

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة الشهيد حمزة لخضر - الوادي
Université Echahid Hamma Lakhdar - Eloued

كلية العلوم الدقيقة
Faculté des Sciences Exactes
قسم الكيمياء

Département de Chimie

Thèse en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en Chimie
Option Electrochimie Analytique et Environnement

Par

Mr. Saad BOUCHEKIOUA

THEME

**Etude théorique du mode de coordination des ligands chélatants
dans les Lanthanides**

Soutenue le 07 / 11 / 2019 devant le Jury :

Touhami LANEZ	Prof. Université E.H.Lakdar, El-Oued	Président
Nadia OUDDAI	Prof. Université Batna 1, Batna	Rapporteuse
Samira ZEROUAL	MCA. Université Batna 1, Batna	Co-Rapporteuse
Abdelatif MESSAOUDI	MCA. Université Batna 1, Batna	Examineur
Redha AHMEDI	MCA. Université E.H.Lakdar, El-Oued	Examineur
Abdelhamid KHALEF	MCA. Université E.H.Lakdar, El-Oued	Examineur

- Année universitaire 2018/2019-

SOMMAIRE

LISTE DES TABLEAUX.....	I
LISTE DES FIGURES	IV
LISTE DES ABRIVIATIONS	VIII
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1

CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES LANTHANANIDES, LES LIGANDS AMIDINATES, ET LES MÉTHODES DE CHIMIE QUANTIQUE

I.1. LES LANTHANIDES.....	7
I.1.1. Propriétés physico-chimiques des Lanthanides.....	9
I.1.1.1. Configuration électronique.....	9
I.1.1.2. Etat d'oxydation	11
I.1.1.3. Rayon ionique et rayon atomique	12
I.1.1.4. Le nombre de coordination (CN)	12
I.1.1.5. Spectroscopie de luminescence des lanthanides.....	16
I.1.1.6. Propriétés magnétiques des ions Ln^{3+}	19
I.1.2. Utilisations des lanthanides	20
I.1.3. La catalyse des Lanthanides.....	22
I.1.4. Interactions métal – ligand.....	22
I.1.5. Chimie d'Amidinate et du Guanidinate de Lanthanide.....	23
I.2. LES LIGANDS AMIDINATES	23
I.2.1. Cordination des amidinate	24
I.2.2. synthèse des complexes amidinates	24
I.2.3. Les Applications.....	26
I.3. LES APPROCHES DE LA CHIMIE QUANTIQUE	27
I.3.1. L'équation de Schrödinger	27

I.3.2. L'approximation de Born-Oppenheimer	29
I.3.3. La méthode Hartree-Fock (HF)	30
I.3.4. Théorie de la Fonctionnelle Densité (DFT).....	34
I.3.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	34
I.3.4.2. Théorème de Kohn et Sham	35
I.3.4.3. Les Bases atomiques	37
I.3.4.3.1. Orbitales de type Slater (STO)	37
I.3.4.3.2. Orbitales de type Gaussiennes (GTO).....	37
I.3.4.4. Les Fonctionnelles de type LDA, GGA et méta-GGA.....	38
I.3.4.5. Les avantages les inconvénients de la DFT	39
I.3.5. la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité Dépendante du Temps	40
I.3.6. La Théorie Atomes In Molécule (AIM)	41
I.3.6.1 La densité électronique.....	42
I.3.6.2. Gradient et visualisation de La densité électronique.....	43
I.3.6.3. Les points critiques	45
I.3.6.4. Le Laplacien et l'ellipticité	49
Références.....	51

CHAPITRE II : APPROCHE THÉORIQUE DE LA COORDINATION DES LIGANDS DANS LES COMPLEXES TRIS-AMIDINATES DES LANTHANIDES

II.1. INTRODUCTION.....	59
II.2. DÉTAILS DE CALCULS	60
II.3. RÉSULTATS ET DISCUSSION	61
II.3.1. Analyse géométrique et structurale	61
II.3.2. Analyse topologique (AIM).....	64
II.3.3. Analyse de la décomposition énergétique.....	67
II.3.4. Analyse orbitale	71
II.3.5. les descripteurs quantiques	73
II.3.6. Analyse des charges.....	74
II.4. CONCLUSION.....	75

Références.....	76
-----------------	----

CHAPITRE III : ETUDE EN DFT ET TD-DFT DES COMPLEXES MONO-AMIDINATE D'YTTRIUM DE TYPE ML_n
--

III.1. INTRODUCTION	80
III.2. DÉTAILS DES CALCULS	83
III.3. RÉSULTATS ET DISCUSSION	83
III.3.1. Analyse géométrique.....	83
III.3.2. Analyse de la décomposition d'énergie	88
III.3.3. Analyse des Orbitales moléculaires.....	92
III.3.4. Descripteurs chimiques de la réactivité	96
III.3.5. Analyse des charges	97
III.3.6. Propriétés optiques	98
III.3.6.1 Terminologie utilisée en UV	99
III.3.6.2 Type de transitions électroniques.....	100
III.3.6.3. Les spectres UV-vis des complexes ML ₅ , ML ₆ et ML ₇	101
III.4. CONCLUSION	131
Références.....	132

CHAPITRE IV : ETUDE COMPARATIVE DES COMPLEXES MONO, BIS ET TRIS-AMIDINATES D'YTTRIUM

IV.1. INTRODUCTION.....	135
IV.2. DÉTAILS DE CALCULS.....	137
IV.3. RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	138
IV.3.1. Analyse géométrique	139
IV.3.2. Analyse orbitale	141
IV.3.3. Descripteurs chimiques de la réactivité.....	145
IV.3.4. Analyse des charges	147
IV.3.5. Analyse par décomposition de l'énergie.....	148
IV.3.6. Analyse par la méthode AIM.....	152

IV.4. CONCLUSION	155
Références.....	156
CONCLUSION GÉNÉRALE	159
Résumé.....	160