition au cours de leur coordination lors de la formation de complexe deviendra un objet d'étude.

L'insertion d'un halogène entraîne la diminution des distances interatomique des carbones des 2 cycles des ligands.

D'autre part, la diminution de l'électronégativité des substituants provoque une diminution de (N13 et C14).

La position **para** marque une influence particulière sur la flexibilité de site d'articulation des 2 cycles.

La présence d'un substituant halogène stabilise d'avantage des ligands salicylidène aniline, la stabilisation est d'autant plus importante que l'électronégativité des substituants est élevés.

La nature du substituant halogène à une influence sur le taux de basicité des ligands.

La résistance des ligands à des charges supplémentaires et en rapport avec l'électronégativité des halogènes.

L'énergie totale de liaison de sa part est influencée par la nature et la position des substituants, un élément plus électronégative correspond à une énergie TBE plus élevé.

La substitution des salicylidène aniline par des halogènes à entraîné un transfert de charge entre les atomes d'oxygène et d'azote avec l'environnement, ce transfert est un rapport avec seulement la position des substituant.

Références bibliographiques :

- [1] Y.Boukraa, Thèse de Doctorat, « synthèse, caractérisation et étude en solution d'une série d'anilinesalicylidènes différemment substituées. application dans l'extraction liquide-liquide du cuivre(ii), cobalt(ii) et nickel(ii) », Université Mohamed Boudiaf, Oran, **2014**.
- [2] F. Z. Chiboub Fellah, thèse de doctorat ; Université Tlemcen ; Algérie, **2008**.
- [3] Kadri-Lakhdar ; Acylation d'une amine primaire en vue de l'obtention d'un précurseur de base de Schiff, Mémoire de fin d'études, Université de Ouargla, **2011**.
- [4] R. ROBSON, AUST, J. CHEM, 23, 2217 ,**1970**.
- [5] Ketfi Bouzid ; Synthèse et caractérisation de complexes base de schiff tetradentates NiII –salen et NiII –salophen dihydroxyles, Mémoire de magister, Université Farhat Abbas-Setif, **2010**.
- [6] Te Velde. G, Bickelhaupt. F. M, Baerends. E. J, Guerra. C. F, Van Gisbergen. S. J. A, Snijders. J. G, Ziegler. T., J. Comput Chem.22, No, 9, 931, **2001**.
- [7] ADF2006.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije university ,**2009**.
- [8] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nussair, Can. J. Phys, 58, 1200, **1980**.
- [9] A. D. Becke, Phys. Rev, A 38, 3098. **1988**.
- [10] J. P. Perdew, Phys. Rev, B 33, 8822. **1986**.
- [11] J. P. Perdew et Y. Wang, Phys. Rev, B 33, 8800. **1986**.
- [12] J. P. Perdew et Y. Wang, Phys. Rev, B 45, 244. . **1992**
- [13] C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr, Phys. Rev, B 37, 785. **1988**.
- [14] A. D. Becke, J. Chem. Phys, 98, 5648. **1993**.
- [15] G. te Velte, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, J. Comp. Chem, 22, 931, **2001**.
- [16] E. van Lenthe, A. E. Ehlers, E. J. Baerends, J. Chem. Phys, 110, 8943, **1999**.
- [17] <http://www.scm.com/Doc/Doc2010/ADF/ADFUsersGuide/page 9.html>

- [18] Kharouba Abdelmadjid, thèse de Magistère, université Mentouri de Constantine.
- [19] J.Dubois-Chevalier, thèse de doctorat, « Chimiothèques : vers une approche rationnelle pour la sélection de sous-chimiothèques », université d'Orléance, **2011**.
- [20] A.Merouane, thèse de magister, « Etude théorique de la structure et de la réactivité des dérivés halogénés de l'ester benzoylé du glutacondialdéhyde »
- [21] J.S. Griffith, and L.E. Orgel. "Ligand Field Theory". Q. Rev. Chem. Soc, 11, 381-383, **1957**.
- [22] R.G .Parr, Pearson RG J Am Chem. Soc 105:7512–7516, **1983**.

Chapitre N°IV

Etude des complexes des
hydroxy base de Schiff
de métaux de transition

IV. 1 Introduction :

La chimie de coordination est née des travaux pionniers de Werner [1] au début de dernier siècle. Elle étudie les espèces moléculaires appelées complexes résultants de la fixation des ligands sur des cations métalliques.

Les ligands sont en général des molécules organiques possédant des atomes donneurs au sens de Lewis.

Ils sont polydentates et disposent d'une ou plusieurs chambres de coordination pouvant « loger » un ou plusieurs cations métalliques.

La conception de ligand joue un rôle très important dans la chimie organométallique.

Durant les deux dernières décennies de nombreux chercheurs se sont orientés vers la synthèse des complexes des hydroxydes bases de Schiff des métaux de transition divalents (métaux lourds) contenant l'éléments azote comme un élément donneur d'un doublet électronique[2-3]. Ce domaine de recherche qui représente une composante importante de la chimie organométalliques ne cesse jamais de se développer. L'importance particulière de ce type de complexe et du essentiellement à la stabilité de ce type de composés ce qui leur confère une activité biologique et [4] un domaine vaste d'application en catalyse et en électrochimie [5-6].

Le procédé d'extraction des métaux de transition peut mener à la synthèse de complexe de base de Schiff de métaux de transition .cette technique en elle-même représente un objectif très important qui trouve ses applications dans la protection de l'environnement, le traitement des eaux .les hydroxydes base de Schiff sont utilisés comme agents extractant [7-8] et servant à la synthèse de ces structures.

IV. 2 Principe HSAB (hard and soft acids and bases):

Soit la réaction d'équation acido-basique : $A \square^+ :B \leftrightarrow A-B$

A est un acide (accepteur de doublets électroniques) et B est une base (donneurs de doublets électroniques),on se basant sur les différentes données expérimentales [9-10]. Pearson a présente une classe des acides de Lewis en deux types (a) et (b) en prenant comme point de départ le classement des atomes donneurs des bases de Lewis en fonction de l'électronégativité croissante :



Les critères utilisés sont que les acides de Lewis du groupe (a) vont former des complexes plus stables avec les atomes donneurs possédant une grande électronégativité (droite de la série*); alors que les acides de Lewis du groupe (b) vont réagir, préférentiellement, avec les atomes donneurs possédant une faible électronégativité (gauche de la série*).

Principe HSBA	Dur	Mou
Acide	-Charge positive -prononcé -faible polarisabilité -petite taille	-Faible charge positive -Haute polarisabilité -Taille élevée
Base	-Électronégativité élevée -difficulté à s'oxyder -faible polarisabilité	-faible électronégativité -facilement oxydée -polarisabilité élevée

A partir de cette répartition, Pearson a remarqué que les acides du groupe (a) possèdent des atomes accepteurs chargés positivement ayant des petites tailles (H^+ , Li^+ , Na^+ , Mg^{+2} , etc.....); Tandis que les acides du groupe (b) possèdent des atomes accepteurs ayant de faibles charges positives et des tailles plus grande (Cs^+ , Cu^+).

En se basant sur cette classification, Pearson [11] a formulé son principe HSAB (Hard and soft acids and bases) comme suit:

- En anglais: "Hard acids prefer hard bases and soft acids prefer soft bases".
- En français: "les acides durs préfèrent de réagir avec les bases dures et les acides mous préfèrent de réagir avec les bases molles".

Cependant, la classification d'un nouveau acide ou d'une nouvelle base n'est pas toujours évidente et l'insertion d'un composé dans l'échelle de dureté ou de mollesse peut conduire à de vives discussions.

Au cours de ce chapitre on a choisi des ligands amidinates ayant des propriétés spécifiques parmi les séries étudiées au chapitre précédent au quels on a fait un complexe avec des métaux de terres rares (lanthanide et actinide) pour voir les propriétés physico-chimiques en résultant.

IV. 3 Résultats et discussions :

A -optimisation géométriques :

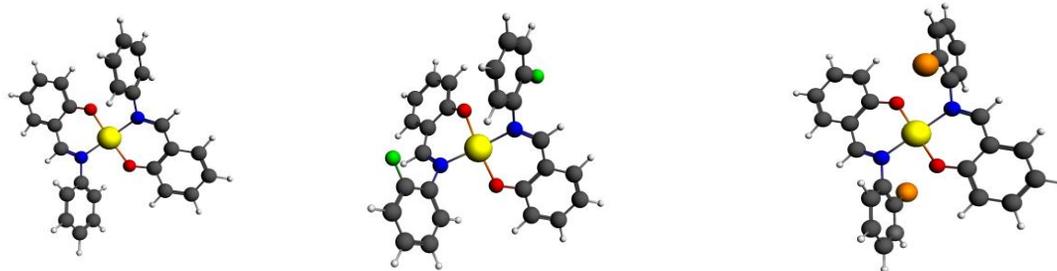
Afin d'effectuer une optimisation de géométrie des complexes étudié dans ce chapitre, on a utilisé le programme ADF, la méthode de calcul utilisé est la DFT couplée à la fonctionnelle GGA/BLYP avec une base fiable, la TZP.

Nous avons procédé au calcul de géométrie moléculaire pour les complexes du formule : $(C_6H_4XNCHC_6H_4O)M$ où : $M=Ni$; $X=H, Br, Cl, F, Me$.

Cette étude comparative, nous permettre d'évaluer l'effet stabilisant du substitution X sur les systèmes étudiés, par comparaison des paramètres structuraux de l'énergie TBE et de l'analyse de leur structure électronique.

B-présentation des complexes étudiés :

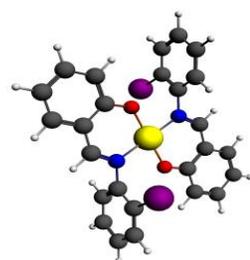
La **Figure IV.1** présente les différentes structures optimisées issus de la coordination du métal Nickel avec les ligands hydroxy base de Schiff déprotonés.



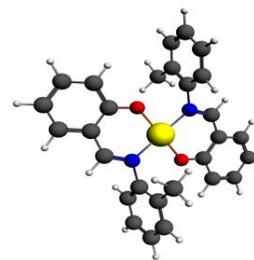
A

B

C



D



E

A : Ni(HSA)₂ ; **B** : Ni(HSA F)₂ ; **C** : Ni(HSA Cl)₂ ; **D** : Ni(HSA Br)₂ ; **E** : Ni(HSA Me)₂

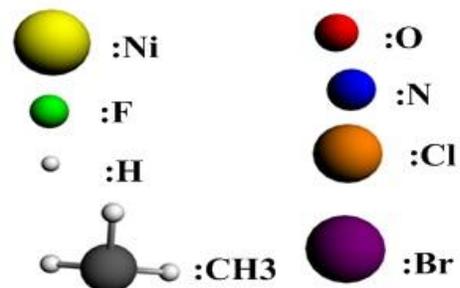


Figure IV.1 Structure des complexes optimisés.

C-Etude des descripteurs géométriques :

La Figure IV.2 présente les principaux paramètres géométriques calculés.

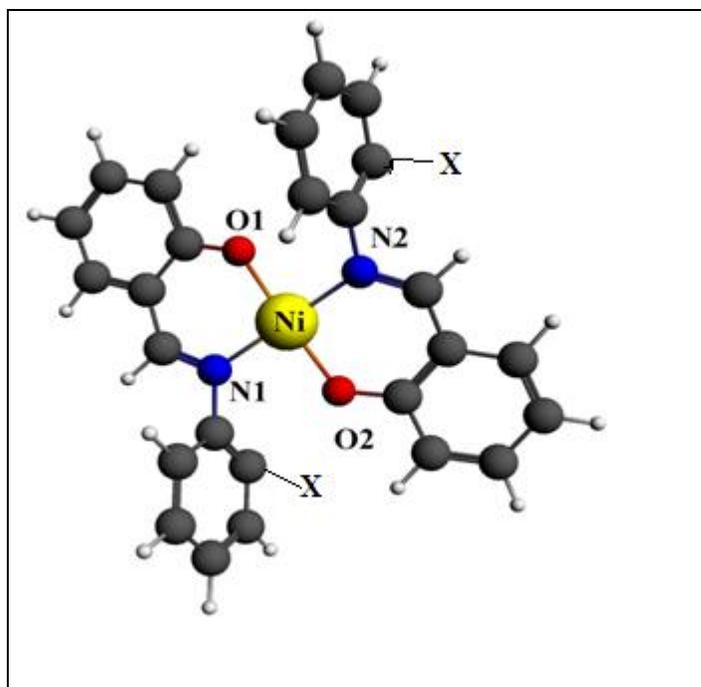


Figure IV.2: Conformation 3D de Ni (HAS)2 substitué (Chem Draw Ultra 7.0)

Les Tableaux IV.1 et IV.2 donnent les valeurs des descripteurs géométriques (la longueur et l'angle) des différentes structures objet d'étude dans ce chapitre.

Longueur de liaison (pm)						
	Ni-N1-2	Ni-O1-2	O1-O2	N1-N2	N1-O1	N2-O2
X=H	197.4	189.2	378	394.4	280.3	279.9
X=F	196.3	191.2	379.1	391.1	278.1	278.8
X=Cl	197	189.5	378.9	393.9	280.1	280.1
X=Br	196.9	189.4	378.9	393.8	280	280
X=Me	197.1	189.6	378.8	393.9	280.5	280.5

X=H,F,Cl,Br

$$\text{Ni-N1-2} = \text{Ni-N1} + \text{Ni-N2} / 2$$

$$\text{Ni-O1-2} = \text{Ni-O1} + \text{Ni-O2} / 2$$

Tableau IV.1: Descripteur géométrique, distances (pm) des Ni (HSA X) 2 substitués.

Angle de liaison (°)		
	N1- Ni-N2	O1-Ni-O2
X=H	175.2	174.4
X=F	170.6	165.1
X=Cl	179.8	179.7
X=Br	179.9	179.9
X=Me	176.5	175.7

X=H,F,Cl,Br

Tableau IV.2 : Descripteur géométrique, angles (°) des Ni (HSA X)₂ substituées.

On remarque pour les résultats indiqués dans les **Tableaux IV.1 et IV.2** :

Les 4 atomes : **O1, O2, N1, N2** sont toute situés dans le même plan.

La forme géométrique adoptée par les atomes : **O1, O2, N1, N2** et **Ni** est une pyramide à base rectangle distorde.

L'électronégativité des substituants à une influence sur la forme géométrique adopté par le complexe.

Le substituant le moins électronégative (Br) oblige le métal (Ni) à ce situé dans le point d'intersection des diagonales liant les atomes (O1, O2 et N1, N2).

Par contre pour le substituant le plus électronégative (F) la forme est la plus pyramidale à base rectangle.

D-Etude des descripteurs chimiques:

Afin d'étudier l'influence du substituant X sur la stabilité des systèmes étudiés, nous avons mené une étude des descripteurs chimiques associés à chaque composé.

Le fichier out put résultat des calculs faits nous à permet de dresser le tableau suivant :

	E_{Homo}	E_{Lumo}	ΔE	IP	EA	μ	η	σ	ω
Ni(HSA)2	-4.034	-2.885	1.149	4.034	2.885	-3.460	1.149	0.870	5.210
Ni(HSA F)2	-4.107	-3.039	1.068	4.107	3.039	-3.573	1.068	0.936	5.977
Ni(HSA Cl)2	-4.088	-2.955	1.133	4.088	2.955	-3.522	1.133	0.883	5.474
Ni(HSA Br)2	-4.108	-2.980	1.128	4.108	2.980	-3.544	1.128	0.887	5.567
Ni(HSA Me)2	-4.014	-2.838	1.176	4.014	2.838	-3.426	1.176	0.850	4.990

Tableau IV.3 : Les principaux descripteurs chimiques des complexes optimisés.

On remarque pour les résultats indiqués dans le **Tableau IV.3** :

La stabilité des complexes d'hydroxy base de Schiff de Ni est influencé par la nature des substituants.

Un substituant électro donneur (CH₃) stabilise d'avantage le complexe par rapport à l'état non substitué.

Par contre un substituant électro attracteur déstabilise le système.

L'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée de valeur plus basse entraine une stabilité des complexes, cela est reflété par le cas de substituant brome (Br) ou la valeur de $E_{\text{HOMO}} = -4.108$ (ev).

La valeur de l'indice d'électrophilicités (ω) qui vaut pour le cas de brome (Br) est $\omega = 5.567$ (ev) et qui représente la résistance du système au charge supplémentaire est parmi les valeurs les plus grands de la série des complexes étudiés.

E- Etude de la structure électronique :

E-1. Analyse de la charge de Mulliken :

Charge de Mulliken					
	Ni(HSA) ₂	Ni(HSA F) ₂	Ni(HSA Cl) ₂	Ni(HSA Br) ₂	Ni(HSA Me) ₂
Ni	0.485	0.480	0.516	0.513	0.474
O1	-0.629	-0.648	-0.629	-0.630	-0.626
O2	-0.625	-0.626	-0.629	-0.630	-0.631
N1	-0.402	-0.337	-0.405	-0.406	-0.420
N2	0.390	-0.374	-0.406	-0.406	-0.425
O1+N1	-1.031	-0.987	-1.035	-1.037	-1.047
O2+N2	-1.016	-1.001	-1.036	-1.037	-1.058

Tableau IV.4: Analyse de charge de Mulliken.

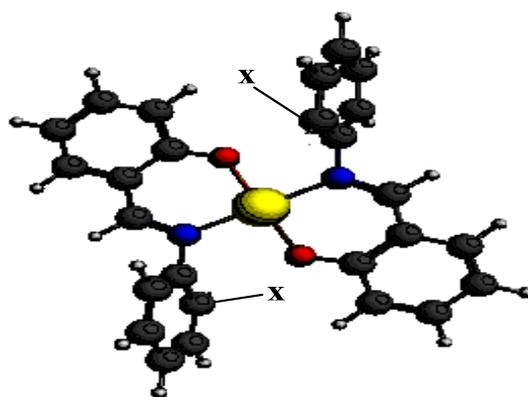
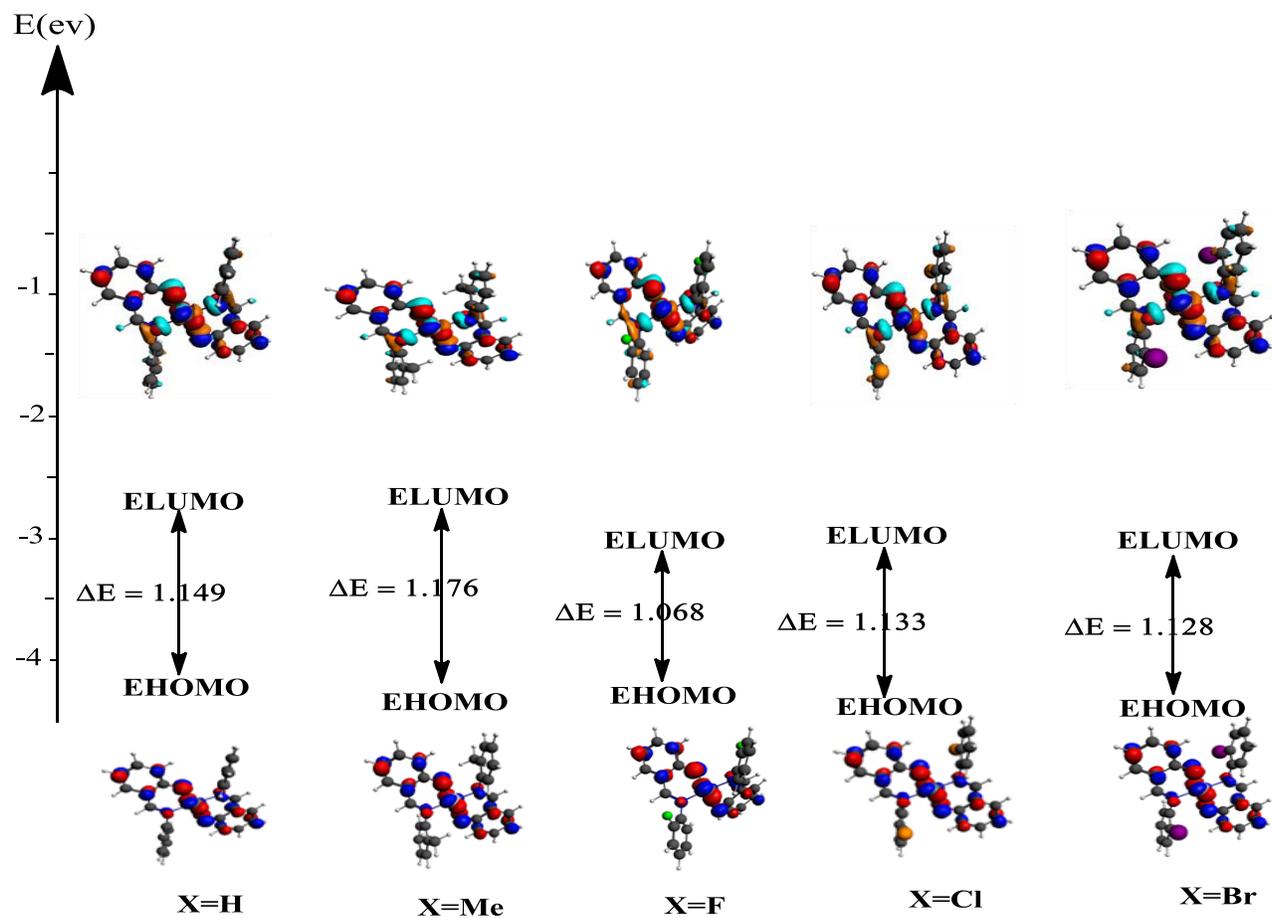
La charge du (Ni) qui est $q = 0.48$ est plus petite par rapport à la charge formelle du métal (+2) ; cette diminution de la charge métallique est due à l'effet de donation : **ligand** → **métal**

On constate que la donation est plus importante pour le cas d'un substituant (CH₃) et moins importante pour le cas d'un substituant (Cl).

L'effet électro-donneur et électro-attracteur des substituants influence sur la donation (**ligand** → **métal**).

A un substituant électro-donneur correspond une bonne donation (**ligand** → **métal**) et à un substituant électro-attracteur correspond une mauvaise donation (**ligand** → **métal**).

E-2. Analyse orbitalaire :



Ni (HSA X) 2

Figure IV.3 : Les diagramme orbitales moléculaires des Ni(HSA X)₂.

La **Figure IV.3** représente le diagramme d'orbitale moléculaire comparative de cinq complexes d'hydroxy base de Schiff de Nickel substitué en position méta par (x=H, F, Br, Cl).

Ces diagrammes ont été obtenus à couche fermée (calcul restreint), ils permettent de comparer les formes des orbitales frontières (**OF**) du gap énergétique.

Ces diagrammes nous ont permis de faire les constatations suivantes :

L'écart le plus important est marqué pour le cas d'un substituant Méthyle (CH₃) et le plus petit est marqué pour le cas d'un substituant fluor (F) ce qui leur confère successivement l'état le plus stable et moins stable parmi les structures étudiées.

IV.4 Conclusion :

Au cours de ce chapitre de cinq complexes d'hydroxy base de Schiff de Nickel étaient l'objet d'une étude détaillée au cours de laquelle la structure géométrique et la stabilité de système sont les objectifs principaux de ce chapitre.

Des résultats recueillis, des calculs faits sur ces complexes ont permis de confirmer l'importance d'influence de la nature du substituant sur la géométrie et la stabilité des complexes.

Tous les complexes étudiés dans ce chapitre, quel que soit le substituant ont une forme pyramidale à base rectangulaire qui se déforme selon la nature du substituant.

Les atomes N1, N2, O1 et O2 sont toujours situés dans le même plan sauf dans le cas où le substituant est un méthyle il y a une déformation de la géométrie du complexe.

La donation est assez importante dans le cas où il s'agit d'un substituant électro-donneur.

Par contre elle est moins importante dans le cas où le substituant est électro-attracteur.

Le complexe de Ni (**HSA CH₃**)₂ possède l'écart le plus grand ce qui lui confère une stabilité importante.

Références bibliographiques :

- [1] La vie des sciences CRAS ;P ,188 ;tome5,n03Mais-**juin1988**.
- [2] S.S.Djebbar,B .O.Benali,J.P.Deloume .Polyhedron,16,2175,**1997**.
- [3] J.C.WU,N .Trang ,W.S.Lui,M.Y.Tan,A.S.C.Chem.Chin,Chem.Lett,12,757,**2001**.
- [4] S.S.Djebbar,B .O.Benali,J.P.Deloume .Transition Met.Chem ,23,433 ,**1998**.
- [5] Y.J.Hamada.IEEE Trans .Electron Devices,44,1208,**1997**.
- [6] C.M.Liu,R.G.Xiong,X.Z.You,Y.J.Liu ,K.K.Cheung.Polyhedron,15,4565,**1996**.
- [7] N.Hirayama,I.Takeuchi,T.Honjo,K.Kubono,H.Kokusen.Anal.chem,69,481,**1997**.
- [8] D.J.White,N.Laing ,H.Millen,S.parsons .J.Chem.Soc,Dalton trans,3928,**2002**.
- [9] R .G .Pearson,J.Am.Chem.Soc,85,3533.**1963**.
- [10] R .G .Pearson, «Hard and Soft Acids and Bases ».Dowden.Hutchinson et Ross :Stroudenbury,PA,**1973**.
- [11] R.G .Pearson, Journal of Chemical Education, 64,561 .**1987**.

Conclusion

générale

Conclusion générale

Les complexes des hydroxy base de Schiff de métaux de transition sont attirés notre attention pour être l'objet de notre étude de ce mémoire.

L'importance de ces complexes réside dans le fait que les domaines de leur utilisation sont diverses. Parmi les quels on cite leurs utilisations dans: la Catalyse, biologie, polymères et peintures. Elles sont également utilisées comme anti fertilisants et agents enzymatiques.

En catalyse, les bases de Schiff ou leurs complexes avec des métaux sont employées dans plusieurs types de réactions, on cite par exemple: des réactions d'époxydation, d'hydrolyse et des réactions de décomposition. En biologie, les bases de Schiff possèdent plusieurs applications, comme antimicrobien, antibactérien, bactériostatique.

Dans le temps actuel, l'utile informatique est développé de façon très importante on (HARD et SOFT WARE), ce développement a donné le plus à toutes les sciences.

Parmi ces sciences, la chimie a bénéficié largement et une nouvelle discipline a été créée est nommé : **Chimie de l'informatique**.

Les contraintes rencontrés au cours des études expérimentales avec les complexes d'hydroxy base de Schiff des métaux de transition et qui sont dues à plusieurs considérations, nous ont obligés à faire des études théoriques pour ce type de complexe.

Les complexes d'hydroxy base de Schiff des métaux de transition (on a choisi le Nickel) sont le résultat de la coordination des ligands hydroxy base de Schiff déprotonés et de métal (Ni).

L'étude de fragment de ligand était l'une de nos préoccupations afin de désigner la réactivité de ces fragments.

L'étude de complexe était notre autre préoccupation. On peut dire finalement comme une conclusion générale pour ces études que :

La comparaison de différentes structures étudiées au cours du chapitre **III** montre clairement l'importance de la position ainsi que la nature de la substitution sur le cycle phényle.

Les changements observés sur la réactivité des ligands étudiés entraînent des propriétés physico-chimiques différentes. Provoque aussi des variations plus ou moins importantes des paramètres géométriques des systèmes étudiés.

Au cours du chapitre **IV**, on peut confirmer l'importance d'influence de la nature de substituant sur la structure géométrique et la stabilité des complexes étudiés et qui sont l'objectif principal de ce chapitre.

Le résumé :

Ce manuscrit est consacré à l'étude théorique du procédé d'extraction des métaux de transition, cette étude sur les molécules hydroxy base de Schiff à l'aide du logiciel ADF par l'utilisation de l'approximation GGA-BLYP est la base TZP qui nous permet de déterminer les propriétés structurales et énergétiques des ligands hydroxy base de Schiff.

Les bases de Schiff sont à la base de ce procédé, l'interaction entre les hydroxy bases de Schiff et les ions métallique dans le milieu où ils existent entraîne la formation des complexes qui peuvent être utilisés dans plusieurs applications.

Mais la présence de substituant sur le cycle phényle de base de Schiff mène à des complexes ayant des réactivités différentes, cela influe directement sur le rendement d'extraction.

Mots clés : Logiciel ADF, Hydroxy base de Schiff, métaux de transition, Ions métallique, Extraction.

ملخص

تم تخصيص هذا العمل للدراسة النظرية لعملية استخراج المعادن الانتقالية ، وهذه الدراسة على جزيئات الهيدروكسي المستندة إلى Schiff باستخدام برنامج ADF باستخدام تقريب GGA-BLYP و القاعدة TZP مما يسمح لنا بتحديد الخواص الهيكلية والحيوية لروابط قاعدة هيدروكسي من Schiff. قواعد Schiff هي أساس هذه العملية ، والتفاعل بين قواعد Schiff hydroxy والأيونات المعدنية في الوسط حيث توأجدها يؤدي إلى تشكيل مجمعات يمكن استخدامها في العديد من التطبيقات. لكن وجود مادة بديلة على حلقة فينيل ذات قاعدة Schiff تؤدي إلى معقدات ذات تفاعلات مختلفة ، وهذا يؤثر بشكل مباشر على مردود الاستخراج.

الكلمات المفتاحية : برنامج ADF, جزيئات الهيدروكسي المستندة إلى Schiff, المعادن الانتقالية, الأيونات المعدنية, الاستخراج.

Abstract:

This manuscript is devoted to the theoretical study of the process of extraction of transition metals; this study on the Schiff-based hydroxy molecules using the ADF software by the use of the GGA-BLYP approximation is the TZP base which allows us to determine the structural and energetic properties of Schiff's hydroxy base ligands.

Schiff bases are at the base of this process, the interaction between the Schiff's hydroxy bases and the metal ions in the medium where they exist leads to the formation of complexes that can be used in several applications.

But the presence of substituent on the Schiff base phenyl ring leads to complexes with different reactivity; this directly affects the extraction yield.

Key words: program ADF, the Schiff-based hydroxy, transition metals, the metal ions, the extraction.