



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

Mémoire de Mastère Intitulé

Présenté par : Lamamra Aicha et Baddari Mabrouka

Étude théorique de la stabilité de complexes de nickel, cuivre, platine et fer à ligand base de schiff substitué on position ortho.

Jury :

Chadli Abdelhakim	MC A	Université Med Khider-Biskra	Présidente
Sellami Mohamed	MC B	Université Med Khider-Biskra	Rapporteur
Zekri Afaf	MC B	Université Med Khider-Biskra	Examinatrice

Année universitaire :
2020-2021



Sommaire



Sommaire

Introduction générale1

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.	Les métaux de transition :	3
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 :	6
I.	5.1. Energie de première ionisation :	6
I.	5.2 Température de fusion :	6
I.	5.3. Rayons atomiques :	7
I.	5.4. Degrés d'oxydation :	8
I.	5.5. Supraconductivité :	9
I.	6. Concepts Généraux sur la Chimie de Coordination :	9
I.	6.1. Complexes de Coordination :	9
I.	6.2. Ligand :	9
I.	6.3. Liaison de coordination :	10
I.	6.4. Chélates :	10
I.	6.5. Structure d'un complexe :	10
I.	7. Extraction Liquide-Liquide :	10
I.	7.1. Introduction :	10
I.	7.2. DEFINITIONS :	11
I.	7.3. Principe de l'extraction liquide-liquide :	12
I.	7.4. Critères de choix du solvant :	12
I.	7.5. Classification des différents systèmes d'extraction:	13

I. 7.5.1. Extraction par solvatation :	13
I. 7.5.2. Extraction par échange de cations :	14
I. 7.5.3. Extraction par chélation :	15
I. 7.5.4. Extraction par échange d'anions :	15
I. 7.6. Les diluants et leur rôle :	16
I. 7.7. Rendement :	16
I. 7.8. Effet de la force ionique :	17
I. 7.9. Avantage et inconvénient de l'extraction Liquide-Liquide :	17
Bibliographie	18

Chapitre II : Aspects théorique et méthodologique

II. 1 : Introduction :	21
II. 1.1 Chimie théorique :	21
II. 1.2 : La modélisation en chimie et la chimie assistée par ordinateur :	22
II. 2 : les méthodes de chimie quantique :	23
II. 2.1 : L'équation de Schrödinger :	23
II. 2.1.1 : Formulation générale :	23
II. 2.1.2: L'approximation de Born-Oppenheimer :	24
II. 2.1.3: Approximation de Hartree-Fock :	27
II. 3: PRINCIPALES METHODES DE LA CHIMIE QUANTIQUE :	27
II. 3.1 : Historique :	27
II. 3.2 : Objectifs de la modélisation moléculaire:	28
II. 3.3 : Méthodes de calculs :	28
II. 3.3.1 : Méthodes semi empiriques :	28
II. 3.3.2 : Méthodes ab initio:	29
II. 3.3.3 : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT):	29
II. 4 : Le choix des méthodes :	30

II.	5. Logiciels utilisés :	32
II.	5.1. ChemBio3D :	32
II.	5.2. Gaussian :	32
II.	6 : Fonctionnelle d'échange-corrélation :	32
II.	6.1 Approximation de la Densité Locale (LDA) :	32
II.	6.2 : Approximation de la Densité Locale de Spin :	33
II.	6.3 : Approximation du Gradient Généralisé :	34
II.	7 : Avantages et inconvénients des méthodes de Chimie Quantique :	34
II.	8 : Conclusion :	35
	Bibliographie	36

Chapitre III : Etude de la stabilité des complexes de Nickel ,Cuivre, platine et fer à ligand salicylidène aniline substitué en position ortho

III.	Introduction générale :	40
III.	1 : Généralités sur les métaux:	40
III.	2. Les propriétés physiques et chimiques du Ni, Cu, Pt et Fe:	40
III.	2.1 : Le Nickel (Ni) :	40
III.	2.2 : Le cuivre (Cu) :	41
III.	2.3 : Le platine (Pt) :	41
III.	2.4 : Le fer (Fe) :	42
III.	3: Les bases de Schiff :	43
III.	3.1 : Généralités sur les bases de Schiff :	43
III.	3.2 : Définition:	43
III.	3.3 : Structure générale d'une base de Schiff :	44
III.	3.4 : Réaction de synthèse de base de schiff :	44
III.	3.5 : Mécanisme réactionnel :	44

III. 3.6 : Caractérisation des bases de Schiff :	45
III. 3.7 : Utilisation des bases de Schiff :	45
III. 3.8 : Application des bases de schiff :	45
III. 4 : Etude de complexes de nickel, cuivre, platine et fer :	46
III. 4.1 :Méthode de calcul et optimisation de géométrie :.....	46
III. 4.2 : Le choix du potentiel d'échange de corrélation :	46
III. 4.3 : Etude des descripteurs géométriques :	47
III. 4.4 : Présentation des complexes étudiés :	47
III. 4.5 : Résultats et discussion :	52
III. 4.5.1. Analyse géométrique :	52
III. 4.5.2. Analyse de la structure électronique :	55
III. 4.5.2.1. Analyse de la charge Mulliken :	55
III. 4.5.2.2. Analyse orbitalaire :.....	57
Conclusion.....	58
Bibliographie	59

Conclusion générale

Abréviations

ELL : Extraction liquide-liquide

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 (Orbitale 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.

HAS: Salicylidène aniline.

ΔE : HOMO-LUMO Gap d'énergie

H : Hydrogène

C : Carbone

N : Azote

F : Fluor

Me : Méthyle

Remerciements

«Quand vous voulez quelque chose, tout l'Univers conspire pour vous aider à y parvenir»... Paulo Coelho
(L'Alchimiste)

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.

En second lieu, nous tenons à remercier notre encadreur **Mr : (SELLAMI MOHAMED)**, son précieux conseil et son aide durant toute la période du travail.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail Et de l'enrichir par leurs propositions.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

L. Aicha Et B. Mabrouka

Dédicaces

Je dédie ce travail ;

A mes parents (**Lamamra Omar Et Bilaid Saliha**)

Grâce à leurs tendres encouragements et leurs grands sacrifices, ils sont pouvoir 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 la famille (**Lamamra et Bilaid**) ils vont trouver ici l'expression de mes sentiments de respect et de reconnaissance

A mon cher binôme et ma sœur (**Mabrouka**)

A ma tante (**B. habiba**), et la femme de mon oncle et ses filles

(**B. dhawia, Yassamine, Douha**)

A une personne qui m'est chère **Y.K**

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

LAMAMRA AICHA

Dédicace

Je dédie ce projet :

A mes chers parents ma mère «[ELHAMEL.M](#)» et à l'esprit de mon père «[Nasser Eddine](#)»

Pour leur patience, leur amour, leur soutien et leurs encouragements.

A mon mari «[Toumi Nourreddine](#)»

Mes frères et Mes sœur

A mon chère et fidèle amie «[Aicha](#)»

Aux jeunes enfants «[nasro](#) ; [takwa](#) ; [Mohamed](#) ; [ebrahime](#) ; [douaa](#) ; [mariem](#)»

A tous ma famille.

Merci.

 **Babbari mabrouka**

Listes des figures



Liste des figures

Chapitre N° I

Figure I.1: Energie d'ionisation	6
Figure I. 2: Rayons atomique.	7
Figure I. 3: Rayons atomique de chaque série des métaux de transition.	8
Figure I. 4: le degré d'oxydation.	8

Chapitre N° II

Figure II.1 : Organigramme des méthodes utilisées en chimie quantique	31
--	-----------

Chapitre N° III.

Figure III.1 : Structure générale d'une base de Schiff	44
Figure III. 2 : La formation d'une base de Schiff à partir d'aldéhydes (ou) cétones	44
Figure III.3 : Mécanisme d'obtention d'une base de Schiff.....	45
Figure III.4: Paramètres géométrique calculés	47
Figure III.5: Structure des complexes optimisés du Cu.	48
Figure III.6 : Structure des complexes optimisés du Pt.....	49
Figure III.7: Structure des complexes optimisés du Fe.	50
Figure III.8 : Structure des complexes optimisés du Ni.....	51



Listes des tableaux



Liste des tableaux

Chapitre N° III.

Tableau III .1: Descripteur géométrique, distances (pm) des Cu (HSA X) ₂ , Pt(HSA X) ₂ substituées et Angle de liaison(°).....	53
Tableau III .2: Descripteur géométrique, distances (pm) des Ni (HSA X) ₂ , Fe (HSA X) ₂ substituées et Angle de liaison (°).....	54
Tableau III. 3: Les charge de mulliken des atomes métalliques et de l'oxygène et de l'azote.	55
Tableau III. 4: Energies des orbitales frontières HOMO et LUMO avec le gap énergétique..	57

Introduction générale



Introduction générale

La chimie des complexes a fait l'objet de plusieurs recherches. Parmi elles, celle concernant la complexation des ions métalliques par des molécules organiques, tels que les bases de Schiff. certains milieux : air, sol et eau contiennent des ions divalents de métaux de transition Ni^{+2} , Cu^{+2} , Pt^{+2} et Fe^{+2} .

La présence de ces métaux est nécessaire pour le déroulement de mécanismes métaboliques mais en concentrations élevés peuvent entraîner des nuisances plus ou moins graves pour l'être humain, la faune et la flore.

Les complexes des hydroxy bases de Schiff des métaux de transition sont largement utilisés en médecine pour le traitement de plusieurs maladies. En biologie et en industrie dans la lutte contre la corrosion.

Les hydroxy bases de Schiff peuvent aussi avoir une vaste application dans le domaine traitement des eaux à cause de leur grande capacité de complexation avec les métaux de transition notamment dans la récupération des métaux lourds dans les effluents nocifs industriels ou des éléments radioactifs dans les déchets nucléaires.

L'introduction des salicylidènes aniline substitués dans l'extraction liquide liquide est devenue une composante importante de la chimie organométallique. L'importance particulière de type de complexes est due à leur stabilité et leur activité biologique.

La chaîne de contamination des métaux lourds suit presque toujours un ordre cyclique: Industrie → Atmosphère → Sol → Eau → Aliments → Humains. Ainsi, les préoccupations concernant les expositions, les apports et l'absorption des métaux lourds par les humains augmentent de jour en jour dans les pays en développement.

Dans les effluents industriels, on peut trouver autant d'ions métalliques tels que Cd, Cr, Cu, Pb, Mg, Fe, etc. L'extraction de ces métaux s'est faite par plusieurs méthodes telles que la précipitation chimique, la floculation, la filtration, la coagulation chimique, osmose inverse, échange d'ions, extraction par solvant, adsorption et technologies membranaires, etc.

Parmi les techniques récentes, l'extraction par solvant est la procédure la plus polyvalente utilisée pour la séparation et l'élimination des métaux. Le développement des extractants sélectifs a élargi l'utilisation de l'extraction par solvant pour la récupération et la purification des métaux, à partir de ces agents d'extraction oximes, et les bases de Schiff sont largement

utilisées dans l'extraction par solvant en raison de leur propriété chélatante qui confère une stabilité supplémentaire aux complexes métalliques.

Nos travaux représentent une contribution théorique au processus d'extraction des métaux de transition divalents et notre objectif principal de ce travail est de déterminer les principales caractéristiques de chacune des salicylidèneaniline (de formule $C_{13}H_{11}ON$) et de ses dérivés substitués pour étudier leur réactivité et sélectivité vis-à-vis du métal. Ions et leurs complexes de métaux de transition.

Le programme ADF (Amsterdam Densité Fonctionnel) est utilisé pour cela, bien adapté au traitement de grands systèmes organométalliques. Cette thèse est divisée en 3 chapitres principaux:

- Premier chapitre comporte une synthèse bibliographiques au cours de laquelle aperçu général sur les métaux de transitions et le processus d'extraction sont donnés.
- Deuxième chapitre sur Les différentes méthodes de calcul en chimie quantique sont données en ordre chronologique avec un accent sur les avantages et les inconvénients de la méthode DFT
- Alors que le 3^{ème} chapitre est consacré à l'étude détaillée des descripteurs géométriques et chimiques et des complexes issus de la coordination de la salicylidène aniline et de ses ligands avec les métaux de transition divalents (cas du *Nickel*, Cuivre, Platine *et* fer) avec représentation d'une estimation qualitative de l'efficacité d'extraction des ions métalliques dans le but de connaître la stabilité de chacun de ces complexes.

Et à la fin, une conclusion générale et comparés rassemble les principaux résultats obtenus à partir des calculs effectués au cours de cette thèse.

Chapitre N° I



Synthèse bibliographique

I. Les métaux de transition

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 [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 cobalt Co (3d⁷ 4s²).

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].

Leur particularité est leurs orbitales d qui leur confèrent certaines propriétés particulières : couleur, magnétisme, conductivité ...

Les métaux de transition occupent actuellement une place importante dans le domaine technologique, en effet ils sont largement utilisés comme la fabrication des supraconducteurs, la constitution des alliages, etc.... [1].

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
- * Ils peuvent former des alliages entre eux
 - ** On utilise rarement ces métaux sous forme pure
- * Ce sont de bons conducteurs thermiques et électriques
 - **le meilleur est l'Argent
- * 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.

❖ 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 tailles 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). . [1].

➤ 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 [3].

• La toxicité d'un élément métallique dans l'environnement dépend de la forme chimique sous laquelle il existe.

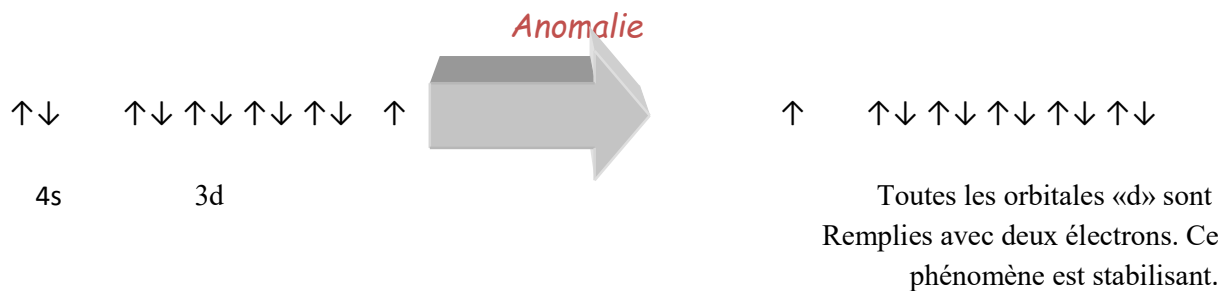
• L'une des caractéristiques de la toxicité des métaux est leur pouvoir de former des ligands.

• 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 [4].

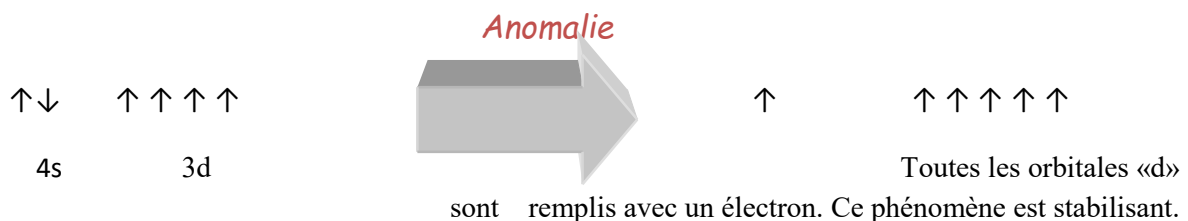
❖ Anomalie électronique :

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 [1].

Cas du Cuivre : Cu (Z=29) [Ar] 4s¹ 3d¹⁰



Cas du Chrome : Cr (Z=24) [Ar] 4s¹ 3d⁵



I.5 Comparaison des métaux de transition

I.5.1. Energie 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 [5].

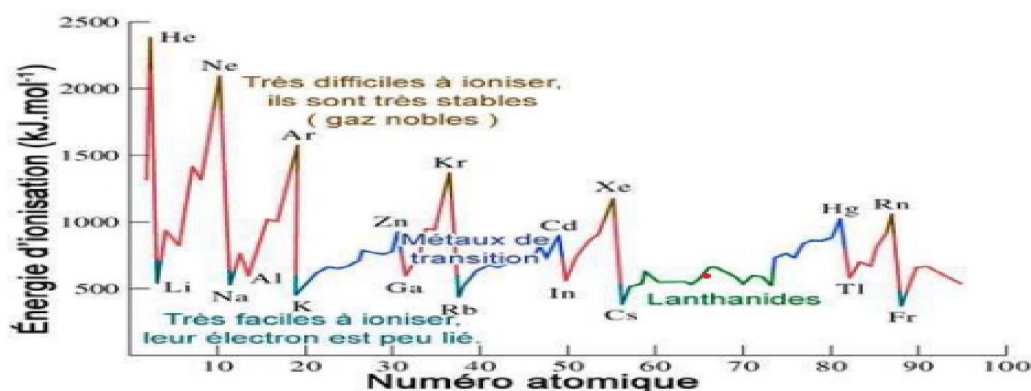
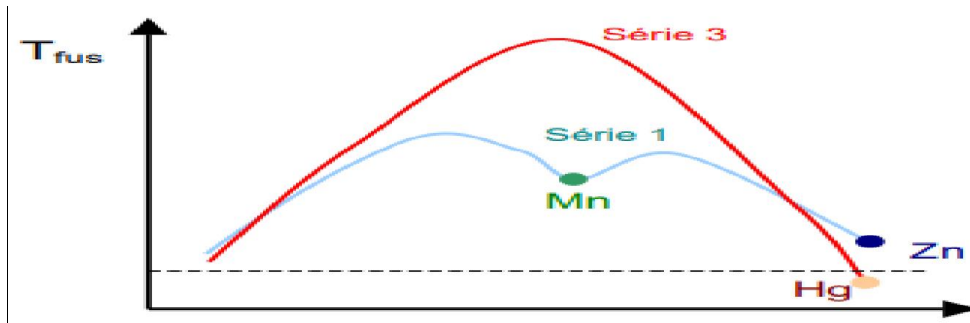


Figure I.1:Énergie d'ionisation.

I. 5.2 Température de fusion :

Les métaux de transition possèdent des températures 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 [5].



I.5.3. 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 [5].

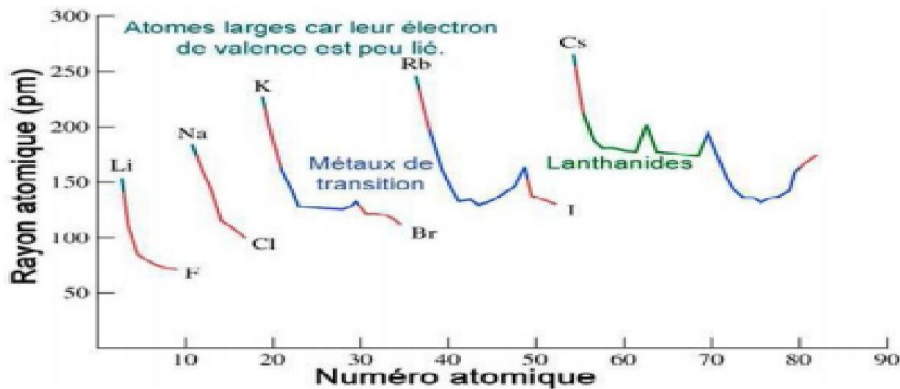


Figure I.2: Rayons atomique.

Cependant les métaux de transition ont la particularité de posséder des orbital «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'orbitale «s» 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 transition ont

des rayons atomiques très proches, ce qui explique en partie leur comportement similaire.

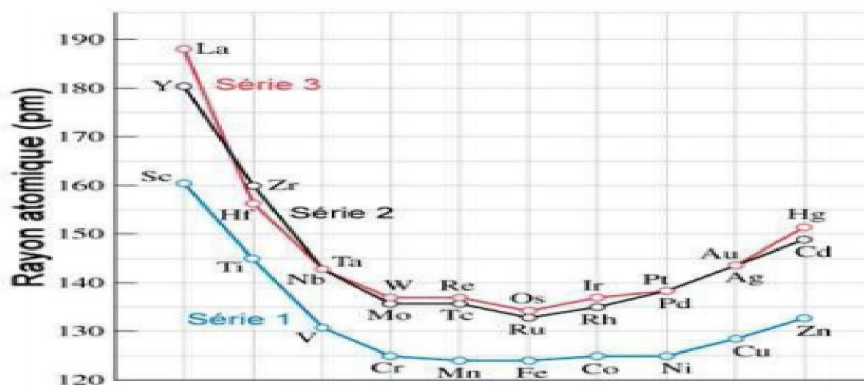


Figure I.3: Rayons atomique de chaque série des métaux de transition.

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 n'est élevée, plus le nombre de degrés d'oxydation et valeur possible d'un degré d'oxydation sont élevés [5].

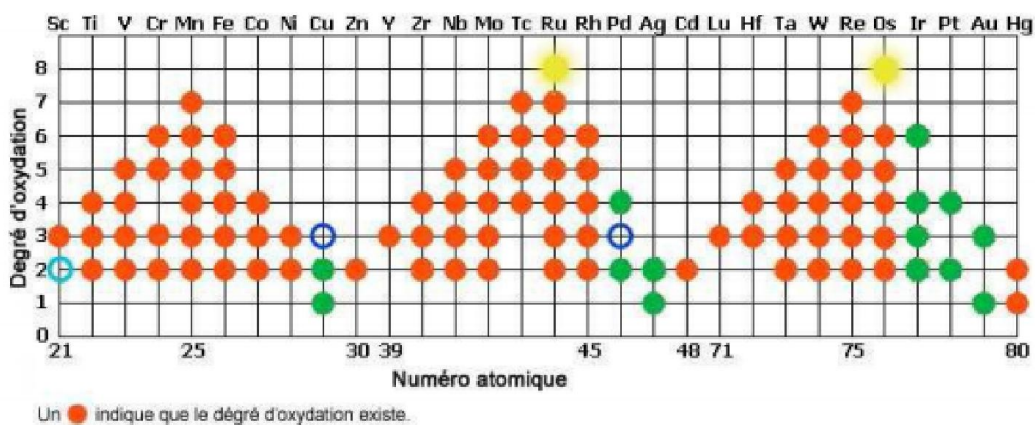


Figure I.4: le degré d'oxydation.

➤ Particularités :

- ✓ Le degré d'oxydation (+II) existe pour tous les éléments de la première série, sauf le Scandium (SC)
- ✓ L'Or III (Au) est stable, tandis que le Cuivre III (Cu) et le Palladium III (Pd) le sont peu.

✓ Le Ruthénium (Ru) et l'Osmium (Os) de degré d'oxydation (+VIII) 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.

1.5.5. Supraconductivité :

Ces matériaux trouvent de nombreuses applications notamment en imageries médicales (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.

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 140 K.

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 [6].

1.6. Concepts Généraux sur la Chimie de Coordination

1.6.1. Complexes de Coordination :

Un complexe de coordination peut être défini comme une entité composée d'un ou plusieurs atomes métalliques constituant un cœur entouré d'un certain nombre de molécules ou d'ions appelés ligands. Cette entité peut être électriquement neutre ou chargée positivement ou négativement; donc un ion métallique accepte une ou plusieurs paires d'électrons par les sites donneurs libres pour former une liaison de coordination [7].

1.6.2. Ligand :

Le mot ligand vient du mot grec ligare (avoir l'intention de se lier). Ils sont des atomes ou des molécules qui, au moins formellement, peuvent être considérés comme des donneurs d'électrons envers un atome accepteur d'électrons. Si le ligand est lié à l'ion central (métal) par une seule liaison on dit qu'il est mono denté, s'il est lié par plus de 2 liaisons, il est dit poly denté (bidenté, tridenté, tétra denté...etc.) [8].

I.6.3. Liaison de coordination :

Les liaisons entre les ligands et l'ion central d'un complexe sont dites liaisons de coordinations, différentes des autres liaisons classiques, ioniques, covalentes. En général, les ligands sont des donneurs d'électrons (base de LEWIS), ils présentent aux moins un doublet électronique libre, ce qui leur permet de transférer des électrons vers le métal, on obtient alors une liaison beaucoup plus forte que les liaisons classiques, il s'agit d'une liaison de coordination [9].

I.6.4. Chélates :

La stabilité des complexes dépend de plusieurs facteurs. Les ligands les plus fortement complexant sont ceux qui sont multi dentates et qui forment ainsi des cycles avec l'ion métallique. Ce type de complexes est appelé chélates. Les plus actifs chélatants sont des molécules ou des anions contenant à la fois de l'oxygène et de l'azote comme atomes donneurs [9].

I.6.5. Structure d'un complexe [8]:

La structure d'un complexe dépend de son nombre de coordination, qui correspond au nombre de liaisons entre les ligands et l'atome central. Le nombre de coordination d'un ligand est compris entre 2 et 9. Les nombres de coordination les plus fréquents sont 4 et 6. Le nombre dépend de :

- La taille de l'atome ou de l'ion central,
- Les interactions stériques entre les ligands,
- Les interactions électroniques.

I.7. Extraction Liquide-Liquide

I.7.1. Introduction :

Depuis les années 1960, l'extraction liquide-liquide est largement utilisée dans l'industrie au même titre que d'autres techniques de séparation dont la distillation, l'échange d'ions, la précipitation et plus récemment les techniques membranaires. Ce sont les industries nucléaire et pharmaceutique qui permirent ses premiers développements industriels au cours

des années 1940-1950, puis l'industrie pétrolière et pétrochimique au cours des années 1955-1965.

C'est à partir de 1960 qu'elle a connu un réel essor dans le domaine de l'hydrométallurgie en permettant la récupération de métaux contenus dans des solutions aqueuses variées (cuivre, uranium, gallium, terres rares, etc.).

Actuellement, ce procédé de séparation des constituants d'un mélange et/ou de concentration est tout particulièrement utilisé lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables [10].

I.7.2. DEFINITIONS

❖ Procédé d'extraction

L'extraction liquide – liquide ou extraction par solvant est une technique de séparation qui permet de réaliser le transfert d'un ou plusieurs solutés initialement contenus dans une phase aqueuse liquide vers une phase organique non miscible. La phase organique est généralement constituée par un extractant dissous dans un solvant.

❖ Désextraction

Opération consistant à faire ressortir le ou les solutés de l'extrait. Le plus souvent, il s'agit d'un transfert vers une 3^{ème} phase de même nature que la phase d'alimentation, sans pour autant lui être identique [11].

❖ L'extractant

L'extractant est un composé organique susceptible de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse, une espèce organométallique soluble dans la phase organique [12].

❖ Diluant

Il s'agit d'un composé qui ne possède aucune affinité pour le soluté à extraire, et qui a le grand avantage de former une phase organique continue non miscible avec une solution aqueuse. Par conséquent, c'est un composé qui n'aurait d'influence sur l'extraction des ions métalliques que par ses propriétés physiques conformément à la règle de Taube [13]. On l'emploie généralement pour solubiliser les extractants, diluer les solvants et surtout pour stabiliser les propriétés physico-chimiques de la phase organique (viscosité, densité) [14].

Le diluant peut aussi changer la nature chimique de l'extractant. Les diluants les plus employés sont les hydrocarbures aliphatiques (kérosène, hexane...etc.), aromatiques (benzène, toluène...etc.) et leurs dérivés halogènes (tétrachlorures du carbone, chlorobenzène, nitrobenzène...etc.). Bien évidemment, des critères d'ordres économiques (disponibilité et coût) et technique (bonne solubilité, faible volatilité, faible tension superficielle) entrent en jeu dans le choix du diluant.

1.7.3. 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.

1.7.4. Critères de choix du solvant :

Les principaux critères requis pour un solvant sont:

- ✓ Une solubilité totale avec l'extractant.
- ✓ Être fortement hydrophobe pour que sa miscibilité avec les phases aqueuses soit la plus faible possible;
- ✓ Avoir une température d'ébullition élevée si possible supérieure à 170°C afin d'éviter son évaporation au cours du transport;
- ✓ Une faible viscosité et volatilité
- ✓ Une parfaite stabilité chimique et une absence de toxicité.
- ✓ Une tension interraciale avec l'eau supérieure à 10 mN/m.

- ✓ Avoir une constante diélectrique élevée pour permettre la dissociation et même la solubilisation des complexes non neutres formés;
- ✓ Une différence de masse volumique avec la solution aqueuse d'au moins 120kg/m³. Les solvants les plus employés sont les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et les solvants chlorés [15].

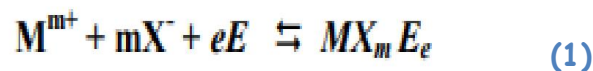
I. 7.5. Classification des différents systèmes d'extraction:

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.7.5.1. 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 :

$$K = \frac{[MX_m E_e]}{[M^{m+}][X^{-}]^m[E]^e} \quad (2)$$

Le coefficient de distribution du métal s'écrit :

$$D = \frac{[\overline{MX}_m] E_e}{[M^{m+}]} = K[X^-]^m [\overline{E}]_e \quad (3)$$

Donc :

$$\mathbf{LogD = logK + mlog[X^-] + e log [E]} \quad (4)$$

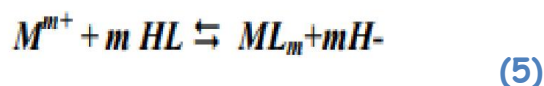
L'utilisation expérimentale de cette relation permet de déterminer les coefficients stœchiométriques de l'équilibre en faisant varier un seul paramètre

1.7.5.2. 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:

$$K = \frac{[\overline{ML}_m] [H^-]^m}{[M^{m+}] [\overline{HL}]^m} \quad (6)$$

Et de coefficient de distribution :

$$\mathbf{D = \left[\frac{ML_m}{M^{m+}} \right]} \quad (7)$$

D'où la relation :

$$\log D = \log k + mpH + m \log[HL] \quad (8)$$

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 [16].

Le facteur de séparation $\alpha_{MN} = \frac{D_M}{D_N}$ de deux cations métalliques M^{m+} et

N^{n+} obéit à la relation :

$$\text{Log } \alpha_{MN} = \log \frac{D_M}{D_N} + \text{Log } \frac{K_M}{K_N} + (m-n) \text{pH} + (m-n) \log [HL] \quad (9)$$

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.

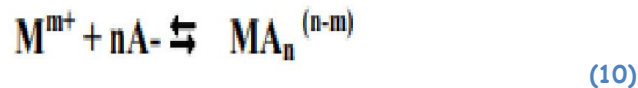
1.7.5.3. Extraction par chélation :

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.

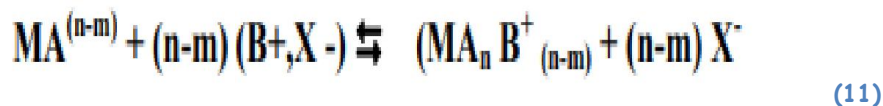
1.7.5.4. Extraction par échange d'anions :

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.7.6. Les diluants et leur rôle [17 ; 18] :

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 inter faciale avec l'eau suffisamment élevée pour faciliter la décantation.
- La faible volatilité.

I.7.7. Rendement [19 ; 14] :

Le rendement d'une extraction " R " est la fraction de la quantité totale d'un élément, initialement dans un volume (V_{aq}) de solution aqueuse, qui est passée dans un volume (V_{org}) de solution organique. Il est donné par l'équation.

$$R(\%) = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \cdot 100 \quad (12) \quad \text{Soit :} \quad R = \frac{C_{M_{org}} \cdot V_{org}}{C_{M_{aq}} \cdot V_{aq} + C_{M_{org}} \cdot V_{org}} \cdot 100$$

I.7.8. 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 [18].

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (13)$$

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.7.9. Avantage et inconvénient de l'extraction Liquide-Liquide [20] :

➤ 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'autre 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 aqueuse ; 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.

Bibliographie

- [1]: **A, Saidi**. thèse de magister, l'évolution de l'élasticité dans les métaux de transition,. tlemcen, université abou bekr belkaid, 2010.
- [2]: **4A, Mamahan et R.c, Alberts** , Phys. Rev. 31. 1909 , 1985.
- [3]: **Sanders B; M Jenkins K. D; Sunda W; G; Costlow J. D;**. Free cupric ion activity in sea water : effects on methallothionein and growth in crab larvae. N°.222 53-55 , 1983.
- [4]: **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. pp ,66. 2005.
- [5]: Site internet :[http://www](http://www.lenntech.fr) .lenntech.fr.
- [6]: **J.C.** Phys.Rev. 1936 : B49, 537 ,1983.
- [7]: **Hak, HENNI Abd El.** (2013). Mémoire de Magister «Synthèses et Caractérisations des Ligands,Complexes de Zinc et Complexes de Zinc-Alcalino-terreux » –Faculté des sciences Département de Chimie- Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement, Université Abou Bekr-Be-Lkaid . TLEMCCEN
- [8]: **Asma, BOULEKROUNE.** (2013). Mémoire de Master en Chimie Spécialité : Analyse « Complexes de bases de Schiff avec Mn(II), Co(II), Ni(II) et Cu(II) : Synthèse Caractérisation et Activité Antibactérienne », Faculté des Sciences Exactes- Département de Chimie, Université A. MIRA . BEJAIA.
- [9]: **Wail, Al Zoubi.** (2013). Article du journal scientifique « Solvent extraction of metal ions by use of Schiff bases ». Yeungnam University .
- [10]: www.techniques-ingenieur.fr . .
- [11]: **B, GUEZZEN.** . (2014). Thèse de doctorat en chimie analytique et environnement « Les liquides ioniques et le D2EHPA/TBP dans l'extraction liquide –liquide de Zn(II), Cd(II) & Hg(II) ». Université de TLEMCCEN .
- [12]: **W, Mecibah; R, Delimi; M, Gabli;**. (2010). Elimination du plomb de l'acide phosphorique par électrodialyse, Communication Science & Technologie N° 8. Université d'Oran .

- [13]: **M, Taube; J, Inorg; Nucl, Chem;**. 12 (1959) 174.
- [14]: **J, Chakraborty; C, Bhattacharya; S, Datta;**. IE(I)-Journal. 85 (2004) 1-6.
- [15]: **A, GUERDOUH.** (2017).Thèse de Doctorat LMD en Chimie Industrielle ;Option Génie des Procédés et Environnement « Effet du Solvant sur L'extraction Liquide-Liquide du Cuivre(II) et du Chrome(III) par L'acide Laurique et La Salicylidèneaniline ». Université de BISKRA.
- [16]: **Dietz Mark, L et Henry, Freiser.** Langmuir, 7, 284-288. 1991.
- [17]: Département environnement, Faits marquants. 1993.
- [18]: **Azeddine, Bouraqadi Idrissi.** thèse de doctorat, institut national polytechnique De Toulouse. .pages 37- 66. 2006.
- [19]: **J, Haddaoui.** Thèse de Doctorat, Propriétés complexantes , extractantes et de transport de calix[4]arènes couronnes diamides en conformation cône vis-à-vis des cations alcalins .Université L. P., Strasbourg, France. 2004.
- [20]: **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 :

II.1.1 Chimie théorique :

On peut définir 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 d'écrire 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 (on le verra par la suite) dès 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 $\hat{H}\psi = E\psi$. [1]

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 [2] :

- ✚ 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)

II. 1.2 : La modélisation en chimie et la chimie assistée par ordinateur :

L'utilisation d'un modèle implique une représentation simplifiée d'un système ou d'un processus pour une meilleure compréhension. Les chimistes conçoivent, transforment et étudient des objets bien réels qu'ils ne voient pas. Ils doivent donc continuellement chercher à améliorer les représentations mentales qu'ils se font des atomes ou des molécules. Les

modèles qui en découlent sont l'œuvre d'une patiente accumulation de faits expérimentaux et d'une rigoureuse confrontation de ces observations qui permettent de donner de la réalité invisible une image de plus en plus riche [3]. Ainsi en a-t-il été de la structure hexagonale du benzène de Kekulé ou du carbone tétraédrique de Le Bel et van't Hoff, par exemple. La chimie assistée par ordinateur («Computational 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 [3]. Les domaines de la chimie théorique sont, de même, très nombreux : chimie quantique, mécanique moléculaire, dynamique moléculaire ou encore représentation moléculaire. La chimie quantique tient compte de la structure électronique d'un système et repose sur l'équation de Schrödinger. L'utilisation de méthodes théoriques pour l'obtention de modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les propriétés et les interactions moléculaires est connue sous le nom de « Modélisation Moléculaire ». Celle-ci permet de fournir des informations qui ne sont pas disponibles par l'expérience et joue donc un rôle complémentaire à celui de la chimie expérimentale. Ainsi, la modélisation moléculaire peut par exemple permettre de se faire une idée précise de la structure de l'état de transition pour une réaction donnée, ce qui est difficile, voire impossible, pour la chimie expérimentale.

Le nombre d'études théoriques a fortement augmenté avec le développement des outils informatiques dans les 20 dernières années : des procédures de calculs numériques ainsi que des ordinateurs toujours plus puissants ont été mis au point, rendant ainsi possible l'étude de systèmes de plus en plus compliqués, et permettant l'utilisation de techniques de calculs et de niveaux de théorie de plus en plus poussés [4].

II. 2 : les méthodes de chimie quantique :

II.2 .1 :L'équation de Schrödinger :

II.2.1.1 : Formulation générale :

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

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

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 [1].

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 [5] :

$$H = \underbrace{-\sum_{k=1}^{2n} \frac{\hbar^2}{2 \cdot m_e} \cdot \nabla_k^2}_{\text{énergie cinétique des électrons}} - \underbrace{\sum_{k=1}^{2n} \sum_{A=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A}{r_{kA}}}_{\text{énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux}} + \underbrace{\sum_{k=1}^{2n} \sum_{l>k}^{2n} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot r_{kl}}_{\text{énergie de répulsion électrostatique entre les électrons}} - \underbrace{\sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2 \cdot M_A} \nabla_A^2}_{\text{énergie cinétique des noyaux}} + \underbrace{\sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}}}_{\text{énergie de répulsion électrostatique entre les noyaux}} \quad [6]$$

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 [1].

II.2.1.2: L'approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé de simplifier la résolution de l'équation [6] en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde Ψ . 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 [7].

En d'autres termes, pour une conformation R donnée des noyaux, seule la contribution électronique $\varepsilon(R)$ à l'énergie totale E est nécessaire pour connaître les propriétés du système. Cela revient donc à résoudre deux équations du type Schrödinger, l'une pour la partie nucléaire et l'autre pour la partie électronique. La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born et Oppenheimer, peut donc s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_R(\mathbf{r}) \cdot \varnothing(\mathbf{R}) \quad (2)$$

Où $\varnothing(\mathbf{R})$ est la fonction d'onde nucléaire, $\Psi_R(\mathbf{r})$ est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions R des noyaux figés, r et R étant respectivement les positions des électrons et des noyaux.

En écrivant l'hamiltonien H sous la forme :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}} - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{2n} \nabla_k^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

Où $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ est un potentiel dépendant de la position des électrons et des noyaux, on fait apparaître un opérateur électronique $H_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ de la forme :

$$H_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{2n} \nabla_k^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

On peut montrer, moyennant certaines approximations, que si l'on remplace l'expression (2) dans l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$H_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (3)$$

La fonction d'onde $\Psi_e(\mathbf{r})$ est une fonction propre de l'opérateur électronique H_e avec la valeur propre $\varepsilon(\mathbf{R})$, pour des positions R des noyaux figées.

En résolvant l'équation (3) pour plusieurs positions successives des noyaux, on obtient alors une fonction de R :

$$U(\mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}}$$

Qui représente l'énergie Born-Oppenheimer du système en fonction des positions R des noyaux immobiles.

Born et Oppenheimer ont aussi montré que le mouvement des atomes est régi par une équation de type Schrödinger où le potentiel dépend de l'énergie électronique évaluée par l'équation (3) :

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + U(R) \right] \mathcal{O}(R) = E_N \mathcal{O}(R)$$

U(R) joue donc le rôle d'une énergie potentielle pour le mouvement des noyaux. L'ensemble des conformations R des atomes permet alors de construire une surface d'énergie potentielle appelée « surface de Born-Oppenheimer (BO) ». Il s'agira d'une fonction à 3N-6 variables (3N-5 pour les molécules linéaires) dont les minima correspondent aux géométries stables de la molécule. Au minimum de plus basse énergie correspond la géométrie à l'équilibre de la molécule. La détermination de U(R) et de ses dérivées première et seconde permet de localiser des points stationnaires sur la surface de BO et, par conséquent, d'élaborer des chemins réactionnels. Elle donne aussi accès aux constantes de force des molécules et donc aux fréquences de vibrations, de même que peuvent être calculées des propriétés telles que le moment dipolaire, la polarisabilité, etc.

Pour la résolution de la partie électronique, en considérant que le comportement des électrons n'est pratiquement pas modifié par les faibles déplacements des noyaux que l'on suppose comme étant figés dans leur position instantanée, l'hamiltonien dans l'approximation de Born-Oppenheimer se limite aux composantes électroniques seules :

$$H_e = - \sum_{k=1}^{2n} \frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^{2n} \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{KA}} + \sum_{k=1}^{2n} \sum_{l>k}^{2n} \frac{1}{r_{kl}}$$

On remarque cependant que le dernier terme $\sum_{k=1}^{2n} \sum_{l>k}^{2n} \frac{1}{r_{kl}}$ est un opérateur

biélectronique alors que les deux premiers sont monoélectroniques, ce qui pose une difficulté ultérieure pour le traitement de la fonction Ψ_e

II.2.1.3: Approximation de Hartree-Fock :

L'approximation orbitalaire, introduite par Hartree en 1928 [8], consiste à écrire la fonction d'onde pour un système polyélectronique sous forme de produit de spin-orbitales mono électroniques supposées normalisées.

$$\Psi_e(1, 2, 3 \dots n_e) = \varphi(1) \cdot \varphi(2) \cdot \varphi(3) \dots \varphi_{n_e}(n_e)$$

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

$$\varphi_i(n_i) = \varphi_i(r_i) \cdot (S_i) \tag{5}$$

On associe à la fonction de spin $\eta_{(si)}$ 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 [9] 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 [10]. 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

$$\Psi_{(e)}(1, 2, 3, \dots n_e) = \frac{1}{\sqrt{n_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_n(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(n_e) & \varphi_2(n_e) & \dots & \varphi_n(n_e) \end{vmatrix} \tag{6}$$

$\frac{1}{\sqrt{n_e!}}$ Est le facteur de normalisation

II.3: PRINCIPALES METHODES DE LA CHIMIE QUANTIQUE :

II.3.1 : Historique :

Les fondements de la Chimie Quantique sont apparus et se sont beaucoup développés dans les années 1920 grâce à des scientifiques comme Bohr, Schrödinger, Born, Oppenheimer, Hartree ou encore Slater. En 1930, Hartree et Fock développèrent la méthode du champ autocohérent qui permit d'effectuer les premiers calculs ab initio sur des systèmes diatomiques. Il fallut attendre les années 1950 pour que l'ordinateur fasse son apparition. En 1964, Hohenberg et Kohn ont défini un théorème, la théorie de la fonctionnelle de la

densité(DFT). En 1970, Pople créa Gaussian qui est aujourd'hui le logiciel de modélisation de très loin le plus utilisé. Les méthodes semi-empiriques et l'utilisation des bases de fonction gaussiennes se sont particulièrement développées dans les années 1970 et 1980. Avec la forte augmentation de la puissance de calcul, la modélisation s'est invitée dans nos ordinateurs à partir des années 1990. En 1993 apparaît la méthode B3LYP, méthode hybride qui permet d'effectuer des calculs DFT. en 1998, le prix Nobel de chimie a été décerné à John. A. Pople et Walter Kohn pour leurs travaux dans le domaine de la chimie informatique et la modélisation moléculaire (chimie quantique) [11 ;12].

II.3.2 : Objectifs de la modélisation moléculaire:

Nous citons dans ces lignes les principaux objectifs de la chimie théorique [13],

- Visualisation et dessin des molécules à partir de données structurales.
- Utilisation de banques de données pour identifier les systèmes moléculaire; Obtention d'informations sur les mouvements dynamiques des molécules et sur leurs énergies.
- Déterminer les propriétés moléculaires et les distances interatomiques.
- Reproduction et prédiction qualitative des propriétés des molécules et des macromolécules.
- Corrélation entre des propriétés moléculaires et une structure moléculaire donnée
- Évaluation de la validité d'une structure moléculaire.

La plupart des méthodes de calculs quantiques utilisent l'approximation de Born-Oppenheimer (BO).

II.3.3 : Méthodes de calculs :

Les méthodes dérivant de la mécanique quantique sont nombreuses et chacune présente avantages et inconvénients. Choisir la plus exacte n'est pas nécessairement une garantie de succès: il convient d'identifier celle qui se prêtera le mieux aux études envisagées

II. 3.3.1 : Méthodes semi empiriques :

Dans un calcul ab initio la plus grande proportion du temps de calcul est invariablement pour l'évaluation des intégrales. Le nombre d'intégrales a évalué augmente rapidement d'environ N^4 , où N est le nombre de fonctions de base des orbitales atomiques. Certaines de ces intégrales sont faciles à calculer, tel que les intégrales mono-électroniques, tandis que

d'autres sont beaucoup plus difficiles, en particulier les intégrales bi-électroniques à trois et quatre centres qui apparaissent au cours du processus de résolution. La voie la plus évidente pour réduire ce temps de calcul est de négliger un certain nombre de ces intégrales à évaluer ou encore de les approximer d'une manière efficace, c'est la principale motivation des méthodes semi-empiriques. Plusieurs méthodes semi-empiriques ont été développées telles que CNDO, MNDO, NDDO, ...etc. Les méthodes les plus connues sont la méthode AM1 "Austin Model 1" [14] et la méthode PM3 "Parametrization Model 3" [15] qui offrent des avantages réellement significatifs concernant la rapidité du calcul et une plus grande flexibilité dans la dimension du système à étudier.

II.3.3.2 : Méthodes ab initio:

Le but ultime en chimie quantique est de pouvoir résoudre l'équation de Schrödinger, ce qui revient à chercher les énergies. Les méthodes ab-initio sont des méthodes non empiriques, il n'y a pas d'approximation à faire sauf celle de Born Oppenheimer et l'approximation OM-CLOA [16]. Dans les méthodes ab-initio, toutes les particules (noyaux et électrons) sont traitées explicitement. Cette méthode permet d'obtenir des résultats fiables et précis pour des molécules de petite taille. Cependant il est également possible d'obtenir de bons résultats à partir de méthodes quantiques moins exigeantes en moyens informatiques : les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont atteint un niveau de fiabilité compétitif avec des méthodes ab initio incluant la corrélation électronique, tout en permettant de réduire considérablement la charge de calculs.

II. 3.3.3 : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT):

Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) reposent sur le théorème d'Hohenberg-Kohn [17] décrit en 1964. Ce théorème stipule que toutes les propriétés électroniques d'une molécule peuvent être déterminées à partir de sa densité électronique. Un an plus tard, en introduisant des orbitales dans l'expression de la fonctionnelle d'énergie, Kohn et Sham [18] ont développé l'algorithme auto-cohérent (SCF) de la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette autre méthode, plus récente, repose justement sur une approximation plus abrupte: remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique. Le théorème de Hohenberg-Kohn [Hohenberg] donne une légitimité théorique à cette méthode en démontrant l'existence d'un lien entre la densité électronique et l'énergie totale, dans l'état fondamental du système. De même, il convient en

DFT comme dans les méthodes de type Hartree-Fock de faire préalablement un choix judicieux de base d'états. L'allégement calculatoire apporté par la DFT fut la cause de son succès depuis les années 1970 en physique du solide ou les systèmes étudiés comportent souvent un nombre d'atomes interdisant le recours aux méthodes ab initio précédemment citées. Par contre, en chimie quantique, il fallut attendre les années 1990 [Becke] [Lee4] pour que des approximations plus raffinées rendent la DFT suffisamment précise face aux méthodes ab initio.

II.4 : Le choix des méthodes [19] :

Pour les **grosses molécules** (>1000 atomes) : protéines ou polymères, les capacités informatiques actuelles ne permettent pas de faire de la Chimie Quantique sur toute la molécule,

→ Mécanique Moléculaire (MM)

Pour les plus **petites molécules** on peut utiliser la chimie quantique (QM)

- jusqu'à 1000 atomes : méthodes semi-empiriques
- jusqu'à 100 atomes : méthodes DFT ou ab initio

Penser à un compromis entre le temps de calcul et l'écart avec l'expérience.

✚ **Remarque** les nombres d'atomes précisés ici ne sont que très indicatifs. Cela dépend bien entendu (i) du type de calcul que l'on souhaite effectuer, (ii) des machines de calcul à disposition...

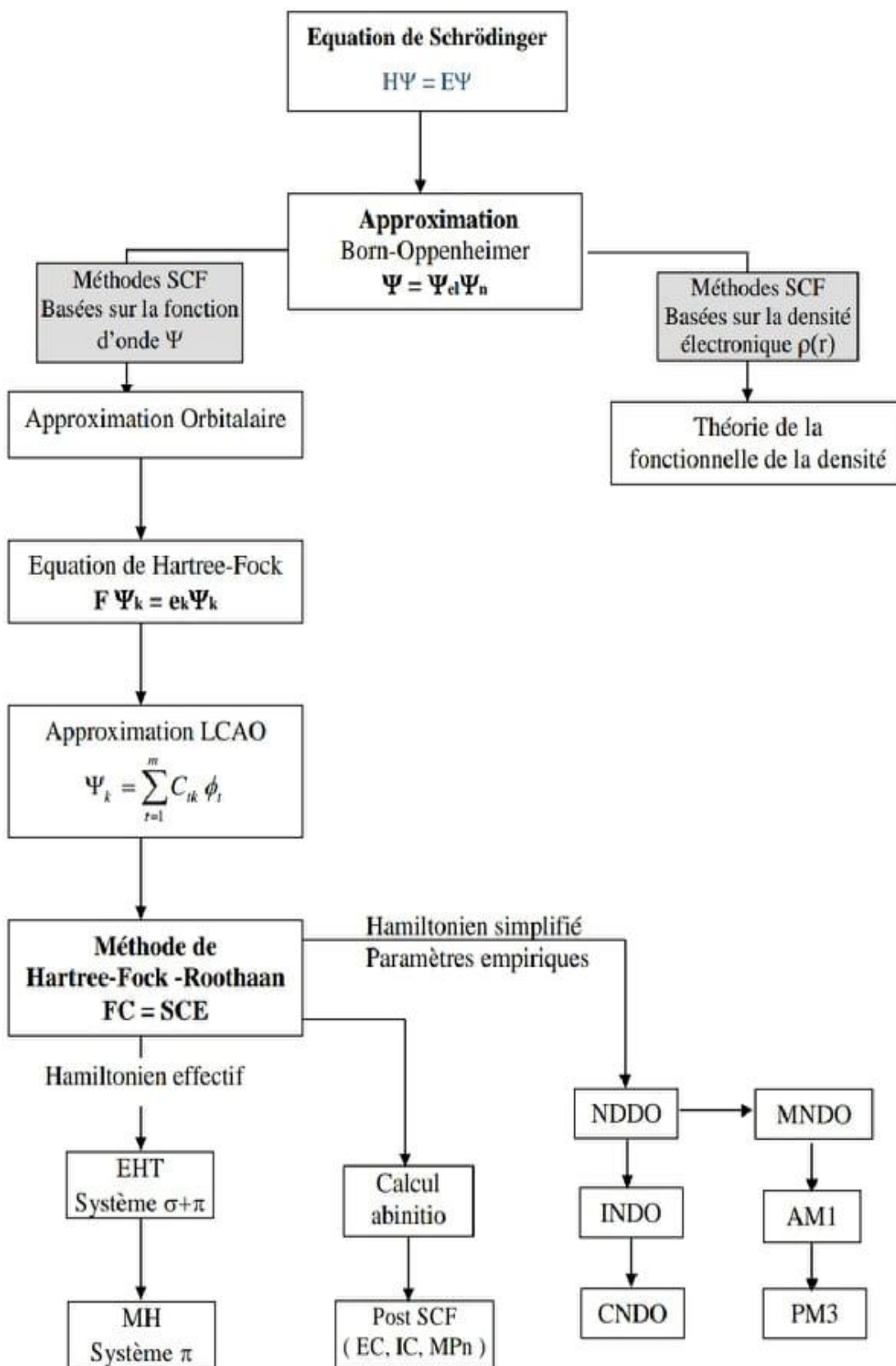


Figure II.1 : Organigramme des méthodes utilisées en chimie quantique

II.5. Logiciels utilisés :

II.5.1. ChemBio3D :

Il peut être utilisé pour la création, la manipulation et l'analyse des structures moléculaires en trois dimensions, qui peuvent être créées ou importées par le programme ChemDraw. On peut dire que ce logiciel est un outil indispensable dans le domaine de la chimie, la médecine, la biologie, ...etc [20].

II.5.2. Gaussian :

Gaussian est un programme utilisé par les chimistes, ingénieurs chimistes, biochimistes, physiciens et autres pour la recherche dans des domaines établis et émergents d'intérêt chimique. A partir des lois fondamentales de la mécanique quantique, Gaussian prédit les énergies, structures moléculaires et les fréquences de vibration des systèmes moléculaires, ainsi que de nombreuses propriétés moléculaires et électroniques issus de ces types de calcul de base. Il peut être utilisé pour étudier les molécules et les réactions en vertu d'un large éventail de conditions, y compris des espèces stables et des composés qui sont difficiles ou impossibles à observer expérimentalement, comme de courte durée et des structures intermédiaires et de transition. Notons que nous avons utilisé dans ce mémoire la version gratuite 2003[21]. Notons que la dernière version utilisée actuellement par les laboratoires et les centres de recherche est celle de l'année 2009. Le code Gaussian est rapidement devenu un programme de structure électronique très populaire et largement utilisé.

II.6 : Fonctionnelle d'échange-corrélation :

Étude d'un solide peut être ramenée à la résolution d'équation de Kohn et Sham. Ce schéma idéal souffre toutefois d'un défaut majeur : on ne connaît pas la fonctionnelle d'échange-corrélation. Il est donc nécessaire d'en faire des approximations.

II.6.1 Approximation de la Densité Locale (LDA) :

En tout premier lieu vient l'approximation de la densité locale ou LDA. L'idée est de négliger l'impact des variations locales de la densité électronique sur l'énergie d'échange et corrélation. La contribution de la fonctionnelle d'énergie d'échange corrélation à l'énergie totale de système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion de gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (7)$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange corrélation par électron dans un gaz d'électron homogène de densité électronique ρ . Cette quantité peut être séparée en contributions d'échange et de corrélation.

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})]. \quad (8)$$

La partie échange est connue analytiquement et provient de la fonctionnelle formulée par Dirac [22].

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (9)$$

La partie corrélation a été interpolée sur des calculs de Monte Carlo Quantique afin d'obtenir une formule analytique. La recherche de fonctions analytiques conduit à l'élaboration de divers fonctionnelles. Pour les fonctionnelles les plus utilisées en LDA en trouvant celle proposée par Perdew et Wang [23] et celle de Vosko, Wilk et Nusair (1980) [24]. L'approximation de la densité locale donne de nombreux bons résultats dans le cas des systèmes pour lesquels la densité électronique varie lentement.

II.6.2 : Approximation de la Densité Locale de Spin :

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit naturellement à la LSDA où S désigne le spin électronique [25]. Introduit le spin consiste à considérer deux populations $\rho_\alpha(\vec{r})$ et $\rho_\beta(\vec{r})$ ($\alpha: \uparrow, \beta: \downarrow$) dans la matrice densité tel que

$$\rho(\vec{r}) = \rho_\alpha(\vec{r}) + \rho_\beta(\vec{r}) \quad (10)$$

Formellement, les deux approximations LDA et LSDA ne se différencient que par le fait qu'à la place de l'équation (7), on écrit

$$E_{xc}[\rho_{\alpha}(\vec{r}), \rho_{\beta}(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_{\alpha}(\vec{r}), \rho_{\beta}(\vec{r})] d\vec{r} \quad (11)$$

L'approximation LSDA peut également être formulée à partir de la densité totale et de la polarisation de spin ξ :

$$\xi = \frac{\rho_{\alpha}(\vec{r}) - \rho_{\beta}(\vec{r})}{\rho(\vec{r})} \quad (12)$$

L'approximation LSDA permet une description correcte des comportements physiques dans un solide magnétique [26]. Elle donne une énergie d'échange et de corrélation qui est généralement sous évaluée d'environ 10%. Cette approximation est bien adaptée pour des calculs ne demandant pas de grande précision mais sera cependant insuffisante dans le cas contraire.

II. 6.3 : Approximation du Gradient Généralisé :

Un développement ultérieur dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'énergie d'échange corrélation consiste à rendre la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $\nabla\rho$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho] d\vec{r}. \quad (13)$$

Il existe de nombreuses paramétrisations de la fonctionnelle ε_{xc}^{GGA} , celles les plus utilisées sont les fonctionnelles proposées par Becke en 1988 [27], Perdew et Wang en 1992 [26] ou encore Perdew-Burke-Ernzerhof en 1996 [28]

II.7 : Avantages et inconvénients des méthodes de Chimie Quantique [19]

✓ Inconvénients

- Les calculs peuvent être très longs
- Nécessite une bonne connaissance des équations de base

✓ Avantages

- Donne des informations sur toutes les propriétés liées à la structure électronique
- Les méthodes peuvent donner des informations très fiables
- On travaille à 0 K mais on peut également prendre en compte la température

II. 8 : Conclusion :

La théorie de la fonctionnelle de la densité s'est rapidement imposée comme un moyen relativement rapide et fiable pour simuler les propriétés électroniques et structurales pour l'ensemble des éléments du tableau périodique allant de la molécule au cristal. Dans ce chapitre, Nous avons présenté la théorie DFT et nous avons discuté surtout les points essentiels et relatifs à notre travail. De nos jours la DFT est un outil puissant qui présente un grand succès dans des nombreuses applications. Dans le cadre de la DFT, il existe des techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes et aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux. Les études ab-initio menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses, elles ont donné des résultats fiables en les comparants avec les mesures expérimentales [29].

Bibliographie

- [1]: **Nicolas, Chéron.** Rappels de chimie théorique. Lyon : Ecole Normale Supérieure de Lyon, 27 septembre 2011.
- [2]: Thèse de Licence en chimie pharmaceutique. Etude théorique des paramètres structuraux des substances antibactériennes (les sulfamides). [En ligne] université de biskra, 2013.
- [3]: **Douce, J.P Weber, J.** Computer-aided molecular design. [Theory and applications] London : Academic press, 1996. 266.
- [4]: **Rivail, J.L.** Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes. Deuxième édition. [En ligne] 1994.
- [5]: **T.Epstein.** The variation Method in Quantum Chemistry. New-York : Academic Press, 1974.
- [6]: **Schrödinger, (a).** E. Ann. Phys. 1926, 79, 361. s.l. : (b) Schrödinger, 1926. E. Ann. Phys. 1926, 79, 489 .
- [7]: **Born, D et Oppenheimer, J.R.** Ann. Phys. s.l. : Rev, 1927. 84, 457 .
- [8]: a) **D. R. Hartree, Proc.** Cambridge Philos.Soc.1928,24,89.
b) **D. R. Hartree, Proc.** Cambridge Philos. Soc. 1928. 24,426.
- [9]: a) **V. Z. Fock, Z.** Phys. 1930,61,126.
b) **V. Z. Fock, Z** Phys. 1930,62,795.
c) **J. C. Slater, Phys.Rev.** 1930,48,35.
d) **J. C. Slater,Adv,** Quantum Chem, 1972. 6, 1.
- [10]: **J. L, Rivail.** Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes. Paris : Inter-Editions/ Editions du CNRS, 1989.
- [11]: **Ohanessian, G.** Applications de la Chimie Quantique en Chimie-Cours,. Orsay : École Polytechnique, 2005.
- [12]: **Pollet, R.** Méthodes de la Chimie Quantique, Cours de Master de Chimie–2ème année. Paris : Université Paris-Sud 11 et ENS Cachan, 2006.

- [13]: **Niazi, S. K.** Preformulation Handbook of Chemical. USA : Pharmaceutical Scientist Inc, 2007.
- [14]: **Dewar, M. J. S., et al.** Soc. 1985. pp. 3902-3909. 107.
- [15]: **J. J. P, Stewart, J.** Comput. 1989. pp. 209–220. 10.
- [16]: **Boucekkine, G.** Méthodes de la chimie quantique. Ing : Techn, 2007.
- [17]: **P, Hohenberg et W, Kohn.** Physical Review B. 1964. pp. 864-871. 136.
- [18]: **W, Kohn et J.L, Sham.** Physical Review A. 1965. pp. 1133-1138. 140.
- [19]: Les méthodes de Mécanique Quantique. [En ligne] 2009. <http://unt-ori2.crihan.fr>.
- [20]: Chem Office 8.0. CambridgeSoft.Com, Cambridge, MA. 2008.
- [21]: **M.J, frisch; G.W, Trucks; H.B, Schlegel; G.E, Scuseria; M.A, Robb; J.R, Cheeseman; J.A, Montgomery; Jr; T, Vreven; K.N, kudin; J.C, Burant; J.M, Millam; S.S, Iyengar; J, Tomasi; V, Barone; B, Mennucci; M, Cossi; G, Scalmani; N, Rega; G.A, Petersson; H, Nakatsuji; M, Hada; M, Ehara; K, Toyota; R, Fukuda; J, Hasegawa; M, Ishida; T, Nakajima; Y, Honda; O, Kitao; H, Nakai; M, Klene; X, Li; J.E, Knox; H.P, Hratchian; J.B, Cross; V, Bakken; C, Adamo; J, Jaramillo; R, Gomperts; R, E Stratmann; O, Yazyev; A, J Austin; R, Cammi; C, Pomelli; J, W Ochterski; P, Y Ayala; K, Morokuma; G, A Voth; P, Salvador; J, J Dannenberg; V, G Zakrzewski; S, Dapprich; A, D Daniels; M, C Strain; O, Farkas; D, K Malick; A, D Rabuck; K, Raghavachari; J, B Foresman; J, V Ortiz; Q, Cui; A, G Baboul; S, Clifford; J, Cioslowski; B, B Stefanov; G, Liu; A, Liashenko; P, Piskorz; I, Komaromi; R, L Martin; D, J Fox; T, Keith; M, A Allaham; C, Y Peng; A, Nanayakkara; M, Challacombe; P, M.W Gill; B, Johanson; W, Chen; M, W Wong; C, Gonzalez; J, A Pople;.** Gaussian 03. revision E.01. [En ligne] Gaussian,Inc :Wallingford, CT, 2004. <http://www.gaussian.com>.
- [22]: **P, A, M.Dirac.** Proc. Camb, phil : Soc, 1930. 376. 26.
- [23]: **J, P Perdew.** Phys. Rev : B 33, 1986. 8822.
- [24]: **S, H Vosko, L, Wilk et M, Nusair.** Can.J. Phys. 1980. 58.
- [25]: **J, P Perdew; J, A Chevary; S, H Vosko; K, A Jackson; M, R, Pederson; D, J, Singh; C, Fiolhais.** Phys. Rev : B 48, 1993. 4978.

[26]: **J, P, Perdew et Y, Wang.** Phys. Rev : B 45, 1992. 13244.

[27]: **A, D, Becke.** Phys. Rev : A, 1988. Vol. 38. 3098.

[28]: **J, P, Perdew, K, Burke et M, Ernzerhof.** Phys. Rev : Lett, 1996. Vol. 77. 3865.

[29]: **Aicha, Bahnes.** étude de deux méthode de premier principe appliquées aux Heuslers.
oran : s.n., 2014.

Chapitre N°III



Etude de la stabilité des complexes de Nickel, Cuivre, platine et fer à ligand salicylidène aniline substitué en position ortho

III. Introduction générale

Les ligands bases de Schiff ont pu occuper une place privilégiée dans le domaine de la chimie de coordination [1] grâce à leur vaste champ d'applications dans différents domaines. Les bases de schiff peuvent être utilisées dans la préparation des complexes métalliques (conception de matériaux), traitement des eaux dans le domaine industriel, et l'activité biologique comme des agents antibactériens et antifongiques [2 ; 3]. L'importance particulière de ce type de ligands est due essentiellement à la facilité de synthèse de complexes de coordination à ligands bases de schiff ainsi que dans leur représentation structurale. Les ligands bases de Schiff sont des composés contenant la fonction imine ($C=N$). Ils ont été rapportés pour la première fois par Hugo Schiff en 1864 et sont produits de la condensation des cétones soudes aldéhydes avec des amines primaires. La formation de la base de Schiff a lieu généralement sous l'effet catalytique d'un acide, d'une base ou avec la chaleur. Les communes bases de Schiff sont de solides cristallins faiblement basiques [4].

III.1 : Généralités sur les métaux:

Les métaux de transitions qui sont des éléments électropositifs sont en majorité susceptibles de former des complexes de coordination. Au cours de notre travail on s'est intéressé à l'étude des métaux de transitions, se sont les éléments qui interviennent dans la classification périodique au moment où les orbitales d commencent à être remplies [5].

Les métaux du bloc d (Les métaux de transitions), les plus utilisés dans la synthèse des complexes à ligands base de schiff sont: Fe, Ni, Co, Zn, Mn, Cu et Cd [6].

Dans ce chapitre on a opté à l'étude des éléments nickel, cuivre, platine et fer.

III.2. Les propriétés physiques et chimiques du Nickel, Cuivre Platine et Fer :

III. 2.1 : Le Nickel (Ni) [7]:

Il a été isolé d'abord et reconnu comme élément par Bronstedt vers les années 1751, puis dérivé en forme pure par Richter en 1804. Le métal prend son nom de 'allemand Nickel' de deux mots et de 'kupfernickel', qui signifient vieux Nick (ou Satan) et vieux cuivre de Nick, respectivement. L'abondance du nickel dans la croûte terrestre est seulement 84 mg/kg, le 24^{ème} élément le plus abondant. On le trouve dans la plupart des météorites, en particulier dans les météorites ou les sidérites de fer, alliés avec du fer. Sa concentration moyenne en eau

de mer est 0.56 de µg/ml. Le nickel est l'un des composants principaux du noyau terrestre, comportant environ 7%. Il est brillant argenté-blanc ; structure cristalline cubique face au centre ; malléable ; ferromagnétique ; densité 8.908 g/cm³ à 20°C ; dureté 3.8 Mohs ; fontes à 1,455°C ; se vaporise à 2,730°C ; résistivité électrique 6.97 microhm-cm à 20°C , insoluble dans l'eau ; se dissout en acide nitrique dilué ; légèrement soluble dans le HCL dilué et le H₂SO₄ insoluble dans la solution ammoniacale.

Les applications les plus importantes du métal de nickel comportent son utilisation dans de nombreux alliages. De tels alliages sont employés pour construire le divers équipement, navires de réaction, mettant d'aplomb les pièces, le missile, et les composants aérospatiaux. Le métal soi-même a quelques utilisations importantes. Des anodes de nickel sont utilisées pour le nickelage de beaucoup de métaux non précieux pour augmenter leur résistance à la corrosion. Nickel et raney du nickel sont employés dans l'hydrogénation ou la déshydrogénation catalytique des composés organiques comprenant des oléfines, des graisses, et des pétroles.

III. 2.2 : Le cuivre (Cu) [8]:

Est un élément de transition de symbole Cu ayant une masse atomique 29 g/mole et qui a une couleur rose très particulière, de structure électronique externe 3d¹⁰4s¹. Le cuivre est un très bon conducteur thermique et électrique ; il réagit très lentement avec HCl concentré. La plupart des composés de cuivre (II) se dissolvent facilement dans l'eau en donnant l'ion hydraté bleu (Cu (H₂O) 6)⁺² et (CuCl₂, 2H₂O). Les propriétés déterminant les emplois du cuivre et de ses alliages sont par ordre d'importance : la conductivité électrique, la résistance à la corrosion, la conductivité thermique, la malléabilité, l'aptitude au soudage et au brasage, les propriétés fongicides.

III.2.3 : Le platine (Pt) [9] :

Le platine a été découvert par Julius Caesar Scaliger (II) en 1557. Étymologie du nom: vient de l'espagnol plata signifiant argent. La couleur grise du platine ressemble à celle de l'argent terni. Le platine est un métal argenté, rare, très lourd et mou. Il ne réagit ni avec l'oxygène, ni avec l'eau. On trouve du platine à l'état natif. Le platine est utilisé en joaillerie, dans la fabrication de creusets, de récipients spéciaux et comme catalyseur. Allié au cobalt il permet de fabriquer des aimants très puissants. On s'en sert pour les étalons de masse et de longueur. Il résiste à la corrosion et aux acides, mais il est attaqué par l'eau régale ; Nombre

atomique Pt 78 dans le Groupe 10 et Période 6 la Configuration électronique $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^96s^1$
Nombre d'oxydation +2 +4 et électronégativité 2.2 Rayon atomique / pm= 137.3 Masse
atomique relatives 195.084 g/mole.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

- ✓ Densité / g dm^{-3} : 21450 (293 K)
- ✓ Volume molaire / $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$: 9.09 (293 K)
- ✓ Résistivité électrique / $\mu\Omega \text{ cm}$: 10.6 (20 °C)

III. 2.4 : Le fer (Fe) :

Le fer est l'élément chimique métallique de numéro atomique 26, de symbole Fe. Dans la classification périodique, il se place dans la première série de transition entre le [manganèse](#) et le [cobalt](#). Ses propriétés chimiques sont voisines de celles du cobalt. C'est un métal très ductile et malléable qu'on peut modeler sans le fondre. Les propriétés mécaniques dépendent de la pureté et sont en particulier grandement modifiées dans les aciers (alliages avec le [carbone](#) et divers éléments). Elles peuvent être très améliorées par des traitements thermiques. En outre, le fer subit une importante [corrosion](#), ce qui explique qu'il subsiste peu d'objets anciens façonnés dans ce métal, par comparaison à ceux qui sont en [or](#), en [argent](#) ou en [cuivre](#) [10].

Physico-chimie : Il existe quatre isotopes stables, de nombre de masse 56, 54, 57 et 58, classés par ordre d'abondance. Six isotopes radioactifs de nombre de masse 52, 53, 55, 59, 60 et 61, de période de décroissance respective 8 h, 9 min, 3 ans, 45 j, 10^5 ans et 100 min ont été synthétisés. La résistivité électrique du fer est très sensible aux traces d'impuretés et aux défauts de structure des échantillons. C'est ce qui explique que les résultats publiés ne soient pas toujours identiques. À 0 °C, les valeurs trouvées s'échelonnent entre 8,57 et 9,67 $\mu\Omega \text{ cm}$; à 20 °C, entre 9,68 et 10,5 $\mu\Omega \text{ cm}$. Le rapport de résistivité résiduelle à l'[hydrogène](#) liquide ($\rho_{\text{amb}} / \rho_{\text{H}}$) peut atteindre 5 500. Dans le domaine optique, le spectre du fer est très complexe : entre 185,5 nm et 1197,3 nm, il comporte 3 606 raies dont certaines ont été choisies comme références. [10]

Le fer [11]

- ✓ Etat fondamental: $3d^6, 4s^2$ → on attend donc les ions $Fe^{2+} (3d^6)$ et $Fe^{3+} (3d^5)$
- ✓ C'est le 4^{ème} élément en terme d'abondance terrestre ($O > Si > Al > Fe$), 4.7% en masse.
- ✓ Les ions libres sont très paramagnétiques - spin élevé (champ faible): 4e- pour Fe^{2+} et 5e- pour Fe^{3+}
- ✓ Rayons ioniques : $r (Fe^{3+}) = 0.645 \text{ \AA}$ et $r (Fe^{2+}) = 0.78 \text{ \AA}$; donc Fe^{3+} est plus polarisant que Fe^{2+} .
- ✓ Les liaisons avec les ions Fe^{3+} sont plus covalentes car le rapport q/r^2 est plus grand.

III. 3: Les bases de Schiff :

III. 3.1 : Généralités sur les bases de Schiff :

Les bases de Schiff, nommé d'après Hugo Schiff en 1864 [12] sont des ligands largement exploités en chimie médicale et chimie de coordination, et ce revient à la simplicité de leurs préparation, la diversité de leurs application par le biais de la stabilité relative de leurs complexes avec la majorité des métaux de transition, ces ligands présentent des intérêts potentiels très variées pour un grand nombre de domaines interdisciplinaires [13].

III. 3.2 : Définition:

Une base de Schiff est définie comme étant le produit résultant de la condensation d'une amine primaire avec une cétone ou aldéhyde. Elle est un composé comportant une double liaison $C=N$ avec l'atome d'azote lié à un groupe aryle ou alkyle [13].

Les bases de Schiff au sens large ont une formule générale de type $R_1R_2C=NR_3$, où R est une chaîne organique. Dans cette définition la base de Schiff est synonyme d'azométhine. Certains limitent la définition aux aldimines secondaires (azométhines ou le carbone n'est lié qu'à un seul hydrogène), et ont donc pour formule générale $RCH=NR'$. La chaîne carbonée sur l'atome d'azote fait des bases de Schiff (une imine) stable. Les bases de Schiff dérivées de l'aniline, où R_3 est donc un phényle ou un phényle substitué sont appelées aniles.

III. 3.3 : Structure générale d'une base de Schiff :

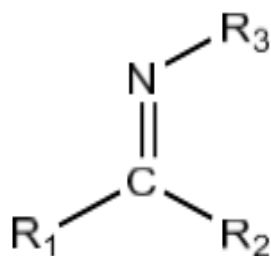


Figure 1: Structure générale d'une base de Schiff

III. 3.4 : Réaction de synthèse de base de schiff :

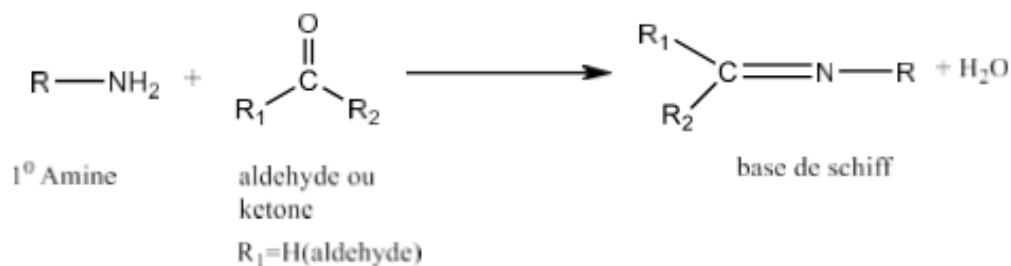


Figure 2 :La formation d'une base de Schiff à partir d'aldéhydes (ou) cétones

III.3.5 : Mécanisme réactionnel :

On note que dans cette réaction, l'élimination d'eau est nécessaire pour pouvoir déplacer l'équilibre vers la formation de la fonction iminiques ; qui est la base de Schiff. Mobilité des hydrogènes liés à l'azote permet également des condensations avec les aldéhydes aliphatiques : il se forme des imines stables « les bases de Schiff » [14]. Cette réaction s'appelle l'addition nucléophile des amines sur les aldéhydes ou cétones, où au cours de la première étape, le carbonyle est protoné (catalyse acide).

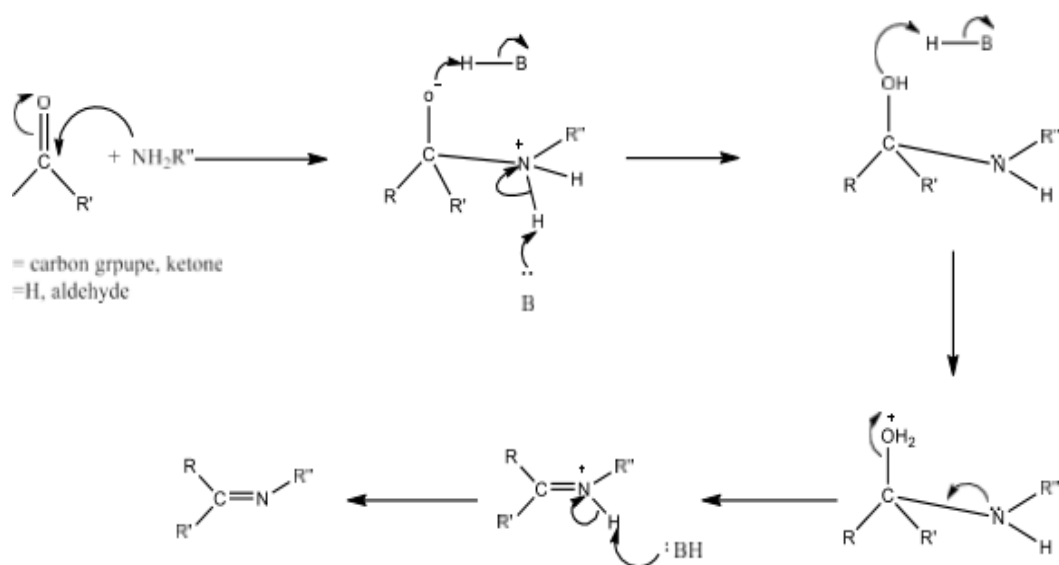


Figure 3: Mécanisme d'obtention d'une base de Schiff

III.3.6 : Caractérisation des bases de Schiff [15]

Les fréquences de vibration de la fonction imine ($-C=N$) des ligands des bases de Schiff sont comprises entre $1603 - 1680 \text{ cm}^{-1}$ selon la nature des différents substitués 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-visible des composés contenant un chromophore non-conjugué sont caractérisés par des spectres de transition de type $n-\pi^*$ dans l'intervalle $235 - 272 \text{ nm}$.

III. 3.7 : Utilisation des bases de Schiff [16] :

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.

III.3.8 : Application des bases de schiff [17] :

Grâce à leurs importances dans la vie humaine, les bases de schiff et ses complexes sont utilisés dans exploités dans divers domaines, parmi lesquels on cite leurs

- Le traitement de quelques maladies (accumulation du cuivre dans le foie, le cerveau au et les reins ou certaines formes de cancer).

- b) L'activité biologique (activité antifongique, antibactérienne).
- c) Dans le domaine de la chimie analytique (titrage, précipitation et séparation des métaux).
- d) l'oxydation catalytique des hydrocarbures qui sont diversifiés suivant la nature de fonction chimique des composés organiques, tel que l'oxydation des alcools, carboxylation des halogénures, oxydation des amines primaire, les phénols et les hydrocarbures.

III. 4. Etude de complexes de nickel, cuivre, platine et fer:

III.4.1. Méthode de calcul et optimisation de géométrie :

Les composés étudiés dans le cadre de cette mémoire comportent plus de cinquante atomes, la méthode choisie doit être capable de traiter des systèmes de taille importante avec précision. De plus il sera nécessaire non seulement d'accéder à l'énergie du complexe, mais également de pouvoir optimiser sa géométrie c'est pour quoi nous avons opté la DFT dont l'utilisation pour l'étude des complexes des métaux de transition a été largement validée [18 ;19]. L'ensemble des calculs présentés dans le cadre de ce chapitre ont été effectués avec le logiciel ADF développé par Baerrnds et Ellis [20]. Les calculs ont été effectués avec la base TZP avec un cœur gelé à 1s pour l'atome de carbone, l'azote et l'oxygène et une intégration évalué à 10° près.

III.4.2. Le choix du potentiel d'échange de corrélation :

En ce qui concerne le potentiel il a été montré en littérature que les géométries des complexes étudiés calculés au niveau B3LYP/ TZP donnent d'excellents résultats vis-à-vis des structures expérimentaux obtenues par la diffraction Des RX.

III.4.3. Etude des descripteurs géométrique :

La figure 4: montre les principaux paramètres structuraux calculés à la cour de ce chapitre

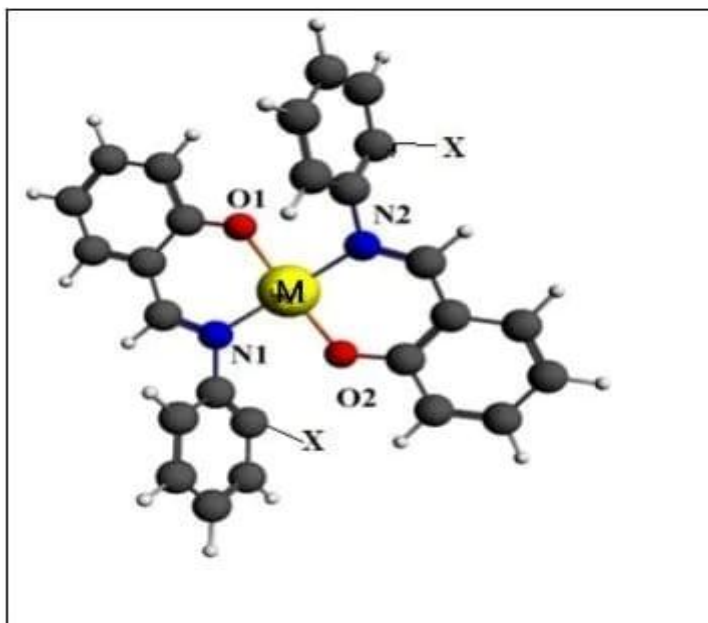
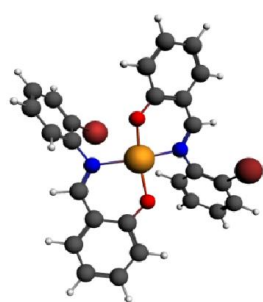


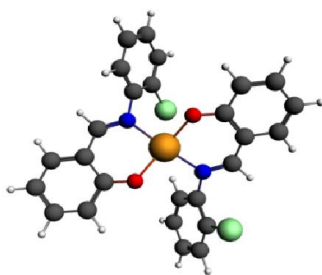
Figure 4 : Paramètres géométrique calculés

III 4.4. Présentation des complexes étudiés :

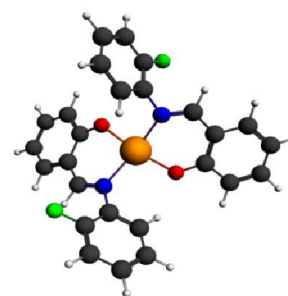
On présente sur les figures 5, 6, 7 et 8 les complexes étudiés au cours de ce chapitre optimisés au niveau de calcul DFT /BLYP/TZP.



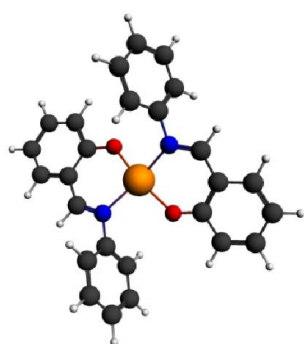
Cu(HSA Br)₂



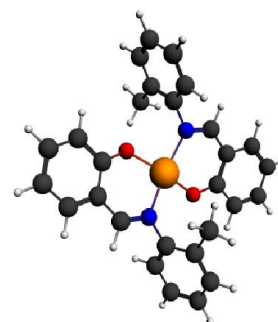
Cu(HSA Cl)₂



Cu (HSA F)₂



Cu (HSA)₂



Cu (HSA Me)₂

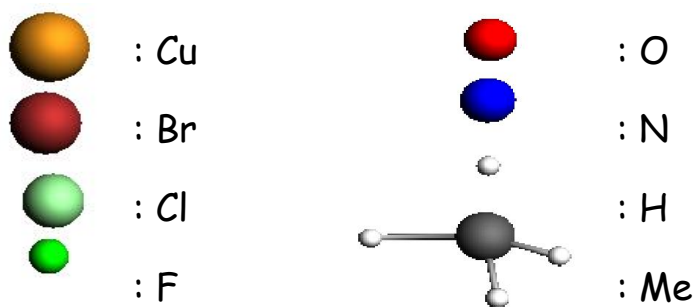
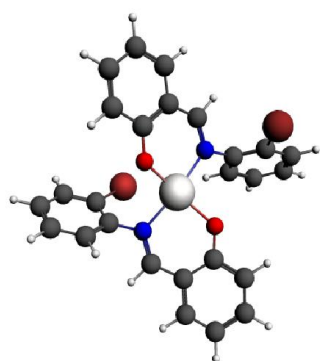
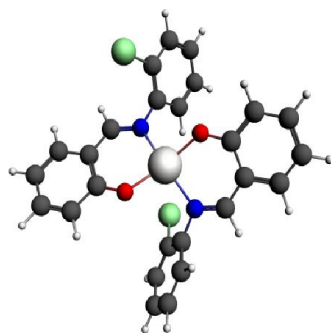


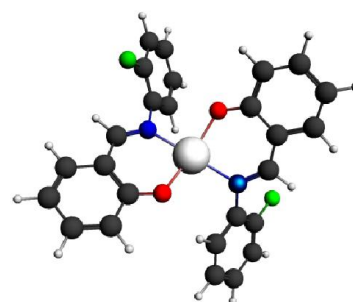
Figure 5: *Structure des complexes optimisés du Cu.*



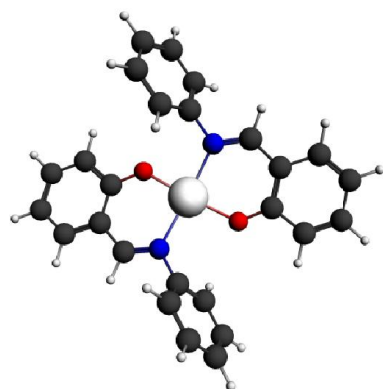
Pt (HSA Br) 2



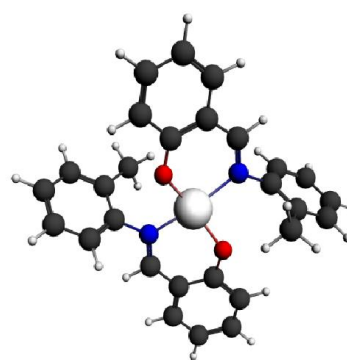
Pt (HSA Cl) 2



Pt (HSA F) 2



Pt(HSA) 2



Pt (HSA Me) 2

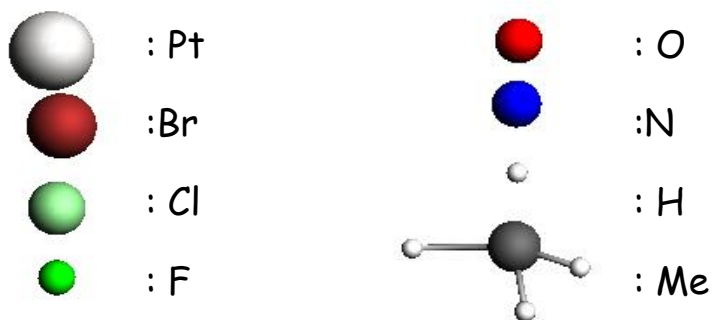
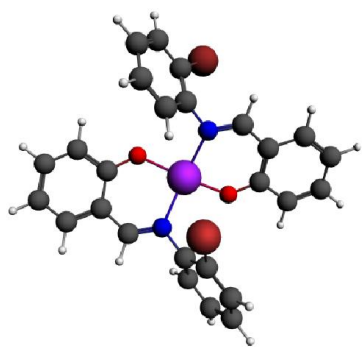
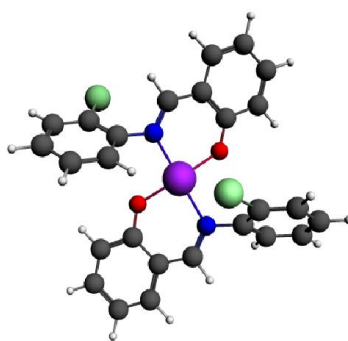


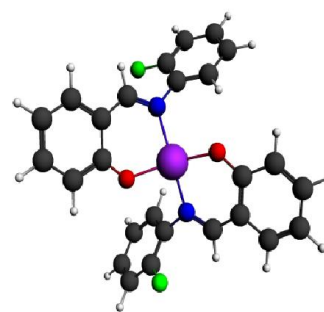
Figure 6: *Structure des complexes optimisés du Pt.*



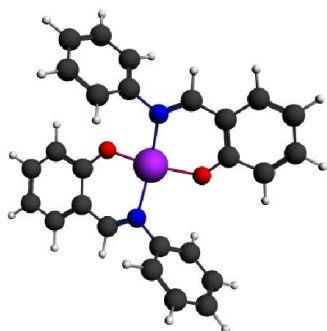
Fe(HSA Br)₂



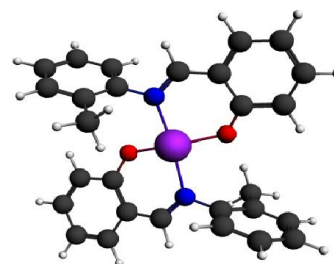
Fe(HSA Cl)₂



Fe (HSA F)₂



Fe (HSA)₂



Fe (HSA Me)₂

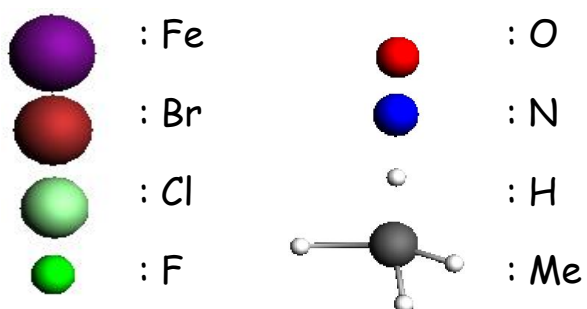
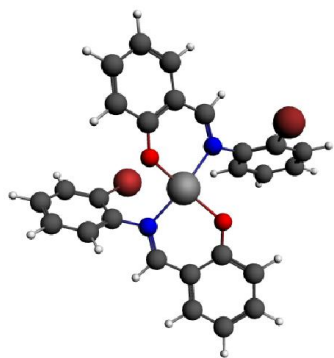
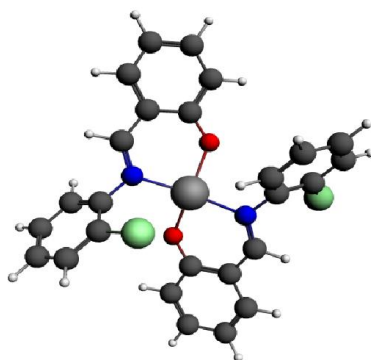


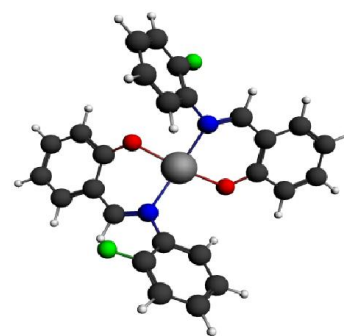
Figure 7: *Structure des complexes optimisés du Fe.*



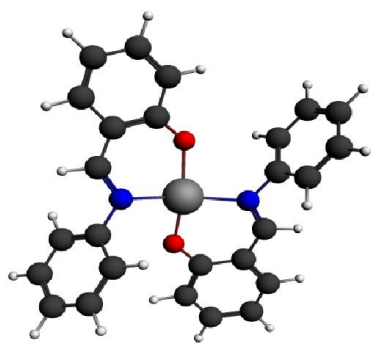
Ni(HSA Br)₂



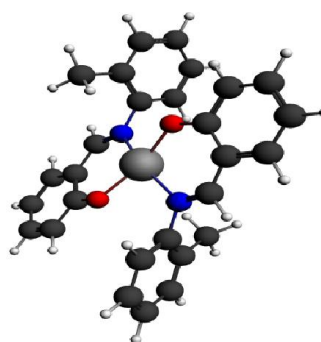
Ni(HSA Cl)₂



Ni (HSA F)₂



Ni (HSA)₂



Ni(HSA Me)₂

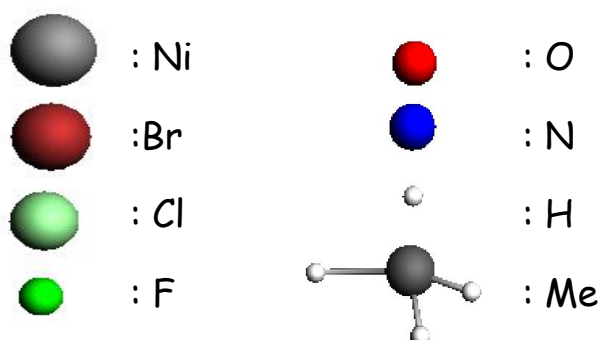


Figure 8: *Structure des complexes optimisés du Ni.*

III.4.5. Résultats et discussion

III.4.5.1. Analyse géométrique

Les Tableaux 1 et 2 donnent les valeurs des longueurs de liaisons (exprimées en Angstrum) du centre métallique aux atomes d'oxygène et aux atomes d'azote ainsi que les angles de valence (exprimés en degré) dans le but d'étudier l'influence des natures du substituant et du métal sur la description géométrique des systèmes étudiés. Les résultats portés dans ces tableaux ont permis de faire les constatations suivantes :

- ✓ La substitution des composés étudiés provoque, en général, un raccourcissement des liaisons métal-azote variant selon la nature du substituant par rapport à l'état non substitué.
- ✓ La substitution des composés étudiés provoque, en général, un allongement des liaisons métal-oxygène variant selon la nature du substituant par rapport à l'état non substitué.
- ✓ Les valeurs des longueurs de liaisons Pt-N et Pt-O correspondent aux valeurs les plus grandes comparées aux valeurs homologues avec les autres métaux de la série, en rapport avec le rayon du cation Pt^{+2} le plus grand.
- ✓ L'influence du substituant sur les angles de valence n'est pas ressentie d'une manière permettant de localiser les constatations dans un cadre déterminé.

Complexes		Longueur de liaison (pm)		Angle de liaison (°)			
		Pt-N1-2	Pt-O1-2	N1-Pt-O1	N2-Pt-O2	N1-Pt-N2	O1-Pt-O2
Pt	Pt(HSA) 2	216.3	212.1	90.2	90.1	179.4	179.7
	Pt (HSA F) 2	216.5	212.3	89.9	89.4	179.1	178.0
	Pt (HSA Cl) 2	215.6	212.2	90.3	90.2	179.9	179.9
	Pt (HSA Br) 2	215.6	212.1	90.1	90.1	179.9	180.0
	Pt (HSA Me) 2	215.1	212.5	89.9	89.7	177.9	177.0
		Longueur de liaison (pm)		Angle de liaison (°)			
		Cu-N1-2	Cu-O1-2	N1-Cu-O1	N2-Cu-O2	N1-Cu-N2	O1-Cu-O2
Cu	Cu (HSA) 2	209.8	198.0	91.5	91.6	160.8	156.3
	Cu (HSA F) 2	209.0	199.2	91.6	90.7	155.8	150.6
	Cu (HSA Cl) 2	207.0	199.0	92.5	92.2	150.5	147.0
	Cu (HSA Br) 2	207.4	198.9	92.2	92.1	152.8	148.9
	Cu (HSA Me) 2	209.5	198.2	91.1	91.1	163.9	161.7

Tableau III .1: Descripteur géométrique, distances (pm) des Cu (HSA X)2, Pt(HSA X)2 substituées et Angle de liaison(°)

Remarque : $M-N1-2 = M-N1 + M-N2 / 2$

$M-O1-2 = M-O1 + M-O2 / 2$

Complexes		Longueur de liaison (pm)		Angle de liaison (°)		
		Ni-N1-2	Ni-O1-2	N1- Ni-N2	O1-Ni-O2	
Ni	Ni(HSA) 2	197.4	189.2	175.2	174.4	
	Ni (HSA F) 2	196.3	191.2	170.6	165.1	
	Ni (HSA Cl) 2	197	189.5	179.8	179.7	
	Ni (HSA Br) 2	196.9	189.4	179.9	179.9	
	Ni (HSA Me) 2	197.1	189.6	176.5	175.7	
		Longueur de liaison (pm)		Angle de liaison (°)		
		Fe-N1-2	Fe-O1-2	N1-Fe- O1	N2-Fe-O2	N1-Fe-N2
Fe	Fe (HSA) 2	204.5	193.0	93.6	94.4	179.6
	Fe (HSA F) 2	202.3	193.6	93.2	93.2	179.8
	Fe (HSA Cl) 2	202.6	193.8	93.2	92.9	179.9
	Fe (HSA Br) 2	203.2	194.0	92.6	92.7	178.7
	Fe (HSA Me) 2	202.1	195.5	92.4	92.8	179.2

Tableau III .2: Descripteur géométrique, distances (pm) des Ni (HSA X)2, Fe (HSA X)2 substituées et Angle de liaison (°).

III. 4.5.2 Analyse de la structure électronique :

Pour arriver à une description complète des systèmes étudiés, nous avons mené en complément de l'étude géométrique précédente, une étude de la structure électronique.

III. 4.5.2.1 Analyse de la charge Mulliken :

Dans le but d'étudier le transfert de charge effectué au cours des interactions orbitales on a porté dans le tableau 3 Les charges Mulliken des atomes métal oxygène et azote

Charge de Mulliken										
	Pt(HS A) 2	Pt (HSA F) 2	Pt (HSA Cl) 2	Pt (HSA Br) 2	Pt (HSA Me) 2	Cu(HS A) 2	Cu (HSA F) 2	Cu (HSA Cl) 2	Cu (HSA Br) 2	Cu (HSA Me) 2
M	0.993	0.993	1.022	1.019	0.986	0.577	0.573	0.582	0.583	0.568
O	-0.683	-0.685	-0.683	-0.684	-0.683	-0.649	-0.657	-0.638	-0.640	-0.653
N	-0.504	-0.503	-0.518	-0.518	-0.537	-0.410	-0.404	-0.414	-0.416	-0.436

Charge de Mulliken										
	Ni (HSA) 2	Ni (HSA F)2	Ni (HSA Cl)2	Ni(HSA Br.)2	Ni(HSA Me)2	Fe (HSA) 2	Fe (HSA F)2	Fe (HSA Cl)2	Fe (HSA Br)2	Fe (HSA Me)2
M	0.485	0.480	0.516	0.513	0.474	0.688	0.705	0.713	0.711	0.731
O	-0.627	-0.637	-0.629	-0.630	-0.628	-0.627	-0.641	-0.642	-0.643	-0.670
N	-0.396	-0.356	-0.406	-0.406	-0.423	-0.395	-0.417	-0.418	-0.415	-0.414

Tableau III.3: Les charges de Mulliken des atomes métalliques et de l'oxygène et de l'azote.

Nous pouvons noter que:

✚ Les charges des atomes de Pt=0,99 , Cu=0,57 , Ni=0,48 et Fe=0,68 sont inférieures à la charge formelle (+2) des cations métalliques quel que soit le substituant ; cette diminution de charge est due à l'effet de donation :

ligand → métal.

La donation est plus importante pour le cas du méthyle avec les trois métaux Pt, Ni et Cu, alors qu'elle est moins importante dans le cas du Cl pour le Pt et le Ni et avec Br pour le Cu .

Pour le fer la valeur qui marque la bonne donation correspond au substituant fluor alors que le méthyle indique une donation moins importante.

Les effets électro-attracteur et les électro-donneur paraissent importants dans le processus de transfert de charge ainsi que la nature du métal.

III.4.5.2.2. Analyse orbitalaire :

		(HSA)2	(HSA F)2	(HSA Cl)2	(HSA Br)2	(HSA Me)2
E_{HOMO} (ev)	Cu	-4.555	-4.621	-4.595	-4.615	-4.543
	Pt	-4.384	-4.490	-4.436	-4.452	-4.349
	fe	-3.277	-3.310	-3.296	-3.307	-3.296
	Ni	-4.034	-4.107	-4.088	-4.108	-4.014
E_{LUMO} (ev)	Cu	-2.258	-2.444	-2.355	-2.360	-2.183
	Pt	-2.549	-2.676	-2.620	-2.645	-2.488
	fe	-2.023	-2.062	-2.080	-2.090	-1.880
	Ni	-2.885	-3.039	-2.955	-2.980	-2.838
(ΔE)	Cu	2.297	2.177	2.240	2.255	2.360
	Pt	1.835	1.814	1.816	1.807	1.861
	fe	1.254	1.248	1.216	1.217	1.416
	Ni	1.149	1.068	1.133	1.128	1.176

Tableau III.4: Energies des orbitales frontières HOMO et LUMO avec le gap énergétique.

Les résultats portés dans le tableau 4 permettent de faire les constatations suivantes :

- les complexes de Cu sont tous stables comparés à leurs homologues de Pt, Fe et Ni quelle que soit le substituant.
- les complexes à ligand Me, groupe électro-donneur, sont tous stables comparés à leurs homologues quelle que soit le métal.
- L'électronégativité des éléments halogènes est importante sur la stabilité des complexes étudiés.

Conclusion :

Au cours de ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux complexes formés par coordination des ligands Salicylidéneaniline avec nickel, cuivre, platine et fer ayant le degré d'oxydation +2 étudiés au niveau de calcul DFT/BLYP/TZP.

A partir des résultats obtenus, nous pouvons conclure que :

- Le groupe électro-donneur stabilise les complexes cependant la nature métallique soit le cuivre ou le platine ou Le Nickel ou le fer, tandis que les éléments électro-attracteurs ont une influence déstabilisante.
- Les complexes de cuivre sont plus stables que les complexes de platine, des Nickel et du fer.

Le complexe de cuivre à ligand Me est le plus stable parmi tous les composés de la série étudiée .

Bibliographie

- [1]: **A, F, Kolodziej.** prog. inorg : chem, 1994. 41,493.
- [2] :**A, F, Diaz, K, K, Nanazawa et G, P, Gardini.** J. Chem. [Commun] Soc : Chem, 1979. 635.
- [3]: **Katsuki.** coord. chem : rev, 1995. 140,189.
- [4] **Dr, Tariq Mahmud.** Synthesis And Characterization Of The Amino Acid Schiff Bases And Their Complexes With Copper(II. UK : School Of Chemistry ,The University Of Manchester.
- [5]:**K, Claude et W, Friedli.** Chimie générale pour ingénieur. s.l. : Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 20 November 2002. Vol. 701. p97.
- [6]:**ACADEMIENATIONALE PHARMACIE.** s.l. : Dictionnaire des sciences pharmaceutiques et biologiques, 2002.
- [7]: **P, Pradyot.** Handbook of inorganic chemicals. s.l. : McGraw-Hill, 2003.
- [8]: **FENANIR, Fares.** Mémoire Magister en génie pharmaceutique <<Sybthèse et caractérisation de nouvelles molécules à effet thérapeutique contenant des ligands base de schiff>>. SETIF : Université Ferhat Abbas, 2009.
- [9]: **Johnson, Wonderboy.** Tableau périodique des éléments. [En ligne] University of split. <https://www.periodni.com/fr/pt.html>.
- [10]: **Simone TALBOT, -BESNARD.** L'élément métallique. [En ligne] Encyclopædia Universalis. <https://www.universalis.fr/encyclopedie/fer-l-element-metallique/>.
- [11]: Chimie descriptive- fer. s.l. : Université du Maine Faculté des Sciences.
- [12]: IUPAC. s.l. : Compendium of Chemical Terminology, 1997.
- [13]: **Kadri, Lakhdar.** Acylation d'une amine primaire en vue de l'obtention d'un précurseur de base de schiff. Université de Ouargla : Mémoire de fin d'études, 2011.
- [14]: **N, L, Allinger et coll.** Chimie organique. [éd.] MCGraw-Hill. Paris : s.n., 1976.
- [15]: **R, BhaHacharya S,R; S, Chaudhuri; L, Rigi; G, Bocelli; G, Mukhopadhyay.** A.Ghsosh. s.l. : Polyhedron, 2003. 22, 617.

[16]: **M, Mikuriya et A, Kawamori.** Chem. s.l. : Lett, 1995. 1095.

[17]: **Y, Li; Y, Liu; W, Buo; J, Guo; Y, Wang;.** Chem. s.l. : Commun, 2000. 155.

[18]: Journal of molecular Structure (Theochem). **Abraham, F, Jalbouta et Solimannejad, Mohammed.** 2003. 640.21.

[19]: Journal of Moleculare. **Ouddai, N et Bencharif, M.** s.l. : THEOCHEM, 2004. 709.109.

[20]: **Baerends, E.J, Ellis, D.E et Ros, P.** Self-consistent molecular Hartree-Fock-Slater calculations. [Chem.Phys] s.l. : The computational procedure, 1973. 2.41.

Conclusion générale



Conclusion générale

Les travaux qui ont été réalisés au cours de cette recherche représentent une contribution théorique sur la réactivité des ligands salicylidéaniline substitués.

Les contraintes de toxicité des métaux de transition, le cout élevé des produits utilisés et la perte de temps lors de la réalisation des expériences au laboratoire incitent les scientifiques à utiliser l'outil informatif en modèle moléculaire surtout avec développement de la puissance de calcul des instruments qui augmente au jour le jour.

L'étude réalisée au cours de cette nous permis d'étudier réactivité salicylidéaniline substituée et de leurs complexes cuivre, le platine, le fer et le nickel au niveau DFT/BIY/TZP avec le logiciel ADF.

De ces calcules nous pouvons conclure que :

La position et la nature du substituant ont une influence significative sur la réactivité des complexes, cette influence change selon l'effet du substituant (électro-attracteur ou électro-donneur).

Le substituant électro-donneur stabilise le système tandis que le substituant électro-attracteur le déstabilise.

De même que la nature métallique a une influence sur la stabilité de système, nous avons obtenu que la coordination des ligands avec le métal cuivre résulte en des complexes plus stables que celui résultant de la coordination avec le platine, le fer et le nickel

Abstract:

The research work carried out during this master's thesis is devoted on the one hand to the theoretical study of the geometrical and electronic properties of a series of organic compounds (ligands) through which we wanted to demonstrate the reactivity of these compounds to predict their coordination with the transition metals on the other hand.

During the course of this study the Schiff base of deprotonated Salicylidenaniline type substituted by a set of halogens and alkyl group elements was the main focus of our study.

The platinum and copper and iron and nickel as transition metals in coordination with a few ligands from that mentioned above to form the complexes which interest has been given to geometric properties and stability.

Our calculations were performed with the ADF software using the updated quantitative computation DFT method, both of GGA-BLYP function and TZP base were proven reliable in studying such a compound and were some of the calculation settings that are chosen during this work.

ملخص :

العمل البحثي الذي تم إجراؤه خلال أطروحة الماجستير هذه مكرس للدراسة النظرية للخصائص الهندسية والإلكترونية لسلسلة من المركبات العضوية (Ligands) التي أردنا من خلالها إثبات تفاعل هذه المركبات من ناحية و التنبؤ بتنسيقها مع المعادن الانتقالية من ناحية أخرى .

خلال هذه الدراسة تم استبدال قاعدة شيف من نوع ساليسيليدان أنيلي ن منزوع البروتون بمجموعة من الهالوجينات و الالكيلات وهذا هو المحور الرئيسي لدراستنا

تم أخذ كل من البلاتين والنحاس والحديد والبلاتين كمعادن انتقالية بالتنسيق مع بعض المركبات المذكورة سابقا لتشكيل معقدات تهمنا خصائصها الهندسية واستقرارها .

تم إجراء حساباتنا باستخدام البرنامج الحاسوبي ADF باستخدام طريقة الحساب الكمي المحدثة, DFT و كل من ال وظيفة-BLYP وGGA والقاعدة TZP اللتان أثبتتا موثوقيتهما في دراسة مثل هذا المركب ويعدان من إعدادات الحساب المختارة أثناء هذا العمل .

Résumé :

Le travail de recherche mené au cour de ce mémoire de fin d'étude de master est consacré d'une part a l'étude théorique des propriétés géométrique et électronique d'une série de composés organique (Ligands) a travers laquelle on a voulu mettre en évidence la réactivité de ces composés pour prédire d'autre part leur coordination avec les métaux de transition.

Au cour de cette étude la base Schiff de type Salicylidenaniline deprotoné substitué par un ensemble d'éléments halogène et de groupe alkyl étaient l'objet principal de notre étude.

Le platine et le cuivre et fer et le Nickel comme métaux de transition en coordination avec des quelque ligands qui en cité précédemment pour forme les complexes auxquels on s'est intéressé aux propriétés géométrique et a leurs stabilité.

Le logiciel ADF comme programme de calcule était l'outil informatique a travers l'quelle nos calcule ont été réalisé et avec l'utilisation de la méthode de calcule quantique actualisé DFT, la fonctionnelle GGA-BLYP et la base TZP qui a prouvé sa fiabilité a l'étude de telle composé étaient les paramètres de calcule choisit au cour de ce travail.