

N° d'ordre :

*REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE*

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

*Faculté des Sciences
Département de Chimie*



Domaine : **Sciences de la Matière**

Filière : **Chimie**

Spécialité : **Chimie-Physique**

Mémoire de Master

**Etude DFT des propriétés structurales et de la réactivité
d'une série de molécules POX₃X (F, Cl, Br, I)**

Présenté par : TARGANT Kahina

Soutenu publiquement, le 11 octobre 2021

Devant le Jury composé de :

Mr SAAL Amar	MC/A	UMMTO	Président
Mme GUECHTOULI Nabila	MC/A	UMMTO	Promotrice
Mme BENKHEMOU Malika	MA/A	UMMTO	Examinatrice

Session 2020 / 2021

Remerciements :

Je remercie Allah le tout puissant de m'avoir donné la santé et la volonté d'entamer et terminer ce mémoire.

Je voudrais remercier notre Directrice de mémoire ; Mme GUECHTOULI Nabila, Maitre de conférences à l'UMMTO, pour m'avoir diligenté tout au long de ce travail, pour sa compréhension, sa patience, ces compétence, et ces remarques qui m'ont été précieuses.

Je tiens à remercier également, les membres du jury pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger et d'évaluer ce travail.

Je remercie également toute l'équipe pédagogique de la Faculté des Sciences de l'université UMMTO.

Je présent mes chaleureux remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour l'aboutissement de ce travail.

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail a ceux qui, quels que soient leurs termes, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

Mon précieux offre d'Allah: mon cher père ABD ERRAHMANE

A la femme qui m'a donné tout l'amour et la tendresse ma mère MALIKA.

A tous ceux qui me sont chers

A tous ceux qui m'aiment

A tous ceux que j'aime

Liste des abréviations

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

BLYP : fonctionnelle d'échange de Becke et celle de LYP.

GGA: Méthode de gradient généralisé (Generalised Gradient Approximation).

HOMO : Orbital Moléculaire la plus Haute Occupée (Highest Occuped Molecular Orbital).

KS : Kohn et Sham.

LDA : Approximation de la Densité Locale (Local Density Approximation).

LSDA: Local Spin Density Approximation.

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

LYP : fonction de corrélation de Lee, Yang et Parr.

NBO : Orbitale de Liaison Naturelle (Natural Bond Orbital)

IR : Infra-Rouge.

STO-3G : outre la base minimale.

TD-DFT : théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps.

6-31G** : base très utilisée dans le programme GAUSSIAN.

Liste des figures :

Chapitre II

Figure 1 : Organigramme des méthodes utilisées en chimie quantique..... 16

Chapitre III

Figure 2 : Structures optimisées en DFT/B3LYP 24

Figure 3 : Orbitales moléculaires frontières et écarts HOMO/LUMO 27

Figure 4 : Spectres IR des composés POX₃ (X = F, Cl, Br) déterminés par DFT/B3LYP/6-311G** 32

Figure 5 : Spectres IR du composé déterminés POI₃ DFT/B3LYP/LANL2DZ et expérimental 33

Liste des tableaux :

Tableau 1 : Energies de liaisons calculées en DFT/B3LYP	25
Tableau 2 : Paramètres géométriques optimisés calculés pour les composés considérés.....	25
Tableau 3 : Charges atomiques NBO calculées en DFT/B3LYP/LANL2DZ, pour la série de composés POX3 (X = F, Cl, Br, I)	26
Tableau 4 : Energies des orbitales moléculaires frontières et Indices de réactivité globaux des composés POX3 (X = F, Cl, Br, I), calculés en DFT/B3LYP	28
Tableau 5 : Fréquences de modes normaux de vibration (cm-1) des composés POX3 (X = F, Cl, Br), expérimentales et théoriques	31

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Généralités sur les halogènes et la chimie des halogénures du phosphore	
1- Le phosphore.....	3
a- Définition.....	3
b- propriétés du phosphore.....	3
c- Utilisations du phosphore.....	3
d- Information essentielles sur l'élément phosphore.....	4
2-Chimie des halogénures de phosphore.....	4
a- Les halogènes.....	4
b- Les heptahalogénures.....	5
c- Les hexahalogénures.....	5
d- Les pentahalogénures.....	6
e- Les tetrahalogénures.....	6
f- Les trihalogénures.....	6
g- Les dihalogénures et monohalogénures.....	6
h- Les halogénures organique.....	7
i- Les halogénures minéraux.....	7
j- Les utilisations en photographie.....	7
k- Les halogénures du fluor.....	7
l- Les halogénures du chlore.....	7
m- Les halogénures d'iode.....	8
n- Les halogénures du brome.....	8
3-Les halogénures du phosphore.....	9
a- Formation.....	9
b- Champ de force.....	9
c- Synthèse des composés.....	9
d- Synthèse et spectroscopie IR du POI_3	9
Bibliographie.....	11
Chapitre II : Méthodologie	
1-Introduction.....	12
2-Equation de schrodinger.....	12
a- L'approximation de Born-Oppenheimer.....	13

b-Approximation orbitélaire.....	13
c-Notion sur les fonctions des bases de calculs.....	14
d-1-Nomenclature de bases usuelles.....	14
3-La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	15
a-Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	16
b- Le premier théorème.....	16
c- Le deuxième théorème.....	17
d- Les équations de Kohn et Sham (KS).....	17
e- L'approximation de la fonctionnelle d'échange corrélation.....	18
f- Approximation de la densité locale (LDA).....	18
j-méthode de la densité non locale.....	19
h- Approximation des fonctionnelles hybrides.....	19
4-Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TD-DFT).....	19
Bibliographie.....	21
Chapitre III : Résultats et discussions	
1-Introduction.....	22
2-Détails de calcul.....	22
3-Les logiciels utilisés.....	22
4-Résultats et discussions.....	24
a-Géométrie moléculaire et propriétés structurales.....	24
b-Charges atomiques NBO.....	26
c-Analyse des orbitales moléculaires frontières (HOMO/LUMO) et étude de la réactivité....	26
d-Analyse vibrationnelle.....	29
Bibliographie.....	34
Conclusion générale.....	36

Introduction générale

Introduction générale

La chimie des halogénures de phosphore présente un intérêt crucial. En effet, ces dernières années, une grande attention a été consacrée aux composés organo-phosphorés pentavalents et à leurs spectres infrarouge et Raman. Ces molécules sont de forme tétraédrique (figure 1). V, Y et Z peuvent être des atomes ou des groupes d'atomes. La modification de ces substituants provoque un décalage marqué de la longueur d'onde infrarouge et de la fréquence Raman de la vibration phosphorylée.



Figure 1

La réaction de dismutation des halogènes en solution aqueuse est favorisée par la présence d'une base qui neutralise les protons et l'oxacide par réaction de l'halogène avec l'eau.

Les halogénures peuvent être :

- *Ioniques* : résultent de l'union des halogènes avec les métaux très électropositifs, ce sont des solides de température de fusion très élevée, lorsqu'ils sont fondus, ils conduisent le courant électrique.
- *Covalents ou moléculaires* : résultent de l'union des halogènes avec des non métaux (SF_6 , PCl_3 , PCl_5 ...), ce sont fréquemment des liquides ou des gaz.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressées à l'étude théorique des oxotrihalogénures de phosphore de formule POX_3 , avec $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; en utilisant la méthode DFT, avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-311++G** pour F, Cl, et Br ; et la LANL2DZ dans le cas de l'iode. Nous avons calculé les paramètres énergétiques (les écarts HOMO/LUMO), structuraux (distances, angles de valence), électroniques (charges NBO) et spectrales (IR).

La réactivité globale de ces composés a été mise en évidence, dans le but de prévoir les composés les plus réactifs et de déterminer les plus meilleures nucléophiles. De ce fait, nous avons calculé les indices globaux de la réactivité à savoir : le potentiel d'ionisation (I), l'affinité électronique (A), le potentiel chimique électronique (μ), la dureté chimique (η), la mollesse globale (S) et l'indice d'électrophilie (ω).

Introduction générale

$$\mu = -\frac{1}{2}(I + A) = -\chi \quad (1)$$

χ est l'électronégativité donnée par Mulliken.

La dureté globale est définie par [13,14] :

$$\eta = \frac{1}{2}(I - A) \quad (2)$$

La mollesse globale S est obtenue à partir de :

$$S = \frac{1}{2\eta} \quad (3)$$

L'électrophilicité globale (ω) mesure l'affinité des composés donnée par Parr [15], calculée par :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (4)$$

L'indice du nucléophilie est égal au négatif du potentiel d'ionisation :

$$Nu = -I \quad (5)$$

Nos résultats seront comparés aux résultats expérimentaux, pour les composés avec $X = F, Cl, Br$, et à ceux obtenus, dans le cadre d'un travail précédent et qui concerne une série de molécules VOX_3 ($X = F, Cl, Br, I$).

Le composé POI_3 n'a été caractérisé expérimentalement, que par spectroscopie IR.

Ce travail s'articule en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique, composée de trois sections :

- La première section concerne les halogènes, leurs définitions, ainsi que leurs propriétés physiques.
- La deuxième section décrit le phosphore (définition, propriétés, utilisation, chimie des halogénures de phosphore : formation et champs de force).
- La troisième section traite les différents types d'halogénures.

Dans le 2^{ème} chapitre, nous donnerons un aperçu sur les méthodes de la chimie quantique. Et exceptionnellement, la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), utilisée dans ce travail.

Ensuite, dans le troisième chapitre, nous exposerons et nous discuterons les résultats obtenus, et nous terminerons par une conclusion générale.

Chapitre I

Généralités sur les halogènes et la
chimie des halogénures du phosphore

1- Le phosphore

a- Définition

Le phosphore est l'élément chimique de numéro atomique 15, de symbole P. C'est un membre du groupe des pnictogènes.

Le corps simple phosphore se présente sous plusieurs formes de couleurs différentes : blanc, jaune, rouge et violet-noir. Très pur, le phosphore « blanc » est transparent, généralement il est blanc ambré, légèrement malléable avec une faible odeur d'ail. Les formes rouge et noire peuvent se présenter sous forme de poudre ou cristallisées.

b- Propriétés du phosphore :

Le phosphore est solide, il peut être blanc, rouge ou noir ; ce qui correspond à ses trois formes allotropiques du phosphore solide. Les deux premiers ont une structure quadratique. Le phosphore noir possède une structure identique à celle du graphite. Le phosphore blanc, tétraédrique et de formule P_4 , est un corps toxique qui s'oxyde lentement à l'air. Quant au phosphore rouge, il forme de très grandes molécules, dont on ignore la longueur.

Le phosphore blanc devient du phosphore rouge sous l'effet de la lumière ; la chaleur (280°C) provoque la transformation inverse.

c- Utilisation du phosphore :

Le phosphore n'est souvent pas désiré dans les alliages car il dégrade les propriétés mécaniques. Certains bronzes en contiennent, ce qui leur confère une usinabilité améliorée.

Le phosphore blanc est l'un des composants principaux des bombes incendiaires. Le phosphore rouge est quant à lui employé dans les feux d'artifice [1].

Sous forme de phosphate, le phosphore forme des engrais minéraux (c'est sa principale application) et est utilisé dans la fabrication de détergents. C'est aussi un agent polisseur dans les dentifrices, ainsi qu'un additif stabilisant dans certains aliments.

Quelques protéines contiennent du phosphore.

L'acide phosphorique s'utilise comme détartrant, agent acidifiant, support de peinture anti-rouille ou encore nutriment dans des réacteurs biologiques [1].

On s'en sert aussi dans les feux d'artifice, les allumettes et les armes incendiaires. Il est utilisé pour la production d'acier, de bronze et d'autres produits. On s'inquiète de l'épuisement de ses ressources d'ici un siècle. Les roches phosphatées exploitables se concentrent en peu d'endroits : Maroc (plus du tiers des réserves mondiales), Chine (un peu plus du quart des réserves mondiales), Afrique du Sud, États-Unis [1].

d- Informations essentielles sur l'élément phosphore

Nom : phosphore

Symbole : P

Numéro atomique:15

Masse atomique : 30,974

Etat standard : solide

Couleur : incolore, rouge, blanc argenté

Dans la classification périodique

Nom du groupe : groupe de l'azote

Période : 3

Bloc : p

Classification: non métal

2- Chimie des halogénures :

La chimie des halogénures de phosphore présente un intérêt particulier. En effet, les halogénures sont utilisés dans les lampes halogène, permettant au filament d'atteindre une plus grande température qu'une lampe à incandescence classique[2]

Les halogénures résultent de la combinaison de métaux avec le chlore, le fluor, le brome, et l'iode. Ils cristallisent souvent dans le système cubique et sont fréquemment de couleur clair, transparent ou opalescent. Ils sont généralement très tendres et très soluble dans l'eau

Les halogénures peuvent être :

- *Ioniques* : résultent de l'union des halogènes avec les métaux très électropositifs, ce sont des solides de température de fusion très élevée, lorsqu'ils sont fondus, ils conduisent le courant électrique.
- *Covalents ou moléculaires* : résultent de l'union des halogènes avec des non métaux (SF_6 , PCl_3 , PCl_5 ...), ce sont fréquemment des liquides ou des gaz.

On définit plusieurs types d'halogénures selon les différents états d'oxydation[2,3,4]

a- Les halogènes :

Les halogènes sont les éléments chimiques du 17^e groupe du tableau périodique, anciennement appelé groupe VIIA, contenant le fluor ${}^9\text{F}$, le chlore ${}^{17}\text{Cl}$, le brome ${}^{35}\text{Br}$, l'iode ${}^{53}\text{I}$, l'astate ${}^{85}\text{At}$ et le tennessee ${}^{117}\text{Ts}$. Ces deux derniers éléments étant très radioactifs, le tennessee étant même synthétique, seuls les quatre premiers sont bien caractérisés, et forment

une famille d'éléments chimiques homonyme aux propriétés très homogènes. Particulièrement électronégatifs, ils sont chimiquement très réactifs, leur réactivité décroît lorsque leur numéro atomique augmente ; le fluor est ainsi le plus réactif d'entre eux, formant des composés avec tous les autres éléments chimiques connus hormis l'hélium et le néon.

À 0 °C et à pression atmosphérique, les corps simples de cette famille sont formés de molécules diatomiques. Leur état standard est gazeux pour le difluor F_2 et le dichlore Cl_2 liquide pour le dibrome Br_2 , et solide pour le diiode I_2 . Ils ne se trouvent, généralement pas dans la nature sous cette forme, bien que le difluor ait été identifié dans l'antozonite [1].

Un ion halogénure est un ion négatif (anion), formé à partir d'un élément chimique de la famille des halogènes qui a gagné un électron. Il est aussi produit lors de la dissociation des acides halogénohydriques.

Halogène	Ion associé
F (fluor)	F^- (fluorure)
Cl (chlore)	Cl^- (chlorure)
Br (brome)	Br^- (bromure)
I (iode)	I^- (iodure)
At (astate)	At^- (astature)

b- Les heptahalogénures

Seuls trois composés sont connus dans cet état, il s'agit de l'état d'oxydation le plus élevé des halogénures et il n'existe que pour les fluorures. Les trois composés connus sont formés avec des éléments lourds : IF_7 , AuF_7 , ReF_7 . Ils ont une structure de monomère bipyramide à base pentagonale.

c- Les hexahalogénures

On connaît un plus grand nombre de ces composés, principalement à base de chlorures tels que $TcCl_6$, $ReCl_6$... et de fluorures tels que TcF_6 , RuF_6 , OsF_6 ... Un seul hexabromure est connu WBr_6 . Les hexahalogénures possèdent en général une structure de monomères octaédriques.

d- Les pentahalogénures

Tous les éléments de la colonne de l'azote (excepté l'azote lui-même) forment des pentafluorures. Par contre, les seuls chlorures stables sont PCl_5 et SbCl_5 . Seul le phosphore peut former des pentaiodures et pentabromures. Il existe pour ce groupe une variété beaucoup plus grande de structures : cinq pour les fluorures et deux pour les autres halogénures. De plus, à partir des pentahalogénures, peuvent apparaître des structures polymériques.

e- Les tétrahalogénures

Il a été découvert plus de 70 tétrahalogénures à ce jour. Ils existent avec tous les éléments de la colonne et possèdent une très grande variété de structures possibles. Il apparaît alors des structures polymériques bi- et tri-dimensionnelles. Voici l'exemple de cinq structures pour des éléments du bloc p :

- pour un petit élément avec de plus gros halogénures, on a une structure tétraédrique .
- pour un plus gros élément avec de plus petit halogénure, on a une structure bidimensionnelle avec la moitié des halogénures pontants.
- pour les éléments S et Se, on forme des tétrachlorures de géométrie bipyramide à base trigonale .
- pour des atomes plus gros, on ne peut avoir qu'un nombre de coordination égal à 4, on a alors une structure polymère de type « cubane ».
- XeF_4 a une géométrie plane carrée.

f- Les trihalogénures

Les trihalogénures monomères sont plutôt rares : BF_3 a une géométrie trigonale plane, NFBF_3 une pyramidale à base triangulaire et ClF_3 une forme T. Lorsqu'ils sont composés de plus gros halogènes et d'atome du bloc p, les trihalogénures forment des dimères de structure pentavalente. Les trifluorures de la plupart des métaux adoptent une structure tridimensionnelle de coordinence variable (6 à 9 pour les métaux et 2 à 3 pour le fluor). La plupart des trichlorures, tribromures et triiodures cristallisent en structure en feuillet.

g- Les dihalogénures et monohalogénures

Les dihalogénures sont plutôt rares car ils ne suffisent pas à satisfaire la coordinence de l'atome central. Il existe quelques dihalogénures stables monomères : OF_2 , OCl_2 , OBr_2 car O possède deux doublets non liants qui viennent compléter sa coordinence de 4. La plupart des dihalogénures et monohalogénures sont ioniques ou polymères.

h- Les halogénures organiques :

En chimie organique, un halogénure peut désigner une molécule halogénée, c'est-à-dire un composé organique qui contient un ou plusieurs atomes d'halogène. Cette famille contient, entre autres, les hydrocarbures halogénés dont font partie les halogénures d'alkyle (ou halogénoalcane), où un ou plusieurs des atomes d'hydrogène de l'alcane est/sont remplacé(s) par un (des) atome(s) d'halogène.

i- Les halogénures minéraux :

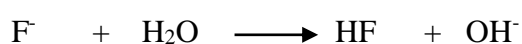
En minéralogie, les halogénures représentent une des dix classes (classification de Strunz, 9^e édition de 2001) de minéraux. Elle comprend les minéraux contenant un ion halogénure.

j- Utilisation en photographie :

Les halogénures d'argent sont sensibles à la lumière : les photons réagissent avec l'ion argent Ag^+ pour donner de l'argent métallique, ce qui a permis leur utilisation dans les procédés photographiques anciens.

k- Les halogénures du fluor :

- le fluor se trouve dans la nature sous forme de spat fluor CaF_2 , de cryolithe Na_3AlF_6 et de fluorapatite $\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.
- Seuls les fluorures solubles donnent des solutions faiblement basiques suite à la réaction d'hydrolyse de l'ion F^-



- Le pouvoir réducteur, très faible dans le cas de F^- , augmente avec la taille des anions.
- L'ion F^- , donne comme principaux sels insolubles : CaF_2 , SrF_2 , MgF_2 .
- La réaction du fluor avec l'hydrogène est très violente, même à basse température.

L'acide fluorhydrique, sert à la gravure du verre.

- Les hydrocarbures fluorés : les fréons (CCl_3F , CCl_2F_2 ...) sont des composés volatils utilisés comme liquides réfrigérants et dans les bombes aérosols.

l- Les halogénures du chlore :

L'eau de mer renferme environ 3% de NaCl .

- Le chlore possède également des propriétés réductrices, se manifestent surtout dans les réactions de dismutation.
- L'halogène Cl_2 est faiblement soluble dans l'eau, une partie des molécules Cl_2 , y subit une réaction de dismutation.
- $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
- Les mélanges de chlore et d'hydrogène ne réagissent que très lentement à l'obscurité ; à la lumière, au contraire, la réaction est explosive.
- Les ions Cl^- donnent des sels insolubles avec les ions Ag^+ , Cu^+ , Hg^{2+} et Pb^{2+} .
C'est le plus important des halogènes. En effet, il est utilisé pour la chloration de nombreux produits organiques. Pur ou sous d'eau de Javel, il a des propriétés blanchissantes et désinfectantes.

m- Les halogénures de l'iode :

On les trouve sous forme d'iodure dans l'eau de mer (0,001%). Certaines plantes marines sont riches en NaI et KI. La glande thyroïde sécrète de l'iode.

- l'iode possède également des propriétés réductrices, qui se manifestent surtout dans les réactions de dismutation.
 - I_2 est faiblement soluble dans l'eau, une partie des molécules I_2 , y subit une réaction de dismutation :
- $$\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HIO} + \text{H}^+ + \text{I}^-$$
- La dismutation est négligeable dans le cas de l'iode (moins soluble), elle est très faible pour le brome. Au contraire, 33% en molécules de chlore se dismutent dans l'eau.
 - I^- donne des sels insolubles avec les ions Ag^+ , Cu^+ , Hg^{2+} et Pb^{2+} .

n- Les halogénures du Brome :

Ils sont présents sous forme de bromure dans l'eau de mer, mais à des teneurs beaucoup plus faibles (0,07%) que les chlorures.

- faiblement solubles dans l'eau, une partie des molécules Br_2 , y subit une réaction de dismutation :
- $$\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HBrO} + \text{H}^+ + \text{Br}^-$$
- l'ion Br^- donne des sels insolubles avec les ions Ag^+ , Cu^+ , Hg^{2+} et Pb^{2+} .

3-Halogénures de phosphoryle :

a- Formation :

Ces dernières années, une série d'additions cristallines d'halogénures de phosphoryle avec des halogénures de métaux anhydres a été rapportée. La liaison a été considérée comme due à la formation de ponts halogènes, en utilisant l'un des atomes d'halogène dans le composé du phosphore. Que ce soit ou non l'addition cristalline, les composés sont considérés comme covalents. Il a également été postulé que les composés s'ionisent lors de la fusion ou de la dissolution dans le solvant polaire. Il est vrai que le caractère acide des halogénures de métaux polyvalents dans les solvants aux halogénures de phosphoryle peut être adéquatement expliqué par la théorie acide base. La seule preuve directe sur les structures de ces composés est le spectre RMN du solide.

b- Champ de force :

Plusieurs auteurs ont étudié les champs de force moléculaire de POF_3 , POCl_3 et POBr_3 par des méthodes approximatives incluant les constantes de couplage et de déplacements isotopiques. Le champ de force des halogénures de phosphore PF_3 et PCl_3 et des oxyhalogénures OPF_3 et OPCl_3 est déterminé à partir des fréquences de vibration mesurées sur les spectres de ces composés à l'état gazeux.

c- Synthèse des composés :

Les paramètres géométriques de POCl_3 , POF_3 et POBr_3 ont été déterminés, précédemment par diffraction des électrons dans un gaz (GED), et spectroscopie micro-ondes [5–6]. Les spectres infrarouges et Ramans de ces composés en phase solide, liquide et gazeuse et en différentes matrices de gaz rares ont été étudiés, auparavant par différents auteurs [7–8]. Récemment, une nouvelle voie de synthèse a été signalée, utilisant du POCl_3 comme matière première pour la production de POX_3 ($X = \text{F}, \text{Br}, \text{I}$) [9]. Dans cette réaction, le POCl_3 réagit avec l'halogénure métallique à l'état solide, dans un four à des températures plus élevées plus de $450\text{ }^\circ\text{C}$ [9].

4- Synthèse et spectroscopie IR du POI_3 .

Le composé POI_3 a été synthétisé selon Kostina et Col. [10]. La réaction a été effectuée en utilisant des phosphorodiodites de méthyle (CH_3POI_2), avec de l'iode dans CCl_4 comme solvant. Le composé CH_3POI_2 a d'abord, été synthétisé en mélangeant des quantités stoechiométriques de CH_3POCl_2 avec LiI dans CCl_4 [11]. Afin d'éviter l'hydrolyse du produit

final par l'humidité atmosphérique, la synthèse a été faite dans une boîte sèche à 20 C°, à l'aide d'un bain d'acétone avec du liquide N₂. POI₃ est une substance cristalline violet foncé très soluble dans CCl₄ et les iodures d'alkyle. Seule la spectroscopie IR a été utilisée pour caractériser le composé car il est très instable dans des conditions atmosphériques.

Le spectre infrarouge à température ambiante de POI₃ à l'état solide a été enregistré dans des pastilles de KBr à la fréquence de 4000 à 400 cm⁻¹, avec un instrument infrarouge à transformée de Fourier Perkin-Elmer GX1.

Le spectre Raman de la substance n'a pas été mesuré, en raison de la faible stabilité du composé dans l'atmosphère de l'air.

Références

- [1] : S.A, étude théorique de l'effet de l'hétéroatomes sur la stabilité et la géométrie des composés aromatique. 2017
- [2] : G.W, Chimie Inorganique: théories et applications, Dunod, (2000).
- [3] : A.H , La chimie de A à Z, 1200 définitions, Andrew Hunt, Dunod, (2006).
- [4]: N.N Greenwood, Chemistry of the elements, *vol. 2*, Butterworth Heinemann, Hydrogenhalides, HX, (2002).
- [5]: K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A, fifth ed., Wiley-Interscience, New York, (1997).
- [6] : I.H. Secrist, L.O. Brockway, J. Amer. Chem. Soc. 66 (1945) 1941.
- [7] : A.J. Downs, G.P. Gaskill, S.B. Saville, Inorg. Chem. 21 (1982) 3385.
- [8] : H. Selig, H.H. Claasen, J. Chem. Phys. 44 (1966) 1404.
- [9] : A.W. Allaf, Spectrochim. Acta 54A (1998) 921.
- [10] : V.G. Kostina, N.G. Fescchenko, A.V. Kirsanov, Z. Obshechi Khimii 43 (1973) 207.
- [11] : N.G. Fescchenko, V.G. Kostina, A.V. Kirsanov, Z. Obshechi Khimii 43 (1972) 208.

Chapitre II

Méthodologie

1. Introduction :

La chimie théorique devient un support important dans de nombreux domaines, elle trouve toute sa place pour la résolution d'un problème complexe par des méthodes de calcul appliquées à un système moléculaire permettant d'obtenir des données importantes concernant ce système. Elles peuvent être d'ordre structural, énergétique, électronique, etc... Ces propriétés, dès lors qu'elles sont bien analysées, vérifiées et interprétées deviennent alors un complément précieux pour comprendre, et même anticiper la réactivité du système considéré. La chimie théorique a fait l'objet de nombreux développements de logiciels qui permettent à un chimiste avisé de réaliser des calculs plus ou moins compliqués et surtout d'en tirer des résultats qui lui permettront une analyse affinée du système moléculaire étudié.

2. Equation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger est une équation fondamentale en mécanique quantique. Elle décrit l'évolution dans le temps d'une particule massive non relativiste [1], toute l'information que l'on peut obtenir sur un système constitué d'un ensemble de particules est contenue dans sa fonction d'onde Ψ du système. La fonction d'onde d'un système composé de N atomes et n électrons est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger [2] suivante :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

\hat{H} est l'opérateur hamiltonien décrivant les interactions entre les particules constituant le système étudié. E est l'énergie totale et Ψ la fonction d'onde décrivant l'état du système.

L'opérateur Hamiltonien pour un système composé de charge ponctuelle de N noyaux et n électrons, l'hamiltonien non relativiste de ce dernier s'exprime :

$$\hat{H} = \hat{T}_E(r) + \hat{T}_N(R) + \hat{V}_{EE}(r) + \hat{V}_{NN}(R) + \hat{V}_{EN}(r, R)$$

Dans cette expression \hat{T}_E et \hat{T}_N sont les opérateurs énergie cinétique respectivement des électrons et des noyaux, les termes \hat{V}_{EE} , \hat{V}_{NN} et \hat{V}_{EN} , sont les opérateurs énergie potentielle respectivement énergie de répulsion électronique entre électron (e-e), énergie de répulsion électrostatique entre les noyaux (n-n), énergie d'attraction électron noyau (e-n), s'expriment tous dans l'équation de l'hamiltonien en (u.a) suivante :

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{\Delta_i}{2} - \sum_K^M \frac{\Delta_K}{2M_K} + \sum_{j=1}^N \sum_{i<j}^N \frac{1}{n_j} + \sum_{K<L} \frac{Z_K Z_L}{|\vec{R}_K - \vec{R}_L|} - \sum_L \sum_K \frac{Z_K}{|\vec{r}_i - \vec{r}_K|}$$

L'opérateur Hamiltonien et la fonction d'onde du système étant fonction des coordonnées électronique (r) et nucléaire (R) et du terme de la répulsion électronique $\hat{V}_{EE}(r)$ qui dépend des coordonnées des deux électrons i et j , cela rend la résolution de l'équation de Schrödinger très complexe pour les systèmes moléculaires. C'est pour cette raison que des approximations ont été introduites pour simplifier et résoudre cette dernière, telle que l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation orbitalaire.

a. L'approximation de Born-Oppenheimer :

Elle consiste à remarquer que le mouvement des électrons est tellement plus rapide que celui des noyaux et que ces derniers apparaissent comme pratiquement immobiles vis-à-vis des électrons. La position et la dynamique des électrons dépendent bien sûr de la position des noyaux mais pas de leurs vitesses. Le mouvement des électrons étant ainsi découplé de celui des noyaux. On pourra donc, pour chaque géométrie d'une molécule, calculer une fonction d'onde purement électronique décrivant le mouvement des électrons dans un champ de potentiel des noyaux considérés comme fixes. L'énergie totale d'un système donné sera calculée comme l'énergie électronique augmentée de l'énergie d'interaction entre les noyaux. Cette première simplification n'est cependant pas suffisante puisque nous avons encore à résoudre un problème à n corps. Il faut donc aller au-delà de l'approximation de Born-Oppenheimer[3].

b. Approximation orbitalaire :

Cette approximation consiste à exprimer que la fonction d'onde électronique Ψ_e est une fonction des coordonnées de tous les électrons du système.

L'approximation orbitalaire, introduite par Hartree en 1928[4], consiste à découpler les $2n$ électrons en développant la fonction $\Psi(1,2,\dots,2n)$ en un produit de $2n$ fonctions mono électroniques. Pour un système à $2n$ électrons, la fonction d'onde poly électronique s'écrira sous forme d'un produit de spin-orbitales normalisées. Pour un système polyélectronique, l'équation de Schrödinger électronique ne peut être résolue exactement à cause du terme de la répulsion électronique $V_{EE}(r)$ qui dépend des coordonnées des deux électrons et qui empêche la séparation des variables, ce qui nous conduit à effectuer des

approximations qui portent sur la simplification de l'hamiltonien électronique. Deux catégories de méthodes quantiques sont distinguées :

- La première comprend les méthodes non empiriques (abinitio), semi empiriques et empiriques.
- La seconde est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans la première catégorie, la détermination des propriétés électroniques de tout système moléculaire nécessite la connaissance de la fonction d'onde, alors que pour la seconde c'est la connaissance de la densité électronique qui détermine ces propriétés.

c. Notion sur les fonctions des bases de calculs :

En chimie quantique, une base signifie un ensemble de fonctions orthonormées. Ces fonctions sont les orbitales atomiques des atomes de la molécule. Les premières bases utilisées dans les calculs étaient constituées d'orbitales atomiques de Slater notée par STO [5], avec des fonctions d'onde de la forme $\exp(-ar)$. Cependant il est très difficile de calculer analytiquement les intégrales requises. De ce fait, une nouvelle orbitale de type Gaussienne ou GTO [6] a été proposée ayant la forme $\exp(-ar^2)$, où la plus simple est la base STO-3G, appelée « base minimale ». Le sigle « 3G » signifie que les orbitales de type Slater (STO) sont représentées par trois fonctions gaussiennes.

d. Nomenclature de bases usuelles :

Outre la base minimale STO-3G, un jeu de bases très utilisé est symbolisé par $n'n''... (++)G (**)$

Avec : n désigne le nombre de gaussiennes de la couche interne.

$n'n''...$ indiquent le nombre de gaussiennes utilisée dans chaque couche de valence.

$++$ (facultatif) désigne un (+) ou deux (++) ensembles de diffuses.

$**$ (facultatif) désigne pour la première * des fonctions d sur les atomes de la deuxième période et des fonctions p sur H. Une notation équivalente est $(...) G (d, p)$.

Par exemple, la base très utilisée 6-31G** comporte, pour le carbone, 6 gaussiennes pour l'orbitale $1s$, un double ensemble de valence, $2s$ $2p$ décrit par 3 gaussiennes et $2s'$ $2p'$ décrit par 1 gaussienne, avec des orbitales de polarisations (p sur les hydrogènes). Cette nomenclature est utilisé par le programme GAUSSIAN.

3. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT (pour *Density Functional Theory*) forme aujourd'hui l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) autant 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. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle [7].

L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique comme quantité de base pour les calculs. Tandis que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (ou N est le nombre total de particules du dispositif), la densité est uniquement fonction de trois variables ; il s'agit par conséquent 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 mono-corps (ou, à la rigueur, bi-corps si on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que l'unique densité électronique de l'état essentiel du dispositif détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme par exemple l'énergie.

La théorie DFT a été à l'origine essentiellement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer [8].

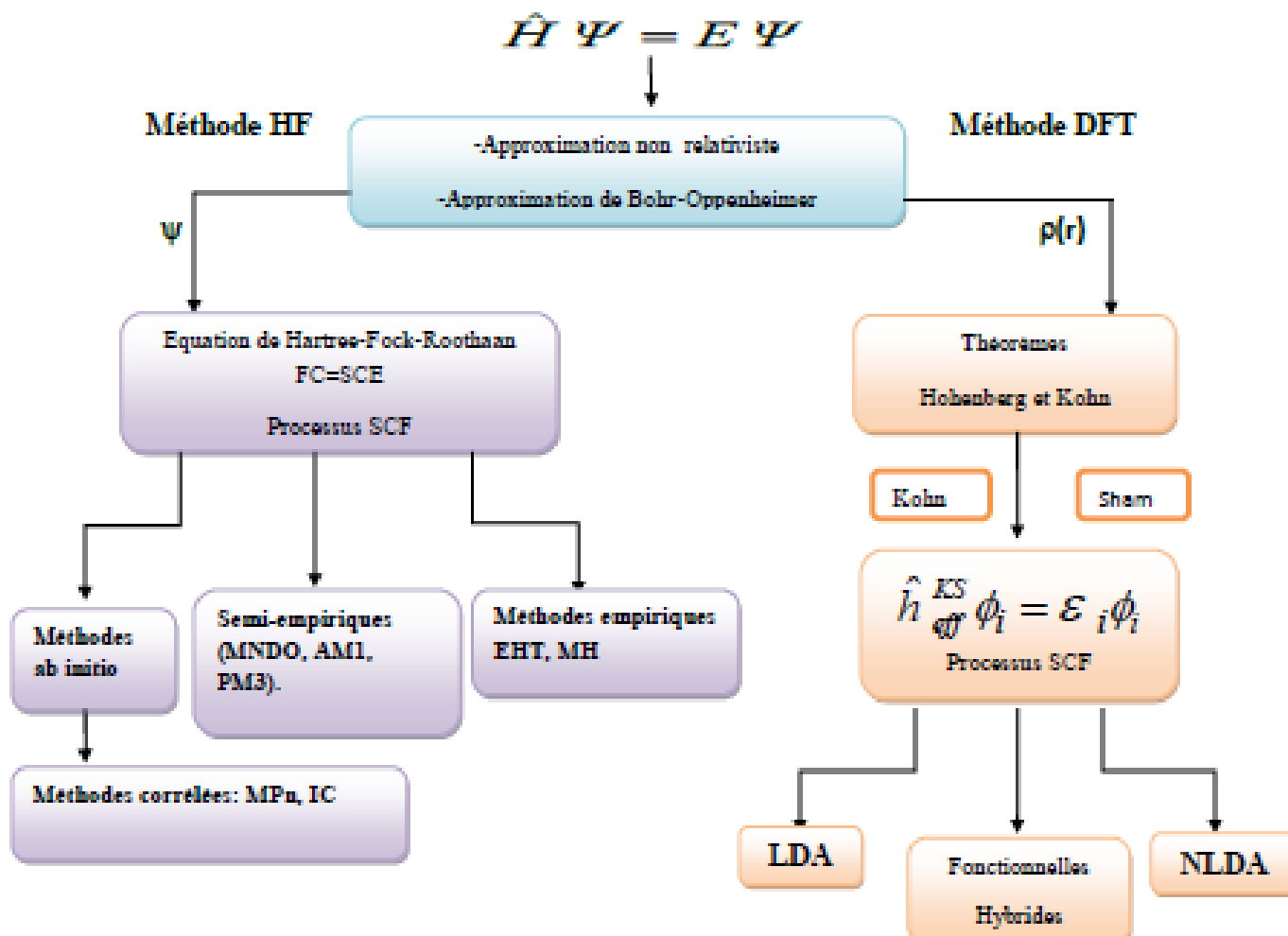


Figure 1 : Organigramme des méthodes utilisées en chimie quantique.

a. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

L'approche développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn est de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie exacte d'un dispositif à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout dispositif de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn en 1964.

b. Le premier théorème :

Pour tout dispositif de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$, le potentiel $V_{\text{ext}}(r)$ est seulement déterminé, à une constante additive près, par la densité $n_0(r)$ de la particule dans son état fondamental.

c. Le deuxième théorème :

Il existe une fonctionnelle universelle $E[n]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $n(r)$, valide pour tout potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$. Pour chaque $V_{\text{ext}}(r)$ particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité $n(r)$ qui lui est associée correspond à la densité exacte $n_0(r)$ de l'état fondamental [9].

d. Les équations de Kohn et Sham (KS) :

Kohn et Sham ont proposé une approche indirecte permettant de calculer exactement une grande partie de la fonctionnelle d'énergie cinétique $T[\rho]$ [10]. Leur approche est basée sur l'idée qu'un système interagissant à un électron peut être décrit par une équation exacte pour un système de n électrons non-interagissant. La fonctionnelle d'énergie $E[\rho(r)]$ s'écrit comme la somme des trois termes :

$$E[\rho(r)] = V[\rho(r)] + T[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)]$$

Où $V[\rho(r)]$ regroupe les interactions entre les électrons et les noyaux $V_{ne}[\rho(r)]$ et les électrons entre eux $J[\rho(r)]$.

$$V[\rho(r)] = E_{ne}[\rho(r)] + J[\rho(r)] = \sum_A^M \int \frac{Z_A \rho(r)}{|r - R_A|} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr'$$

Le deuxième théorème $T[\rho(r)]$ correspond à l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interactions.

$$T[\rho(r)] = \frac{1}{2} \sum_i^n \int \phi_i^*(r) \Delta_r \phi_i(r) dr$$

Quant à $E_{xc}[\rho(r)]$, elle représente la contribution de l'échange (x) et de la corrélation (c), ainsi qu'un terme $E_{xc}[\rho(r)] - E_{xc}[\rho_0(r)]$ correspondant à la différence entre l'énergie cinétique du système réel en interaction et celle du système référence sans interaction. Cette quantité est centrale en théorie de la fonctionnelle de la densité. En utilisant la condition de stationnarité de $E[\rho(r)]$ par rapport à $\rho(r)$.

$$\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = 0$$

On déduit les équations de KS :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \Delta_r - \sum_A^M \frac{Z_A}{|r - R_A|} + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right\} \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r)$$

Que l'on peut écrire sous forme d'un problème aux valeurs propres :

$$\hat{F}_{KS} \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r)$$

Ces équations se résolvent de manière auto-cohérente, tout comme les équations de HF en développant les orbitales nanoélectroniques $\{\phi_i(r)\} 1 \leq i \leq n$ sur une base d'orbitales atomiques $\{\chi_\mu(r)\} 1 \leq \mu \leq N$.

e. L'approximation de la fonctionnelle d'échange corrélation :

L'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$ peut être considérée comme la somme de deux termes, une énergie d'échange E_x et une énergie de corrélation E_c , chacune d'elles est exprimée en fonction d'énergie par particule, respectivement ε_x et ε_c .

$$\begin{aligned} E_{xc}[\rho] &= E_x[\rho] + E_c[\rho] \\ &= \int \rho(r) \varepsilon_x[\rho] dr + \int \rho(r) \varepsilon_c[\rho] dr \end{aligned}$$

f. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation locale ou LDA (Local Density Approximation) est la plus largement utilisée. Elle est basée sur le comportement d'un gaz d'électron homogène.

L'approximation LDA peut être étendue de manière à tenir compte de la polarisation de spin et porte alors le nom de LSDA (Local Spin Density Approximation) [11].

Avec l'approximation LDA, les énergies de liaisons sont surestimées [12], par contre les longueurs de liaison et les fréquences vibrationnelles sont mieux reproduites.

Les méthodes locales sont à priori plus adaptées pour traiter les systèmes dans lesquels la densité électronique varie peu dans l'espace.

j. Méthodes de la densité non locale :

Les méthodes de la densité non locale sont qualifiées de *non locales* dans le sens où la fonctionnelle d'échange et de corrélation dépend non seulement de la densité mais aussi du module du gradient de sa dérivée. Il est préférable de les appeler les méthodes de gradient généralisé (GGA pour Generalised Gradient Approximation).

A l'heure actuelle, un bon nombre de fonctionnelles d'échange et de corrélation ont été développées, en voici les plus récentes :

* Les fonctionnelles d'échange GGA : celle de Becke [9] notée B88, de Perdew et Wang [13], notée PW91 ; de Perdew- Wang modifiée par Adamo et Barone [14] notée MPW et celle de Gill [15] notée G96.

* Les fonctionnelles de corrélation : celle de Lee, Yang et Parr [16] qui inclue les termes locaux et non locaux, notée LYP ; Celle de Perdew et Wang [17], notée PW91; et celle de Becke [18] notée B96.

La combinaison d'une fonction d'échange et de corrélation définit la fonctionnelle globale utilisée. Par exemple, la fonctionnelle BLYP demande pour la fonctionnelle d'échange celle de Becke et comme fonctionnelle de corrélation, celle de LYP.

h. Approximation des fonctionnels hybrides :

En 1993, Becke [19], proposa des fonctionnelles hybrides qui font intervenir la fonctionnelle d'échange Hartree-Fock avec la fonctionnelle d'échange type GGA et la fonctionnelle de corrélation somme d'un terme LSDA et une correction du gradient.

Dans laquelle, la fonction de corrélation non locale est donnée par celle de LYP [14].

Les constantes A, B et C sont des paramètres déterminés par Becke et valent respectivement 0.8, 0.72 et 0.81.

Toutes ces différentes fonctionnelles sont utilisées dans la plupart des logiciels standards, tels que Gaussian09 [20].

4. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TD-DFT) :

Théorie de la fonctionnelle densité en fonction du temps (TD-DFT) est une mécanique quantique théorie utilisée en physique et en chimie pour étudier les propriétés et la dynamique des systèmes à plusieurs corps en présence de potentiels dépendant du temps, tels que les champs électriques ou magnétiques. L'effet de ces champs sur des molécules et des solides peut être étudié avec TD-DFT pour extraire des fonctionnalités telles que les énergies

d'excitation, des propriétés de réponse dépendant de la fréquence, et les spectres de photo-absorption.

TD-DFT est une extension de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

La fondation officielle de TD-DFT est le théorème de **Runge-brut (RG)** (1984). Le théorème RG montre que, pour un compte tenu de la fonction d'onde initiale, il existe une correspondance unique entre le potentiel externe en fonction du temps d'un système et sa densité en fonction du temps [21].

L'application la plus populaire de TD-DFT est dans le calcul des énergies des états excités des systèmes isolés et, moins fréquemment, des solides [21,22].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. Radom, P.C. Haritharan, J.A. Pople, P.v.R. Schreyer, J. Am.Chem.Soc.98,1976 .10 .
- [2] K. Raghavachari, R.A. Whiteside, J.A. Pople, P.v.R. Schreyer J. AmChem.Soc.1981, 103,5649.
- [3] Born, M., & Oppenheimer, R. (1927). *Annalen Der Physik*, 389(20), 457-484. Prentice Hall.
- [4] Hartree. D. R,Proc. Cambridge Phil.Soc. 24, 89,1928.
- [5] J. Pople and D. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hil ,1970 .
- [6] J. A. Pople, D. P. Santry and G. A. Segal, Journal of Chemical Physics, 1965, 43, S129,
- [7] J. A. Pople and G. A. Segal Journal of Chemical Physic, 1965,43, S136.
- [8] Baird. N.C. and Dewar. M.J.S, .J. Chem. Phys., 1969, 50, 1262.
- [9] Bingham. R.C, Dewar. M. J. S. and Lo. H., J. Am. Chem. Soc., 1975,97, 1285.
- [10] Dewar. M. J. S, Zoebisch. E. G, Healy. E. F, Stewart. J. J. P, Chem. J. Am. Soc. 1985,107.
- [11]Becke. A. D. Phys. Rev. A. 1988,38, 3098.
- [12]Robert G. Parr et Weitao Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford, University Press, 1989, 350.
- [13] Eberhard K.U. Gross et Reiner M. Dreizler, Density Functional Theory, Springer, 1995.
- [14] Carlos Fiolhais, Fernando Nogueira et Miguel Marques, A primer in Density Functional Theory, Springer, 2003, 256 p.
- [15]W. Kohn, K.J. Sham, Phys. Rev.1965, 140, 1133-1138.
- [16] Dirac P. A. M. Proc. Camb. Phil. Soc., 1930, 26,376Kohn W., Sham, L., J. Phys. Rev. A., 1965, 140, 1113.
- [17] Becke A. D. Phys. Rev. A., 1988,38, 3098.
- [18] Jensen F., Introduction to computational chemistry (John Wiley& Sons), 1999
- [19] Perdew J. P. Phys. Rev. B., 1986, 33, 7046 ; 1986,33, 8822.
- [20] Adamo C. et Barone V. J. Chem. Phys. 1988,108, 664.
- [21]Gill P. M. W. Mol. Phys. 1966,69, 433.
- [22]Lee C., Yang W. et Parr R. G., Phys. Rev. B, 1988, 37, 785.

Chapitre III

Résultats et discussion

1- Introduction :

La chimie des halogénures de phosphore présente un intérêt particulier, du fait que ces composés interviennent pratiquement dans la synthèse de tous les systèmes organophosphorés connus à l'heure actuelle.

Les quatre composés POCl_3 , POF_3 , POBr_3 et POI_3 ont été synthétisés et sauf la géométrie et les paramètres structuraux des trois composés avec $X = \text{F}, \text{Br}, \text{Cl}$ ont été déterminés par diffraction des électrons dans un gaz (GED), et spectroscopie micro-ondes [1–2]. Les spectres infrarouges et Raman de ces composés en phase solide, liquide et gazeuse ont été signalés, précédemment, par différents auteurs [3–4]. Récemment, une nouvelle voie de synthèse a été signalée, utilisant du POCl_3 comme matière première pour la production de POX_3 ($X = \text{F}, \text{Br}, \text{I}$) [5]. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressées à l'étude théorique de ces oxotrihalogénures.

2-Détails de calculs

Tous les calculs ont été effectués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP, provenant des deux fonctionnelles d'échange de Becke B3 et de corrélation Lee-Yang-Parr [6],

Pour les atomes : F, Br, Cl, O, P, nous avons utilisé la base 6-311G**, alors que la base la plus étendue LANL2DZ a été utilisée dans le cas de l'iode [7].

Les calculs ont été faits en phase gazeuse en moyen du programme Gaussian 09 [8].

Une optimisation complète de géométrie a été réalisée pour tous les composés étudiés, sans contrainte de symétrie, suivie d'un calcul des fréquences de modes normaux de vibration, afin de confirmer les états stationnaires. Le programme GaussView a été utilisé pour dessiner les structures et visualiser les modes normaux de vibration [9].

Nous avons déterminé les structures, les écarts $E_{\text{HOMO/LUMO}}$ et les orbitales moléculaires frontières, les spectres IR, les charges NBO (Naturel Bond Orbital), ainsi que les indices de la réactivité globaux.

Les résultats théoriques obtenus sont comparés aux données expérimentales disponibles, ainsi qu'à d'autres résultats théoriques de composés de la même famille, trouvés dans la littérature.

3- Logiciels utilisés

Au cours de cette étude, nous avons travaillé avec des logiciels tels que le GAUSSIAN qui est un logiciel de chimie quantique, créé à l'origine par John Pople et sorti en 1970 (*Gaussian 70*). Depuis, il a été plusieurs fois mis à jour. Le nom provient de l'utilisation par

Pople d'orbitales gaussiennes pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. Ceci a facilité le développement de la chimie quantique.

Ce programme peut effectuer des calculs selon plusieurs méthodes, comme Hartree-Fock, les méthodes post-Hartree-Fock (Moller-Plesset, couplé-clusters...), où les fonctionnelles de la DFT (les fonctionnelles d'échange comme PBE, celles de corrélation comme LYP ou les fonctionnelles hybrides comme B3LYP).

Ce logiciel est devenu rapidement un programme de structure électronique très populaire et largement utilisé.

Les calculs gaussiens sont mieux préparés à l'aide de l'interface Gaussview, qui nous permet de construire la molécule requise sur notre écran et en utilisant les options de menu, nous pouvons charger le fichier dans le programme gaussien pour l'exécution. Une fois que l'exécution de Gaussian est terminée, nous pouvons voir le fichier *.log* écrit par Gaussian et nous pouvons également utiliser le fichier binaire *.chk* pour générer diverses surfaces graphiques.

Le programme Gaussian prédit les énergies, structures moléculaires et fréquences de vibration des systèmes moléculaires, en même temps que de nombreuses propriétés moléculaires. Il peut être utilisé pour étudier les molécules et les réactions dans une large gamme de conditions, incluant à la fois les espèces stables et les composés difficiles ou impossibles à observer expérimentalement, comme des intermédiaires à courte durée de vie ou des états de transition.

4- Résultats et discussion

a - Géométrie moléculaire et propriétés structurales

Les structures optimisées en DFT des quatre composés considérés sont données dans la figure 2.

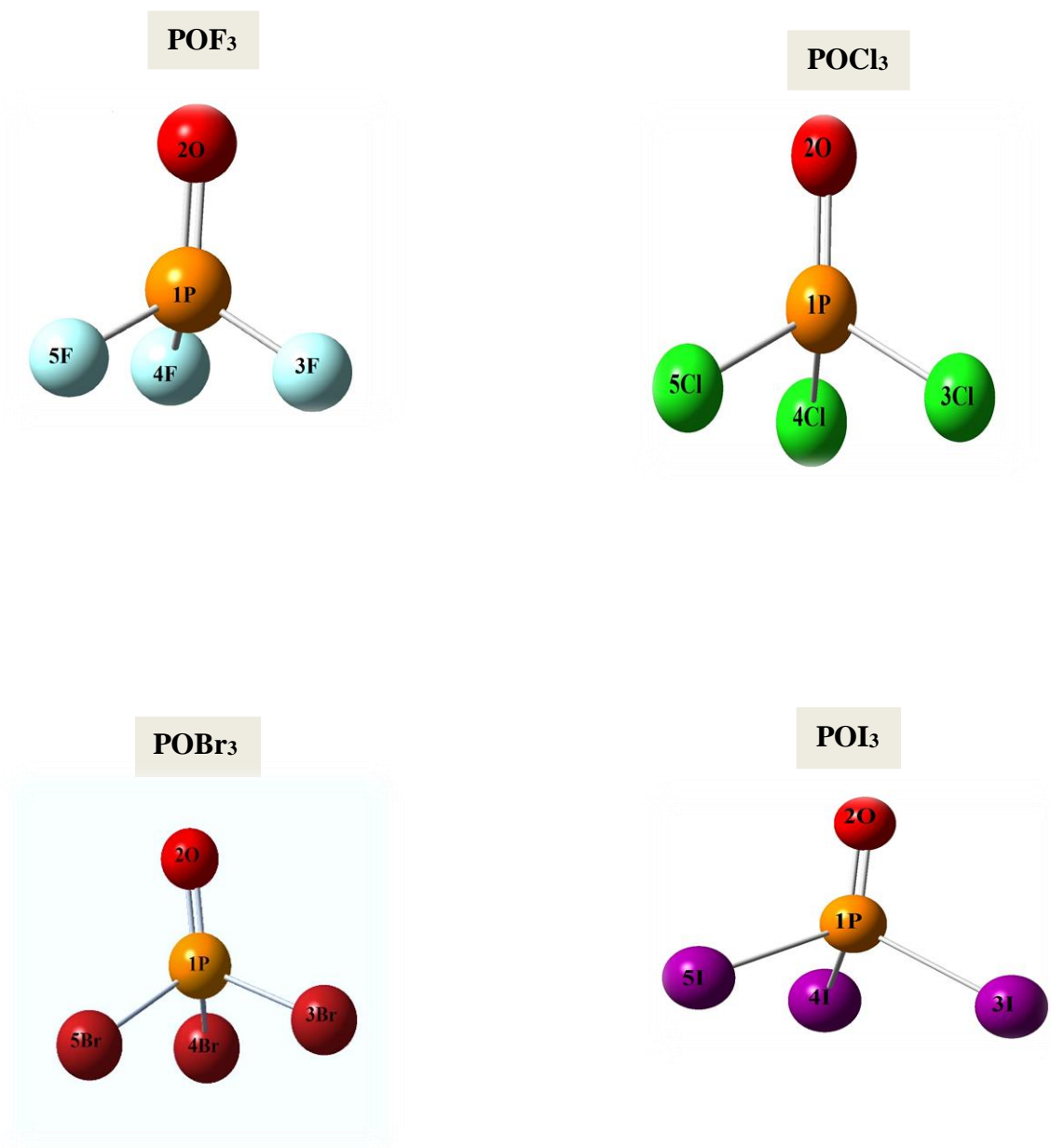


Figure 2 : Structures optimisées en DFT/B3LYP

Dans le tableau 1, nous donnons les énergies de liaisons obtenus pour les composés considérés.

Tableau 1 : Energies de liaisons calculées en DFT/B3LYP.

	POF₃	POCl₃	POBr₃	POI₃
E (u.a)	-716.147	-1797.197	-8138.819	-21086.114

Dans le tableau 2, nous rassemblons les paramètres géométriques calculés pour POF₃, POCl₃, POBr₃ et POI₃.

Tableau 2. Paramètres géométriques optimisés calculés pour les composés considérés.

X	P = O	P – X	X – P – O	X – P – X
F	1.535	1.671	118.2	99.4
Cl	1.558	2.190	116.4	102.9
Br	1.452	2.210	115.4	101.6
I	1.556	2.678	114.2	104.1

DFT/B3LYP/GEN (GEN= LANL2DZ), pour X =I.

L'analyse du tableau 2 montre que dans les composés POX₃, avec (X=F, Cl, Br), la longueur de liaison P=O calculée est de 1.535, 1.548, 1.549 Å, respectivement. Cette distance vaut 1.558 Å, dans le cas du composé POI₃. Nous constatons que plus l'halogène est lourd plus qu'il produit un allongement de la longueur de liaison P=O. En effet, l'iode fait la plus grande tension vu à sa grande masse volumique. Ceci est en bon accord avec les résultats expérimentaux [1]. En effet, Ces longueurs de liaisons valent 1.538, 1.549 et 1.551 Å, dans le cas de POF₃, POCl₃ et POBr₃, respectivement. Concernant les longueurs de liaison P-X, elles augmentent en passant du fluor à l'iode. Ceci est cohérent avec les résultats expérimentaux [1].

Compte tenu de l'angle de liaison X–P–X, une augmentation a été observée le long de la série. En effet, pour POF₃, l'angle calculé est de 99.4° et celle de POI₃ est de 104,1°. La valeur expérimentale rapportée pour POF₃ est de 100.6°, qui est en bon accord avec celle calculée en DFT. Des résultats similaires ont été obtenus pour la série de composés VOX₃ (X = F, Cl, Br et I) [10]. Dans cette dernière, la valeur de l'angle pour X= F, est de 100.1°. L'ordre contraire des résultats a été observé pour les angles de liaison X–P–O.

b– Charges atomiques NBO :

Les charges atomiques pour la série de composés POX_3 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ et I) calculées par la méthode NBO,

Tableau 3 : Charges atomiques NBO calculées en DFT/B3LYP/LANL2DZ, pour la série de composés POX_3 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Atomes	Charges atomiques			
	POF_3	POCl_3	POBr_3	POI_3
P(1)	2.47801	1.35980	1.06017	0.79036
O(2)	0.91044	0.80857	0.79819	0.79821
X(3)	0.52250	0.18363	0.08718	0.00247
X(4)	0.52247	0.18263	0.08628	0.00248
X(5)	0.52240	0.18364	0.08718	0.00239

Au niveau théorique B3LYP/LanL2DZ sont présentés dans le tableau 3. L'examen de ce tableau montre que, les atomes P ont des charges positives, les atomes O(2) ont des charges négatives et les atomes d'halogène ont des valeurs négatives, sauf l'iode. Considérant les atomes P(1), la valeur maximale de la charge positive était observée pour la molécule POF_3 , indiquant que cet atome pourrait être un bon accepteur. L'atome O(2) dans POF_3 est le plus chargé négativement. Ceci est dû à son effet donneur.

c-Analyse des orbitales moléculaires frontières (HOMO/LUMO) et étude de la réactivité:

L'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) et la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) sont des paramètres très importants pour la chimie quantique. Ces valeurs contribuent à illustrer la réactivité chimique et la stabilité cinétique de la molécule. La HOMO représente la capacité de donner un électron et la LUMO représente la capacité d'obtenir un électron, donc accepteur d'électrons. Afin d'évaluer le comportement énergétique de ces composés, nous avons calculé les écarts énergétiques HOMO/LUMO ($\Delta E_{H/L}$) au niveau DFT/B3LYP. Cet écart énergétique est un paramètre important pour évaluer la stabilité chimique.

Les valeurs des énergies des gaps énergétique $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ ainsi que les formes orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO pour tous les composés de la série

sont illustrés dans la Figure 3 et répertoriées dans le tableau 4. L'examen de cette figure indique que pour les composés POF_3 et POCl_3 , la HOMO est principalement localisée sur les atomes F, Cl, P(1) et O(2). Tandis qu'elle est située globalement seulement sur les halogènes pour les composés POBr_3 et POI_3 . Concernant la LUMO, dans les quatre composés, nous remarquons qu'elle est répartie sur l'ensemble de tous les atomes de la molécule.

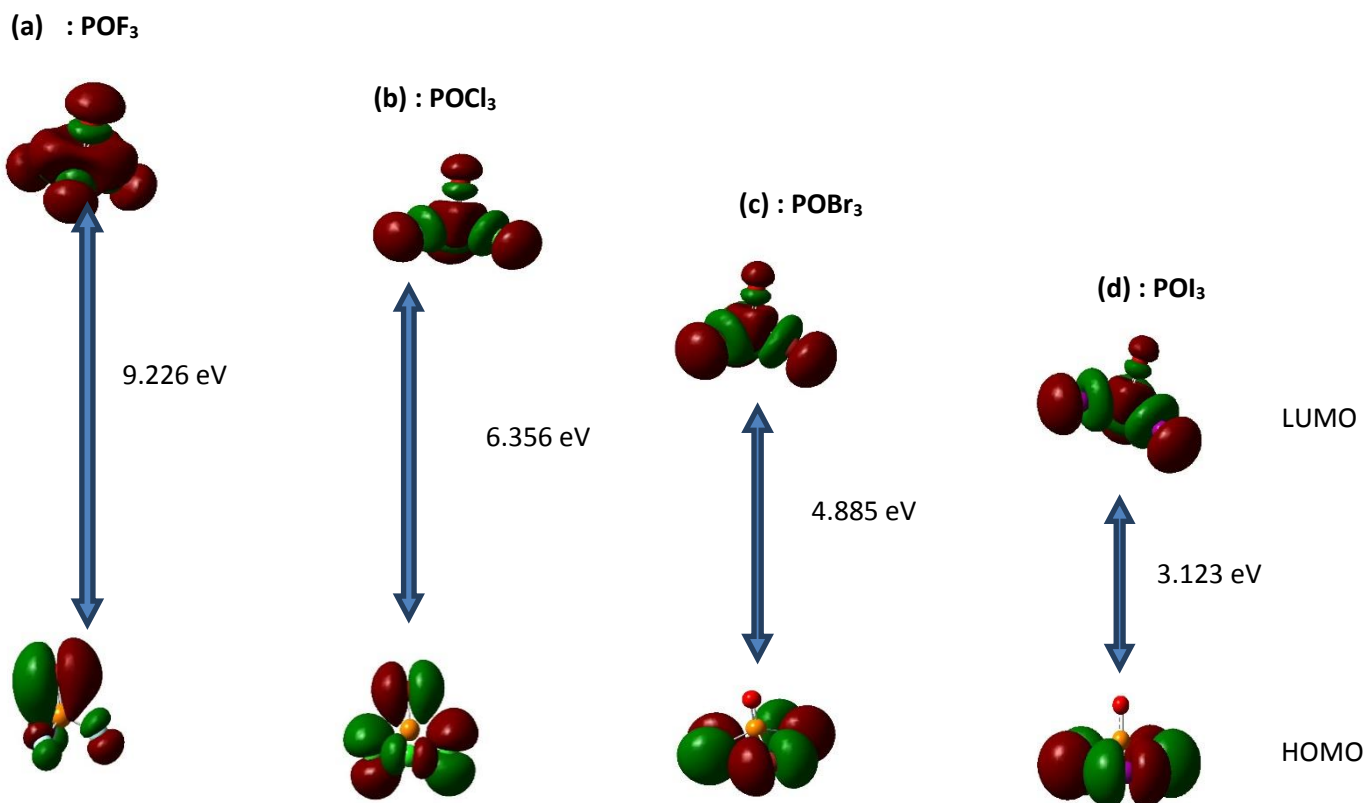


Figure 3. Orbitales moléculaires frontières et écarts HOMO/LUMO.

Pour étudier la réactivité chimique des composés optimisés, et en utilisant les énergies de la HOMO et la LUMO obtenues auparavant, nous avons calculé les paramètres suivants: le potentiel d'ionisation (I), l'affinité électronique (A), le potentiel chimique électronique (μ), la dureté absolue (η), la mollesse globale (S) et l'électrophilicité globale (ω) [11-12]. Le potentiel chimique électronique (μ) est défini par Parr et Pearson [13] :

Les descripteurs de réactivité obtenus en DFT/B3LYP sont rassemblés dans le tableau 4.

Tableau4:Energies (eV) des orbitales moléculaires frontières et Indices de réactivité globaux des composés POX₃ (X = F, Cl, Br, I), calculés en DFT/B3LYP.

Propriétés moléculaires	POF ₃	POCl ₃	POBr ₃	POI ₃
E_{HOMO} (eV)	-10.510	-9.444	-8.779	-7.934
E_{LUMO} (eV)	-1.287	-3.087	-3.894	-4.816
($\Delta E_{H/L}$)(eV)	9.226	6.356	4.885	3.123
Potentiel d'ionisation				
I (eV)	10.510	9.444	8.779	7.934
affinité électronique				
A (eV)	1.287	3.087	3.894	4.816
Électronégativitéχ(eV)				
	5.901	6.266	6.336	6.377
Potentiel chimique				
μ (eV)	-5.901	-6.266	-6.336	-6.377
Dureté chimique				
η (eV)	4.613	3.178	2.443	1.561
Mollesse globale				
S (eV⁻¹)	0.108	0.157	0.205	0.320
Indice global d'électrophilie, ω (eV)	3.774	6.176	8.218	13.020

L'examen du tableau 4 indique que les quatre composés de la série présentent un écart HOMO/LUMO important. En effet, le composé POF₃ possède l'écart HOMO/LUMO le plus élevé, avec une valeur de 9.226 eV, qui lui confère une très grande stabilité par rapport aux autres composés étudiés. Donc, il présente une faible réactivité. Cependant, Pour POI₃, l'écart énergétique est de 3.123 eV. Cette valeur indique que le composé présente une faible stabilité et est plus réactif. Ceci coïncide avec les résultats obtenus dans la synthèse de POI₃ qui est très sensible aux conditions atmosphériques. Compte tenu de la dureté chimique, un grand écart HOMO/LUMO signifie une molécule dure et un petit écart énergétique HOMO/LUMO signifie une molécule molle. On peut aussi assigner la stabilité moléculaire à la dureté, ce qui signifie que la molécule avec un $\Delta H/L$ petit est la plus réactive. L'utilité de l'indice global d'électrophilie a été récemment démontrée pour expliquer la toxicité de divers polluants en fonction de leur réactivité et sélectivité des sites [16].

d- Analyse vibrationnelle:

La spectroscopie vibrationnelle est largement utilisée en chimie organique pour l'identification de groupes fonctionnels de composés organiques, ainsi que pour des études sur la conformation moléculaire.

Les spectres IR permettent d'observer les interactions des modes vibrationnels et donc informent sur la dynamique structurale des systèmes étudiés. Les groupes fonctionnels présents dans la molécule correspondent aux fréquences auxquelles l'absorption est observée. Les molécules étudiées appartiennent au groupe ponctuel moléculaire C_{3v} . Elles sont caractérisées par 9 modes normaux de vibration, couvrant les représentations irréductibles $3A_1 + 3E$, toutes actives en infrarouge et Raman. Pour les composés POF_3 , $POCl_3$ et $POBr_3$, une analyse comparative a été faite avec les valeurs expérimentales disponibles [18]. Les fréquences des modes normaux de vibration, calculées en DFT/B3LYP/6-311G**, ainsi que celles expérimentales disponibles sont répertoriées dans le tableau 5. Les spectres IR calculés sont donnés dans la figure 4.

Tous les isomères étudiés sont des minima dans leur surface énergétique potentielle. En effet, l'analyse des fréquences des modes normaux de vibration ne donne aucune fréquence imaginaire. Les spectres expérimentaux ont assigné six modes de vibration pour chaque composé étudié [18], les mêmes modes vibrationnels ont été déterminés en méthode DFT, soit : l'élongation des liaisons $P=O$, l'élongation du groupement PX_3 (symétrique et antisymétrique), la déformation des liaisons OPX_3 et le balancement de PF_3 . A l'exception du composé $POCl_3$, où nous n'avons pas relevé le même pic correspondant à l'élongation asymétrique du groupement PCl_3 . Dans l'ensemble, nos résultats sont cohérents aux résultats expérimentaux. Par exemple, la fréquence d'élongation de la liaison $P=O$ observée apparaît à 1410.3 pour POF_3 , à 1296 pour $POCl_3$ et à 1411 cm^{-1} pour $POBr_3$, pour les composés, Les fréquences théoriques correspondantes sont trouvées à 1405.1, 1300.6 et 1409.9 cm^{-1} pour les composés POF_3 , $POCl_3$ et $POBr_3$, respectivement.

L'affectation expérimentale de modes vibrationnels concernant la molécule POI_3 [5] était incomplète, et le spectre indique une bande importante à 1207 cm^{-1} , qui correspond à l'élongation de la liaison $P=O$. Ce pic se situe théoriquement à 1196 cm^{-1} . Nous remarquons que cette fréquence est très faible par rapport à celles obtenues pour les autres composés avec $X = F, Cl, \text{ et } Br$. Nous pouvons expliquer ce résultat par la tension qui fait l'iode sur la liaison $P=O$, du fait de son grand volume, causant, ainsi un allongement de cette liaison qui provoque une diminution de son énergie exprimée par une vibration plus faible.

Tableau 5. Fréquences de modes normaux de vibration (cm^{-1}) des composés POX_3 ($X = \text{F, Cl, Br}$), expérimentales et théoriques.

Fréquences (cm^{-1})	Expérimentales ^a	Calculées ^b	Assignements
POF₃	1410.3	1405.1	$\nu(\text{P}=\text{O})$
	773.9	779.8	$\nu_s(\text{PF}_3)$
	382.1	358.0	$\delta_s(\text{OPF}_3)$
	789.9	786.5	$\nu_a(\text{PF}_3)$
	671.3	644.6	$\rho(\text{OPF}_3)$
	329.0	338.2	$\delta_a(\text{PF}_3)$
POCl₃	1296.0	1300.6	$\nu(\text{P}=\text{O})$
	486.0	457.5	$\nu_s(\text{PCl}_3)$
	267.0	251.9	$\delta_s(\text{OPCl}_3)$
	581.0	-	$\nu_a(\text{PCl}_3)$
	337.0	347.2	$\rho(\text{OPCl}_3)$
	209.0	240.2	$\delta_a(\text{PCl}_3)$
POBr₃	1411.0	1409.9	$\nu(\text{P}=\text{O})$
	340.0	332.6	$\nu_s(\text{PBr}_3)$
	173.0	163.4	$\delta_s(\text{OPBr}_3)$
	448.0	446.1	$\nu_a(\text{PBr}_3)$
	267.0	249.7	$\rho(\text{OPBr}_3)$
	118.0	106.3	$\delta_a(\text{PBr}_3)$

a: [18], b: calculées en DFT/B3LYP/6-311G**, ν : Élongation, δ : déformation, ρ : balancement

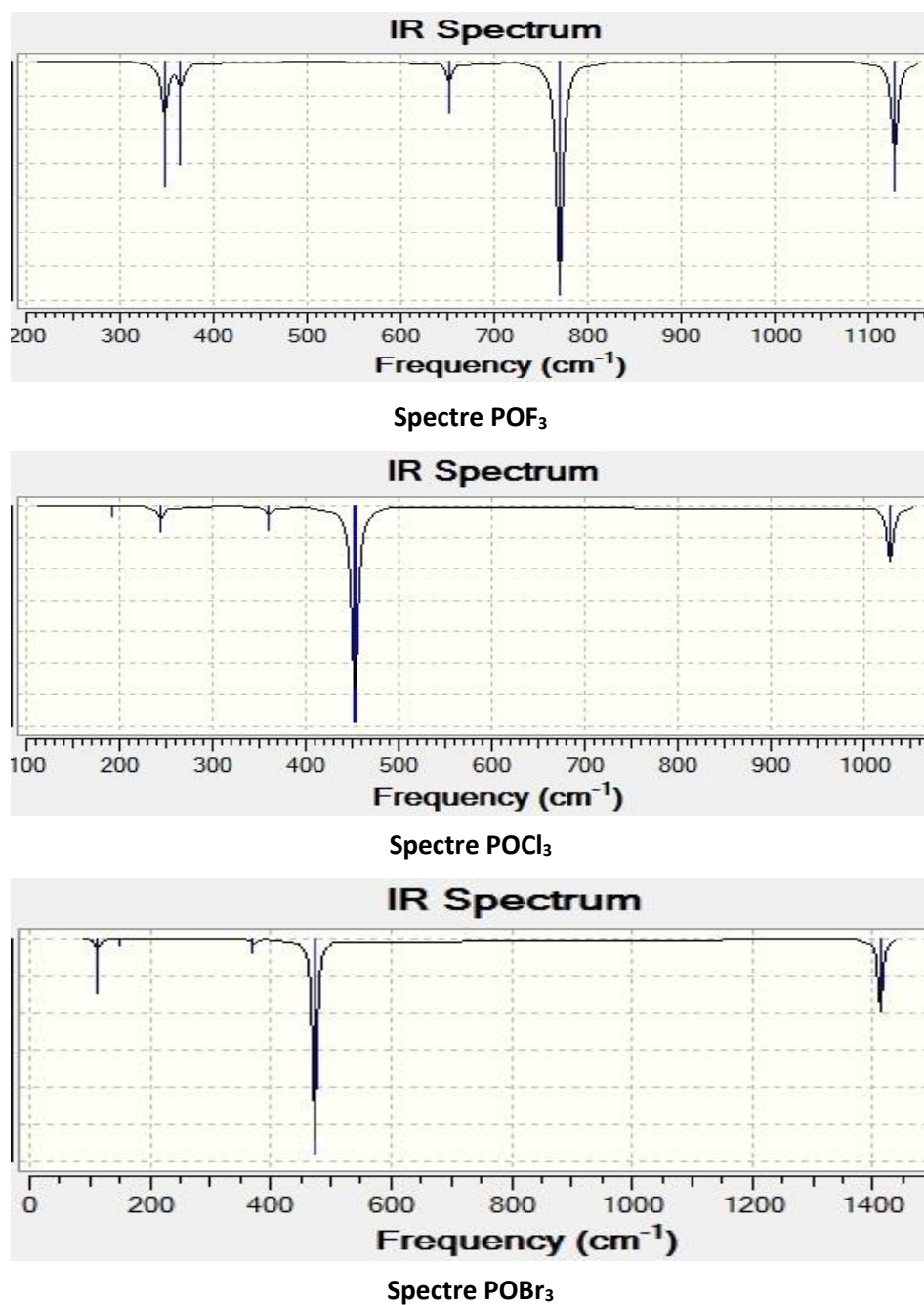


Figure 4 : Spectres IR des composés POX₃ (X = F, Cl, Br) calculés en DFT/B3LYP/6-311G**.

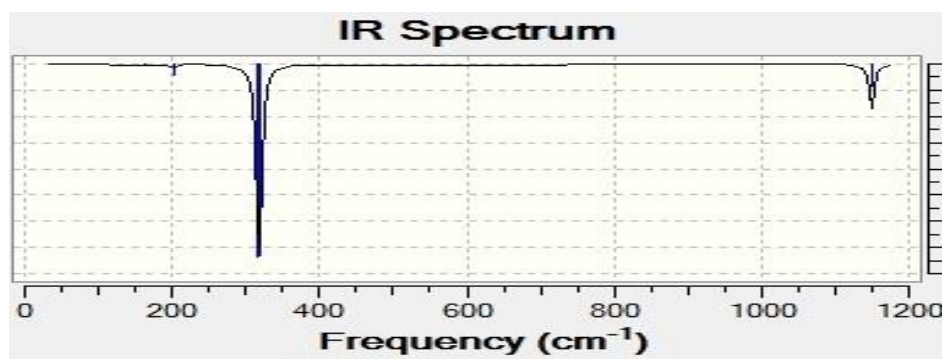
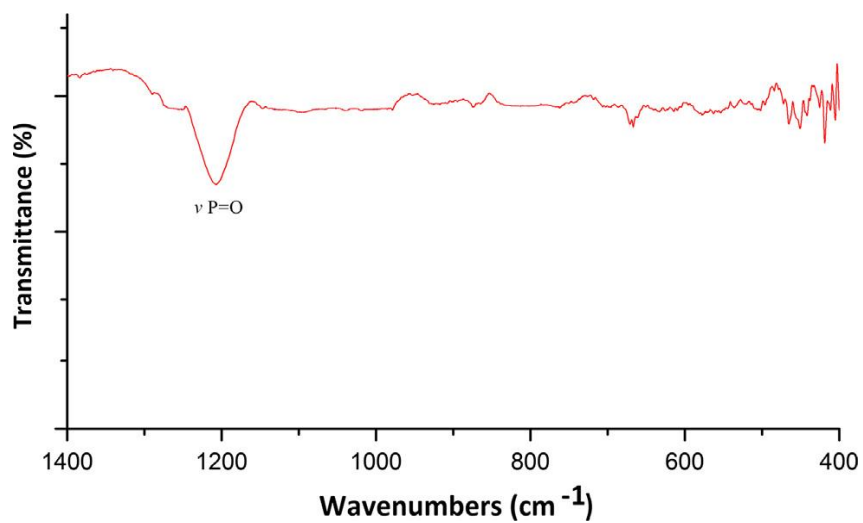
Spectre POI₃ théoriqueSpectre POI₃ expérimental

Figure 5 : Spectres IR du composé POI₃ calculé en DFT/B3LYP/LANL2DZ et expérimental.

Bibliographie:

- [1] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part a*, fifth ed., Wiley-Interscience, New York, 1997.
- [2] I.H. Sechrist, L.O. Brockway, *J. Amer. Chem. Soc.* 66 (1945) 1941.
- [3] A.J. Downs, G.P. Gaskill, S.B. Saville, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3385.
- [4] H. Selig, H.H. Claasen, *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 1404.
- [5] A.W. Allaf, *Spectrochim. Acta* 54A (1998) 921.
- [6] (a)A. D. Becke, *Phys. Rev. A*38 (1988) 3098, (b)A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1372, (c)A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648, (d) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B. CondensMatter* 37 (1988) 785.
- [7] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*82 (1985) 270.
- [8] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision AI*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [9] A. Fresch, A. B. Nielson, A. J. Holder, *GAUSSVIEW User Manual*. Gaussian.Inc. Pittsburgh, 2003.
- [10] C. Socolsky, S.A. Brandán, A. Ben Altabef, E.L. Varetti, *J. Mol. Struct. Theochem* 672 (2004) 45.
- [11] J. L. Azquez, *J. Mex. Chem. Soc.* 52 (2008) 3.
- [12] P. Geerlings, F. Deproft, W. Langenaeker, *Chem. Rev.* 103(2003) 1793.

- [13] R. G. Parr, R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 105(1983) 7512.
- [14] R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 6801.
- [15] R. G. Parr, L. Szentpaly, S. Liu, J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 1922.
- [16] T. Moritani, K. Kuchitsu, Y. Morino, Inorg. Chem. 10 (1971) 344.
- [17] P. Pulay, G. Fogarasi, G. Pongor, J.E. Boggs, A. Vargha, J. Am. Chem. Soc. 105. (1983) 7037.
- [18] S.R. Gupta, A.V.R. Warriar, Spectrochim. Acta 39A 6 (1983) 529.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous rapportons l'étude théorique d'une série de composés POX_3 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Nous avons déterminé les résultats énergétiques, structuraux, spectraux, électroniques, ainsi que les indices globaux de la réactivité chimique, en utilisant la méthode DFT et la fonctionnelle B3LYP. La base 6-311G** a été utilisée pour $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$, et LANL2DZ, pour $X = \text{I}$.

Les résultats obtenus ont été comparés à ceux expérimentaux rapportés précédemment, seulement pour POF_3 , POCl_3 et POBr_3 .

Le composé POI_3 n'a été caractérisé expérimentalement, que par spectroscopie IR. D'après les calculs, une augmentation de la longueur de la liaison $\text{P}=\text{O}$ est observée le long de la série, en raison du volume atomique élevé de l'atome d'iode, qui produit un allongement de la longueur de cette liaison. Cette tendance va avec une diminution de l'énergie de la liaison $\text{P}=\text{O}$, reflétée, ainsi par une fréquence de vibration plus faible pour ce mode d'élongation.

L'analyse des écarts énergétiques HOMO/LUMO et les indices de réactivité, révèle que le composé POF_3 possède le plus grand écart par rapport aux autres composés considérés, indiquant que cette molécule est plus stable et présente une faible réactivité. Cependant, le composé POI_3 possède le plus petit écart HOMO/LUMO et la plus grande mollesse, ce qui indique que c'est le plus réactif et le moins stable. Ceci est en accord avec les résultats obtenus dans la synthèse de POI_3 qui est très sensible à conditions atmosphériques.

L'analyse des charges NBO montre que la valeur maximale de la charge positive était observée pour la molécule POF_3 , indiquant que cet atome pourrait être un bon accepteur. Nous constatons aussi que les résultats théoriques DFT sont en très bon accord avec ceux expérimentaux disponibles.

Résumé :

La chimie des halogénures de phosphore présente un intérêt crucial, du fait que ces composés interviennent pratiquement dans la synthèse de tous les systèmes organophosphorés connus à l'heure actuelle.

Dans ce travail, nous rapportons l'étude théorique d'une série de composés POX_3 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Nous avons déterminé les résultats énergétiques, structuraux, spectraux, électroniques, ainsi que les indices globaux de la réactivité chimique, en utilisant la méthode DFT et la fonctionnelle B3LYP. La base 6-311G** a été utilisée pour $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$, et LANL2DZ, pour $X = \text{I}$.

Les résultats obtenus seulement pour POF_3 , POCl_3 et POBr_3 ont été comparés à ceux expérimentaux, et théoriques rapportés dans un travail antérieur pour la série de composés VOX_3 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Le composé POI_3 n'a été caractérisé expérimentalement, que par spectroscopie IR.