

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



Université de JIJEL
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de génie des procédés

Projet de fin d'études pour l'obtention du Diplôme
de Master en Génie des procédés

Option : Génie De l'environnement



Thème :

Étude théorique des propriétés électroniques
de quelques complexes bimétalliques du
cuivre.

Présentée par :
M^{me} ALIOUA Fouzia

Jury :

Président : Pr .A. ROULA
Rapporteur : Dr .N. BENHAMADA
Examineur : Dr. I. MOUSSAOUI

Promotion – Juin 2016

Sommaire

Remerciements

Dédicace

INTRODUCTION GENERALE 1

PARTIE THEORIQUE

**CHAPITRE I : LES COMPLEXES DE METAUX DE
TRANSITION**

I. Les Complexes des métaux de transition.....	3
I. 1. Définitions.....	3
I. 2. La liaison dans les complexes de coordination	4
I. 3. Isomérisation des complexes	7
I. 3.1. Isomérisation structurale.....	7
I. 3.2. Stéréo-isomérisation	8

CHAPITRE II : LES COMPLEXES

II. Les complexes.....	10
II.1. Généralités et définitions	10
II.2. Types de complexes.....	10
II.3. Type des ligands.....	11
II.4. La solvatation	12
II.5. Aspects thermodynamiques	12
II.6. Contributions à la stabilité des complexes.....	13
II.6.1. Densité de charge et polarisabilité des cations métalliques	14
II.6.2. Électronégativité, dureté et polarisabilité	15

CHAPITRE III : LE CUIVRE ET CES COMPLEXES

III. Le cuivre et ces complexes	18
---------------------------------------	----

III. 1. Le cuivre	18
III. 2. Secteur d'utilisation	18
III. 3. Les propriétés physiques du cuivre.....	19
III.4. Les propriétés chimiques du cuivre	21
III. 5. Les composés du cuivre	24
III.6. Traitement du cuivre	25
III.7. Les complexes de cuivre	27

PARTIE EXPERIMENTALES

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

IV. Résultats et discussion	29
IV.1.Introduction	29
IV.2.Etude structurale	30
IV.3. Etude des orbitales moléculaires.....	37
IV.4. Détails des calculs.....	40
Conclusion général.....	42

Références bibliographique

Liste des figures

Liste des tableaux

Nomenclatures

Remerciements

Grâce à Dieu ce mémoire a été réalisé, Dieu merci pour le courage et la volonté sans lesquelles mon travail n'aurait jamais pu voir la lumière de ce jour.

Ce travail a été réalisé à l'université de Jijel, dans le cadre de projet de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie d'environnement pour le thème « Étude théorique des propriétés électroniques de quelques complexes bimétalliques du cuivre ».

Il a été dirigé par M^{me} BENHAMADA NORA à qui, j'adresse ma profonde reconnaissance pour son aide et son soutien, en vue de concrétiser ce travail.

*Je remercie vivement le président de jury **Pr .A. Roula** et l'examineur **Dr. I. Moussaoui** , qui ont accepté de juger notre travail, ainsi que tous les enseignants du département de génie de l'environnement.*

Je remercie également tous mes collègues et mes amis(es) pour leurs sympathies qui ont permis la réalisation de ce travail dans une ambiance agréable.

Je dédie ce mémoire cordialement :

*Je dédie ce travail à ceux qui m'ont guidé vers le chemin de savoir et qui m'ont
encouragé durant mes années d'études, en particulier :*

Mes chers parents : Ammar et Safia

Mon cher mari : Zeddou et ma petite fille Aridj

Mes chères sœurs : Moufida , Samia et Saida

Mes chers frères : Riad, Toufik, Tarek, Abed el hak , Okba

Mes beaux parents : Ammar et El kemla et tout ma belle famille

A mes nièces : Assil , Dalal , Meriam , Ritadj

Et mes neveux : Tahaa , Lolo , Moataze , Mohammed , spécialement

Lotfi et Djaouade

Tout ma grande famille Alioua , Triek , Rihane

Tous mes amis spécialement : Imene , Wissem , Hana

Notre encadreur M^{me} BENHAMADA NORA

Et toute la promotion 2016 de génie de l'environnement



**INTRODUCTION
GENERALE**

Introduction générale

Les complexes de métaux de transition ont été largement étudiés dans le passé. Durant les quatre dernières décennies les chimistes ont commencé à se rendre compte que beaucoup de molécules biochimiques sont des composés de coordination impliquant un ou plusieurs ions métalliques coordonnés à des groupements organiques parfois volumineux et complexes.

La chimie des complexes de métaux de transition est un domaine qui ne cesse d'évoluer. Dans divers domaines de chimie moderne, les composés de coordination sont sujets à de nombreuses applications et porteurs de nombreux espoirs. Nombre de ces applications font intervenir une interaction entre la molécule et la lumière, le développement de l'optique en informatique, la conversion en énergie électrique. Parallèlement, dans les domaines de la chimie computationnelle de la chimie théorique, la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) s'affirme de plus en plus comme une méthode fiable dans la modélisation de certains phénomènes chimiques où l'énergie d'un système électronique est déterminée, de façon univoque, par sa densité électronique.

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés aux calculs des énergies au moyen de la méthode DFT pour la détermination des différents isomères et aux propriétés des états excités des complexes métalliques à l'aide de la méthode DFT (théorie de la fonctionnelle de densité) qui présente de nombreux avantages : rapidité, absence d'hypothèses préalables au calcul, bon accord qualitatif et quantitatif avec l'expérience pour de nombreux composés.

Comme les résultats décrits dans ce manuscrit font appel principalement à l'étude électronique de la structure des complexes de métaux de transition on utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, nous avons consacré dans le premier chapitre les complexes de métaux de transition, par contre la deuxième chapitre a été consacrée à des complexes générale.

Dans le but de comprendre la relation entre leurs structures électroniques et géométriques et d'en déduire leurs propriétés de coordination, nous avons consacré dans le troisième chapitre une étude théorique très approfondie aux composés de cuivre et les différents états de coordinations avec les ligands donneurs d'électrons.

Dans le quatrième et dernier chapitre, nous aborderons la coordination de complexes bimétalliques de cuivre avec les bases de Schiff localisés sur les atomes O et N formant des ponts

Cu-O et Cu-N Mais les deux atomes centraux sont liés à d'autres atomes en plus, qui sont soit deux atomes d'oxygène ou deux radicaux azotures N_3^- .



**PARTIE
THEORIQUE**



CHAPITREI

I. Les Complexes des métaux de transition

I.1. Définitions

Définition restrictive

Un élément de transition est un élément qui possède une sous-couche *d* ou *f* incomplète.

Définition élargie

Un élément de transition est un élément qui possède une sous-couche *d* ou *f* incomplète, dans l'un de ses états d'oxydation usuels.

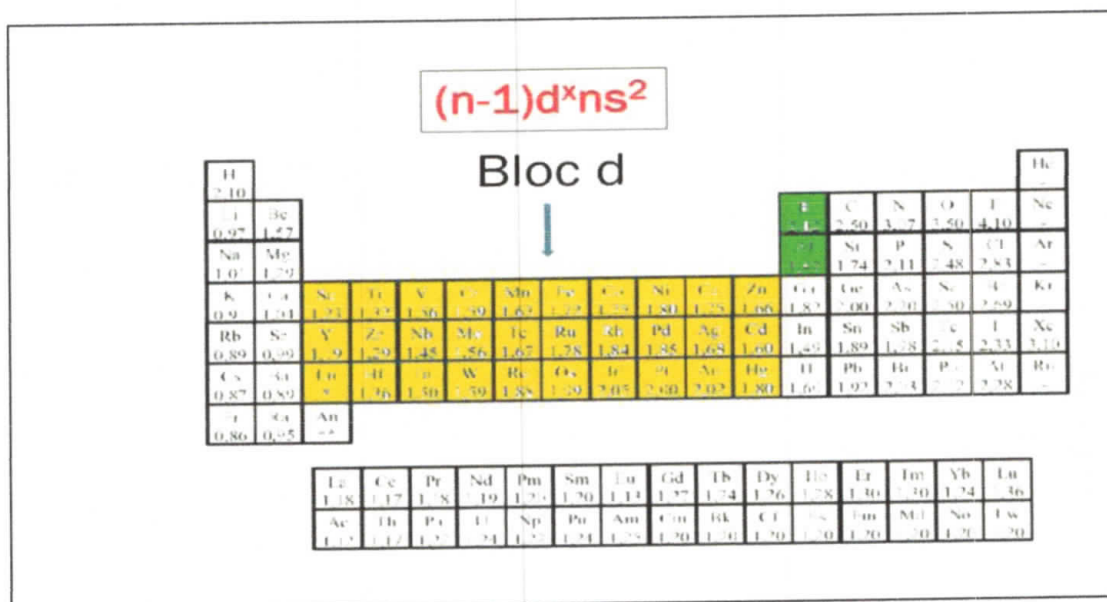


Figure I.1. Tableau périodique.

➤ Formule

Dans la formule chimique d'un complexe de coordination, l'entité est mise entre crochets, qu'elle soit chargée :



- ✓ Le nombre de ligands L est en chiffres arabes = n = indice de coordination de M.
- ✓ Le ligand L peut être soit un ion ou une molécule ayant un doublet libre
- ✓ La charge q du complexe est la somme des charges apportées par M et L.
- ✓ Si la charge q n'est pas nulle, le complexe est un ion qui est automatiquement associé à un contre ion.

- ✓ Pour l'écriture, on commence par le métal, ensuite les ligands anioniques, neutres et enfin cationiques.

➤ **Degré d'oxydation**

C'est la charge que devrait porter le métal si on enlevait tous les ligands avec les doublets électroniques qu'ils partagent avec M. Il est représenté par un chiffre romain.

➤ **Polyèdre de coordination**

C'est le polyèdre formé par les atomes des ligands directement fixés sur l'atome central.

[10] [11] [12]

I.2. La liaison dans les complexes de coordination

La liaison dans les complexes peut s'interpréter dans le cadre de trois théories :

- ✓ La théorie de la liaison de valence (hybridation).
- ✓ La théorie du champ cristallin.
- ✓ La théorie des orbitales moléculaires O.M.

➤ **Théorie de la liaison de valence**

Dans le cadre de cette théorie, la formation d'un complexe met en jeu une réaction entre un acide de Lewis (le métal) et des bases de Lewis (les ligands) avec la formation entre eux d'une liaison covalente de coordination.

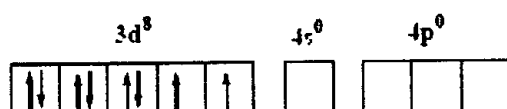
Le modèle utilise l'hybridation des orbitales **s**, **p** et **d** du métal pour rendre compte des **structures** et des **propriétés magnétiques** observées dans les complexes.

Exemples

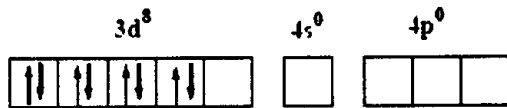
Complexe $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$:

Ni $Z=28$ configuration électronique externe : $3d^8 4s^2 4p^0$

Ni^{2+} :

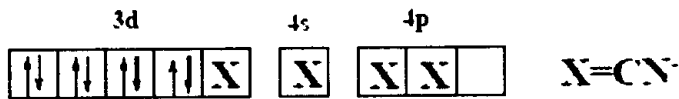


En présence de CN^- qui est un ligand à champ fort, les deux électrons d s'apparient :



A partir de cette configuration, des orbitales hybrides seront formées par combinaison d'une (O.A) 3d, d'une(O.A) 4s et de deux (O.A) 4p pour accueillir les doublets libres des ligands CN^- .

On a donc pour le complexe $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$:

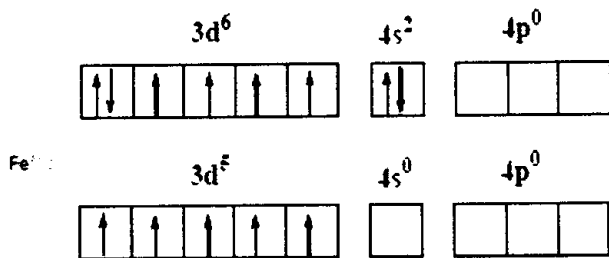


On obtient une hybridation $d s p^2$ (plan carré).

Le complexe obtenu est dit : complexe à spin faible (les électrons sont appariés en présence de CN^-). Il est diamagnétique.

Complexe $[\text{FeCl}_4]^-$

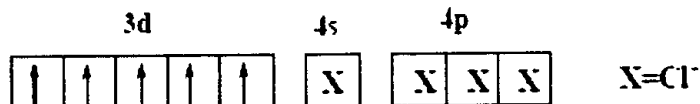
Fe $Z=26$ configuration externe : $3d^6 4s^2 4p^0$



En présence de Cl^- qui est un ligand à champ faible, les électrons ne s'apparient pas.

A partir de cette configuration, des orbitales hybrides seront formées par combinaison d'une (O.A) 4s et de 3(O.A) 4p pour accueillir les doublets libres des ligands Cl^- . On obtient une hybridation $s p^3$ (tétraédrique).

Soit pour le complexe $[\text{FeCl}_4]^-$



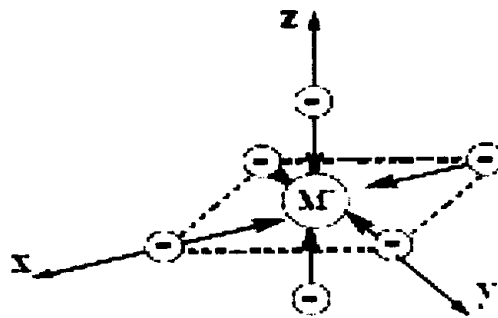
Le complexe obtenu est dit : complexe à spin fort. Il est paramagnétique.

➤ **Notions sur la théorie du champ cristallin**

De nombreux composés de coordination sont colorés et plusieurs sont paramagnétiques. Dans la théorie du champ cristallin les ligands sont assimilés à des charges négatives Ponctuelles, le métal à une charge positive, la liaison résultant de cette interaction métal ligand est de nature électrostatique (ionique).

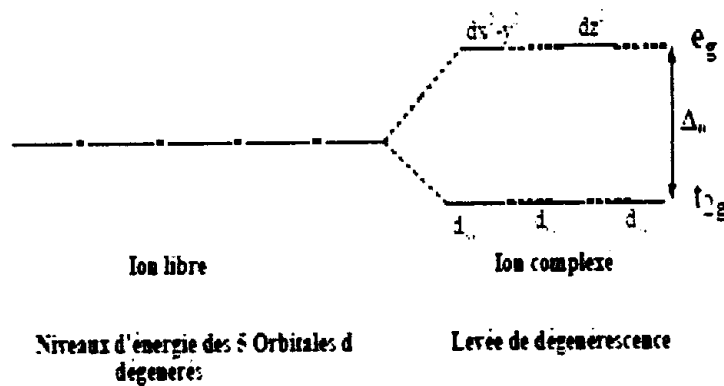
➤ **La théorie des orbitales moléculaires O.M**

Cas d'un champ octaédrique : En présence du champ électrostatique créé par les six ligands, les orbitales d du métal n'auront plus la même énergie : on dit qu'il y a levée de dégénérescence.



Les orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{zx} sont stabilisées : répulsion moins forte des électrons de ces orbitales par les ligands, d'où une diminution de leur énergie. Elles sont appelées t_{2g} .

Les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} sont déstabilisées : répulsion plus forte et augmentation de leur énergie elles sont appelées e_g .



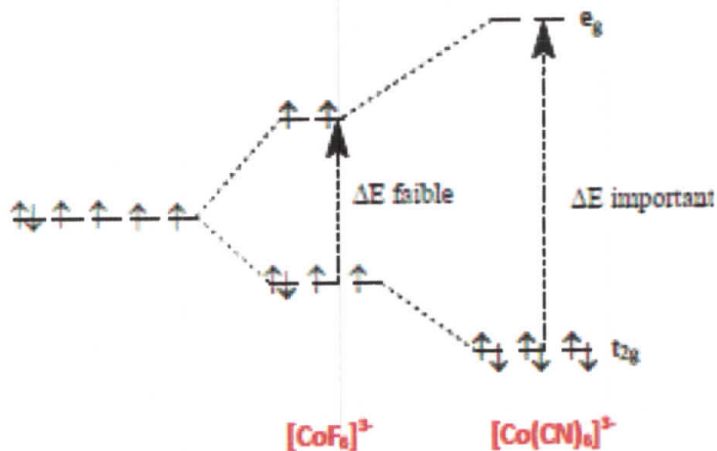
➤ **Propriétés magnétiques des complexes**

Si Δ_0 est faible, les électrons peuvent facilement occuper le niveau e_g et on a des électrons

célibataires. Ceci est observé dans le cas d'un ligand à champ faible. Le complexe est paramagnétique

Si Δ_0 est forte, les électrons ne peuvent pas facilement occuper le niveau e_g et sont donc appariés.

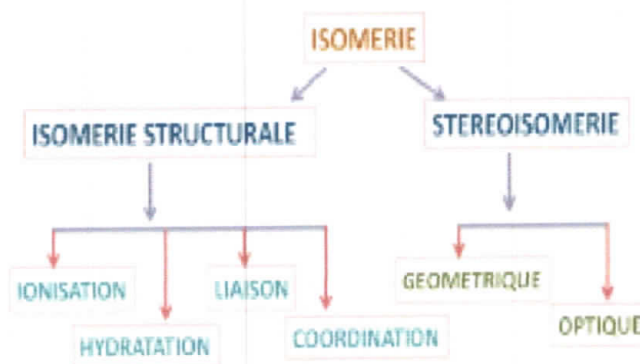
C'est le cas d'un ligand à champ fort. Le complexe est diamagnétique



Les propriétés magnétiques des complexes dépendent de l'importance du dédoublement du champ cristallin. Les ligands à champ fort ont tendance à former des complexes à bas spin faiblement paramagnétiques et inversement pour les ligands à champ faible. [10] [11] [12]

I.3. Isomérisation des complexes

Les isomères sont des composés qui ont le même nombre des mêmes atomes, mais dans des dispositions différentes. On distingue deux types d'isomérisation :



I.3.1. Isomérisation structurale

➤ Isomérisation d'ionisation

Il y a échange de ligands entre la sphère de coordination et les ions extérieurs.

Exemple : le complexe de formule brute $[CoBr(SO_4)(NH_3)_5]$ peut présenter deux isomères d'ionisation

➤ **Isomérisation d'hydratation**

Il y a échange de molécules d'eau entre la sphère de coordination et son extérieur.

Exemple : le complexe de formule brute $[\text{CrCl}_3] \cdot [6\text{H}_2\text{O}]$ peut présenter trois isomères d'hydratation

➤ **Isomérisation de liaison**

Lorsqu'un Ligand peut être lié au métal par des atomes de nature différente.

Exemple

$[\text{CoCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]^+$ est jaune alors que $[\text{CoCl}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_4]^+$ est rouge.



➤ **Isomérisation de coordination**

Quand les deux ions sont complexes, il se produit un échange de ligands entre eux.

Exemple

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ et $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ sont deux isomères de coordination. On peut observer les cas intermédiaires.

I. 3.2. Stéréoisomérisation

➤ **Isomérisation géométrique**

Elle résulte de la disposition des ligands autour de l'atome central : isomérisation cis trans

✓ **Plan carré**

- Si complexe disubstitué de type $[\text{MA}_2\text{B}_2]$: deux isomères géométriques cis et trans.
- Si complexe $[\text{MABCD}]$: trois isomères géométriques.

✓ **Tétraédrique**

Un seul isomère géométrique : tous les ligands sont cis les uns par rapport aux autres.

✓ **Octaédrique**

- Si complexe disubstitué de type $[\text{MA}_2\text{B}_4]$: deux isomères géométriques cis et trans.
- Si $[\text{MA}_3\text{B}_3]$: deux isomères géométriques facial (fac) et méridional (mer).
- Si $[\text{MA}_2\text{B}_2\text{C}_2]$: cinq isomères géométriques.

➤ **Isomérisation optique**

Cette isomérisation existe chaque fois qu'un complexe peut être représenté par deux structures asymétriques différentes, l'une étant l'image de l'autre dans un miroir. Les deux structures sont non superposables et dites des énantiomères

✓ **Plan carré**

Dans ce cas, l'isomérisation optique est très rare, mais observée pour les ligands dissymétriques

✓ **Tétraédrique**

L'isomérisation optique existe si les ligands sont dissymétriques.

✓ **Octaédrique**

Les cas les plus importants d'isomérisation optique se rencontrent dans les complexes octaédriques et surtout ceux comportant des ligands bidentates. [10] [11] [12]



CHAPITRE II

II. Les complexes

II.1. Généralités et définitions

Un complexe est un édifice poly atomique constitué d'un cation métallique (moins fréquemment d'un atome métallique) central entouré d'ions ou de molécules associés à l'atome central par des liaisons chimiques. Nous utilisons aussi le terme composé de Coordination pour caractériser les complexes.

Certains complexes sont constitués de plusieurs atomes centraux on les appelle complexes polynucléaires. L'ensemble des complexes ont une formule générale comme suit :



M : atome central (métal)

L : ligands pairs (apporte une ou plusieurs paires d'électrons au métal)

X : ligands radicalaires (apporte une ou un nombre impair d'électrons au métal)

Z : charge du complexe (si elle n'est pas nulle)

L : nombre de ligands de type L coordonnés

x : nombre de ligands de type X coordonnés

Dans la formule d'un complexe, on indique l'ion métallique en premier, suivi des ligands chargés négativement puis neutres et enfin ceux chargés positivement.

La nomenclature détaillée des composés de coordination est assez compliquée. Mais pour un très grand nombre d'entre eux les règles suivantes suffisent. Nous représentons la nomenclature selon les règles de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). [4]

Pour écrire le nom d'un complexe, on nomme d'abord les ligands (indépendamment de leur charge, noter la différence par rapport à la formule) par ordre alphabétique (on ne tient pas compte du préfixe numérique pour les classer) et on met une terminaison « o » pour les anions à la fin de leurs noms, les molécules et les cations ne change pas.

II.2. Types de complexes

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent, les complexes dont les formules sont données ci-dessus sont organisés autour d'un seul ion central. Ce sont des complexes **monométalliques** (on dit aussi mononucléaires). Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes **bimétalliques** (binucléaire), **trimétallique** (trinucléaire), **polymétallique** (polynucléaire).

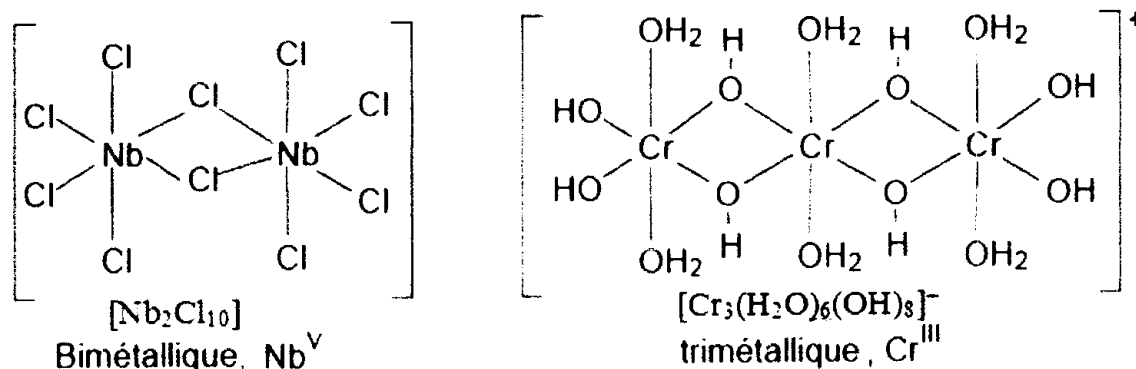


Figure II. 1 : Exemple des complexes poly atomiques.

Dans les exemples ci-dessus, les ions métalliques sont éloignés les uns des autres. Lorsque la distance est faible, il peut se former des liaisons métal-métal, le complexe résultant est appelé agrégat (cluster en anglais) [4].

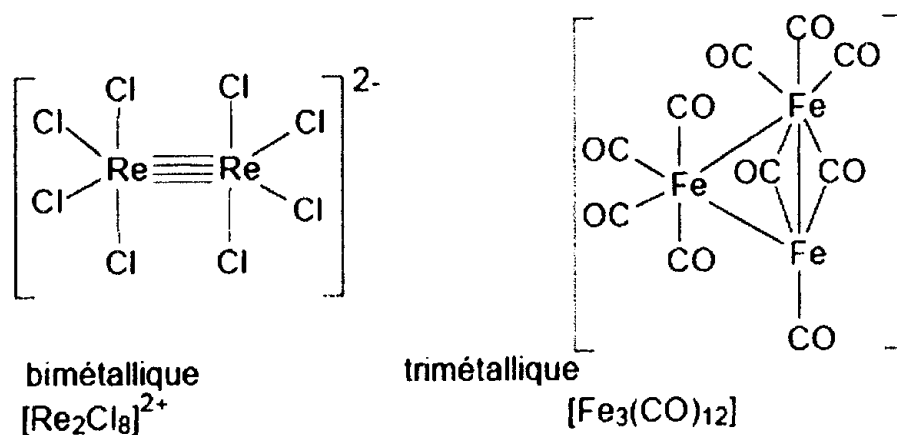


Figure II. 2: Exemple des clusters

II.3. Type des ligands

On peut classer les ligands selon plusieurs méthodes tel que : le nombre d'électrons fournis sur le métal ou selon le nombre des liaisons formées avec l'ion métallique.

- Selon le nombre de liaisons qu'un ligand forme avec le métal, nous distinguons :
 - ✓ Les ligands unidentés ayant une liaison avec le centre métallique
 - ✓ Les ligands polydentés ayant plusieurs liaisons avec le centre métallique

- Ligands chélatants : Un ligand **chélatant** est un ligand qui se lie plusieurs fois avec le cation. La plupart du temps, un complexe possédant un cation chélatant est beaucoup plus stable que s'il possédait les anions monodentés correspondants.

- Ligands pontants : Un ligand pontant lie plusieurs cations différents.
- Ligands ambidentés : Un ligand **ambidenté** possède deux atomes différents qui peuvent être donneurs de doublets, sans qu'ils puissent former d'anneau chélatant. [5]

II.4. La solvation

La formation d'un complexe à partir de molécules de solvant est appelée **solvation**, ou **hydratation** si le solvant est l'eau.

Lorsqu'un ion se trouve en solution, sa charge électrique génère un champ électrostatique qui polarise les molécules autour de lui. On distingue trois zones autour de cet ion (l'exemple ci-dessous est donné pour un cation) :

- La **sphère de coordination interne** (ou 1ère sphère de coordination) : les molécules de solvant et, parfois, des anions, sont directement fixés sur le cation. Cette zone peut être souvent bien caractérisée (nombre et position des ligands).
- La **sphère de coordination externe** (ou 2e sphère de coordination) : les molécules de solvant et les anions sont orientés par le champ électrique du cation, mais ne sont pas directement fixés sur lui. Ils peuvent cependant y être reliés par des ponts hydrogène. Cette zone est difficile à analyser.
- Le solvant, non influencé par le cation.

Des échanges se déroulent continuellement entre le solvant et les sphères de coordination, si bien qu'il faut considérer l'édifice complexe comme étant une structure moyenne. Lorsqu'un cation se déplace au sein d'une solution, il emporte avec lui ses deux sphères de coordination. [6][7][8]

II.5. Aspects thermodynamiques

A température et pression constantes, la constante K d'un équilibre chimique est reliée à l'enthalpie libre (enthalpie de Gibbs) de la réaction de complexation :

$$\Delta G^0 = -RT_0 \cdot \ln K$$

$$R = \text{constante des gaz parfaits} = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

0

Or la variation d'enthalpie de Gibbs comporte deux termes, la variation d'enthalpie et la variation d'entropie :

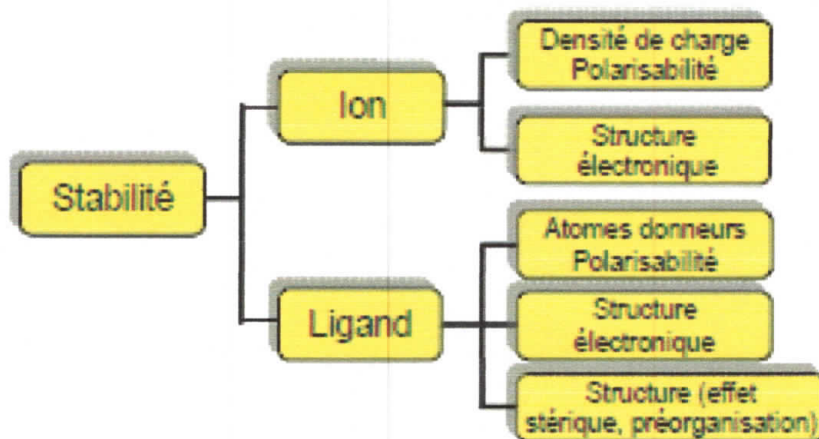
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$$

Pour qu'un complexe ML soit stable, il faut que $K > 1$, donc $\Delta G^0 < 0$. La formation d'un complexe sera donc favorisée :

- parce que $\Delta H^0 \ll 0$: si la liaison M-L est plus stable que la liaison M-solvant ; on parle de **stabilisation enthalpique**.
- parce que $\Delta S^0 \gg 0$: si la formation de la liaison M-L génère plus de degrés de liberté; on parle de **stabilisation entropique**
- parce que $\Delta H^0 < 0$ et $\Delta S^0 > 0$. [6][7][8]

II.6. Contributions à la stabilité des complexes

Les facteurs qui influencent la stabilité des complexes sont représentés dans la figure ci-dessous.



Les liaisons ion-ligand étant fortement électrostatiques (ion-dipôle ou ion-ion), la charge des particules (plus précisément la densité de charge pour les ions métalliques) ainsi que leur polarisabilité, vont jouer un rôle central.

La structure électronique de l'ion et des ligands déterminera les propriétés magnétiques et optiques, ainsi que la contribution « covalente » à la liaison.

Finalement, la structure des ligands sera également très importante car elle déterminera l'effet stérique et l'effet entropique.

Les cations durs forment des complexes stables avec des ligands durs. Souvent, la stabilité des complexes augmente avec la basicité de Bronsted des ligands.

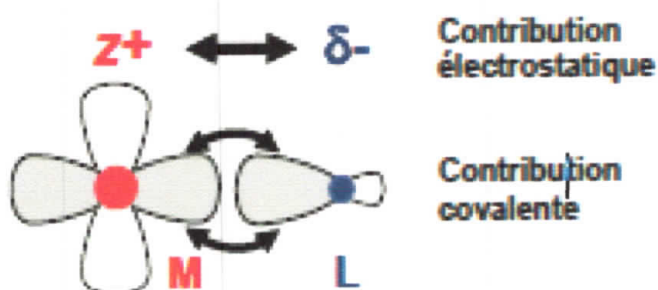
Les cations mous forment des complexes stables avec des ligands mous.

On peut résumer la relation entre stabilité des complexes, la nature des cations et ligands [6-7-8].

	Ligands durs	Ligands mous
Cations durs (A)	Complexes stables	Complexes peu stables
Cations mous (B)	Complexes peu stables	Complexes stables

Tableau II.1. Stabilité des complexes

II.6.1. Densité de charge et polarisabilité des cations métalliques



La liaison de coordination possède une **contribution électrostatique** résultant de l'attraction entre la charge positive du cation et la charge ou fraction de charge négative portée par les atomes donneurs des ligands.

De plus, il y aura une **contribution covalente** associée au recouvrement entre les orbitales atomiques du métal et les orbitales moléculaires des ligands. La force de la liaison M-L (contribution enthalpique à la stabilité globale du complexe ΔG_f^0) dépendra de ces deux facteurs.

Contribution électrostatique

Pour un ligand donné L, la magnitude de l'interaction électrostatique dépendra de la taille du cation, donnée par son rayon ionique r_i , ainsi que de sa charge z .

La densité de charge est définie par z^2/r_i et c'est ce paramètre qui sera décisif. [6][7][8]

II.6.2.Électronégativité, dureté et polarisabilité

Les notions d'électronégativité et de dureté sont depuis longtemps utilisées dans l'interprétation des phénomènes chimiques alors qu'elles n'avaient pas encore reçu de définition unique ou rigoureuse.

Elles sont déterminées expérimentalement à partir des énergies d'ionisation et de l'affinité électronique, et quantifient le caractère donneur-accepteur d'électrons et la polarisabilité des entités chimiques. De plus, elles sont directement reliées aux énergies des orbitales frontalières.

E_{HOMO} : L'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée.

E_{LUMO} : L'énergie de l'orbitale la plus basse inoccupée.

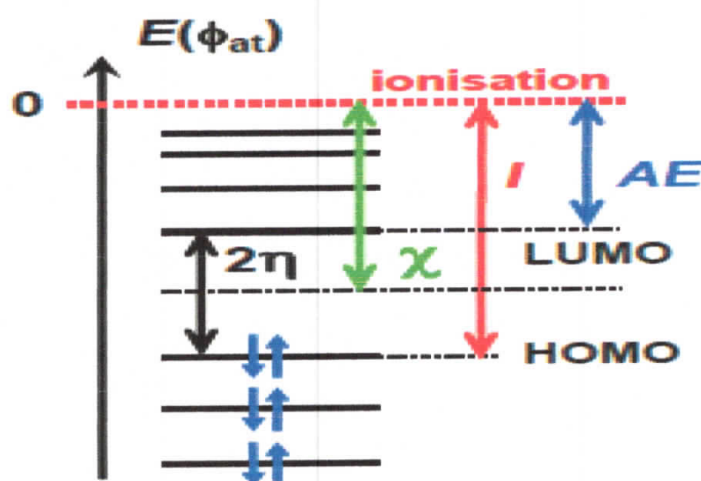
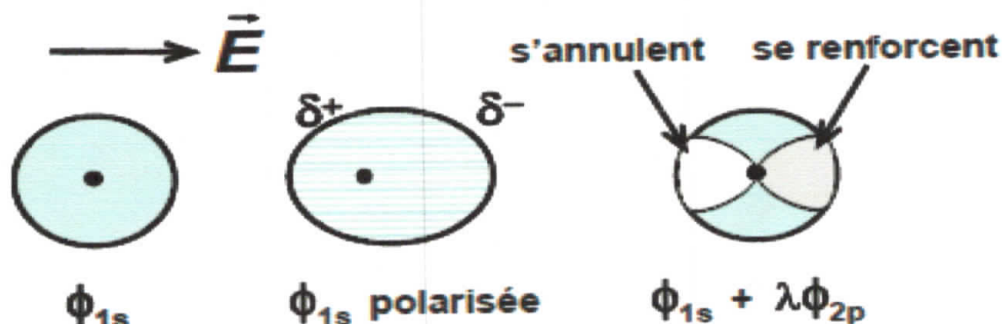


Figure II.3. Électronégativité et dureté

Ainsi, une grande électronégativité implique que l'atome perd difficilement l'électron de son HOMO, mais qu'il acceptera volontiers un électron dans sa LUMO, comme, par exemple, le fluor qui forme très facilement l'anion fluorure F^- mais beaucoup plus difficilement le cation F^+ .

Lors de la formation d'une liaison M-L, une faible différence d'électronégativité entre les atomes considérés implique que les orbitales frontalières du métal et du ligand sont proches en énergie et produisent donc une forte contribution covalente.

Pour mieux comprendre cette notion, nous l'explicitons ici dans le cas d'une orbitale 1s de l'atome d'hydrogène.



Selon la théorie des perturbations, l'état résultant de l'interaction avec le champ électrique peut être décrit par une combinaison linéaire de l'état fondamental (ici l'orbitale 1s) et de son état excité.

Comme première approximation, on considère l'orbitale 2p comme représentant ce dernier :

$$\phi_{\text{pol}} = \phi_{1s} + \lambda\phi_{2p} \quad \text{avec} \quad \lambda = \frac{\int \phi_{2p}^* H_E \phi_{1s} dv}{E_{2p} - E_{1s}}$$

Où : H_E est l'opérateur de Hamilton décrivant la perturbation due au champ électrique. Si les niveaux 1s et 2p sont fortement séparés en énergie, le paramètre λ sera petit et le système sera donc peu déformé par le champ électrique. nous pouvons maintenant généraliser en utilisant les orbitales frontières en lieu et place des orbitales 1s et 2p dans le cas de l'atome d'hydrogène.

Un ion ou une molécule pour lesquels la séparation entre HOMO et LUMO est grande aura un paramètre λ petit et s'avérera être un système **peu polarisable** ; il entrera dans la catégorie **A** de la classification de Arhland, Chatt et Davies ou, plus généralement, dans la catégorie « **dure** » de la classification des acides et bases durs et mous de Pearson.

En revanche, lorsque la différence d'énergie entre HOMO et LUMO est petite, λ sera grand et le système **polarisable** appartiendra aux catégories **B** ou « **molle** ».

La variation d'énergie consécutive à la perturbation est donnée par l'expression :

$$E_{\text{ind}} = \frac{\left[\int \Psi_{\text{LUMO}}^* H_E \Psi_{\text{HOMO}} \right]^2}{E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}}$$

Ainsi, la stabilisation énergétique du système subissant la perturbation sera maximale lorsque ΔE tend vers 0, ainsi que l'indique la figure ci-dessous. [6][7][8]

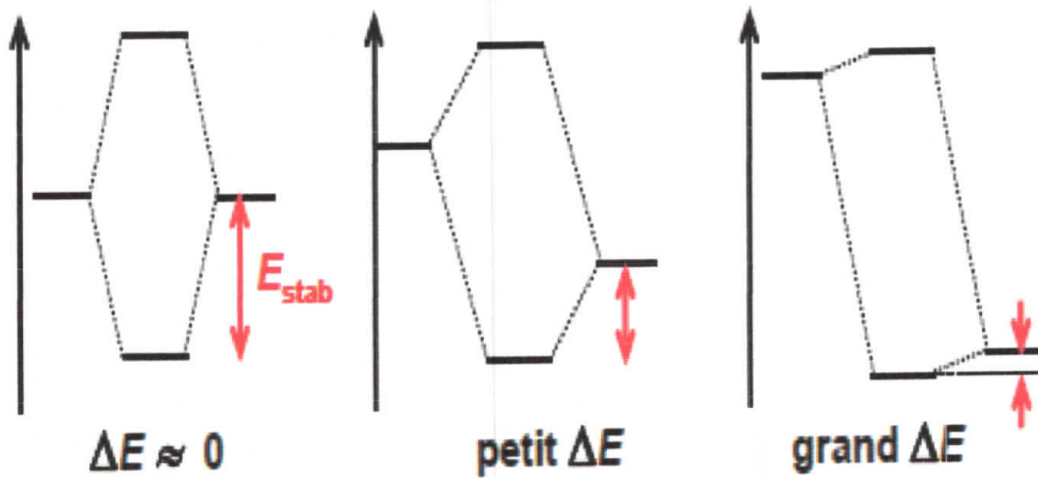


Figure II.4. La stabilisation énergétique



CHAPITRE III

III. Le cuivre et ses complexes

III.1. Le cuivre

Le cuivre est un des rares métaux qui existe à l'état natif, ce qui explique probablement qu'il fut le premier métal utilisé par les hommes. Il a été trouvé dans plusieurs sites, et notamment à Chypre, ce qui lui a donné son nom : Aes Cyprium (métal de l'île de Chypre) simplifié par la suite en Cuprum. Il est difficile de situer exactement le moment de l'apparition des premiers objets en cuivre et la division classique en âge de Pierre, de Bronze et de Fer n'est pas nettement délimitée. [13]

III.2. Secteur d'utilisation

On retrouve le cuivre dans les produits généraux de consommation. Il est utilisé en chaudronnerie (**casseroles et marmites**).

Le cuivre a la propriété de transférer la chaleur, à cause de cette caractéristique, il est utilisé dans les équipements tels que les **échangeurs thermiques, les cuves et les équipements sous pression**.

Dans les élevages de bovins, porcins et volailles, le cuivre est utilisé en tant que **complément alimentaire**, le cuivre favorise la croissance et la prévention de certaines maladies.

Depuis plus d'une centaine d'années, le cuivre est utilisé principalement en tant que **fongicide** en viticulture majoritairement (83 %) mais aussi pour la culture fruitière (14 %), pour la culture légumière (2 %) et la culture de la pomme de terre (1 %). Il est utilisé pour le traitement des parties aériennes des cultures.

Le sulfate de cuivre est utilisé dans les produits **phytosanitaires** pour traiter les vignobles contre plusieurs espèces de champignons (majoritairement le mildiou, mais aussi l'oïdium). Le sulfate de cuivre est le composant actif de **la bouillie bourguignonne** (CuSO_4 avec du CO_3Na_2) et de **la bouillie bordelaise** (CuSO_4 avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$). [13]

III.3. Les propriétés physiques du cuivre

Pour obtenir du cuivre pur, aujourd'hui, on procède par affinage électrolytique du sulfate. Le cuivre à l'état natif se trouve rarement dans la nature. Généralement on le trouve dans les sulfures tels que la chalcoppyrite (CuFeS_2), la covelline ou covellite (CuS), la chalcosine ou chalcocite (Cu_2S) ou la cuprite (Cu_2O).

- **Symbole** : Cu

- **Poids atomique** : 63,54 Kg.mol

- **Numéro atomique** : 29

- **Rayon atomique (Van der Waals)** : 0,128 nm=1.29 Å

- **Structure électronique** : $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^1$

- **Densité** : 8,92 (selon une autre source 8,86 à 15° C et 8,36 à 1100°C)

- **Température de fusion** : 1084°C

- **Température ébullition** : 2305 °C

- **Résistivité** : 1,7347 microhm par cm^3 à 20°C

- **Potentiel électrode** : Cu cristallisé – 0,3472 V à 25°C

- **Potentiel électrode** : Cu finement divisé – 0,3452 V à 25°C

- **Coefficient de dilatation** : 1,7 mm/m pour 100 degrés

- **Coefficient de Poisson** : 0,34 à 20°C

- **Solubilité dans l'eau** : à 30°C après 6 jours : 170.10^{-6} g[14]

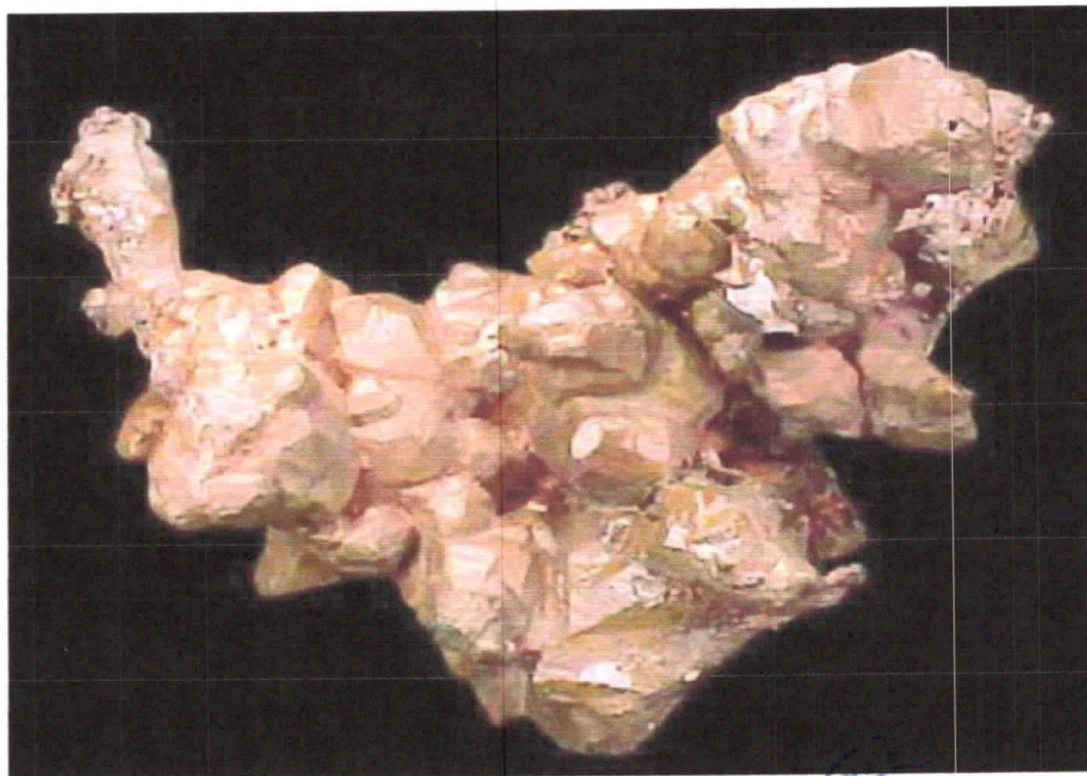


Figure III.1. Cuivre natif



➤ Conductibilité thermique

Le cuivre étant le métal usuel conduisant le mieux la chaleur, cette propriété est mise à profit pour chauffer ou refroidir rapidement un liquide ou un gaz : chauffe-eau ou chaudières, radiateurs, condenseurs et réchauffeurs des centrales électriques, thermiques, nucléaires (environ 200 tonnes d'alliages de cuivre pour 1000 mégawatts installés).

➤ Résistance à la corrosion

Le cuivre et ses alliages ne sont pas attaqués par l'eau ni par un grand nombre de produits chimiques : tuyaux en cuivre, récipients, conteneurs robinetterie toitures. En milieu marin, on l'allie à l'aluminium ou au nickel pour lui donner une bonne résistance à l'agression contre l'eau de mer.

Les pompes et canalisations d'eau de mer, dont les débits atteignent parfois plusieurs m^3 par seconde (plate-formes pétrolières off-shore, navires, centrales électriques de bord de mer sont et en cupro-aluminium ou cupro-nickel).

Les bronzes et laitons résistent mieux à l'eau de mer seulement si le % de cuivre est plus grand que 70. La dégradation des cuivres dans les milieux contenant de l'oxygène est souvent due aux courants électriques résultant de l'inégalité d'accès de l'oxygène aux différentes parties de la surface du métal.

Dans les chaudières par exemples, la corrosion est alors due à la soude caustique qui se forme dans l'eau.

➤ **Usinabilité et traitements de surface**

Le cuivre n'a pas en lui-même une grande aptitude à être usiné. En revanche, certains de ses alliages, et tout particulièrement le laiton ont d'excellentes capacités d'usinabilité et notamment aux grandes vitesses.

Le cuivre et ses alliages se prêtent très bien à la plupart des traitements de surface.

➤ **Malléabilité et plasticité**

C'est un métal extrêmement ductile. Non allié, il n'y a pratiquement pas de limite à son travail à froid. Le cuivre et les alliages cuivreux se laminent facilement en tôles, se martèlent en feuilles très minces et s'étirent en fils extrêmement fins. Ils se prêtent particulièrement bien à la déformation à chaud. [14]

III.4. Les propriétés chimiques du cuivre

➤ **Les réactions REDOX et les piles**

Le cuivre est, en effet, le cas d'école pour étudier ces réactions. Ce type de réaction est caractérisé par un transfert d'électrons entre un oxydant, capable de capter des électrons, et un réducteur, capable de céder des électrons. Ces derniers n'existent pas libres en solution aqueuse, donc il faut que tout électron perdu par un réducteur soit capté par un oxydant.

Les oxydants et les réducteurs peuvent être des atomes, des ions ou des molécules. Les ions cuivre sont de très bons oxydants. Par exemple, en plongeant une lame de zinc dans une solution de sulfate de cuivre CuSO_4 un dépôt rouge de cuivre métallique pur se forme sur la lame de zinc.

Les ions cuivre ont réagi : $\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$. En captant deux électrons, les ions cuivre jouent le rôle d'oxydant, ils subissent une réduction (gain d'électrons).

Le zinc métallique a lui été transformé en ions : $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^-$. En cédant deux électrons, Zn joue le rôle de réducteur et subit une oxydation (perte d'électrons). Ce sont des couples oxydant/réducteur.

Chaque oxydant possède en effet son réducteur conjugué, il existe ainsi un nombre important de couples. Voici quelques potentiels de réduction pour des équations avec du cuivre.

Demi-réaction	E^0/V
$2\text{CuO}_2^{2-} + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}$	+2.56
$\text{CuO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+2.51
$2\text{HCuO}_2^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.78
$\text{HCuO}_2^- + 3\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.73
$\text{CuO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.52
$\text{HCuO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.13
$\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CuBr}(\text{s})$	+0.64
$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}(\text{s})$	+0.54
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$	+0.337
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	+0.153
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + 2\text{NH}_3$	-0.01
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}) + 4\text{NH}_3$	-0.07
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}) + 2\text{NH}_3$	-0.12
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	-0.153

Tableau III. 1. Quelques potentiels de réduction pour des équations avec du cuivre

➤ **Les piles et générateurs**

Une pile est un générateur électrochimique qui doit son fonctionnement au transfert d'électrons d'un réducteur vers un oxydant, par l'intermédiaire d'un circuit électrique extérieur. La réaction d'oxydoréduction qui a lieu permet de stocker de l'énergie sous forme chimique. Celle-ci est alors restituée sous forme d'un courant électrique.

Une demi-pile est formée d'une solution contenant un cation métallique dans laquelle est plongée une électrode solide du métal.

Le cation et l'électrode solide forment le couple oxydant/réducteur. L'électrode peut être constituée d'un matériau conducteur inerte comme le platine ou le graphite.

➤ **Pile de Volta**

Tout couple de métaux plongeant dans un liquide ionique peut constituer une pile, par exemple une lame de cuivre et une lame de zinc piqué dans une pomme de terre ou un citron. On n'augmente pas la force-électromotrice en augmentant la surface des électrodes. Elle ne dépend que de la nature des métaux. Pour obtenir une tension plus forte, on doit placer plusieurs piles en série



Figure III.2. Pile de Volta

➤ **La pile de Daniell**

Elle est constituée de deux demi-piles. La première formée d'une solution d'ions zinc et d'une électrode de zinc. la seconde d'une électrode de cuivre plongée dans une solution d'ions cuivre. [14]

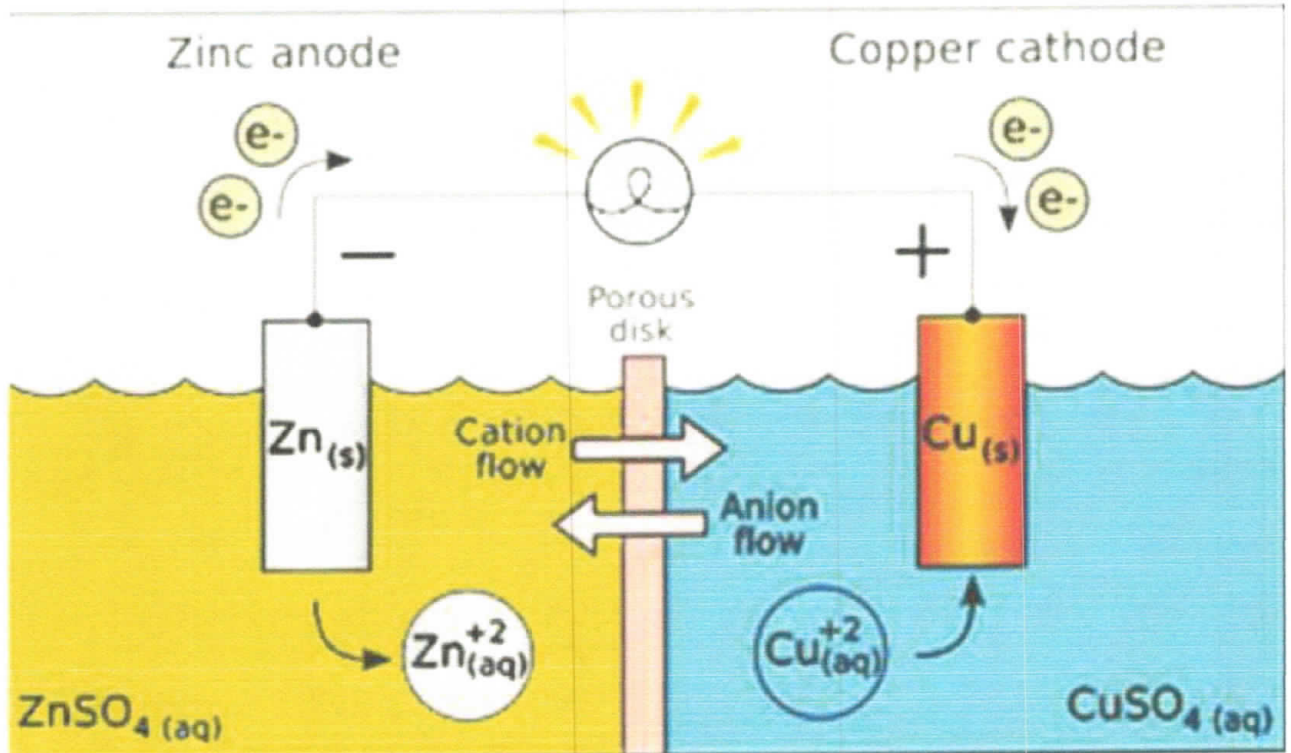


Figure III.3. Pile de Daniell

III. 5. Les composés du cuivre

➤ **Le cuivre forme couramment 2 ions**

Cu^+ dont les composés sont réducteurs, vite oxydés et si on se trouve en solution concentrée on a assez vite : $2 \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$

Les composés du cuivre monovalents sont en général incolores rouges ou jaunes .Le Cu^{+2} donne des composés bleu intense, ont une saveur métallique très prononcée, sont toxiques et si le milieu devient basique ils deviennent verts et précipitent.

La solubilité du cuivre dans l'eau est fonction entre autres de la concentration en anhydride carbonique mais aussi de la quantité de sel de mer par exemple ou d'autres chlorures. On obtient ainsi de l'atakamite: $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, si on a un milieu basique de la malachite: $\text{Cu}^2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ et si on a un milieu acide de l'azurite: $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ tous ces composés existent à l'état naturel et sont le résultat de processus géologiques, en général du thermalis.

➤ III.5.1. Les oxydes

On ne sait pas exactement si Cu_4O existe mais en revanche on a obtenu Cu_3O (Bailey et Hopkins), une poudre orange, en calcinant CuO à 1700°C , mais ce sont surtout Cu_2O qui peut se fabriquer de nombreuses manières.

L'autre oxyde courant est le CuO . Il est noir et obtenu souvent par oxydation du cuivre, déshydratation de l'hydroxyde ou par électrolyse. **A l'état naturel c'est la mélaconite ou ténorite.**

Ce composé est généralement soluble dans une solution alcaline et donne un complexe anionique selon la réaction suivante :

$$\text{CuO} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HCuO}_2^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CuO}_2^-$$

➤ III.5.2. Les hydroxydes

Il n'existe que l'hydroxyde bleu $\text{Cu}(\text{OH})_2$ insoluble dans l'eau. S'il est sec et pulvérent il est nommé Bleu de brème. Les hydroxydes de cuivre se trouvent souvent sous formes de complexes divers spécialement dans l'altération des bronzes.

➤ III.5.3. Les chlorures

On trouve le CuCl , ou nantoquite du Chili ou nantokite, dans les fumerolles volcaniques.

Le CuCl_2 , lui est une poudre jaune ou marron de densité Egale à 3,05 de PF 498°C et cristallise dans le système monoclinique : **la tolbachite**

Elle est souvent associée dans les fumerolles volcaniques à de la mélanothallite et s'altère facilement en ériochalcite.

Les chlorures sont facilement hydratés avec un ou plusieurs H_2O . Mais les chlorures aussi forment facilement des ions complexes en milieu aqueux.

➤ III.5.4. Les oxychlorures

Le chlorite $\text{Cu}(\text{ClO}_2)_2$ brun cristallin, explosif et le chlorate $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ liqueur verte qui donne des cristaux bleus, perchlorate, chlorate basique etc... Mais il existe beaucoup de combinés de chlorures de cuivre et d'oxydes de cuivre.

➤ III.5.5. Composés avec le soufre

Ce sont des sulfures ou des sulfites ou des sulfates... le cuivre étant assez facilement attaqué par les acides (c'est le principe de la taille douce par exemple). [14]

III.6. Traitement du cuivre

Différentes techniques permettent le traitement ou la récupération du cuivre présent dans les rejets industriels. Selon la teneur de cuivre en solution, il convient de concentrer le cuivre avant de procéder à sa récupération. [13]

➤ III.6.1. L'osmose inverse

Est une technique qui permet la réalisation de solutions concentrées en impuretés métalliques pour une élimination ultérieure. Il s'agit de la filtration d'ions au travers d'une membrane semi-perméable sous une pression élevée. L'osmose inverse permet la récupération de cuivre issu des bains de cuivrage acide et cyanuré. Cette technique fonctionne sous des pressions élevées entraînant une demande énergétique importante.

Par la suite, des techniques de récupération du cuivre que sont la précipitation, la cristallisation à froid, l'échange ionique sur résine, l'échange ionique liquide-liquide et l'électrolyse, sont nécessaires.

➤ III.6.2. L'électrolyse

Le chlorure et le sulfate de cuivre peuvent être recyclés par électrolyse. Le cuivre en solution migre vers la cathode. Le cuivre métal est ainsi récupéré. Ce procédé peut être rentable pour les métaux de transition tels que le cuivre. L'électrolyse engendre des coûts d'investissement et en personnel ainsi que des dépenses d'énergie étant donné le faible rendement du procédé. Cet inconvénient peut être compensé par la revente ou la réutilisation du cuivre

➤ III.6.3. L'Echange ionique sur résine

Cette technique concentre le métal dans la résine, le métal est ensuite récupéré par libération du métal sous forme dissoute ou par incinération de la résine (le cuivre est alors contenu dans les cendres résiduelles). Cette technique permet de réaliser des solutions concentrées en cuivre avec un rendement de plus de 95 % et est particulièrement rentable pour les métaux à forte valeur ajoutée dont les coûts de traitement sont élevés.

➤ III.6.4. L'Echange ionique liquide-liquide

Cette technique est mise en place en circuit fermé pour le recyclage des agents d'attaque alcalins (ammoniac) utilisés dans le traitement d'attaque du cuivre métallique des cartes de circuits imprimés avec récupération du cuivre, le procédé est le suivant : l'attaque des cartes de circuits imprimés génère une solution de chlorure cuivrique. Afin de récupérer le cuivre, il est d'abord complexé avec une molécule organique puis extrait par de l'acide sulfurique en sulfate de cuivre.

Le cuivre présent dans la solution électrolytique (dans ce cas : le sulfate de cuivre c'est à dire l'électrolyte) est déposé sur la cathode dans la cellule d'électro-extraction. Ce procédé permet également de régénérer la solution d'attaque chimique d'ammoniac alcalin. la réduction des métaux lourds.

III.7. Les complexes de cuivre

Les composés de cuivre présentent quatre états d'oxydation :

Cu(I) souvent nommé cuivreux : La coordination du cuivre(I) est liée à sa configuration électronique d^{10} produisant une répartition symétrique de la charge électronique.

Cu(II) souvent nommé cuivrique : Le cuivre(II) est le plus utile en comparaison avec les autres composés, il adopte typiquement une géométrie de coordination plan carré, parfois octaédrique.

Cu(III) : Les composés de cuivre(III) sont peu courants mais sont impliqués dans une grande variété de réactions en biochimie non organique et en catalyse homogène. Le cuivre (III) peut avoir une géométrie octaédrique.

Cu(IV) : il est très rare. [16]

Dans la solution, le cuivre se retrouve généralement a deux degrés d'oxydation (+1) Cu(I) et (+2) Cu(II). ces différents états d'oxydation sont intimement liés à la géométrie de la sphère de coordination autour du cuivre et donc liés à la nature structurale de ligands de complexes étudiés [17].

LeCu(II) est paramagnétique, il a une configuration électronique (d^9), à l'état coordonné il adopte généralement une géométrie carré-plane. Cependant on découvre de plus en plus des complexes de Cu(II) ayant une coordination cinq, cette dernière correspond plus à une pyramide à base carré. LeCu(II) forme aussi des complexes octaédriques et tétraédriques.

Théoriquement, il a été démontré que la stabilité de géométrie de complexes Cu(II) est liée à l'effet de Jahn-Teller, et dépend fortement des ligands présents et peut varier considérablement suivant le solvant[18].

Expérimentalement, la synthèse et l'étude structurale de certains complexes de Cu(II) comme atome central avec les bases de Schiff bidenté comme ligands ont été largement élucidés, un cation

métallique est capable de se lier avec beaucoup de sites différents de ligands. Parmi les sites favoris sont le groupe Phosphate chargé négativement et les atomes riches en électron N et O [18-19].

Les complexes di-nucléaires non symétriques de cuivre sont synthétisés à partir de demi-unités complexes qui sont obtenues, soit par effet de gabarit, complexes du cuivre représentant la majorité des composés qui font l'objet de notre calcul.



**PARTIE
EXPERIMENTALE**



CHAPITRE IV

IV. Résultats et discussion

IV.1. Introduction

Expérimentalement, la synthèse et l'étude structurale de certains complexes de Cu(II) comme atome centrale avec les bases de Schiff bidenté comme ligands ont été largement élucidés, un cation métallique est capable de se lier avec beaucoup de sites différents de ligands. Parmi les sites favoris sont le groupe Phosphate chargé négativement et les atomes riches en électron N et O.

Il est généralement admis que la réaction entre une diamine et un aldéhyde conduit, quelles que soient les proportions de réactifs utilisées, à la base de Schiff symétrique, ce qui rend difficile la préparation des complexes non symétriques.

Cependant, des conditions opératoires soigneusement contrôlées permettent d'obtenir ce type de complexe par deux méthodes différentes. La première méthode repose sur l'effet de gabarit, mais cette voie est limitée principalement aux demi-unités complexes de cuivre jusqu'à présent. Plusieurs essais ont été mis en œuvre pour obtenir ces demi-unités complexes avec d'autres métaux de transition, spécialement avec le nickel, ou dans le but d'extraire l'ion métallique afin d'avoir la demi-unité ligand, mais avec peu de succès jusqu'à présent. Les rares exemples publiés, proviennent de la mono-condensation, d'une diamine comportant au moins trois carbones entre les deux fonctions amine, avec une cétone, en présence d'un sel de cuivre.

La seconde méthode permet de les obtenir à partir des demi-unités ligands qui sont réalisables uniquement avec une certaine catégorie de diamines. Cette voie repose sur le fait que lorsqu'un équivalent de salicylaldéhyde, ou de l'un de ses dérivés, est mélangé avec un équivalent de sel cuivrique, il se forme un complexe dans lequel un seul aldéhyde est lié au centre métallique. En saturant la coordinence du cuivre par des ligands auxiliaires (pyridine ou imidazole), il devient ensuite possible de faire réagir l'aldéhyde avec un équivalent de diamine[21]. Cette voie est généralisable à toutes les diamines, mais un facteur stéréochimique facilite la mono-condensation lorsque l'on utilise une diamine dissymétrique : la liaison imine se fait toujours sur l'amine la moins encombrée.

Théoriquement, il a été démontré que la stabilité de géométrie de complexes Cu(II) est liée à l'effet de Jahn-Teller, et dépend fortement des ligands présents et peut varier considérablement suivant le changement de substituant.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude théorique de certains complexes de Cu(II) avec deux ligands différents, dans ces composés, le centre métallique Cu^{II}(d⁹) est environné de cinq atomes ce qui peut donner lieu à une géométrie pyramide à base carrée.

IV.2. Etude structurale

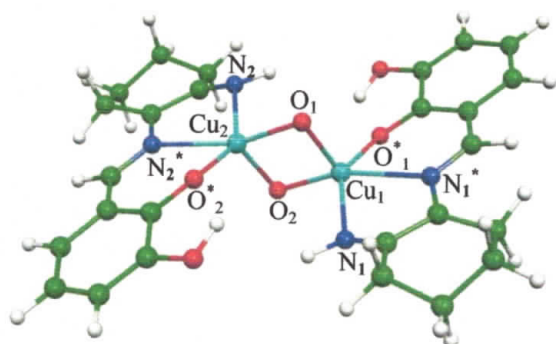
Les complexes di-nucléaires non symétriques de cuivre sont synthétisés à partir de demi-unités complexes qui sont obtenues, soit par effet de gabarit, complexes du cuivre représentant la majorité des composés qui font l'objet de notre calcul dans ce chapitre, soit à partir des demi-unités ligands. Dans ces composés l'unité asymétrique est constituée d'un centre cuivrique chélaté par les donneurs N, N* et O de la base de Schiff (L) et coordiné à deux ligands auxiliaires, incluant soit les atomes d'oxygène O_{1,2} d'une molécule de méthanol, soit les atomes d'azote N_{1,2} appartenant à l'anion azoture N₃⁻. En effet la présence de l'anion azoture, en raison de son caractère versatile qui est capable de se lier au centre métallique de cuivre suivant deux modes différents, le mode end-on et le mode de coordination majoritaire pour les complexes à étudiée. Tous les complexes étudiés adoptent la géométrie pyramide à base carrée ou bipyramide à base triangulaire, ils sont déjà synthétisés et caractérisés [22].

Chaque complexe est constitué de deux centres cuivrique chélaté par les donneurs N, N* et O de la base de Schiff et coordiné à deux ligands auxiliaires, incluant en plus soit deux atomes d'oxygène ou deux atomes d'azote appartenant à l'anion azoture N₃⁻.

La structure de l'unité asymétrique optimisé du chaque complexe est représentée sur les figures 1 et 2 dans la symétrie C_i, le centre métallique Cu(II)d⁹ est environné de cinq atomes ce qui peut donner lieu à une géométrie pyramide à base carrée ou bipyramide à base triangulaire. Dans ce type de complexe, le paramètre τ , appelé indice de trigonalité, permet d'apprécier le type de distorsion autour du centre métallique : $\tau = (\beta - \alpha)/60$, où α et β sont les angles croisés formées à partir de Cu(II) et de deux des quatre proches voisins de la sphère de coordination du métal; $\tau = 0$ pour une pyramide à base carrée parfaite et $\tau = 1$ pour une bipyramide trigonale parfaite [23]. Dans notre cas ces angles sont O-Cu-N et N-Cu-N_{1,2} ou N-Cu-O_{1,2} et par calcul nous avons trouvé que ces complexes adoptent la pyramide à base carrée et l'indice varie entre 0.9 à 1 pour les quatre complexes étudiés

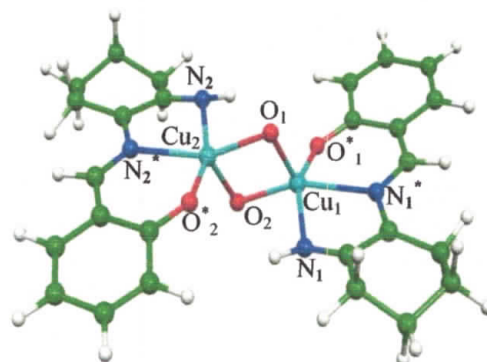
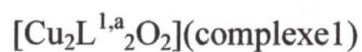
Avant d'aborder aux résultats trouvés par les calculs DFT on utilisant la base LDA (approximation de la densité locale), nous donnons une explication de la différence entre les ligands donnés ci-après qui sont obtenus par l'effet de gabarit, mettant en jeu deux ions cuivriques et deux ligands qui sont des bases de Schiff et une participation de deux atomes d'oxygène (O) ou deux radicaux de l'azoture (N₃⁻) à la coordination aux cations centrales de cuivre. Selon le type de groupement (R) positionné en ortho du phénol associé au groupement carbonyle dans le ligand L¹ nous obtenons deux cas pour chaque complexe L^{i,a}(R =OMe) ou L^{i,b}(R=H) et nous avons

les isomères à étudier : $(\text{Cu}_2\text{L}^{1,a}\text{O}_2(\text{complexe1}), \text{Cu}_2\text{L}^{1,b}\text{O}_2(\text{complexe2}), \text{Cu}_2\text{L}^{1,a}(\text{N}_3)_2(\text{complexe 3})$ et $\text{Cu}_2\text{L}^{1,b}(\text{N}_3)_2(\text{complexe 4})$.



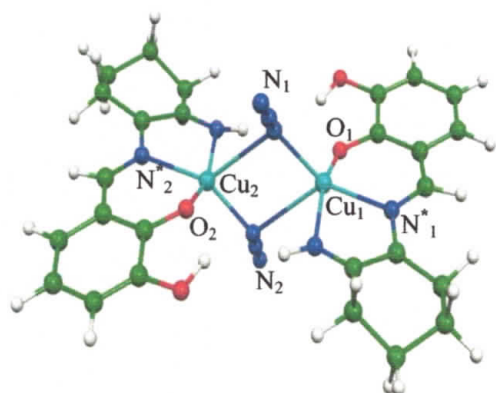
$$E_0 = -433.587$$

$$\Delta E = 36.863$$



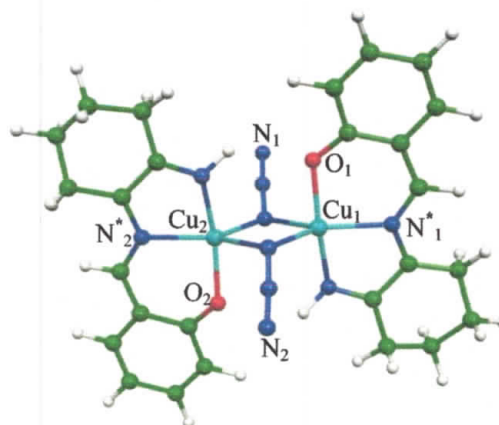
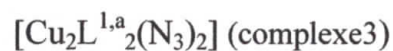
$$E_0 = -389.308$$

$$\Delta E = 81.142$$



$$E_0 = 470.450$$

$$\Delta E = 0.00$$



$$E_0 = -426.030$$

$$\Delta E = 44.420$$

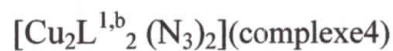


Figure IV.1. Les géométries optimisées de $\text{Cu}_2\text{L}^{1,a}\text{O}_2(\text{complexe1})$, $\text{Cu}_2\text{L}^{1,b}\text{O}_2(\text{complexe2})$, $\text{Cu}_2\text{L}^{1,a}(\text{N}_3)_2(\text{complexe3})$ et $\text{Cu}_2\text{L}^{1,b}(\text{N}_3)_2(\text{complexe4})$ dans la symétrie C_i et leurs énergies totale E_0 et énergies relatives ΔE en (eV/mol).

Les valeurs des angles et des longueurs de liaisons pertinents de la sphère de coordination des cations Cu(II) avec ces ligands sont rassemblées dans le Tableau 1, pour les espèces $\text{Cu}_2\text{L}^{1,a}_2\text{O}_2$ [1], $\text{Cu}_2\text{L}^{1,b}_2\text{O}_2$ [2], $\text{Cu}_2\text{L}^{1,a}_2(\text{N}_3)_2$ [3] et $\text{Cu}_2\text{L}^{1,b}_2(\text{N}_3)_2$ [4] dans la symétrie C_i .

La géométrie carrée formée entre les deux cations de cuivre et ces coordinats n'est pas distordue pour les complexes du ligand L^1 quel que soit le substituant pour les quatre complexes étudiés.

Les distances moyennes Cu-N, Cu-N* et Cu-O* sont plus longues dans le complexe [1] que dans le complexe [2], les valeurs se rapprochent dans l'état triplet que dans l'état singulet. Tandis que les longueurs de liaisons Cu-O_{1,2} de l'ordre 1,899 Å pour le complexe [2] s'allongent à 1,916 Å pour le complexe [1].

Dans le complexe [3] et [4], contrairement aux longueurs de liaisons de Cu-O_{1,2} remplacées par Cu-N_{1,2}, on remarque que l'interaction entre les deux cations de cuivre avec le substituant azoture N₃ est moins faible pour le ligand $\text{L}^{1,a}$ que le ligand $\text{L}^{1,b}$ justifiée par la distance de liaison Cu-N_{1,2} qui vaut 2,130 Å pour le complexe [3] et 2,467 Å pour le complexe [4]. Les longueurs de liaisons qui sont relativement acceptables et confirment l'interaction entre les deux cations de cuivre pour les trois complexes [1-2] et [4] égales respectivement à 2,723 Å, 2,718 Å et 2,953 Å, sauf la longueur de la liaison est très élevée de l'ordre 3,543 Å pour le complexe [3] indiquant que les deux centres de complexe s'éloignent.

Les angles N-Cu-N* et N*-Cu-O, O* comprise entre 76° et 88° pour les complexes [1] et [2], et de l'ordre de 90° pour les complexes [3] et [4] confirme que le changement de substituants influe sur la géométrie de complexes étudiés et il est plus remarquable avec un changement de deux ligands. Par exemple la valeur de ces angles N-Cu-N* et N*-Cu-O égale respectivement à 76° et 83° dans le complexe [1] et prend les valeurs 81° et 92,9° dans le complexe [4] comme nous montre le Tableau 1.

Le changement de ligand azoture à la place de deux atomes d'oxygènes influe largement dans les valeurs de l'angle N₁-Cu-N₂ avec les deux substituants (-OMe) et (-H) dans les complexes [3] et [4] qui augmente de 83,62° à 98,365° mais pour les deux autres complexes [1] et [2] les valeurs de l'angle O₁-Cu-O₂ se rapprochent dans les deux états singulet et triplet avec une diminution négligeable de complexe [1] à [2].

Considérant aux valeurs des charges nettes de Mulliken rassemblées dans le Tableau1, pour les quatre complexes optimisés on remarque que les deux cations de cuivre ont une charge de l'ordre de 0.65 dans les complexes [1] et [2], mais elle diminue dans les complexes [3] et [4] est égale à 0.50, ce qui révèle que le caractère accepteur de ces deux cations n'est pas affecté par le substituant (OMe) ou (H) mais il est plus remarquable avec le changement de deux atomes d'oxygène par les ligands azoture N_3^- liés directement aux cations de cuivre dans le centre de coordination pour les complexes optimisés. Par contre, les atomes d'oxygène et d'azote du ligand azoture, présente une petite variation en accord avec le changement de substituant ou le changement en plus de ligand avec une différence de 0.5 mais ils gardent leurs signe négative qui suggère le caractère donneur de ces atomes qui sont des ponts tridenté de la bases de Schiff L^1 .

Tableau IV.1. Paramètres géométriques sélectionnés pour différents composés après optimisation pour les di-cuivriques [1], [2], [3] et [4].

Les longueurs de liaison(\AA)							
Complexe (1)		Complexe(2)		Complexe(3)		Complexe(4)	
$\text{Cu}_2\text{L}^{1,a}\text{O}_2$		$\text{Cu}_2\text{L}^{1,b}\text{O}_2$		$\text{Cu}_2\text{L}^{1,a}(\text{N}_3)_2$		$\text{Cu}_2\text{L}^{1,b}(\text{N}_3)_2$	
Cu-N	2,039	2,018	Cu-N	1,950	1,936		
Cu-N*	2,279	2,209	Cu-N*	2,077	2,052		
Cu-O*	2,140	2,099	Cu-O*	1,974	1,949		
Cu-O _{1,2}	1,916	1,899	Cu-N _{1,2}	2,130	2,467		
Cu- Cu	2.723	2.718	Cu- Cu	3.543	2.953		
Angle de valence ($^\circ$)							
N-Cu-N*	76.100	76.900	N-Cu-N*	80.100	81.00		
N* - Cu-O*	83.171	82.500	N* - Cu-O	90.050	92.900		
O ₁ - Cu-O ₂	89.051	89.900	N ₂ -Cu-N ₁	83.620	98.365		
Charges nettes Mulliken							
Cu ₁	0.658	0.660	Cu ₁	0.500	0.480		
Cu ₂	0.634	0.640	Cu ₂	0.510	0.480		
N/N*	-0.251	-0.240	N/N*	-0.300	-0.320		
O*	-0.594	-0.590	O	-0.630	-0.650		
O _{1,2}	-0.660	-0.660	N _{1,2}	-0.360	-0.400		
les écarts énergétiques HOMO/LUMO(eV)							
0.371		0.365		0.670		0.611	

Les énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO

Le chimiste japonais Kenichi Fukui a été le premier à mettre en évidence le rôle des orbitales frontières HOMO et LUMO dans les mécanismes réactionnels en chimie [24].

Une bonne corrélation entre la vitesse de corrosion et l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée, E_{HOMO} , qui est souvent associée au pouvoir donneur d'électrons d'une molécule a été rapportée. Une revue de littérature montre que l'adsorption à la surface du métal est due à des interactions donneur-accepteur entre les électrons π de la molécule d'inhibiteur et les orbitales d vacantes des atomes superficiel du métal [25].

Une molécule qui a une grande E_{HOMO} jouera le rôle de donneur d'électrons à un accepteur approprié qui a une faible E_{LUMO} où les orbitales moléculaires sont vides. Des valeurs élevées d' E_{HOMO} facilitent ainsi l'adsorption de l'inhibiteur à la surface métallique et donc l'efficacité inhibitrice en influençant le processus de transfert électronique à travers la couche adsorbée. Des relations similaires ont été retrouvées entre la vitesse de corrosion et l'énergie de bande (le gap), ΔE , ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) [26-27].

L'énergie de l'orbitale la plus basse inoccupée (E_{LUMO}) d'une molécule est associée à son pouvoir accepteur d'électrons : plus cette énergie est faible plus la probabilité d'accepter des électrons par la molécule est grande. Par conséquent, plus la différence d'énergie, entre les orbitales frontières du donneur et de l'accepteur, est faible plus l'efficacité inhibitrice sera élevée (l'énergie nécessaire pour enlever un électron de la dernière couche occupée étant faible) [28]

La théorie de la fonctionnelle de la densité a pu proposer ces définitions, il y a une vingtaine d'années, sous la forme de grandeurs moléculaires : l'électronégativité absolue et la dureté absolue. Bien que ces notions soient d'un accès théorique assez aride, elles peuvent être comprises et utilisées aisément.

La dureté absolue est un autre descripteur de la réactivité dans les réactions chimiques, elle est définie comme suit :

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{\nu}$$

E étant l'énergie en (ev), N le nombre d'électrons et ν le potentiel externe dû au noyau. La dureté absolue est une propriété importante qui mesure à la fois la stabilité et la réactivité d'une molécule [29-30].

Une approximation de ce paramètre, dans la théorie des orbitales moléculaires, est donnée par [31] :

$$\eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2}$$

D'après le théorème de Koopmans [26], l'énergie d'ionisation I et l'affinité électronique A sont calculées par les relations suivantes :

$$I = -E_{HOMO}$$

$$A = -E_{LUMO}$$

L'électronégativité absolue χ est donnée comme suit :

$$\chi = \frac{I+A}{2}$$



Tableau IV.2. les valeurs de la dureté, l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique et l'électronégativité absolue.

Energies complexes	Energies de l'homo (ev)	Energies de la lumo(ev)	l'énergie d'ionisation (I) (ev)	l'affinité électronique(A) (ev)	La dureté absolue (η)(ev)	L'électronégati- vité absolue (χ) (ev)
Complexe(1) $Cu_2L^{1,a}O_2$	- 4.258	- 3.887	4.258	3.887	0.185	4.072
Complexe(2) $Cu_2L^{1,b}O_2$	- 4.168	- 3.803	4.168	3.803	0.182	3.985
Complexe(3) $Cu_2L^{1,a}N_2(N_3)_2$	- 4.649	-3.989	4.649	3.989	0.330	4.319
$Cu_2L^{1,b}N_2(N_3)_2$	- 4.561	-3.950	4.561	3.950	0.305	4.255

D'après ces résultats l'électronégativité de $\text{Cu}_2\text{L}^{1,\text{b}}_2\text{O}_2 < \text{Cu}_2\text{L}^{1,\text{a}}_2\text{O}_2 < \text{Cu}_2\text{L}^{1,\text{b}}_2(\text{N}_3)_2 < \text{Cu}_2\text{L}^{1,\text{a}}_2(\text{N}_3)_2$ implique que le complexe (1) perd difficilement l'électron de son HOMO, mais qu'il acceptera volontiers un électron dans sa LUMO que le complexe (2).

L'électronégativité de complexes (3) est plus grande que les autres complexes alors ce dernier perd beaucoup difficilement l'électron de son HOMO que les autres.

Les affinités électroniques calculées sont 3.989, 3.950 et 3.887, 3.803 eV pour le complexe (3), complexe (4) et les complexes (1) et (2), respectivement. Ces résultats montrent la facilité de réduction pour les complexes (3-4) par rapport à la réduction difficile des complexes (1-2), on peut observer la diminution évidente de l'affinité électronique (eV) de complexes (3-4) et de complexes (1-2).

Ainsi, l'attachement d'un seul électron à une espèce neutre nécessite moins d'énergie pour donner des anions.

IV.3. Etude des orbitales moléculaires

Après optimisation de huit structures pour tous les complexes de tous les bases et leurs constituants, on peut tirer les informations suivantes à partir des orbitales présentées dans la figure 3 et la figure 4. Clairement, tous les orbitales frontières HOMO sont occupées par deux électrons, ce sont des espèces à caractère diamagnétique ce qui influe sur la stabilité de ces complexes avec leurs centre de coordination qui est deux cations de cuivre. Tous ces espèces mènent à une configuration à couche-fermée.

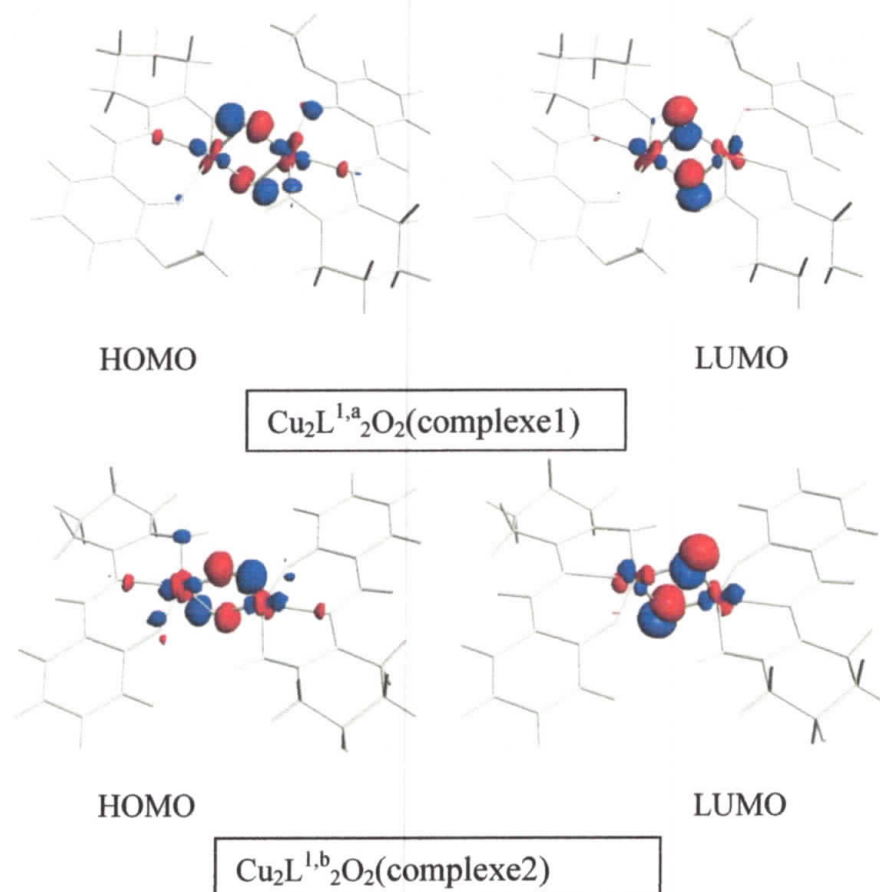


Figure IV.2. : Diagrammes des orbitales moléculaires de complexes [1] et [2].

Prenants les écarts énergétiques HOMO-LUMO pour les quatre complexes du ligand le calcul montre qu'ils sont faibles et égale à 0.371eV et 0.365 eV pour les complexes[1], [2] respectivement , mais ils sont plus élevés pour les complexes [3],[4] et égale à 0.67 eV et 0.611 eV , suggérant la non stabilité thermodynamique de complexes[1], [2] et une stabilisation de complexes[3], [4]et en accord avec les énergies relatives pour les quelles le complexe[3]et le plus stable que le complexe [1] et [4] d'une diminution de 36.863 eV et 44.420 eV respectivement et un grand écart de complexe [2] d'une valeur vaut 81.142 eV Figure1.

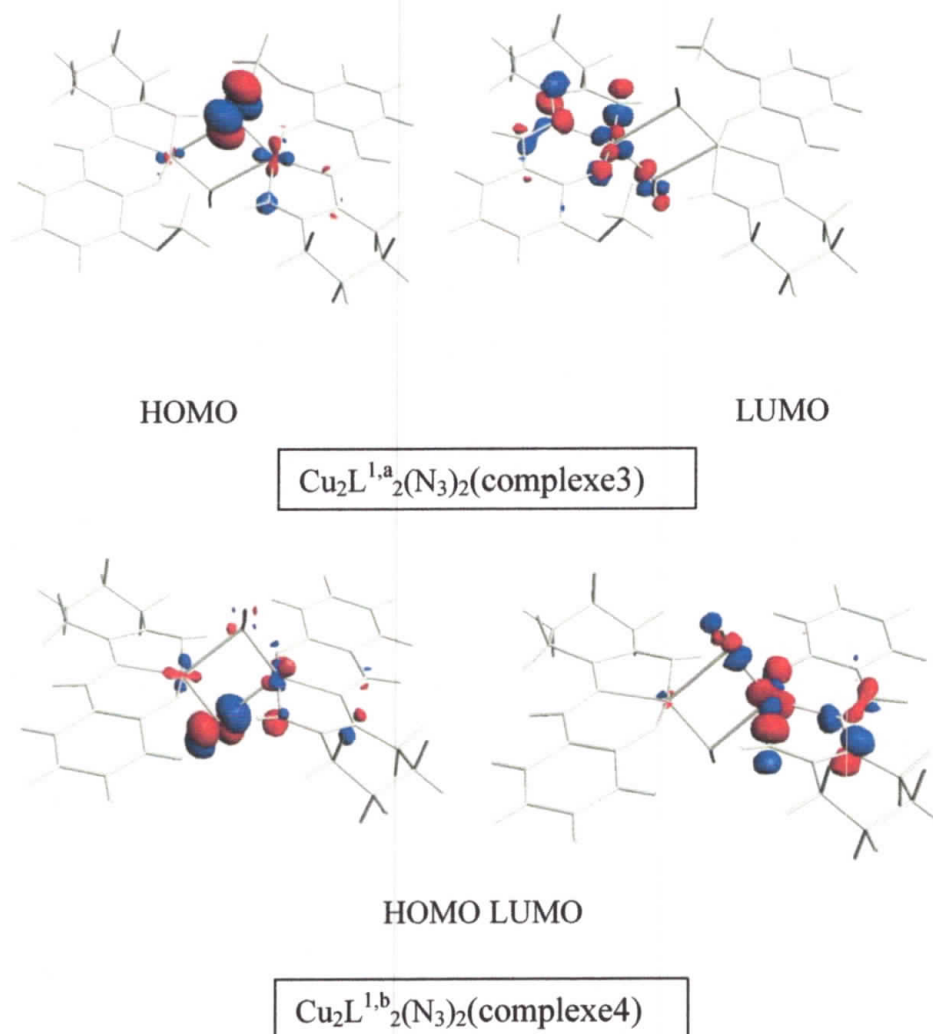


Figure IV.3. Diagrammes des orbitales moléculaires de complexes [3]et[4].

L'orbitale le plus haut occupée par deux électrons, la HOMO (120_a) de complexe [3], comme nous montre la Figure 4, il est localisée sur les atomes d'azote du ligand azoture (N₃⁻) avec une participation de 58.11% et un faible recouvrement des atomes d'azote du ligand L¹ de l'ordre de 2.28% , mais les deux cations de cuivre participe avec leurs orbitales d_{YZ} et d_Z² de 9.10 % .Tandis que la LUMO (121_a) est localisée seulement à une partie de complexe , sur les atomes N du ligand azoture de 13.01% et sur les atomes C , N et O du ligand (L¹) avec une réactivité importante égale à 45.6 % , mais un faible caractère métalliques est remarqué pour un seul cation (Cu) vaut 18.28 % répartie entre les quatre orbitales de ce métal qui sont d_{XZ}, d_{YZ}, d_Z² et d_{X²-Y²}.

Dans le complexe [4] on trouve que la HOMO (108_a) et la LUMO(109_a) ont presque les mêmes caractères que les orbitales de la HOMO et la LUMO dans le complexe [3]figure4, localisés sur les atomes de ligand (L¹) avec une participation de 11.50% proche de

Celles remarqué pour les deux cations de cuivre vaut 18.28% fournie par les orbitales $d_{x^2-y^2}$, d_{YZ} et d_z^2 . les ligands azotures se réagit fortement avec les cations de cuivre avec une participation de 48.61%.

L'orbitale LUMO est partiellement localisée sur le ligand azoture de 12% , et sur le ligand (L^1) de 22.66 %. Une participation de l'une des cations métalliques avec un pourcentage de 18.28 % de tout les orbitales d_{XZ} , d_{XY} , d_{YZ} , d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$.

Pour les complexes [1] et [2], Les orbitales frontières HOMO et LUMO présentent une participation significative des atomes d'oxygène O_1 et O_2 dans les centres du deux complexes. Dans le complexe [1] on trouve que la HOMO (111_a) est constitué de 45.11% sur les atomes d'oxygène O_1 et O_2 et de 33.74% sur les cations de cuivre positionné aux orbitales d_{XZ} , d_{XY} , d_{YZ} , d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$. un faible caractère de ligand L^1 est remarqué égal à 2.63%. La LUMO est principalement composé du ligand L^1 avec une participation de 62.89%. Tandis que les atomes d'oxygène (O_1 , O_2) et les deux cations de cuivre interagissent faiblement de 4.43% pour l'oxygène et 10.36% pour les orbitales d_{XZ} , d_{XY} , d_{YZ} , d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$ de cations du cuivre.

IV.4. Détails des calculs

Les calculs ont été effectués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sur les composés étudiés en utilisant le programme de la densité Amsterdam Fonctionnelle (ADF), et développé par le collègue Baerend[27].

La corrélation d'électron a été traitée selon l'approximation de la densité locale (LDA) dans laparamétrisation Vosko-Wilk-Nusair[28]. Les corrections non-locaux de Becke et Perdew (BP86) ont été ajoutés aux énergies d'échange et de corrélation, respectivement [29]. Aussi, les géométries ont été optimisées en utilisant le B3LYP de type hybride fonctionnelle (Trois paramètres de Becke échange hybride fonctionnelle [30] couplé avec Lee-Yang-Parr corrélation non local fonctionnel[31].


La procédure d'intégration numérique appliqué pour les calculs a été développé par te Velde et al [32]. Les configurations électroniques d'atomes ont été décrites par l'orbitale de type ζ -triple Slater (STO) avec les bases 1s pour H, 2s et 2p pour C, 2s et 2p pour N, augmentée avec (3d) d'une polarisation de ξ -single Slater avec les bases 1s pour H, 2s et 2p pour C, 2s et 2p pour N. Un ensemble de base ζ -triple STO a été utilisé pour la première rangée de métaux de transition 3d et 4s augmentée avec une fonction de la polarisation ξ -single 4p.

Un rapprochement de core- congelé a été utilisé pour traiter les coquilles de base jusqu'à 1s pour C et N, 3p pour la première rangée de métaux transition [26].

Les optimisations complètes de géométries ont été réalisées en utilisant la méthode du gradient analytique mis en œuvre par Versluis Ziegler [33]. Les calculs de spin-unrestricted ont été effectués pour tous les systèmes de couches ouvertes.

Les calculs de fréquences [34-35] ont été réalisés sur tous les composés étudiés pour vérifier que les structures optimisés sont localisés au minimum potentiel à l'énergie de surface correspondante. Toutes les valeurs de l'énergie rapportés dans ce document incluent un point zéro d'énergie (ZPE) de la correction prise à partir de ces calculs de fréquence.

La représentation de la structure moléculaire et orbitale moléculaire a été effectuée à l'aide du FAD-GUI [26] et MOLEKEL4.1 [36], respectivement.



**CONCLUSION
GENERALE**

Conclusion générale

Tout au long des optimisations et les calculs faite sur ces espèces moléculaires, le cation Cu(II) reste fortement lié aux ligands de sa première sphère de coordination, le cuivre garde toujours sa charge (+2) et la géométrie ne se déforme pas par la présence d'atomes d'oxygène et les groupes azotures.

Quelle que soit la nature du ligand et son substituant, les distances moyennes Cu-N, Cu-N* ou Cu-O, Cu-O* varient peu et sont en accord avec celles rencontrées dans la structure expérimentale (environ 0.4 Å). La distance moyenne Cu-Cu est légèrement plus courte avec le substituant OMe que H (2.718 vers 2.723 Å et 3.543 vers 3.953Å) dans les complexes étudiés.

Les intervalles d'énergie calculé prend des valeurs grandes selon la nature de ligand, c'est à dire la présence de (OMe) à la place de (H) et le ligand azoture qui remplace les atomes d'oxygène influe largement à la stabilité des complexes étudiés ainsi que le changement de valeurs de charges nettes de Mulliken pour les cations de cuivre ,charge positive, et les charges négatives sur tous les atomes du ligand liés au cuivre , montre l'existence d'une attraction électrostatique dans tous les composés . Les affinités électroniques qui se produisent pour la fixation d'électrons à former un ion négatif légèrement plus grand avec les complexes [3-4] que les complexes [1-2], ces résultats montrent la facilité de réduction pour les complexes [3-4] par rapport à la réduction difficile des complexes [1-2]

En effet, dans cette étude nous avons montré que la stabilité de géométrie de complexes Cu(II) et liée et dépend fortement à la nature de ligands présents et peut varier considérablement suivant la nature des atomes liés directement au centre de complexe, nous avons trouvé que le ligand azoture stabilise le complexe, dans notre cas les complexes [1] et [3] sont les plus stables.

Les orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO sont presque les mêmes participations entre les ligands et les deux cations de complexes.

La différence de stabilité entre les complexes s'explique par l'effet nature du ligand avec le changement de substituant dans le même ligand et le principe de la dureté maximale qui établit que la dureté (l'écart HOMO-LUMO) est maximal pour l'isomère le plus stable.

- [1] Hoffmann, R.; Schleyer, P. v. R.; Schaefer III, H. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7164-7167.
- [2] Albright, T. A.; Burdett, J. K.; Whangbo, M.-H. *Orbital Interactions in Chemistry*, John Wiley & Sons: New York, **1985**.
- [3] (a) Burdett, J. K. *Chemical Bonding in Solids*, Oxford University Press, **1995**. (b) Iung, C.; Canadell, E. *Description orbitale de la structure électronique des solides*, Ediscience International, **1997**. (c) Canadell, E.; Doublet, M.-L.; Iung, C. *Orbital Approach to the Electronic Structure of Solids*, Oxford University Press, **2012**. (d) Fehner, T. P.; Halet, J.-F.; Saillard, J.-Y. *Molecular Clusters A Bridge to Solid-State Chemistry*, Cambridge University Press, **2007**.
- [4] J.-C. Bünzli, *Chimie de coordination*, *Chimie de coordination-2005/6*
- [5] Franzpeter Emmenegger, *Les réactions de transfert de ligands*, Université de Fribourg Département de Chimie.
- [6] S. F. A. Kettle, *Physico-chimie inorganique, une approche basée sur la chimie de Coordination*, traduction française, De Boeck Université, Paris **1999**
- [7] D.F. Shriver, P.W. Atkins, *Chimie inorganique*, Traduction française, De Boeck Université, Paris, **2001**
- [8] P. H. Walton, « Beginning Group Theory for Chemistry », *Workbooks in Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1998. Traduction française chez De Boeck Université, **2001**.
- [9] J.-C.G. Bünzli in *Rare Earths*, R. Saez-Puche, P. Caro, eds, Editorial Complutense, Madrid, 1998, 224 ff.
- [10] *Chimie : molécules, matières, métamorphoses*, Peter Atkins et Loretta Jones, Editions DE Boeck Université, **2009**.
- [11] *Chimie inorganique*, Duward Felix Shriver et Peter William Atkins, De Boeck université, **2001**.
- [12] *Chemistry : The Central Science*, Theodore L. Brown, H. Eugene LeMay, Jr., Bruce E. Bursten et Catherine J. Murphy, Pearson International Edition, **2009**.

[13] I N E R I S - Données technico-économiques sur les substances chimiques en France.

[14] <http://www.futura-sciences.com/magazines/terre/infos/dossiers/d/geologie-cuivrepremier-metal-travaille-homme-779/>

[15] Agence de l'Eau

[16] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, fifth edition, J. Wiley and sons, (1988).

[17] Arturo.Rbertazzi.James A.Platts.J *BioInorganic Chem.* **10(2005)854-866.**

[18] A.El-Dissouky,A.A.El-Bindary,A.Z.El-Sonbati,A.S.Hilali,*Spectrochim.Acta A.***2001,57,1163.**

[19] Mohamed A.El-Gahami,Zaher.A.Khafagy.Azza M.M Ali,and Nabwia M.Ismail,*Journal of Inorganic and Organometalic Polymers.***14N⁰ 2(2004)117-129**

[20] Balogh-Hergovich,E.;Kaizer,J.;Sperier,G.;Huttner,A.Preparation and Oxygenation of copper Iisoidoline Ccomplexes With Relevance to Quercetin Dioxygenase.*Inorg.chem.***2000,39(19),4224-4229.**

[21] J.P. Costes, F. Duhan, M.B. Fernandez Fernandez, M.I. Fernandez Garcia, A.M. Garcia Deibe, J. Sanmartin, *Inorg. Chim. Acta.* **1998, 27, 73.**

[22]C.Adhikary,D.Mal,R.Sen,A.Bhattacharjee,PGutlich,S.Chaudhuri,S.Koner;*Polyhedron.***2007,26,1658.**

[23] A.W.Addisson,T.N.Rao,J.Reedijk,J.V.Rijin.G.G.Verschoor,*J.Chem.Soc.dalton Trans.***1984,1349.**

[24] K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, *J. Chem. Phys.* **20 (1952) 722.**

[25] N. Hackerman, E. Jr. Snavely, *J. Electrochem. Soc.,* **113 (1966)677.**

- [26] V.S.Sastri, J.R. Perumareddi, *Corros. Sci.*, **53** (1997) 617.
- [27] ADF2013.01, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, SCM.
- [28] E.J. Baerends, D.E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* **2** (1973) 41.
- [29] S.D. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Chem.* **58** (1990) 1200.
- [30] A.D. Becke, *Phys. Rev. A.* **38** (1988) 3098.
- [31] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B.* **34** (1986) 7406.
- [32] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648.
- [33] L. Versluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 322.
- [34] L. Fan, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 9005.
- [35] L. Fan, T. Ziegler, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 6937.
- [36] P. Flükiger, H.P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, MOLEKEL, Version 4.3.win32, Swiss Center for Scientific Computing (CSCS), Switzerland, 2000–2001. <<http://www.cscs.ch/molekel/>>.

Liste des figures

CHAPITRE I : LES COMPLEXES DE METAUX DE TRANSITION

Figure I.1 : Tableau périodique3

CHAPITRE II : LES COMPLEXES

Figure II .1 : Exemple des complexes poly atomiques 11

Figure II.2: Exemple des clusters 11

Figure II.3 : Électronégativité et dureté 15

Figure II.4 : la stabilisation énergétique..... 17

CHAPITRE III : LE CUIVRE ET SES COMPLEXES

Figure III.1 : cuivre natif20

Figure III.2 : Pile de volta.23

Figure III.3 : Pile de Daniel24

CHAPITRE IV: RESULTATS ET DISCUSSIONS

Figure IV.1 : Les géométries optimisées
de $\text{Cu}_2\text{L}^{1,a}\text{O}_2$ (complexe1), $\text{Cu}_2\text{L}^{1,b}\text{O}_2$ (complexe2), $\text{Cu}_2\text{L}^{1,a}(\text{N}_3)_2$ (complexe3) et
 $\text{Cu}_2\text{L}^{1,b}(\text{N}_3)_2$ (complexe4) dans la symétrie C_i et leurs énergies totale E_0 et énergies relatives ΔE en
(eV/mol).31

Figure IV.2: Diagrammes des orbitales moléculaires de complexes [1] et [2].....38

Figure IV.3. : Diagrammes des orbitales moléculaires de complexes [3] et [4].....39

Liste des tableaux

CHAPITRE II : LES COMPLEXES

Tableau I.A.1 : Stabilité des complexes 14

CHAPITRE III : LE CUIVRE ET CES COMPLEXES

Tableau II.A.1 : quelques potentiels de réduction pour des équations avec du cuivre 22

CHAPITRE IV: RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau IV.1 : Paramètres géométriques sélectionnés pour différents composés après optimisation pour les di-cuivriques [1], [2], [3] et [4]..... 34

Tableau IV.2 : les valeurs de la dureté, l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique et l'électronégativité absolue 36

Nomenclatures

Liste des abréviations

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

O.M : orbitales moléculaires

DFT : la théorie de la fonctionnelle de densité

IACS: International Annealed Copper Standard

LDA : Approximation de la densité locale

HOMO: L'orbitale moléculaire la plus haute occupée

LUMO: L'orbitale la plus basse inoccupée

ADF: La densité Amsterdam Fonctionnelle

ZPE : Un point zéro d'énergie (ZPE)

Liste des symboles

τ : Indice de trigonalité

I: L'énergie d'ionisation

A : L'affinité électronique

η : La dureté absolue

χ : L'électronégativité absolue