



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Science Exactes et de des Sciences de la
nature et la vie
Département des Sciences de la matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la vie
Filière de chimie
Spécialité : Chimie des matériaux

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
Chennoufi Sifeddine & Ougrine Yassine

Le : mercredi 24 septembre 2020

Nouveaux complexes de platine (II) contenant des ligands phosphines-oléfines : analyse DFT/TDDFT

Jury :

Dr. NEBBACHE Nadia	MCA	Université Med Khider de Biskra	Présidente
Dr. DJOUAMA Hanane	MCB	Université Med Khider de Biskra	Rapporteur
Dr. CHADLI Abd El Hakim	MCB	Université Med Khider de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2019/2020

Remerciement

Ce travail a été réalisé au laboratoire de la recherche scientifique de l'université Mohamed Khider Biskra.

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

La première personne que nous tenons à remercier notre encadreur *Dr. DJOUAMA Hanane* pour l'orientation, la confiance, la patience qui a constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury : *Dr. NEBBACHE* et *Dr. CHADLI* pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail en acceptant de l'examiner et de l'enrichir par leurs propositions.

Autre remerciement au technicien de laboratoire de la recherche scientifique à l'université de Biskra.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les professeurs qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans nos études. Nous remercions chaleureusement notre famille plus particulièrement nos parents, nos frères et sœurs qui, nous ont toujours aidés et encouragés.

Notre plus grand merci revient naturellement à nos collègues, pour toutes les innombrables discussions fructueuses qui nous ont toujours aidés à progresser dans notre travail.

Enfin, on remercie tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

Merci...

Chennoufi Sifeddine et Ougrine Yacine

Dédicaces

J'ai le grand plaisir de dédie ce modeste travail

à :

*Ceux qui m'ont encouragé dans la vie qui m'ont
tout donné leurs sacrifier éternels pour que je
puisse suivre mes études dans bonnes conditions et
qui ne cessent pas de mon courager et de veiller à
mon bien, sans leurs soutient ce travail jamais vue
le jour.*

La lumière de mes yeux, mes très chers parents.

A mes frères et mes sœurs.

A mon binôme dans ce mémoire et notre famille.

A mes meilleures amies.

*A toutes promo « Master 2 » chimie matériaux
2020.*

A tous ceux qui me sont chères.

A tous ceux qui m'aiment.

A tous ceux que j'aime.

Je dédie ce travail...



Sif et Yacine

Liste des abréviations

CPCM	Conductor-like Polarizable Continuum Model
DFT	Density Functional Theory
GGA	Generalized Gradient Approximation
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IR	Infrared
KS	Kohn–Sham
LDA	Local Density Approximation
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MO	Molecular Orbital
PBE0	Functional mixes the Perdew–Burke–Ernzerhof
Rx	Rayons x
S1	Singlet
T1	Triplet
TD-DFT	Time-Dependent Density Functional Theory
Uv-vis	UltraViolet-Visible
Vks	Kohn-Sham potential
HF	Hartree-Fock

Table des matières

Introduction Générale	1
Références bibliographiques	5

Chapitre I : Etude Bibliographique

1. Introduction.	7
2. Généralités.	7
2.1.Le platine.	7
2.2.Ligands phosphines.	7
2.2.1. Les phosphites.	8
2.2.2. Ligands alcénylphosphines acycliques.	8
2.3.Les complexes de platine 2.	9
3. Spectroscopie de photo luminescence.	10
3.1.Absorption d'un photon-spectroscopie UV-Visible.	11
Références bibliographiques.	12

Chapitre II : Introduction aux méthodes de calculs quantiques

1. Introduction.	14
2. La théorie de la fonctionnelle de la densité.	14
2.1.Principes de la théorie de la fonctionnelle densité.	15
3. Fonctionnelles.	16
3.1.Approximation de la densité locale (LDA).	16
3.2. Fonctionnelles d'échange et de corrélation de type GGA.	16
3.3. Fonctionnelle hybride.	17
4. La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT).	17
5. Logiciel utilisé.	18
Références bibliographiques.	19

Chapitre III : Etude des propriétés structurales de complexes de platine contenant des ligands phosphines-oléfine

1. Introduction.	21
2. Etude quantitative des complexes $PtCl_2(P((CH_3)_nX_m))_2$ 1-3.	22
2.1. Etude structurale.	22
2.2. Etude orbitale.	24
3. Etude quantitative des complexes $PtCl_2(P((C_2H_5)_nX_m))_2$ 4-6.	26
3.1. Etude structurale.	26
3.2. Etude orbitale.	28
4. Etude quantitative des complexes $PtCl_2(P((CH_2)_m \cdot CH=CH_2)_n X_m)_2$ 7-9.	30
4.1. Etude structurale.	30
4.2. Etude orbitale.	32
Références bibliographiques.	35

Chapitre IV : Etude des propriétés spectroscopiques

1. Introduction.	37
2. Propriétés spectroscopiques - Spectroscopie UV-Visible.	37
2.1. Étude spectroscopique des composés 1-3.	37
2.2. Étude spectroscopique des composés 4-6.	39
2.3. Étude spectroscopique des composés 7-9.	41
Références bibliographiques.	44
Conclusion générale.	46
Annexe.	48
Références bibliographiques.	50

INTRODUCTION

GENERALE

***« Le secret d'un bon discours, c'est d'avoir une bonne
introduction et une bonne conclusion »***

Introduction générale

La chimie de platine connaît actuellement une croissance rapide en raison de sa pertinence pour de multiples sujets en science des matériaux. [1-2] Les sels et les complexes de platine sont non seulement très actifs en catalyse homogène pour des réactions organiques, mais ils ont aussi montré des propriétés physiques intéressantes, notamment de la luminescence, des cristaux liquides et des propriétés optiques.[3] De nombreuses études synthétiques, structurales, théoriques et photos physiques ont été publiées sur une variété de complexes de platine, avec des ligands phosphines.[4-7]

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressés à une série de complexes de platine (II) contenant des ligands phosphines-oléfines, dans le but de comprendre les variations spectroscopiques dans ces complexes et de comparer leurs propriétés optiques aux structures.

Pour notre part, nous nous sommes intéressés à une série de composés de $\text{PtCl}_2(\text{P}((\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2)_n\text{X}_m)_2$ ($\text{X} = \text{OH}, \text{Ph}, (\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CH}_2$) avec $n=1-3$ et $m= 0-2$ (Schéma1) [8] en nous focalisant sur l'influence des ligands et sur les propriétés spectroscopiques et structurales.

Afin de rationaliser la structure électronique de ce type de complexes et de comprendre la relation entre structure et propriétés optiques, nous avons entrepris des calculs de structures électroniques à l'aide de la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) sur ces complexes.

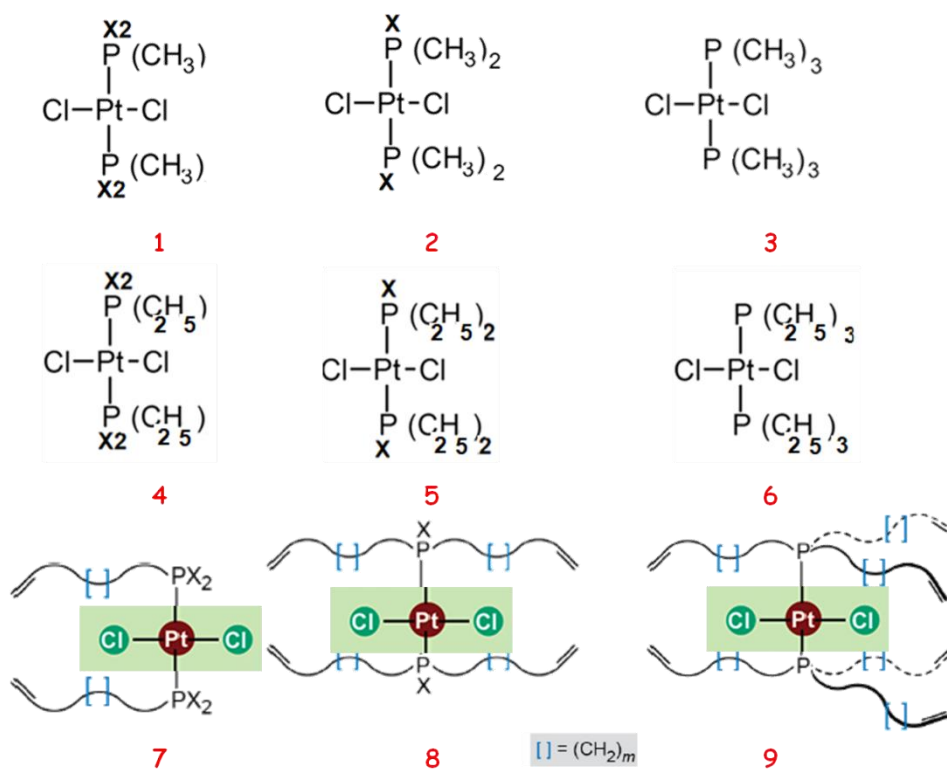


Schéma 1 : Structures schématiques des complexes étudiés. [8]

Il sera question dans ce mémoire d'étudier les propriétés spectroscopiques de plusieurs complexes moléculaires à l'aide de différents outils de calcul. Donc, que se passe-t-il lorsque des groupements oléfines sont mis à la place des groupements OH et alkyles ? Comment évoluent les niveaux énergétiques des orbitales frontières ?

Dans un premier temps, une introduction bibliographique présente les principales propriétés qui caractérisent les complexes de platine (II) contenant des ligands phosphines-oléfines.

Les systèmes auxquels je me suis intéressée, ont été étudiés à l'aide de la méthode de chimie quantique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT en anglais pour Density-Functional Theory) qui donne généralement des résultats d'une bonne précision pour des temps de calcul raisonnables. Un bref rappel des fondements de cette méthode de calcul est donné en deuxième chapitre.

Le troisième chapitre porte sur l'étude théorique des complexes $PtCl_2(P((CH_2)_m \cdot CH=CH_2)_n X_m)_2$ ($X = OH, Ph, (CH_2)_6CH=CH_2$) avec $n=1-3$ et $m=0-2$, on a optimisé les géométries en DFT afin de connaître leurs géométries et leurs structures électroniques.

Dans le dernier chapitre nous avons entrepris une étude des propriétés optiques de ces complexes en utilisant la TD-DFT (Time-Dependent Density Functional Theory), dans le but de compléter notre étude quantitative et de mieux comprendre les propriétés spectroscopiques de ces composés, Une conclusion générale est présentée à la fin.

Références bibliographiques

- [1] **Ouis, S.** mémoire de magister. Université mentouri constantine. **2005.**
- [2] **Batema, G. D. Lutz, M. Spek, A. L. van Walree, C. A. Donegá, C. d. M. Meijerink, A. Havenith, R. W. A. Pérez, M.J. Clays, K. Büchel, M. Dijken, A. v. Bryce, D. L. van Klink, G. P. M. Koten, G. v.** Organometallics. **2008**, 27, 1690-1701.
- [3] **Anna, M. Maroń, K. Jan, G. Malecki, S. Ewa, M.** Polyhedron. **2020**, 182, 114502.
- [4] **Bolton, P. D. Grellier, M. Vautravers, N. Vendier, L. Sabo-Etienne, S.** Organometallics. **2008**, 27, 5088-5093.
- [5] **Baber, A. Fan, C. Norman, D. W. Orpen, A. G. Pringle, P. G. Wingad, R. L.** Organometallics. **2008**, 27, 5906-5910
- [6] **Stepnicka, P. Lamac, M. Císarová, I.** J. Organomet. Chem. **2008**, 693, 446-456.
- [7] **Slawin, A. M. Z. Wheatley, J. Woollins, J. D.** Eur. J. Inorg. Chem. **2005**, 713-720.
- [8] **Sugam, Kh. Hemant, J. Nattamai, Bh. John, A. Gladysz.** Organometallics. **2018**, 37, 18, 2991-3000.

Chapitre I
Etude Bibliographique

1. Introduction

Les composés comportant des groupements phosphines et des oléfines sont depuis de nombreuses années utilisés comme ligands en chimie de coordination étant donné leur propriété à stabiliser différents métaux de transition. [1-4] Dans ce chapitre, nous allons voir quelles sont les principales propriétés structurales et spectroscopiques des complexes phosphines-oléfines de platine. Tout d'abord, des informations générales sur les complexes de platine et les ligands phosphines-oléfines sont rappelées. Ensuite, nous verrons quelles sont les orbitales moléculaires qui permettent de décrire la configuration électronique des états excités.

2. Généralités

2.1. Le platine

Le platine est un élément métallique grisâtre, relativement rare et très précieux, de symbole Pt et de numéro atomique 78. Il appartient au groupe VIIIb (colonne 10) des éléments de transition et est situé dans la sixième période du tableau périodique, il possède des propriétés assez importantes. Il est malléable et ductile, se dilate faiblement sous la chaleur et possède une grande résistance électrique. Il présente un point de fusion élevé, d'environ 1768 °C et bout vers 3825 °C ; sa densité très élevée est d'environ 21,1 et sa masse atomique est de 195,08g/mole.

C'est également l'élément chimique le plus important du groupe des métaux platinoïdes, dont les autres membres sont le ruthénium (Ru), le rhodium (Rh), le palladium (Pd), l'osmium (Os) et l'iridium (Ir).[5]

2.2. Ligands phosphines

Le mot ligand vient du mot grecligare (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'électron [6]. 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.) [7].

Les ligands pauvres en électrons (faiblement donneurs) ont fait l'objet de peu d'études dans la bibliographie, par comparaison aux ligands riches (fortement donneurs). Trois

types de ligands, les phosphites $P(OR)_3$ et les ligands alcénylphosphines acycliques rentrent dans cette catégorie des ligands pauvres.[8]

2.2.1. Les phosphites

Les phosphites comportent trois substituants $-OR$ (avec $R = \text{alkyl}$ ou aryl) liés directement à l'atome de phosphore. Ils correspondent à des ligands phosphorés pauvres en électrons, faiblement σ -donneurs et fortement π -accepteurs (*schéma 1*).

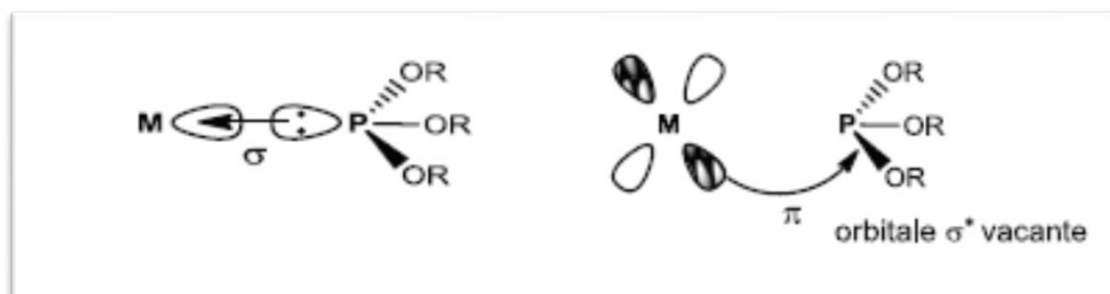


Schéma 1 : Représentation du caractère faiblement σ -donneur et fortement π -accepteur des ligands phosphites

2.2.2. Ligandsalcénylphosphines acycliques

Des ligands alcénylphosphines acycliques étant donné leur accessibilité aisée sont évidemment les ligands phosphine-alcène les plus utilisés. Ainsi, des ligands mono-, bi-, et trialcénylphosphines ont été synthétisés (*Schéma2*).

Les équipes d'Hartwell et de Dobson sont les premiers à avoir synthétisé et étudié la chimie de coordination des ligands A_3 , A_3' et A_3'' . [9] Suivant la valeur de n , ces ligands phosphine-alcène se comportent soit comme un ligand multi dente soit comme un ligand mon dente (lié au métal uniquement par la phosphine). La fonction alcène reste libre quand le ligand porte des courtes chaînes ($n < 2$).

La coordination de ces différents ligands a été menée avec les métaux du groupe X d'autre part (platine (II) et palladium (II)). [10]

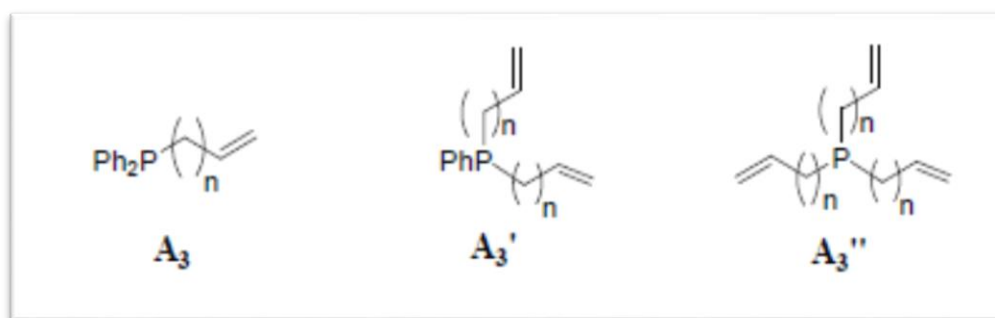


Schéma 2 : Ligands alcénylphosphines acycliques

2.3. Les complexes de platine (II)

Au cours de ce manuscrit, nous nous concentrerons sur les complexes de platine (II). Ce métal, à ce degré d'oxydation, possède des caractéristiques qui le rendent particulièrement attractif pour l'étude de la luminescence. De la même manière que l'or (III) et le palladium (II) entre autres, le platine (II) adopte une géométrie plan-carrée [11]. C'est cette géométrie qui est largement responsable des propriétés d'absorption et d'émission des complexes de platine (II).

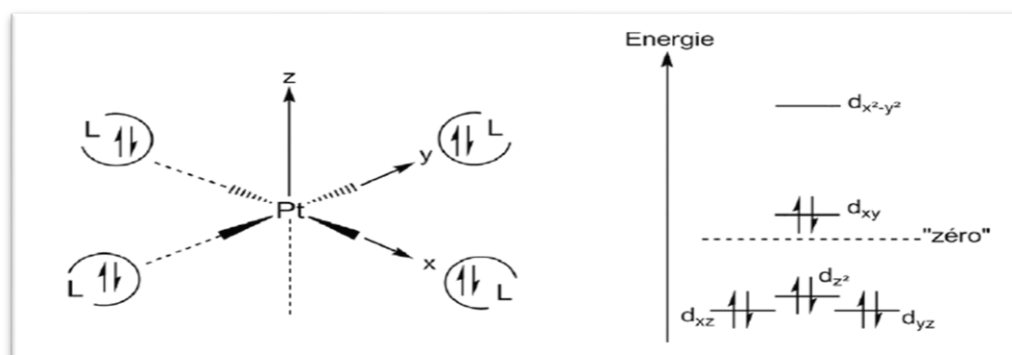


Schéma 3 : Diagramme simplifié de l'éclatement des orbitales d du Pt (II) à l'approche de quatre ligands L sur les axes x et y.

De configuration électronique d^8 , les orbitales d du platine (II) présentent l'éclatement simplifié présenté dans la (Schéma 3).[12] Considérons un Pt (II) avec quatre ligands L placés très loin de lui et de façon uniforme dans l'espace (symétrie sphérique autour du métal). Les cinq orbitales d du métal seront dans un état dégénéré. Si les quatre ligands s'approchent plus près du centre métallique dans le plan (xy), il y a alors levée de dégénérescence des orbitales d comme cela est présenté ci-dessous. Les trois orbitales d_{z^2} , d_{xz} et d_{yz} seront stabilisées tandis que les orbitales d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$ seront déstabilisées.

Notons que dans les complexes $[\text{Pt(II)L}_4]$ l'ordre énergétique des orbitales d dépend en réalité des ligands L (force de la σ -donnation, π -conjugaison). Il demeure que l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ est toujours la plus haute en énergie. Cette dernière est fortement antiliante. Son peuplement par un électron, provoque une élongation des liaisons Pt-L le long des axes x et y. Cette sévère distorsion est très défavorable pour l'observation de luminescence, la molécule se désexcite via une conversion interne non radiative. Il en résulte que les complexes de platine (II) avec des ligands très simples (par exemple $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$) ne sont pas luminescents en solution à température ambiante. [13-14]

3. Spectroscopie de photoluminescence

La spectroscopie est l'étude du rayonnement électromagnétique émis, absorbé ou diffusé par les atomes ou les molécules. Elle fournit des informations sur l'identité, la structure et les niveaux énergétiques des atomes et des molécules grâce à l'analyse et l'interprétation de l'interaction des rayonnements électromagnétiques avec la matière. La spectroscopie couvre plusieurs domaines et se divise en plusieurs champs et types différents.

Dans ce manuscrit, nous présentons un phénomène particulier qui est la luminescence qui, à son tour, couvre plusieurs types à savoir : la photoluminescence, la bioluminescence et la thermoluminescence. Chaque type de luminescence possède une propriété spécifique, des caractéristiques différentes et de nombreuses utilisations et applications.

La luminescence se produit lorsqu'une certaine forme d'énergie excite des solides et l'énergie est libérée sous la forme de photons. Lorsque le solide est excité par une lumière à Courte longueur d'onde (habituellement Rayonnement UV), le phénomène est connu sous le nom de photoluminescence.

La luminescence est un phénomène correspondant à l'évacuation d'une énergie excédentaire sous forme d'un photon lumineux par un système (atome ou molécule) après avoir été excité. L'état où l'énergie est minimale est appelé « état fondamental », C'est l'état le plus stable et l'atome ou la molécule fait en sorte de toujours y revenir. Dans cet état, les électrons d'un atome forment des nuages électroniques les plus proches possible du noyau, Les états dans lesquels le système à une énergie supérieure a celle de son état Fondamental sont appelés « États excités ». Lors d'une excitation, l'atome n'absorbera que certaines fréquences ν du rayon incident correspondant aux transitions possibles de l'atome aux

niveaux d'énergie d'un de ses états excités. Dans cet état excité, l'un des électrons de l'atome forme un nuage électronique qui se retrouve plus éloigné, alors qu'il y a de l'espace disponible pour en former un plus près du noyau. Pour passer à un état excité inférieur ou revenir à son état fondamental, le système doit évacuer l'excédent d'énergie et il existe différentes manières pour un atome excité de retourner à son état Fondamental. On distingue généralement parmi les différents modes de luminescence deux voies d'émissions prépondérantes : la fluorescence et la phosphorescence que l'on peut expliquer à partir du diagramme de Jablonski (*Schéma 5*) qui illustre ce phénomène. [15]

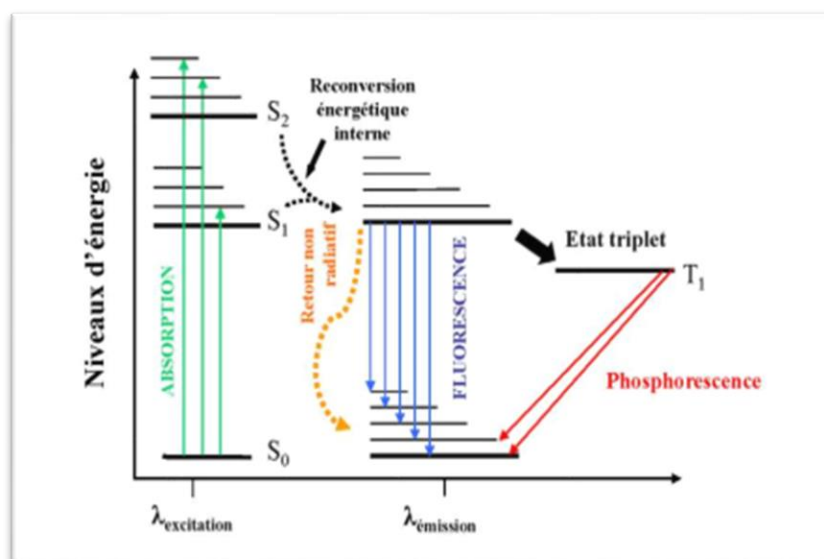


Schéma 5 : Diagramme de Jablonski : émission de fluorescence

3.1. Absorption d'un photon-spectroscopie UV-Visible

La spectrométrie moléculaire d'absorption dans les domaines ultraviolet et visible consiste une technique de choix pour l'analyse qualitative et surtout quantitative d'un grand nombre d'espaces inorganique et organique. Les méthodes basées sur l'absorption moléculaire dans ultraviolet et le visible figurent en effet parmi les techniques d'analyse quantitative les plus communes dans les laboratoires chimiques et cliniques du monde entier. [16] Les domaines de longueurs d'ondes considérés ici sont, pour la radiation ultraviolette (UV), compris entre 190 et 400 nm pour les spectrométries utilisée dans l'air et entre 400 et 800 nm pour la radiation du domaine visible (VIS). La radiation UV et VIS est celle impliquée dans l'étude des phénomènes d'excitation électronique. [17]

Références bibliographiques

- [1] Sugam, Kh. Hemant, J. Nattamai B. John, A. Gladysz. *Organometallics*. **2018**, 37, 18, 2991-3000
- [2] Balueva, A. Musina, E. I. Nikolaeva, Yu. Karasik, A. Sinyashin, O. G. *Russian Journal of Organic Chemistry*. **2019**, 55, 1642–1660.
- [3] Nawara. H, A. J. Skopek, K. Shima, T. Barbasiewicz, M. Hess, G. D. Skaper, D. Gladysz, J. A. B: *J. Chem. Sci.* **2010**, 65, 414–424.
- [4] Nawara. H, A. J. Stollenz, M. Barbasiewicz, M. Szafert, S. Lis, T. Hampel, F. Bhuvanesh, N. Gladysz, J. A. *Chem. - Eur. J.* **2014**, 20, 4617–4637.
- [5] Moussa J. Amouri, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1372-1380.
- [6] Sidney, F. Kettle, A. *une approche basée sur la chimie de coordination*, De Boek, **1999**.
- [7] Glinka, N. *Chimie Générale*, tome 2, MOSCOU, **1981**.
- [8] Carine, M. *Nouveaux Ligands Phospho-Carbonés. Synthèse et Chimie de Coordination*, **2012**.
- [9] Garrou, G. E. Hartwell, J. *Organomet. Chem.* **1973**, 55, 331
- [10] Garrou, P. E. Hartwell, G. E, J. *Organomet. Chem.* **1974**, 71, 443
- [11] Reedijk, J. *Chem. Commun.* **1996**, 801.
- [12] Williams, J.A.G. *Top. Curr. Chem.*, **2007**, 281, 205-268.
- [13] Maestri, M. Sandrini. D, Balzani, V. Maeder, U. Von Zelewsky, A. *Inorg. Chem.* **2002**, 26, 1323-1327.
- [14] Webb, D. L, Ancarani Rossiello, L. *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 2213-2218.
- [15] Vij, D. R. *Plenum Press. New York.* **1998**
- [16] Clark, B.J. Frost, T. *Instrumentation and Data Handling*, Springer Science Business Media, **1993**.
- [17] Muneer, T. *Solar Radiation and Daylight Models*, Routledge, **2000**

Chapitre II
Introduction aux méthodes
de calculs quantiques

1. Introduction

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 différentes natures, telles que l'élucidation et l'analyse de structures chimiques, le traitement d'informations chimiques ou encore la chimie théorique. Les domaines de la chimie théorique sont, de même, très nombreux : chimie quantique, mécanique moléculaire, dynamique moléculaire ou encore représentation moléculaire.

Les résultats décrits dans ce manuscrit ont principalement fait appel à la méthode quantique basée sur la fonctionnelle de la densité électronique, connue sous son acronyme anglais **DFT** (Density Functionnal Theory). Cette méthode offre, pour la plupart des complexes des métaux de transition. Cette partie vise à rappeler quelques notions fondamentales de chimie quantique. Bien que toutes nos études aient été effectuées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

2. La théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) constitue au début du XXI^e siècle l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique.

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920 [1]. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 [2] et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables ; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème monocorps (ou, à la rigueur, bicorps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée essentielle de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme par exemple l'énergie.

2.1. Principes de la théorie de la fonctionnelle densité

Plutôt que de considérer la fonction d'onde, L. Thomas et E. Fermi [1, 2], en 1927, ont utilisé une observable physique.

En 1964, P. C. Hohenberg et W. Kohn ont proposé une formulation exacte de la théorie de la fonctionnelle de la densité sur la base de deux théorèmes :

- Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel extérieur, le potentiel $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité électronique de son état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

- Quel que soit $V_{\text{ext}}(\vec{r})$, il existe une fonctionnelle universelle $E[\rho(\vec{r})]$ exprimant l'énergie en fonction de $\rho(\vec{r})$. L'énergie de l'état fondamental du système est la valeur minimale de cette fonctionnelle, où la densité $\rho(\vec{r})$ qui lui est associée, correspond à la densité électronique exacte de l'état fondamental, notée $\rho_0(\vec{r})$. L'énergie de l'état fondamental d'un système de densité électronique $\rho_0(\vec{r})$ peut alors s'exprimer, de manière exacte, par des intégrations successives de l'équation de Schrödinger :

$$E[\rho_0(\vec{r})] = T[\rho_0(\vec{r})] + V_{ee}[\rho_0(\vec{r})] + \int \rho_0(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} = F[\rho_0(\vec{r})] + \int \rho_0(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r}$$

(1)

Où $F[\rho_0(\vec{r})]$ est la somme de l'énergie cinétique des électrons et de l'énergie d'interaction électrons-électrons. Ici, même si la relation exacte entre énergie, potentiel extérieur et densité électronique est connue, l'expression de ces fonctions ou fonctionnelles reste inconnue.

W. Kohn et L. J. Sham en 1965 [3] ont supposé que pour tout système de particules en interaction, il existe un système de particules indépendantes qui, soumis à un potentiel local V_{KS} (le potentiel Kohn-Sham), possède la même densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$. La fonction d'onde d'un tel système dont découle $\rho(\vec{r})$ est un déterminant de Slater d'orbitales fictives mono-électroniques $\phi_i(\vec{r})$, appelées orbitales Kohn-Sham. Les orbitales étant deux à deux orthonormales, la densité électronique peut s'écrire :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})| \quad (2)$$

Dans l'équation (1), $F[\rho(\vec{r})]$ peut s'écrire :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (3)$$

Où les deux premiers termes représentent respectivement l'énergie cinétique qu'auraient les électrons s'ils étaient indépendants et l'énergie d'interaction coulombienne de $\rho(\vec{r})$. Le dernier terme est appelé fonctionnelle d'échange et de corrélation qui représente l'écart énergétique entre un système d'électrons corrélés et un système où les électrons seraient indépendants.

3. Fonctionnelles

3.1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) constitue l'approche la plus simple pour représenter la fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle a été proposée pour la première fois par Dirac en 1930 [4] et a été utilisée ensuite avec le modèle de Thomas-Fermi dans la méthode dite de Thomas-Fermi-Dirac [1, 2].

3.2. Fonctionnelles d'échange et de corrélation de type GGA

Dans le cas des systèmes réels où la densité n'est pas uniforme, l'approximation de la densité locale n'est que localement valable. On introduit les corrections de gradient GGA [5] permettent de présenter les régions de grandes fluctuations-le gradient étant un vecteur qui indique le sens où augmente l'énergie, En plus de dépendre de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, les fonctionnelles de ce type dépendent du gradient de $\rho(\vec{r})$ et sont de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int [\epsilon_x(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) + \epsilon_c(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4)$$

Où ϵ_x et ϵ_c décrivent respectivement les potentiels d'échange et de corrélation

3.3. Fonctionnelle hybride

Les fonctionnelles hybrides combinent l'échange-corrélation des méthodes conventionnelles GGA avec un pourcentage d'échange exact Hartree-Fock. Il existe de nombreuses fonctionnelles de ce type (PBE, BLYP, BP, PW91, ...) plus ou moins bien adaptées selon les systèmes étudiés et qui sont paramétrées de manière empirique pour respecter certaines propriétés physiques et structurales, et les conditions aux limites du système. Il y a la fonctionnelle PBE0 [6, 7] que j'ai utilisée au cours de mon travail et dont les formules générales sont pour la fonctionnelle PBE0 :

$$E_{XC}^{HybridPBE0} = E_{XC}^{DFT} + \alpha (E_{XC}^{HF} - E_{XC}^{DFT}) \quad (5)$$

($\alpha = 0,25$)

4. La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT)

La TDDFT [8] est essentiellement utilisée pour calculer l'énergie des transitions électroniques verticales à partir d'un état stationnaire de référence. Cette énergie peut être obtenue en étudiant la réponse linéaire de la structure électronique de ce dernier à une petite perturbation dépendante du temps $\delta v_{ext}(t)$ du champ extérieur $v_{ext}(t)$. L'approximation linéaire est pertinente dans le cas où la structure électronique des états excités change peu par rapport à celle l'état de référence. C'est le cas des états excités peuplés après l'absorption d'un photon et issus d'une transition électronique qui implique les électrons de valence de l'état de référence. En effet, l'essentiel de la structure électronique et plus particulièrement la structure électronique des électrons de cœur n'est quasiment pas modifiée au cours de telles transitions.

La structure électronique d'un état excité peut donc être considérée comme une structure légèrement perturbée par rapport à celle de l'état de référence. L'approximation linéaire présente le gros avantage que la seule connaissance de la structure électronique de l'état de référence est suffisante pour obtenir les énergies d'excitation verticales. Ceci permet d'exploiter le fait que la structure électronique de l'état fondamental peut être obtenue de manière très précise par un calcul DFT. Le formalisme qui permet d'obtenir les énergies d'excitation verticales est particulièrement complexe et ne sera pas présenté. L'expression générale de la fonction d'onde d'un état excité est donnée dans l'équation suivante :

$$|\Psi_{ex}\rangle = \sum_i \sum_a c_{ia} a_i^\dagger a_a |\Psi_0\rangle$$

(6)

Où a est l'opérateur création qui met un électron dans une orbitale virtuelle a , a^\dagger est l'opérateur annihilation qui enlève un électron d'une orbitale occupée i et c_{ia} est le coefficient de la configuration excitée correspondant à une promotion d'une orbitale i vers une orbitale a .

5. Logiciel utilisé

-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 issues 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 2009 [9]. Notons que la dernière version utilisée actuellement par les laboratoires et les centres de recherche est celle de l'année 2016. Le code Gaussian est rapidement devenu un programme de structure électronique très populaire et largement utilisé.

Les autres programmes utilisés :

-GaussView: Visualisation (géométries, orbitales moléculaires).

-Mercury : Visualiser les fichiers cif

Références bibliographiques

- [1] Fermi, E. Rend. Accad. Naz. Lincei. **1927.**,6, 602–607.
- [2] Thomas, L. H, Math. Proc. Cambridge. **1927.**, 23, 542–548.
- [3]Kohn, W.L.J. Sham, J. Phys. Rev. **1965.**140, A1133–A1138.
- [4] Dirac, P. A. M. Note on exchange phenomena in the Thomas atom, Math. Proc. Cambridge.**1930**, 26, 376–385.
- [5] Langreth, D. C. Mehl, M. J. Beyond, J. J. Phys. Rev. B. **1983**, 28, 1809–1834.
- [6] Adamo, C. Scuseria, G.E, Barone, V. J. J. Chem. Phys. **1999**, 111, 2889–2899.
- [7] Adamo, C. Cossi, M. Scalmani, G. Barone, V. J. J. Chem. Phys. Lett. **1999**, 307, 265–271.
- [8] Marques, M.A. L. Gross, E. K. U. Annu. Phys. Chem. **2004**, Rev, 55, 427-455.
- [9] Frisch, M. Schlegel, H. Scuseria. Robb, M. Cheeseman, J. Scalmani, G. Barone, V. Mennucci, B. Petersson, G. Nakatsuji, H. Caricato, M. Hratchian, H. Izmaylov, A. Bloino, J. Zheng, G. Sonnenberg, J. L. Hada, M. Ehara, M. Toyota, K. Fukuda, R. Hasegawa, J. Ishida, M. Nakajima, T. Honda, Y. Kitao, O. Nakai, H. Vreven, T. Montgomery, J. A. J. Peralta, J. E. Ogliaro, F. Bearpark, M. Heyd, J. J. Brothers, E. Kudin, K. N. Staroverov, V. N. Kobayashi, R. Normand, J. Raghavachari, K. Rendell, A. Burant, J. C. Iyengar, S. S. Tomasi, J. Cossi, M. Rega, N. Millam, J. M. Klene, M. Knox, J. E. Cross, J. B. Bakken, V. Adamo, C. Jaramillo, J. Gomperts, R. Stratmann, R. E. Yazyev, O. Austin, A. J. Cammi, R. Pomelli, C. Ochterski, J. W. Martin, R. L. Morokuma, K. Zakrzewski, V. G. Voth, G. A. Dannenberg, J. J. Dapprich, S. Daniels, A. D. Farkas, O. Foresman, J. B. Ortiz, J. V. Cioslowski, J. Fox, D. J. in GAUSSIAN 09, revision A. 02. Gaussian, Inc., Wallingford CT. **2009**.

Chapitre III

Etude des propriétés structurales de complexes de platine contenant des ligands phosphines-oléfine

1. Introduction

Les composés organométalliques de platine contenant des ligands phosphines-oléfines présentent de nombreuses applications différentes domaines. Plusieurs études théoriques et expérimentales sur ces composés existent dans la littérature, généralement centrées sur les propriétés structurales [1-4] Des complexes contenant une longue chaîne de plus de 20 atomes de carbone ont été synthétisés. [4]

Le groupe de John A.Gladysz s'intéresse depuis longtemps à la chimie de ces complexes et notamment ceux comportant à base de platine. Le groupe a ainsi réussi à synthétiser les composés de type $\text{PtCl}_2(\text{P}((\text{CH}_2)_m \cdot \text{CH}=\text{CH}_2)_n \text{X}_m)_2$ ($\text{X} = \text{OH}, \text{Ph}, (\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CH}_2$) avec $m' > 6$ [5]

Nous nous intéressons à l'étude théorique sur les composés de formule $\text{PtCl}_2(\text{P}((\text{CH}_3)_n \text{X}_m))_2$; avec $n=1-3$ et $m=0-2$; $\text{X}=\text{OH}$ ($n=3$ et $m=0$ synthétisé par le groupe de Ibers [6]), les composés de formule $\text{PtCl}_2(\text{P}((\text{C}_2\text{H}_5)_n \text{X}_m))_2$; avec $n=1-3$ et $m=0-2$; $\text{X}=\text{OH}$ ($n=3$ et $m=0$ synthétisé par le groupe de Otto et Muller [7]) et les composés de formule $\text{PtCl}_2(\text{P}((\text{CH}_2)_m \cdot \text{CH}=\text{CH}_2)_n \text{X}_m)_2$ avec $n=1-3$ et $m=0-2$ et $m'=6$ synthétisé par le groupe de John A. Gladysz (*Figure 1*). On a étudié également les complexes hypothétiques **1**, **2**, **4** et **5**, en nous focalisant sur l'influence des ligands sur les propriétés spectroscopiques et structurales. Le rôle important du solvant sera également étudié.

Afin de voir si les orbitales frontières sont perturbées par les substituants portés par les ligands et de mieux comprendre les propriétés spectroscopiques, nous avons entrepris une étude théorique sur ces complexes. Les calculs ont été effectués principalement à l'aide de la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT).

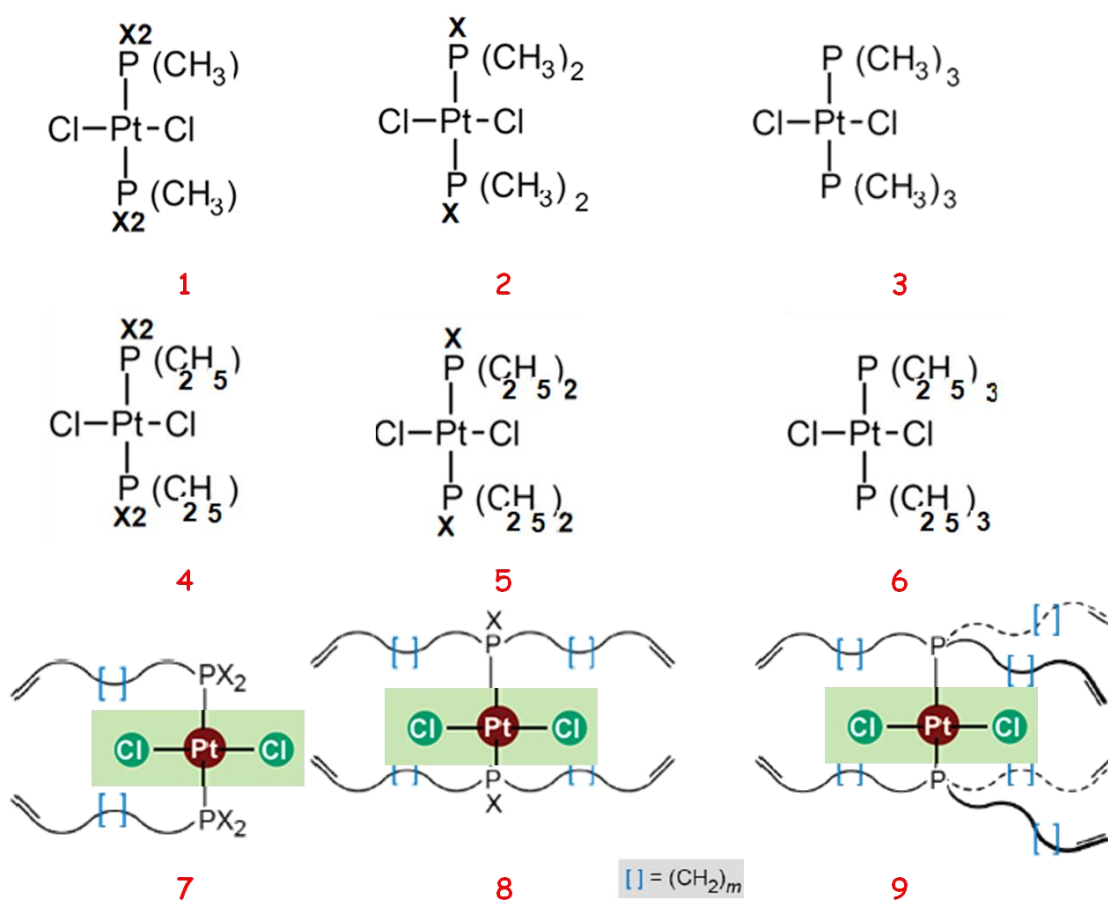


Figure 1 : Complexes 1-9 étudiées

2. Etude quantitative des complexes $\text{PtCl}_2(\text{P}((\text{CH}_3)_n\text{X}_m))_2$ 1-3

2.1. Etude structurale

Les optimisations des géométries des différents complexes $\text{PtCl}_2(\text{P}((\text{CH}_3)_n\text{OH}_2))_2$; **1**, $\text{PtCl}_2(\text{P}((\text{CH}_3)_2\text{OH}))_2$; **2** et $\text{PtCl}_2(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_2$; **3** ont été effectuées en considérant d'abord les molécules isolées, puis en solution (CH_2Cl_2). Les géométries des complexes [ont été optimisées à l'aide de la méthode DFT (voir annexe).

Les principaux paramètres géométriques des composés optimisés en tenant compte du solvant (CH_2Cl_2) sont rassemblés dans le Tableau 1 et comparés aux données expérimentales disponibles. La numérotation des atomes est donnée sur *la Figure 2*. Seul le complexe **3** a été caractérisé par diffraction des rayons X.

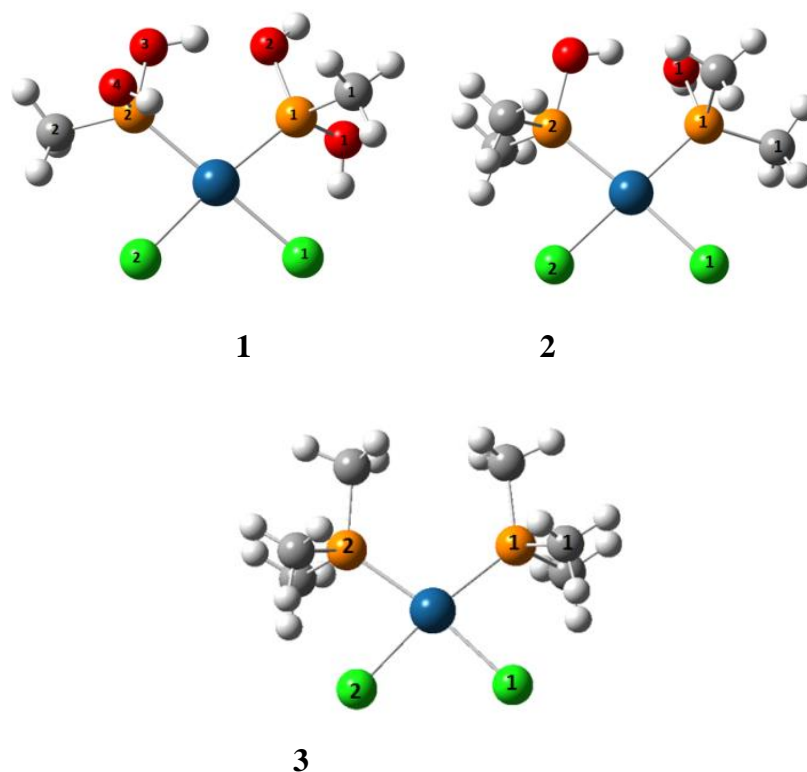


Figure 2 : Complexes 1-3 étudiées

Les distances Pt-Cl1, Pt-Cl2 (2.479 Å, 2.479Å) et Pt-P1, Pt-P1(2.256 Å,2.239 Å) calculées sont, globalement, en accord avec les valeurs expérimentales (2.364 Å et 2.388 Å) et (2.357Å et 2.357Å). Également, la longueur de la liaison Pt- C1 calculée (1.86 Å) s'accorde très bien avec la valeur expérimentale (1.818Å).

Les angles de liaison Cl2-Pt-Cl1, Cl1-Pt-P1, Cl1-Pt-P1et P-Pt-Cl2 sont pratiquement les mêmes pour tous les composés et sont très proches des valeurs expérimentales du complexe 3. Les valeurs des quatre angles de liaisons autour du platine sont conformes à celles attendues pour la coordination carré-plan de celui-ci, ces valeurs étant comprises dans la gamme 80-100°.

Les calculs prenant en compte l'effet du solvant montrent très peu de différences. On observe une augmentation des longueurs des liaisons dans le solvant.

Les géométries optimisées des complexes 1 et 2 sont similaires à celle de composé 3 à l'exception de l'angle dièdre Cl1-Pt-P1-O1 pour 2 (-24.4°) comparé à 1 (48.6°).

Tableau 1 : Principales distances calculées des complexes **1-3** (Vide, CH₂Cl₂), et expérimentales du complexe **3**.

	RX [6]	1-Vide	1-CH ₂ Cl ₂	2-Vide	2-CH ₂ Cl ₂	3-Vide	3-CH ₂ Cl ₂
<i>Distances(Å)</i>							
Pt-Cl1	2.36	2.47	2.48	2.44	2.43	2.44	2.47
Pt-Cl2	2.38	2.40	2.43	2.43	2.48	2.44	2.47
Pt-P1	2.25	2.30	2.32	2.34	2.34	2.35	2.35
Pt-P2	2.23	2.32	2.33	2.34	2.31	2.35	2.35
P1-C1	1.81	1.86	1.85	1.87	1.86	1.88	1.88
P1-O1	/	1.73	1.72	1.81	1.73	/	/
<i>Angles (°)</i>							
Cl2-Pt-Cl1	87.7	94.17	91.2	93.06	92.78	98.65	89.01
Cl1-Pt-P1	91.3	80.01	84.9	86.66	84.42	82.44	83.87
P1-Pt-P2	96.2	99.64	96.6	96.97	100.45	105.46	103.23
P-Pt-Cl2	85.1	86.23	87.1	83.26	82.33	82.44	83.87
Pt-P-C1	123.5	121.2	122.82	120.43	113.67	111.69	110.78
Pt-P-O1	/	115.98	114.05	110.96	115.49	/	/
<i>Dièdre (°)</i>							
Cl1-Pt-P1-C1	/	/	/	/	/	-58.47	-58.41

2.2. Etude orbitale

Les diagrammes des orbitales frontières des composés **1-3** avec et sans solvant sont représentés sur *les Figures 3 et 4*. Une molécule est (en général) stable lorsque l'écart énergétique entre l'HOMO et la LUMO est important. Dans une telle situation, les orbitales occupées sont généralement les orbitales liantes et non liantes et les orbitales vacantes sont généralement les orbitales ant liantes. Le passage de **1** à **3** montre que les énergies des Oms frontières diminuent, ceci entraîne une augmentation de l'écart HOMO-LUMO (voir Figure 3). Les orbitales les plus hautes occupées (HOMOs) possèdent un caractère métallique

important. HOMO et HOMO-1 possèdent aussi un important caractère chlorure. La LUMO est principalement localisée sur les ligands.

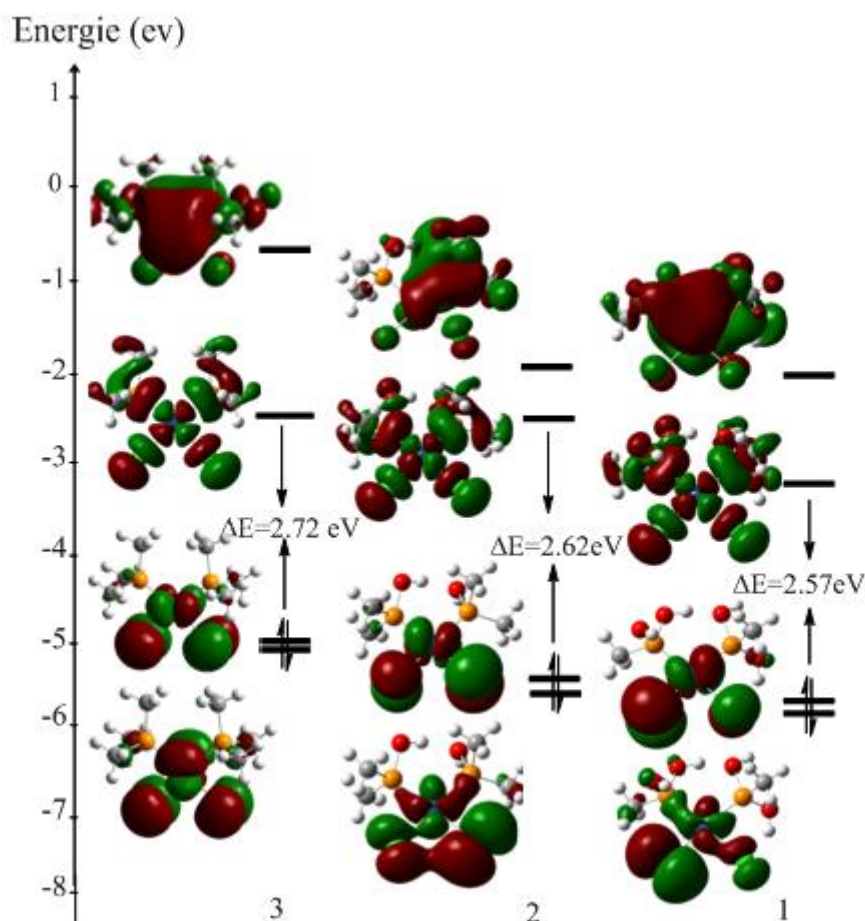


Figure 3 : Diagramme des orbitales frontières pour les complexes 1-3, PBE0/LANL2DZ

Dans la figure 4, nous pouvons remarquer l'augmentation de l'écart HOMO-LUMO en présence d'un solvant. Cela est principalement dû à la déstabilisation de l'orbitale vacante. On note une légère augmentation de l'écart HOMO-LUMO qui passe respectivement de 2,83 eV à 2,85 eV pour les composés 3 à 2 malgré l'implication d'OM avec des caractères radicalement différents

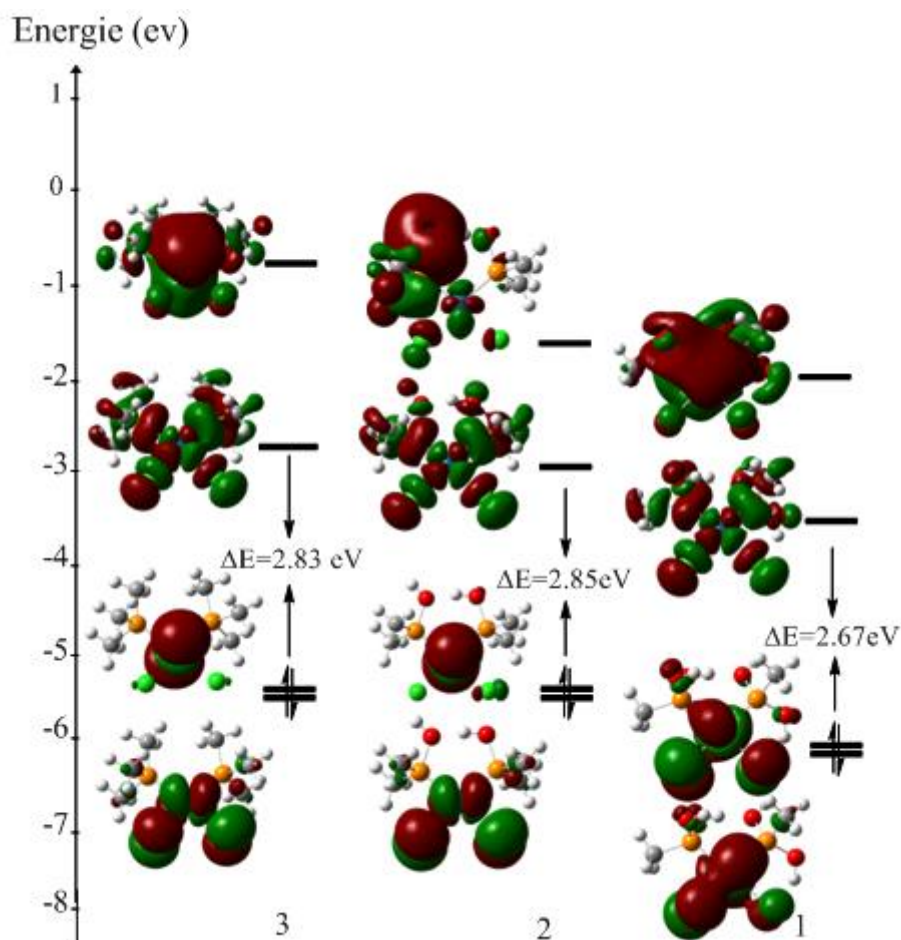


Figure 4 : Diagramme des orbitales frontières pour les complexes 1-3, PBE0/LANL2DZ /CH₂Cl₂

3. Etude quantitative des complexes PtCl₂(P((C₂H₅)_nX_m))₂ 4-6

3.1. Etude structurale

Les optimisations des géométries des différents complexes PtCl₂(P((C₂H₅) OH₂))₂ **4**, PtCl₂(P(C₂H₅)₂OH))₂ ; **5** et PtCl₂(P(C₂H₅)₃)₂ ; **6** ont été effectuées en considérant d'abord les molécules isolées, puis en solution (CH₂Cl₂).

Dans le Tableau 2 nous avons rassemblé les distances internucléaires (Å) angles de liaisons et angles dièdres (°) des molécules optimisées et du solvant utilisé.

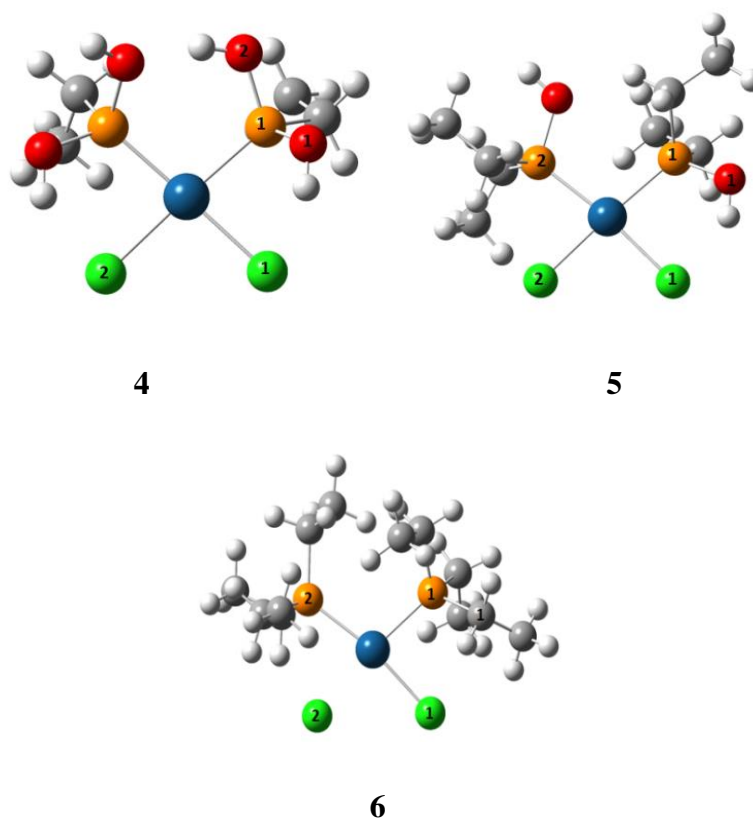


Figure 5 : Complexes 4-6 étudiées

Les calculs DFT sur ces complexes conduisent à des géométries optimisées en bon accord avec l'expérience. Les distances entre les atomes de platine et les atomes de Cl et P sont bien reproduites avec des variations maximales de l'ordre de 0,09 Å par rapport aux données expérimentales. Les angles de liaison calculés sont également en très bon accord avec les données expérimentales.

Une propriété structurale importante est mise en évidence : les molécules isolées et dans solvant sont planes. Dans le dichlorométhane, il est également important de noter que l'angle dièdre formé par les atomes **Cl1-Pt-P1-C1** est de 30.14°.

Tableau 2 : Les principales distances calculées des complexes 4-6 (Vide, CH₂Cl₂).

	RX [7]	4-Vide	4-CH ₂ Cl ₂	5-Vide	5-CH ₂ Cl ₂	6-Vide	6-CH ₂ Cl ₂
<i>Distances(Å)</i>							
Pt-Cl1	2.36 (2)	2.40	2.34	2.42	2.45	2.41	2.45
Pt-Cl2	2.37 (2)	2.43	2.45	2.42	2.44	2.42	2.46
Pt-P1	2.26 (2)	2.31	2.32	2.33	2.33	2.35	2.35
Pt-P2	2.26 (2)	2.29	2.30	2.30	2.31	2.35	2.36
P1-C1	1.82 (8)	1.84	1.84	1.86	1.86	1.90	1.89
P1-O	/	1.70	1.71	1.86	1.73	/	/
<i>Angles (°)</i>							
Cl2-Pt-Cl1	85.66 (9)	94.28	92.71	90.51	89.08	88.02	86.52
Cl1-Pt-P1	84.63 (9)	83.29	84.11	86.22	87.38	85.33	88.41
P1-Pt-P2	98.39 (7)	97.63	96.57	100.11	97.95	104.93	101.67
P-Pt-Cl2	91.33 (7)	84.65	86.67	83.20	85.80	81.73	83.41
Pt-P-C1	/	119.62	119.5	113.84	114.26	114.68	114.98
Pt-P-O1	/	110.65	110.39	111.73	109.79	/	/
<i>Dièdre (°)</i>							
Cl1-Pt-P1-C1	-60.5 (4)	/	/	/	/	-20.06	-30.14

3.2. Etude orbitale

La description orbitale des complexes 4-6 effectuée par la méthode DFT est similaire à celle obtenue pour 1-3 (voir les diagrammes donnés sur *les figures 3, 4 et 6, 7*).

Les diagrammes d'orbitales moléculaires des différents 4-6 ont ensuite été analysés. Ils sont schématisés sur *les figures 6 et 7*. Ces diagrammes présentent un large écart énergétique séparant les orbitales occupées HOMO de la première orbitale vacante LUMO. On remarque que les LUMO et HOMO fortement stabilisées lorsque l'on passe du complexe 6 au complexe 4.

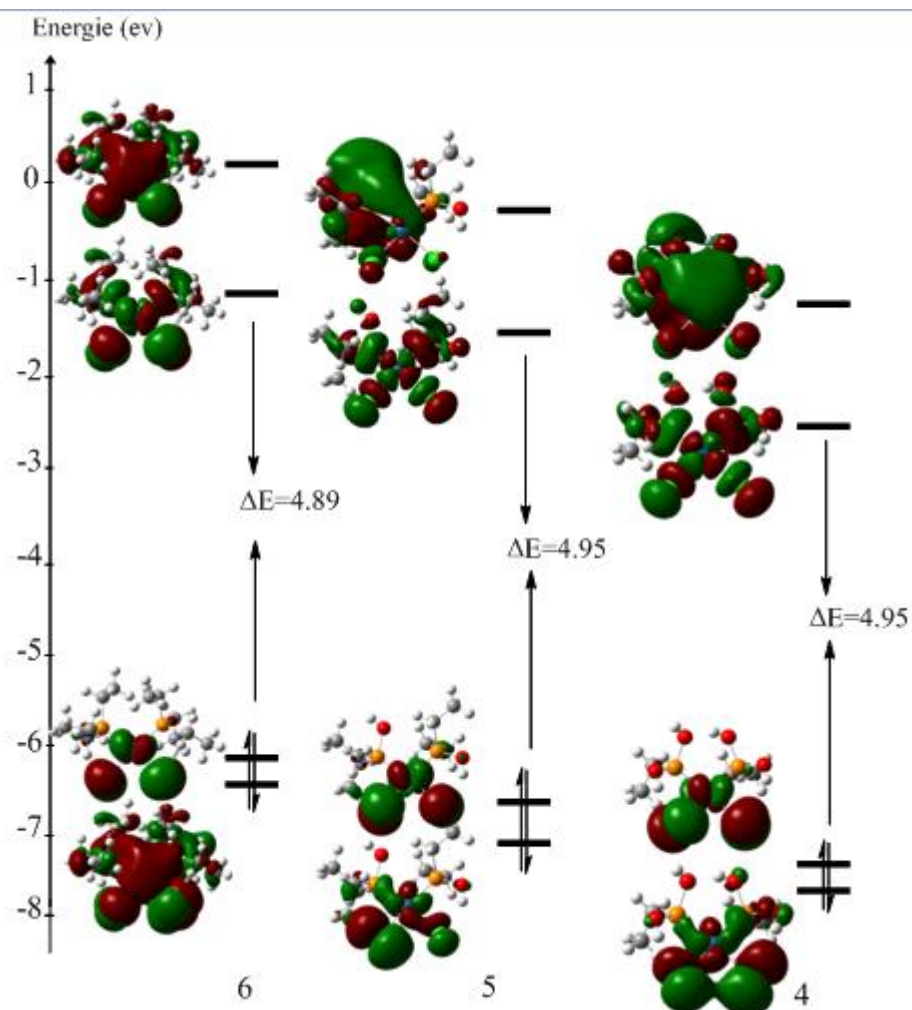


Figure 6 : Diagramme des orbitales frontières pour les complexes 4-6, PBE0/LANL2DZ

On note une augmentation de l'écart HOMO-LUMO qui passe respectivement de 4,35 eV à 5,11 eV et 5,07 eV pour les composés 6, 5 et 4 (voir *La figure 7*).

Les orbitales HOMO de ces composés ont les mêmes propriétés nodales de composés 1-3, et sont localisées sur les atomes de platine et chlore.

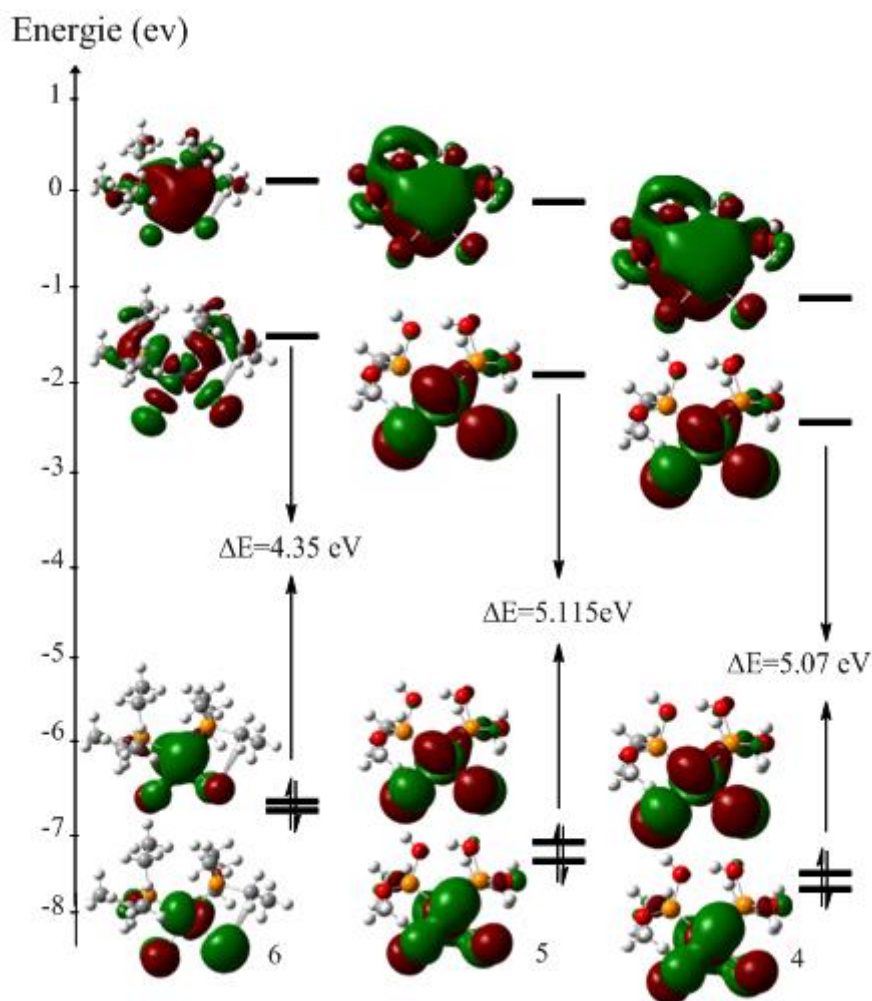


Figure 7 : Diagramme des orbitales frontières pour les complexes 4-6,
PBE0/LANL2DZ /CH₂Cl₂

4. Etude quantitative des complexes PtCl₂(P((CH₂)_mCH=CH₂)_nX_m)₂ 7-9

4.1. Etude structurale

Que se passe-t-il lorsque des groupements oléfiniques sont mis à la place des groupements OH et alkyles ? Comment évoluent les niveaux énergétiques des orbitales frontières ?

Les optimisations des géométries des différents complexes PtCl₂(P((CH₂)₆CH=CH₂)OH₂)₂, 7 PtCl₂(P((CH₂)₆CH=CH₂)₂OH)₂; 8 et PtCl₂(P((CH₂)₆CH=CH₂)₃)₂; 9 ont été effectuées dans les mêmes conditions de calcul que précédemment.

Les grandeurs géométriques calculées sont comparées aux données expérimentales disponibles dans le tableau 3.

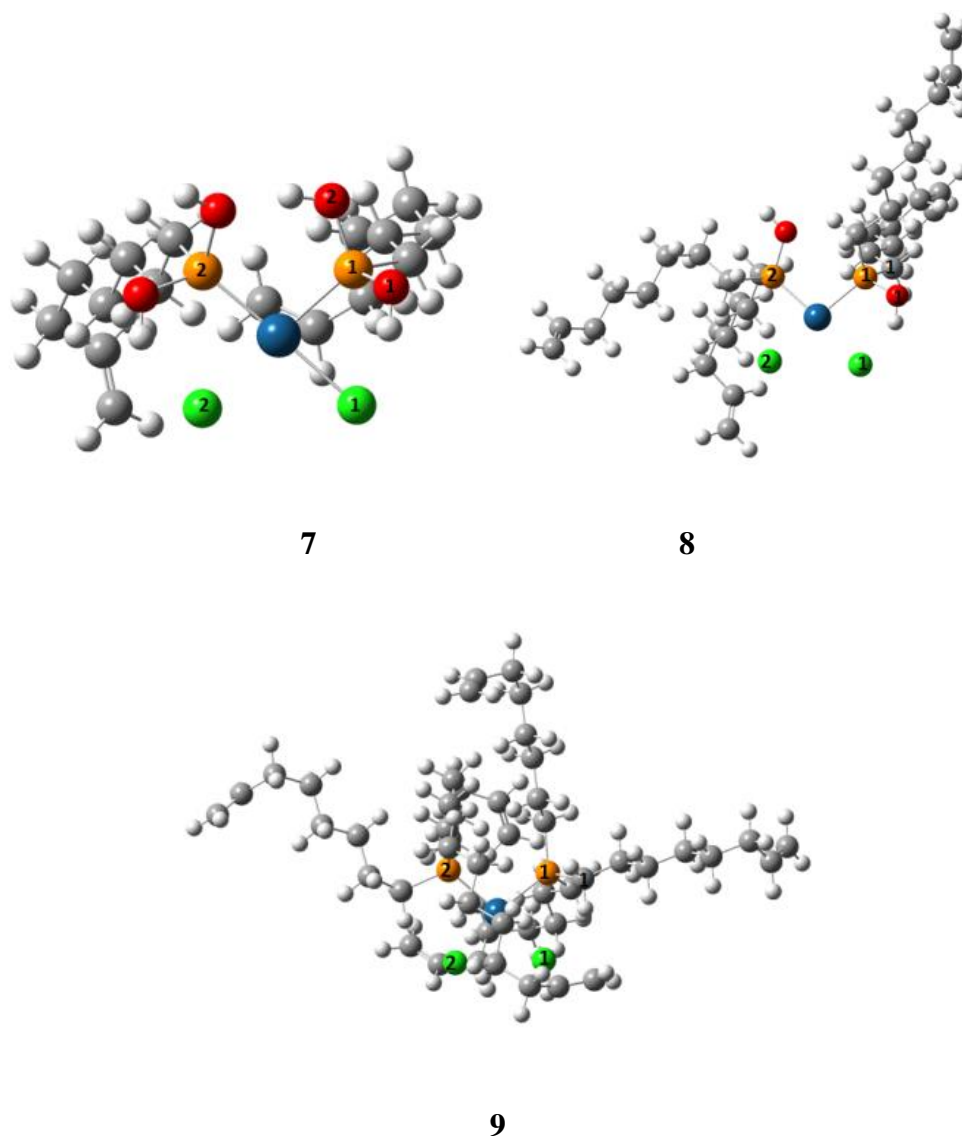


Figure 8 : Complexes 7-9 étudiées

Les distances calculées dans le cas des complexes sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales. Les distances entre les atomes de platine et les atomes de chlore et les atomes de phosphore sont bien reproduites, avec des variations maximales de l'ordre de 0,02 Å par rapport aux données expérimentales. On note aussi que la longueur de liaison **P1-C1** est en bon accord avec les données expérimentales. Ce bon accord d'ensemble nous permet d'accorder notre confiance aux géométries optimisées des composés [6-H] et [7-H] dont les structures ne sont pas connues expérimentalement.

Tableau 3 : Les principales distances calculées des complexes 7-9

	RX	7-Vide	7-CH ₂ Cl ₂	8-Vide	8-CH ₂ Cl ₂	9-Vide	9-CH ₂ Cl ₂
<i>Distances (Å)</i>							
Pt-Cl1	2,36	2.40	2.43	2.42	2.46	2.42	2.45
Pt-Cl2	2,35	2.43	2.40	2.34	2.44	2.43	2.46
Pt-P1	2,25	2.31	2.31	2.33	2.33	2.36	2.37
Pt-P2	2,26	2.28	2.31	2.30	2.31	2.36	2.36
P1-C1	1,81	1.84	1.85	1.86	1.86	1.89	1.89
P1-O	/	1.70	1.70	1.72	1.73	/	/
<i>Angles (°)</i>							
Cl2-Pt-Cl1	87.68	94.31	89.29	90.65	89.95	85.69	85.19
Cl1-Pt-P1	83.42	83.20	83.57	85.92	83.73	89.28	90.13
P1-Pt-P2	97.68	97.96	95.08	100.16	89.75	102.75	101.40
P-Pt-Cl2	91.21	84.36	92.04	83.29	87.57	82.22	83.23
Pt-P-C1	114.94	119.34	117.02	119.34	109.38	13.36	113.29
Pt-P-O1	/	110.36	110.73	111.94	109.21	/	/
<i>Dièdre (°)</i>							
Cl1-Pt-P1-C1	-60.47	/	/	/	/	-23.39	-20.70

4.2. Etude orbitale

Les diagrammes d'orbitales moléculaires de ces différents complexes 7-9 ont ensuite été analysés. Ils sont présentés sur *les figures 9 et 10*. On remarque que les LUMO stabilisées, les HOMO sont assez fortement stabilisées lorsque les groupements OH s'ajoute. Comme montré sur les figures 9 et 10, les HOMO de ces complexes sont localisées sur les atomes de Pt et Cl. Quant aux LUMO de ces complexes, elles sont quasi exclusivement localisées sur les ligands.

Les orbitales frontières de ces complexes sont séparées par un large écart HOMO-LUMO. Cet écart est respectivement de 4,90 eV, 4,98 eV et 4,93 eV pour les complexes 9, 8 et 7, (sans solvant) et de 4,91 eV, 5,18 eV et 5,08 eV pour les complexes 9, 8 et 7 (avec solvant).

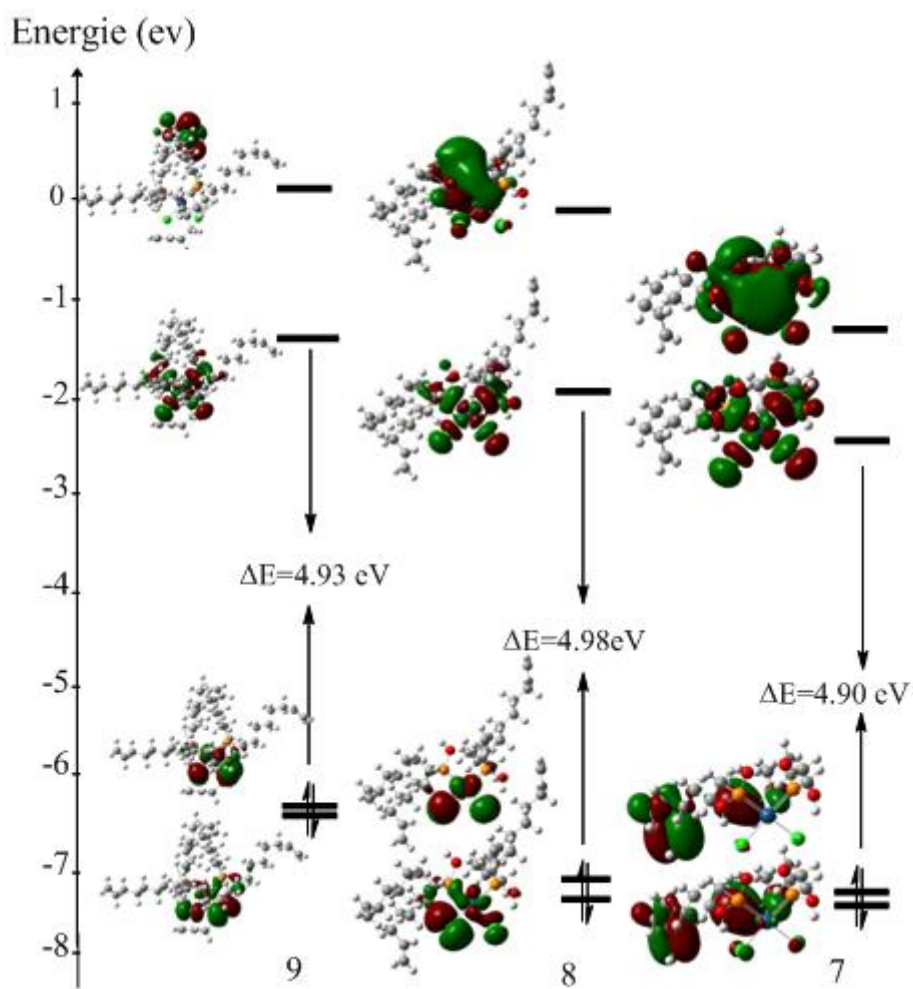


Figure 9 : Diagramme des orbitales frontières pour les complexes 7-9

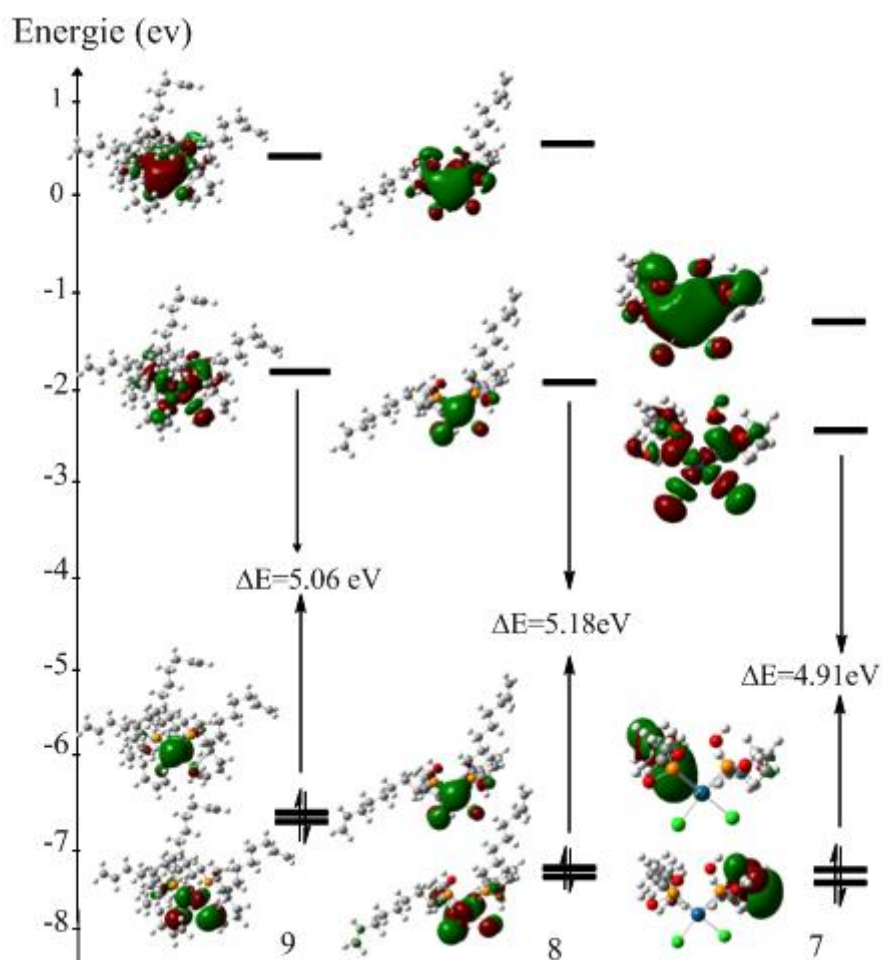


Figure 10 : Diagramme des orbitales frontières pour les complexes 7-9, PBE0/LANL2DZ /CH₂Cl₂

Références bibliographiques

- [1] Nawara, H, A. J. Skopek, K. Shima, T. Barbasiewicz, M. Hess, G. D. Skaper, D. Gladysz, J. A. Chem. Sci. **2010**, 65, 414–424.
- [2] Nawara, H, A. J. Stollenz, M. Barbasiewicz, M. Szafert, S. Lis, T. Hampel, F. Bhuvanesh, N. Gladysz, J. A. J. Chem. - Eur. J. **2014**, 20, 4617–4637.
- [3] Joshi, H. Kharel, S. Ehnbohm, A. Skopek, K. Hess, G. D. Fiedler, T. Hampel, F. Bhuvanesh, N. Gladysz, J. A. J. Chem. Soc. **2018**, 140, 8463–8478.
- [4] Sugam, Kh. Hemant, J. Nattamai, B. Gladysz, J. A. Organometallics **2018**, 37, 18, 2991-3000.
- [5] Michael, S. Hemant, J. Andreas, E. Tobias, F. Sugam, Kh. Joseph H. Reiben, S. Nattamai, B. Hall, M. H. Gladysz, J. A. Polyhedron, 158, **2019**, 325-333.
- [6] Messmer, G. Amma, E. Ibers J. Inorg Chem. **1967**, 6, 725 .
- [7] Otto, S. Muller, A. Acta Cryst. **2001**, C57, 1405.1407.

Chapitre IV

*Etude des propriétés
spectroscopiques*

1. Introduction

Récemment, un intérêt croissant pour le système phosphine-oléfine est porté pour leur application. Ainsi, la formation d'halogénures de Pt(I) par une phosphine est largement décrite dans la bibliographie. [1-5] Pour ces matériaux inorganiques, les liaisons métal-ligand sont responsables des propriétés spectroscopiques observées. [6,7] Ces propriétés sont le résultat de la disposition des niveaux d'énergie, et les techniques spectroscopiques nous permettent de classer ces niveaux énergétiques, et ainsi comprendre leur comportement. Les effets de ligand peuvent modifier ces interactions, ce qui modifie leurs propriétés. Dans ce but, nous nous sommes intéressés à étudier les variations spectroscopiques dans ces types de complexes métalliques.

Des calculs en TD-DFT ont ensuite été effectués sur l'ensemble de ces molécules **1-9** afin de déterminer les transitions qui sont mises en jeu dans leurs spectres d'absorption, et ensuite d'interpréter leurs différentes propriétés spectroscopiques. Les résultats obtenus s'avèrent d'une grande utilité pour l'interprétation des spectres d'absorption (domaine ultra-violet/visible).

Des calculs TD-DFT ont été effectués afin de déterminer les énergies d'excitation et les forces d'oscillateur associées des complexes étudiés, pour en déduire leurs spectres électroniques.

2. Propriétés spectroscopiques - Spectroscopie UV-Visible

2.1. Étude spectroscopique des composés 1-3

La figure 1 représente les différents spectres d'absorption simulés pour les complexes de la série 1-3, les calculs TD-DFT sur ces composés dans leurs géométries optimisées, permettent l'indexation des bandes du spectre d'absorption. En effet, les longueurs d'onde d'absorption des bandes de plus basse énergie calculées qui valent 359.80, 362.27 et 240.51 nm pour les complexes **1**, **2** et **3** respectivement. (Voir tableau 1).

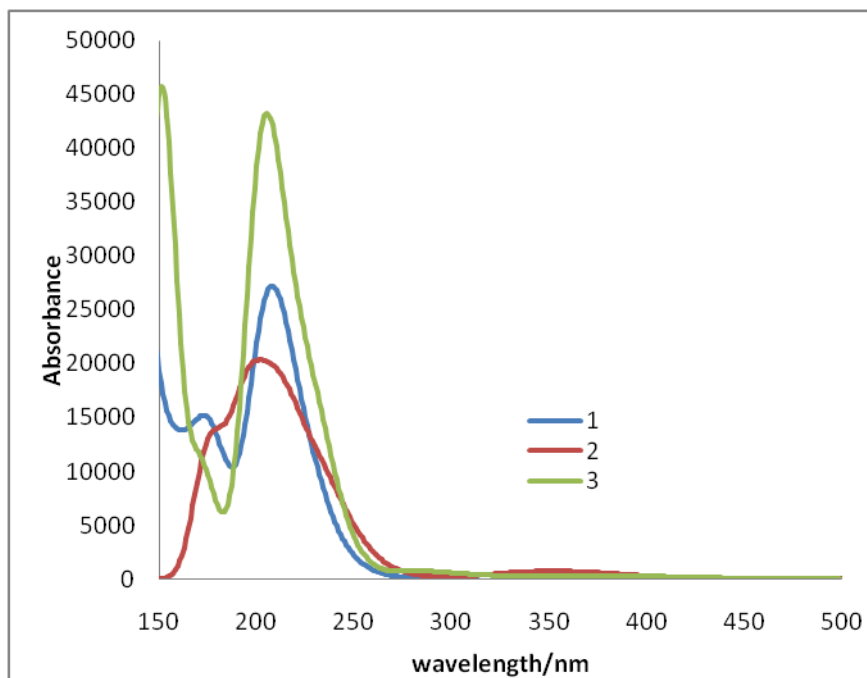


Figure 1. Spectres d'absorption électronique théoriques des complexes 1-3

Nous nous intéressons maintenant à l'effet du solvant sur les longueurs d'onde d'absorption des complexes étudiés. Les principales caractéristiques d'absorption des composés optimisés en tenant compte du solvant (Dichlorométhane ; CH_2Cl_2) sont rassemblés dans **le tableau 1**.

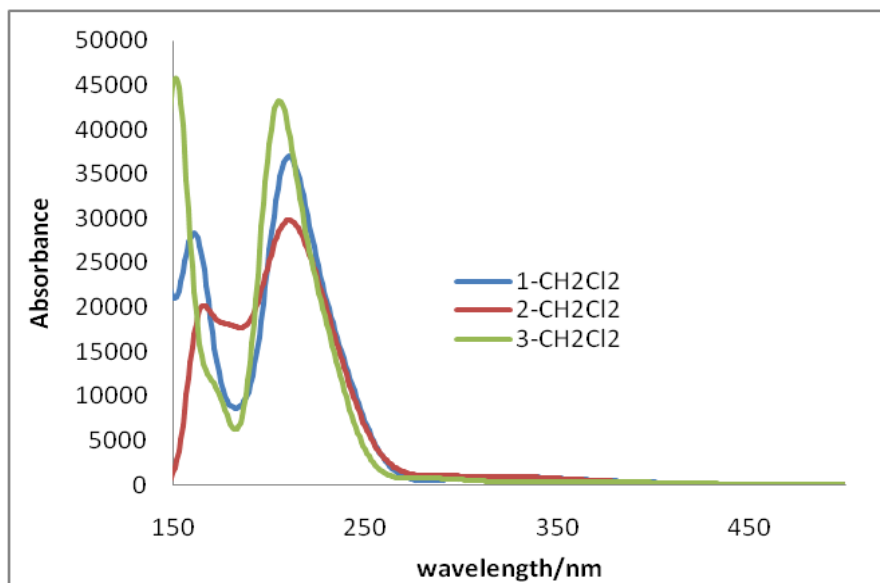


Figure 2. Spectres d'absorption électronique théoriques des complexes 1-3 dans le solvant CH_2Cl_2

Les spectres UV-Visible théoriques dans Dichlorométhane sont présentés sur la figure 2. Des calculs TD-DFT des premières énergies d'excitation verticales de ces complexes montrent un déplacement des bandes d'absorption vers le bleu (336.24, 328.71 et 284.47 nm pour respectivement 1, 2 et 3 (voir tableau 1), ce qui est en cohérence avec l'augmentation de l'écart énergétique HOMO-LUMO. En effet, ces excitations sont principalement appelées à des transitions HOMO→LUMO dominées par un transfert de charge de type MLCT. Cette tendance est en bon accord avec les études précédentes sur des complexes similaires.

Tableau 1 : Caractéristiques d'absorption des complexes 1-3 ($f > 0,01$)

Complexe	E (eV)	λ (nm)	Force d'oscillateur f	Nature des excitations (poids %)
1-Vide	3.4459	359.80	0.0140	HOMO-1 -> LUMO (66%)
1- CH ₂ Cl ₂	3.6874	336.24	0.0149	HOMO-3 -> LUMO (43%) HOMO-2 -> LUMO (44%)
2-Vide	3.4225	362.27	0.0132	HOMO-4 -> LUMO (17%) HOMO-1 -> LUMO (65%)
2- CH ₂ Cl ₂	3.7718	328.71	0.0177	HOMO-5 -> LUMO (17%) HOMO-3 -> LUMO (60%)
3-Vide	5.1552	240.51	0.037	HOMO -> LUMO+1 (54%)
3- CH ₂ Cl ₂	4.3584	284.47	0.0173	HOMO-4 -> LUMO (70%)

2.2. Étude spectroscopique des composés 4-6

Sur les spectres d'absorption présentés sur les figures 3 et 4 pour les complexes 4-6, on note une première absorption intense calculée à des longueurs d'onde est observée entre 240 nm et 245 nm. La substitution par des groupements éthyloxy donne des résultats beaucoup plus proches. La transition de plus grande longueur d'onde, identique pour tous les composés.

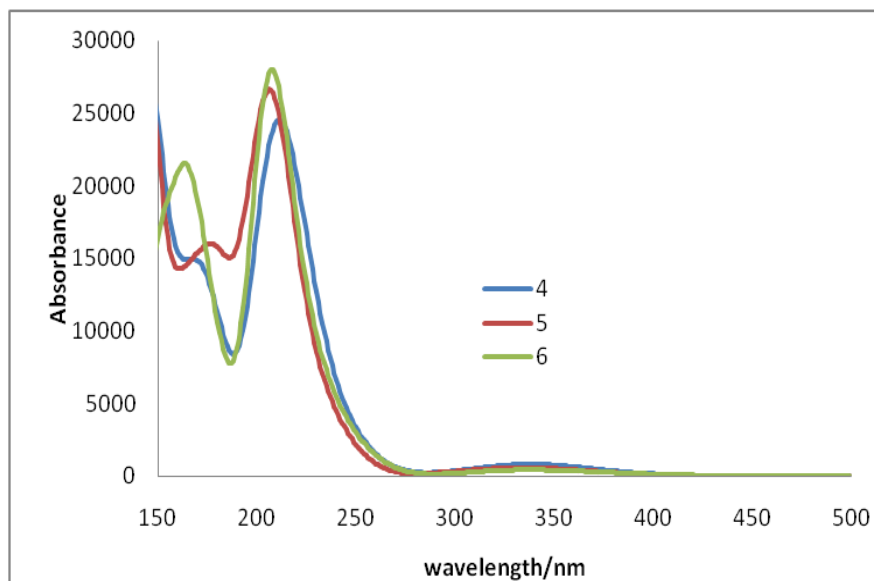


Figure 3. Spectres d'absorption électronique théoriques des complexes 4-6

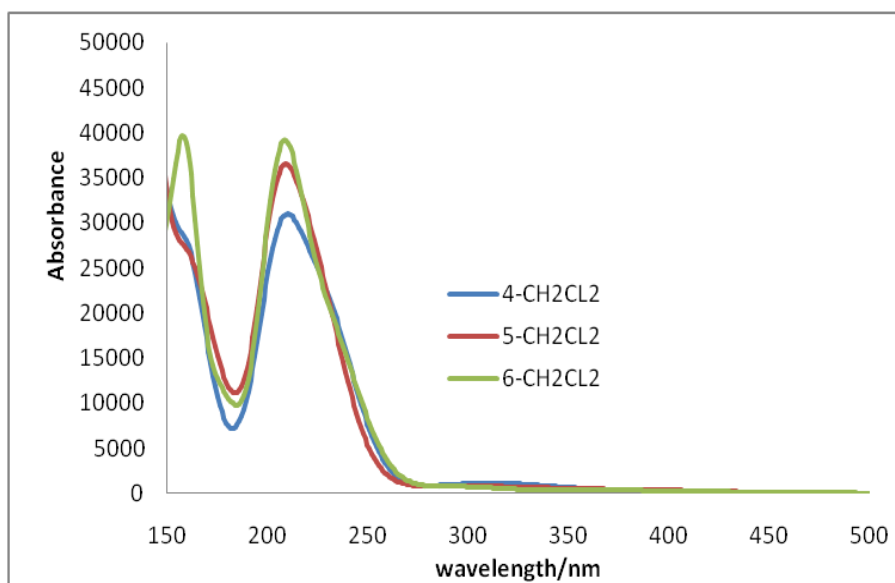


Figure 4. Spectres d'absorption électronique théoriques des complexes 4-6 dans le solvant CH_2Cl_2

Tableau 2 : Caractéristiques d'absorption des complexes 4-6 ($f > 0,01$)

Complexe	E (eV)	λ (nm)	Force d'oscillateur f	Nature des excitations(poids%)
4-Vide	3.6015	344.26	0.0127	HOMO-4 -> LUMO (52%)
4- CH ₂ Cl ₂	3.8465	322.33	0.020	HOMO-3 -> LUMO (60%) HOMO-1 -> LUMO (24%)
5-Vide	5.1223	242.05	0.0124	HOMO-8-> LUMO (56%) HOMO-5 -> LUMO (25%)
5- CH ₂ Cl ₂	3.8726	320.16	0.0140	HOMO-3 -> LUMO (60%)
6-Vide	5.0576	245.14	0.0414	HOMO-9 -> LUMO (12%) HOMO -> LUMO+1 (47%)
6-CH ₂ Cl ₂	4.2215	293.70	0.0172	HOMO-4 -> LUMO (50%)

2.3. Étude spectroscopique des composés 7-9

La figure 4 représente les spectres d'absorption calculés sans solvant pour les complexes 7-9. On note une première absorption intense calculée à des longueurs d'onde est observée autour 245 nm.

La comparaison des spectres UV-Vis calculés pour ces complexes montrent un léger déplacement vers le bleu des bandes maximales d'absorption de faible énergie.

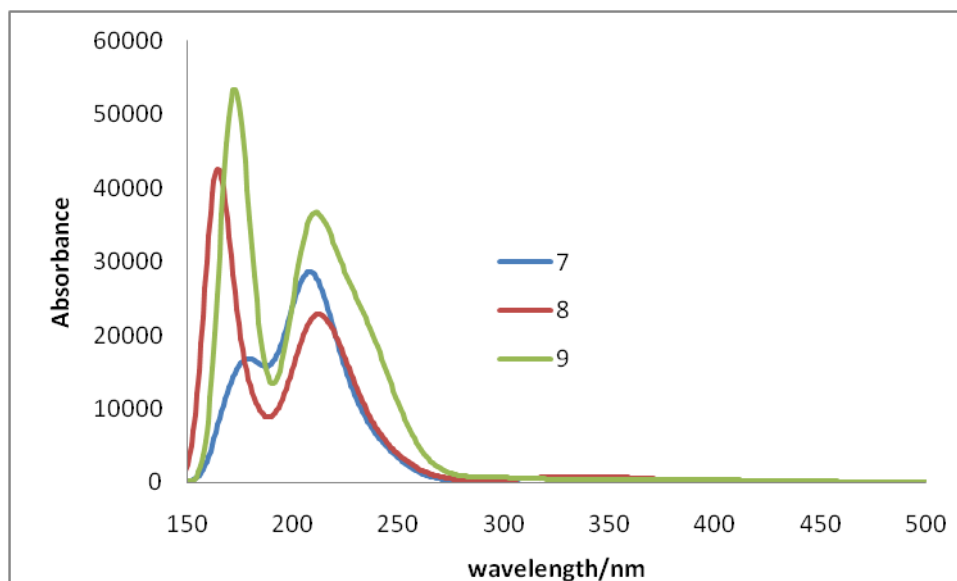


Figure 4. Spectres d'absorption électronique théoriques des complexes 7-9

Les spectres UV-Visible calculée dans CH_2Cl_2 sont présentés sur la figure 5, montrent un déplacement bathochrome est observé pour ces systèmes avec le solvant. (Voir tableau 3) Les spectres d'absorption des complexes 7, 8 et 9 sont d'allure similaire avec un déplacement les bandes d'absorption vers le rouge avec l'augmentation de groupement OH.

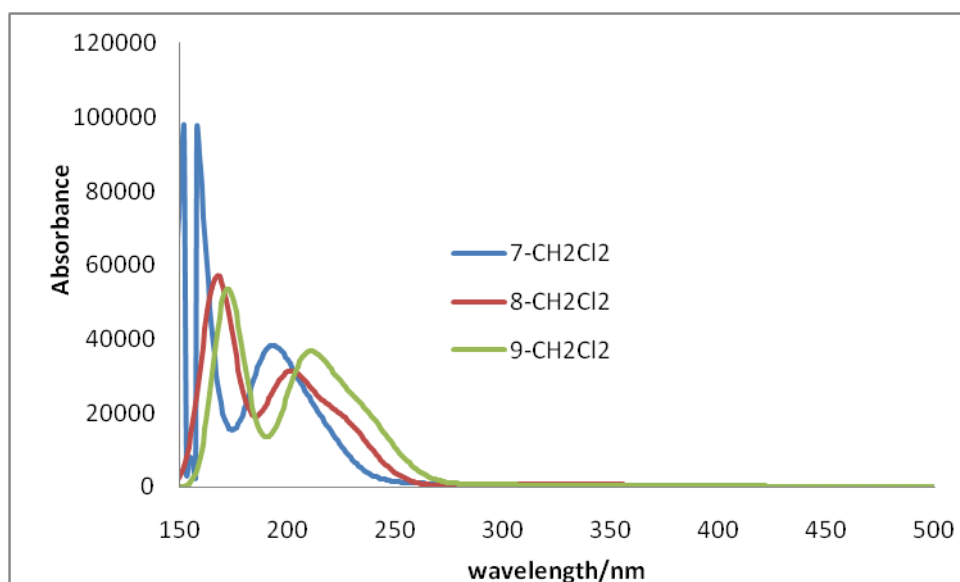


Figure 4. Spectres d'absorption électronique théoriques des complexes 7-9 dans le solvant CH_2Cl_2

Tableau 3 : Caractéristiques d'absorption des complexes 7-9 ($f > 0,01$)

Modèle	E (eV)	λ (nm)	Force d'oscillateur f	Nature des excitations (Poids)
7-Vide	5.0517	245.43	0.0509	HOMO-14 -> LUMO 15% HOMO-7 -> LUMO 45%
7-CH ₂ Cl ₂	3.6174	342.75	0.0112	HOMO-5 -> LUMO 11% HOMO-3 -> LUMO 60%
8-Vide	5.1345	241.47	0.02147	HOMO-11 -> LUMO 49% HOMO-8 -> LUMO 29%
8-CH ₂ Cl ₂	3.8654	320.75	0.0161	HOMO-8 -> LUMO 22% HOMO-7 -> LUMO 55% HOMO-6 -> LUMO 26%
9-Vide	5.1173	242.29	0.0771	HOMO-14 -> LUMO 22% HOMO-11 -> LUMO 44%
9-CH ₂ Cl ₂	4.2036	294.94	0.0151	HOMO-8 -> LUMO 13% HOMO-3 -> LUMO 51%

Références bibliographiques

- [1] Nawara, A. J. Shima, T. Hampel, F. Gladysz, J.A. J. Chem. Soc. **2006**, 128, 4962-4963
- [2] Alexandre, R. mémoire de magister. Université de Montréal. **2011**.
- [3] Nawara, A.J. Stollenz, M. Barbasiewicz, M. Szafert, S. Lis, T. Hampel, F. Bhuvanesh, N. Gladysz, J. A. Chem. Eur. J. **2014**, 20, 4617-4637.
- [4] Benmebarek, S. Mémoire de magister. Univ. Mentouri Constantine. **2005**.
- [5] Nawara, A. J. Skopek, K. Shima, T. Barbasiewicz, M. Hess, G. D. Skaper, D. Gladysz, J. Naturforsch. **2010**, 65b, 414-424.
- [6] Taher, D. Nawara, A. J. Bhuvanesh, N. Hampel, F. Gladysz, J. A. .Organomet.Chem. **2016**, 821, 136-141.
- [7] Setaka, W. Yamaguchi, K. J. Am. Chem. Soc. **2013**, 135, 14560-14563

CONCLUSION
GENERALE

Conclusion générale

Cette étude a permis d'avancer dans l'exploration des particularités propres à différents complexes de géométrie plane carrée de platine (II) comportant des ligands liés au métal par des atomes de chlore et phosphore. Par des méthodes quantiques permettant de tirer de l'information sur les états électroniques et sur les modes vibrationnels, il a été possible de suivre les variations structurales induites sur les systèmes étudiés.

Les calculs en méthodes DFT et TDDFT ont permis d'expliquer avec précision le changement de propriétés spectroscopiques pour les complexes de Pt (II) carré plan coordonné par les ligands phosphines-oléfines. Il a été démontré que les bandes de basse énergie du spectre d'absorption sont dues à des transitions HOMO-LUMO. Ces bandes d'absorption seront plus intenses dans l'UV.

Les résultats montrent que la substitution des groupements phosphines influe peu sur le caractère métallique, et change les propriétés spectroscopiques de ces composés.

Les effets de solvants sont très importants, en particulier sur ces systèmes avec un décalage de près de 20-50 nm sur les absorptions. Nous avons également montré le rôle important du solvant qui peut conduire, en fonction de sa polarité, à une modulation de la longueur d'onde d'absorption de toutes les molécules.

Annexe

Méthodes de calculs

Les calculs DFT de ce travail sont effectués au moyen du logiciel Gaussian09. [1] Les géométries des composés considérés sont optimisées sans contrainte de géométrie à l'état fondamental en utilisant la fonctionnelle PBE1PBE (appelée aussi PBE0) [2-3] et la base LANL2DZ [4] augmentée de fonctions de polarisation sur tous les atomes à l'exception des hydrogènes. En l'absence de structures RX, nous avons utilisé des structures de départ standards. Toute cette étude est effectuée en prenant en compte l'effet du solvant, CH₂Cl₂, au moyen du modèle CPCM. [5] Les géométries optimisées ont été caractérisées comme des minima de l'hypersurface d'énergie potentielle par un calcul de fréquences des modes normaux de vibration. Afin de simuler les spectres d'absorption, la méthode TD-DFT [6] a été utilisée au même niveau de calcul théorique que lors des optimisations. En outre, nous avons utilisé le logiciel GausView [7] pour dessiner les orbitales moléculaires.

-Effet du solvant

Les effets de solvant ont été pris en compte dans le cadre du modèle COSMO pour «Conductor-like screening model » où le solvant est traité comme un continuum sous forme d'un potentiel électrique autour de la molécule, la molécule étant placée dans une cavité.

Dans notre cas, les interactions électrostatiques avec le potentiel électrique externe sont donc exacerbées par rapport à la réalité où la charge de la molécule est compensée par les contre-ions que nous ne prenons pas compte dans notre calcul. Des variations de plus de 200 nm sont calculées sur certaines excitations et ne peuvent pas être considérées comme réalistes. Une prise en compte explicite des contre-ions et des molécules de solvant de la première sphère de coordination serait nécessaire pour simuler l'effet de solvant dans le cadre d'un calcul en dynamique moléculaire.

Tous les calculs ont été effectués en prenant en compte l'effet du solvant au moyen du modèle CPCM. [5]

Le calcul des modes normaux des fréquences de vibration a permis de montrer que les structures optimisées étaient au minimum de la surface d'énergie potentielle (absence de fréquence imaginaire).

Références bibliographiques

- [1] Frisch, M. Schlegel, H. Scuseria. Robb, M. Cheeseman, J. Scalmani, G. Barone, V. Mennucci, B. Petersson, G. Nakatsuji, H. Caricato, M. Hratchian, H. Izmaylov, A. Bloino, J. Zheng, G. Sonnenberg, J. L. Hada, M. Ehara, M. Toyota, K. Fukuda, R. Hasegawa, J. Ishida, M. Nakajima, T. Honda, Y. Kitao, O. Nakai, H. Vreven, T. Montgomery, J. A. J. Peralta, J. E. Ogliaro, F. Bearpark, M. Heyd, J. J. Brothers, E. Kudin, K. N. Staroverov, V. N. Kobayashi, R. Normand, J. Raghavachari, K. Rendell, A. Burant, J. C. Iyengar, S. S. Tomasi, J. Cossi, M. Rega, N. Millam, J. M. Klene, M. Knox, J. E. Cross, J. B. Bakken, V. Adamo, C. Jaramillo, J. Gomperts, R. Stratmann, R. E. Yazyev, O. Austin, A. J. Cammi, R. Pomelli, C. Ochterski, J. W. Martin, R. L. Morokuma, K. Zakrzewski, V. G. Voth, G. A. Dannenberg, J. J. Dapprich, S. Daniels, A. D. Farkas, O. Foresman, J. B. Ortiz, J. V. Cioslowski, J. Fox, D. J. in GAUSSIAN 09, revision A. 02. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [2] Adamo, C. Barone, V. Chem. Phys. 1999, 110, 6158-6170.
- [3] Ernzerhof, M. Scuseria, G. Chem. Phys. 1999, 110, 5029-5036.
- [4] Dunning, Jr. Hay, P. Methods of Electronic Structure Theory; Schaeffer, H. F. Eds.; Plenum Press: New York, 1977. (b) Hay, P. J. Wadt, W. R. J. Chem. Phys. 1985, 82, 270-283. (c) Hay, P. J.; Wadt, W. R. J. Chem. Phys. 1985, 82, 284-298. (d) Hay, P. J. Wadt, W. R. J. Chem. Phys. 1985, 82, 299-310. (e) Schafer, A. Ahlrichs, R. J. Chem. Phys. 1992, 97, 2571-2577.
- [5] Klamt, A. Schuurmann, G. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1993, 2, 799.
- [6] Burke, K. Gross, E. K. U. D. Jour d et Ed. Springer. 1998, 500
- [7] Dennington, R. Keith, T. II. Millam, J. Eppinnett, K. W. Hovell, L. Gilliland, R. GaussView, Version 3.09, Semichem, Inc.: Shawnee Mission, KS, 2003.

RÉSUMÉ

Les calculs quantiques principalement basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) se sont montrés être des outils incontournables dans la compréhension des arrangements structuraux et dans l'interprétation des propriétés physico-chimiques d'édifices organométalliques. Dans ce cadre, les travaux effectués lors de ce mémoire portent sur l'étude théorique de composés de platine.

Les calculs en méthodes DFT et TDDFT ont permis d'expliquer avec précision le changement de propriétés spectroscopiques pour les complexes de Pt(II) carré plan coordonné par les ligands phosphines-oléfines

MOTS-CLES : DFT; platine; structure électronique; absorption.

ABSTRACT

The quantum calculations mainly based on the theory of density functional (DFT) have been shown to be essential tools in understanding the structural arrangements and in the interpretation of physico-chemical properties of organometallic buildings. In this context, the work done during this thesis focuses on the theoretical study of compounds Platinum.

The calculations in DFT and TDDFT methods made it possible to explain with precision the change in spectroscopic properties for the complexes of Pt (II) planar square coordinated by the phosphine-olefins ligands.

Keywords: DFT; Platinum; Electronic structure; absorption.

المخلص:

أثبتت حسابات الكم التي تعتمد بشكل أساسي على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) أنها أدوات أساسية في فهم الترتيبات الهيكلية وفي تفسير الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمباني المعدنية العضوية. في هذا السياق، يركز العمل الذي تم خلال هذه الرسالة على الدراسة النظرية لمركبات البلاتين.

جعلت الحسابات التي تستخدم طرق DFT و TDDFT من الممكن شرح التغيير في الخصائص الطيفية لمركبات Pt (II) المنسقة بواسطة روابط الفوسفين – أوليفين.

الكلمات المفتاحية: DFT ؛ البلاتين؛ الهيكل الإلكتروني؛ امتصاص.