

N° d'ordre

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

Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE



Domaine

Science de la matière

**Mémoire de Master**

Filière **Chimie**

Spécialité

**Chimie Physique**

Thème

**Etude Théorique de la Réaction de Régénération du  
POM d'Anderson**

Présenté par

**Imane CHIKHAOUI**

Soutenu le 28/07/2019 devant le jury composés par :

Mr.	Aziz ELKECHAI	Professeur	UMMTO	Président
Mme	Nabila GUECHTOULI	MCA	UMMTO	Examinatrice
Mr.	Amar SAAL	MCA	UMMTO	Promoteur

**2018/2019**

*Je dédie ce travail*

*A Mes chers parents  
A mes chères sœurs Asma, Nassila et Mounia  
A ma petite nièce Nada  
A mes amies*

## Remerciement

*Ce mémoire a été dirigé par Monsieur **Amar SAAL**, Maître de Conférences à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO) et chercheur au laboratoire de chimie théorique computationnelle et photonique (LCTCP) de la faculté de chimie de l'USTHB. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour m'avoir encadré et guidé, pour son aide technique, scientifique et morale, pour ses encouragements et surtout pour sa disponibilité dont il a fait preuve à mon égard. Ses qualités humaines et scientifiques m'ont été d'une aide précieuse.*

*Je tiens à remercier Monsieur **Aziz ELKECHAI**, Professeur à l'UMMTO, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance. Je le prie de croire en ma respectueuse reconnaissance.*

*Ma gratitude s'adresse à Madame **Nabila GUECHTOULI**, Maître de Conférences de l'UMMTO qui m'a fait l'honneur de participer au jury en acceptant d'examiner ce travail, malgré ses occupations.*

*Je tiens à remercier Mademoiselle **Meriem ALMI**, Doctorante à l'USTHB, pour son aide précieuse et sa disponibilité permanente durant la réalisation de ce projet. Je la remercie vivement pour son amitié et pour toutes les discussions fructueuses que j'ai eu avec elle.*

*Je remercie tous **les enseignants du département de chimie** de l'UMMTO qui ont contribué à ma formation tout au long de ces cinq années (Licence et Master).*

*J'associe dans la même pensée, **tous mes ami(e)s**, qui par leur soutien moral et leurs actes ont contribué à la réalisation de ce travail.*

*Enfin, mes derniers remerciements, et non les moindres, vont à **Mes chers parents**, deux personnes exceptionnelles, et à **ma famille** qui, par leur amour, leur dévouement, leur patience et leur soutien inconditionnel m'ont permis d'arriver là où je suis.*

## Liste des abréviations

AE	Anderson-Evans
B-O	Born-Oppenheimer
CI	Interaction de Configurations
CLOA	Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques
DFT	La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité
GC	Gaussiennes Contractées
GGA	Generalized Gradient Approximation.
GP	Gaussiennes Primitives
GTO	Orbitales de type Gaussian
HF	Hartree-Fock
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital.
HPA	Hétéropolyanion
HPAs	Hétéropolyanions
IM	Intermédiaire réactionnel
IPAs	Isopolyanions
IRC	Intrinsic Réaction Coordinate
LDA	Local Density Approximation.
LMCT	Ligand to Métal Charge Transfert
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital.
MM	Mécanique Moléculaire.
MPx	Møller-Plesset
NBO	Natural bond orbitals
NPA	Natural Population Analysis
OM	Orbitale moléculaire
POM	Polyoxométalate
POMs	Polyoxométallates
QM	Mécanique Quantique (Quantum Mechanical)
SCF	Self Consistent Field
SCF	Self Consistant Field
SEP	Surface d'Energie Potentielle
STO	Slater Type Orbitals
TS	State Transition
VDW	Van der Waals
ZPE	Energie au Point Zéro

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1.1.</b>	<i>Les principales structures des polyoxométallates</i>	03
---------------------	---	----

## Liste des Figures

<b>Figure 1.1.</b>	<i>(a) Structure de l'unité <math>M_3O_{13}</math>, (b) Structure de l'HPA de type Keggin.</i>	04
<b>Figure 1.2.</b>	<i>(a) polyanion <math>[XM_9O_{34}]^{m-}</math>, (b) structure de Wells- Dawson <math>[X_2M_{18}O_{62}]^{m-}</math>.</i>	05
<b>Figure 1.3.</b>	<i>Structure Linqdvist <math>[M_6O_{19}]^{m-}</math>.</i>	05
<b>Figure 1.4.</b>	<i>Structure d'Anderson <math>[XM_6O_{24}]^{m-}</math> (représentation polyédrique tirée de : [A. Blazevic, A. Rompel, Coordination Chemistry Reviews 307 (2016) 42.] ).</i>	06
<b>Figure 1.5.</b>	<i>Tableau périodique illustrant les hétéroatomes introduits dans les systèmes <math>XMo_6</math> et <math>XW_6</math>. Cette figure est prise à l'origine de l'article<sup>21</sup>, auquel nous avons rajouté les deux POMs <math>Cr^{(III)}W_6</math> et <math>Ir^{(IV)}W_6</math>.</i>	10
<b>Figure 3.1.</b>	<i>Répartition de charge (NPA) dans les complexes Anderson, <math>MoO_4^{2-}</math> et <math>MoO_6^{6-}</math> obtenue au niveau WB97XD/GEN1.</i>	25
<b>Figure 3.2.</b>	<i>Structures de <math>H_2MoO_4^{2-}</math> optimisées au niveau WB97XD/GEN1.</i>	26
<b>Figure 3.3.</b>	<i>Les quatre structures du système <math>I+O_2</math> optimisées au niveau WB97XD/GEN1. La charge et la multiplicité sont données entre parenthèses et leurs énergies relatives sont données en kcal/mol.</i>	27
<b>Figure 3.4.</b>	<i>Profil énergétique de la réaction 1 (Schéma3. 1). Les énergies relatives sont données en kcal/mol en tenant compte des corrections ZPE. Les calculs ont été réalisés avec le modèle WB97XD/GEN2.</i>	29
<b>Figure 3.5.</b>	<i>Charges électroniques NPA des structures de la réaction 1.</i>	29
<b>Figure 3.6.</b>	<i>Les structures des système <math>I+HO_2+</math> optimisées au niveau WB97XD/GEN1. Entre parenthèses sont données les énergies relatives.</i>	31
<b>Figure 3.7.</b>	<i>Profil énergétique de la réaction 2 première étape (Schéma3. 2). Les énergies relatives sont données en kcal/mol.</i>	32
<b>Figure 3.8.</b>	<i>Paramètres géométriques et électroniques des structures optimisées de la réaction 2 étape 1 calculés au niveau WB97XD/GEN2.</i>	33
<b>Figure 3.9.</b>	<i>Profil énergétique de la réaction 2 (Schéma3. 3). Les énergies relatives sont données en kcal/mol.</i>	34
<b>Figure 3.10.</b>	<i>Paramètres géométriques et électroniques des structures optimisées de la réaction 2 étape 2 calculés au niveau WB97XD/GEN2.</i>	36
<b>Figure 3.11.</b>	<i>Profil énergétique de la réaction 3 (Schéma 4). Les énergies relatives sont données en kcal/mol.</i>	38
<b>Figure 3.12.</b>	<i>Paramètres géométriques et électroniques des structures optimisées de la réaction 3 calculés au niveau WB97XD/GEN2.</i>	38

## Liste des Schémas

<b>Schéma3. 1.</b>	<i>Chemin réactionnel de la réaction1 du complexe <math>H_2MoO_4^{2-}</math>(1) avec <math>O_2</math>.</i>	28
<b>Schéma3. 2.</b>	<i>Chemin réactionnel de la réaction2 du complexe <math>H_2MoO_4^{2-}</math> avec <math>O_2H+</math></i>	31
<b>Schéma3. 3.</b>	<i>2ème étape de la réaction2 : réaction de P2 avec <math>O_2H+</math>.</i>	34
<b>Schéma3. 4.</b>	<i>Chemin réactionnel de la réaction 3 du complexe <math>H_2MoO_4^{2-}</math> avec <math>HO_2+</math>.</i>	37

## Table des matières

<i>Introduction Générale</i> .....	1
------------------------------------	---

### Chapitre 1. Généralités sur les POMs

<i>1.1. Introduction</i> .....	2
<i>1.2. Structure des polyoxométallates</i> .....	3
1.2.1. Structure de Keggin .....	3
1.2.2. Structure de Dawson .....	4
1.2.3. Structure de Lindqvist .....	5
1.2.4. Structure d'Anderson .....	5
<i>1.3. Propriétés des POMs</i> .....	6
<i>1.4. Applications des POMs</i> .....	7
<i>1.5. POMs de type Anderson-Evans</i> .....	8
<i>1.6. Etudes de chimie théorique des POMs-AE</i> .....	11

### Chapitre 2. Méthode de la Chimie Computationnelle

<i>2.1. Introduction</i> .....	13
<i>2.2. Méthodes de la mécanique quantique (QM)</i> .....	14
2.2.1 L'équation de Schrödinger .....	14
2.2.2 L'approximation de Born-Oppenheimer (B-O) .....	15
2.2.3 Méthode de Hartree – Fock (HF).....	15
2.2.4 Les bases de calcul quantique .....	16
2.2.5 Les méthodes semi-empiriques .....	17
2.2.6 Les méthodes post-HF .....	18
2.2.7 Méthodes de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	18
<i>2.3. Références</i> .....	21

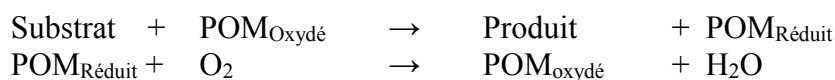
### Chapitre 3. Résultats et Discussion

<i>3.1. Introduction</i> .....	22
<i>3.2. Modèle de calcul et Méthodologie</i> .....	23
<i>3.3. Choix du modèle de calcul</i> .....	24
<i>3.4. Réactivité du complexe <math>H_2MoO_4^{2-}</math></i> .....	25
3.4.1. Réactivité de $H_2MoO_4^{2-}$ avec le dioxygène.....	26
3.4.2. Réactivité de $H_2MoO_4^{2-}$ avec l'hydridodioxygène ( $HO_2^+$ ) : 1 <sup>er</sup> cas .....	30
3.4.3. Réactivité de $H_2MoO_4^{2-}$ avec l'hydridodioxygène ( $HO_2^+$ ) : 2 <sup>ème</sup> cas.....	37
<i>Conclusion Générale</i> .....	40

## Introduction Générale

Le polyoxométallate (POM) de type Anderson  $[\text{IMo}_6\text{O}_{24}]^{5-}$  a été utilisé pour la première fois dans l'oxydation catalytique de diols vicinaux par R. Neumann et A.M. Khenkin dans leur étude expérimentale.<sup>1</sup> Cette réaction d'oxydation peut conduire à la formation de trois types de produits, soit : l'hydroxycétone (chemin 1), une dicétone (chemin 2) ou deux aldéhydes (chemin 3). Ces auteurs ont montré que la sélectivité de cette réaction dépend du type de substrat. Ainsi, les aryles-diols adoptent le chemin 3, les cyclohexane diols préfèrent le chemin 1 ou 2, alors que les diols vicinaux aliphatiques sont peu réactifs. La réactivité de ces derniers augmente considérablement si un acide est ajouté au milieu réactionnel et, dans ce cas la réaction d'oxydation conduit à la formation de deux aldéhydes, chemin 3.

A la fin de la réaction, le polyoxométallate d'Anderson se réduit. On observe la couleur bleu et/ou marron qui indiquent la présence du molybdène +V ou +IV. Pour la réoxydation du molybdène réduit, les auteurs ont utilisé le dioxygène :



Plusieurs autres travaux ont étudié la réoxydation du POM, soit par l'ajout du  $\text{O}_2$  ou du  $\text{H}_2\text{O}_2$ . En effet, expérimentalement, on a montré que l'ajout d'un de ces oxydants, ou les deux, permet non seulement la régénération du catalyseur mais aussi l'amélioration du rendement.

L'utilisation des POMs dans la catalyse est très répandue en raison de leurs propriétés acido-basiques et redox uniques. De plus, les POMs sont non toxiques, non polluants, stables et solubles dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques.

Récemment, l'équipe de A. Saal<sup>2</sup> s'est intéressée à l'étude du mécanisme d'intervention des POMs dans les réactions catalytiques. Dans un travail récent, cette équipe a étudié le mécanisme de réduction du POM d'Anderson en présence de diols. Le but de ce présent travail est l'étude du mécanisme réactionnel de la régénération du catalyseur en présence du dioxygène avec ou sans ajout de l'acide au milieu réactionnel.

Le présent mémoire est scindé en trois chapitres. Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur les POMs plus particulièrement ceux d'Anderson. Le deuxième chapitre décrit succinctement les méthodes de la chimie computationnelle. Les résultats et discussions de nos calculs sont présentés dans le troisième chapitre. La conclusion générale et les perspectives de ce travail sont données à la fin du mémoire.

<sup>1</sup> A.M. Khenkin, R. Neumann, *Adv. Synth. Catal.* 344 (2002) 1017.

<sup>2</sup> Dans le cadre de notre projet PRFU intitulé 'Modélisation de la réactivité et des propriétés physicochimiques de systèmes organiques et organométalliques.' Responsable : A. Saal

# Chapitre 1

## Généralités Sur les POMs

### 1.1.Introduction

Les polyoxométallates (POMs) constituent une classe très large des oxydes de métaux de transition. Leur variété structurale et les diversités des propriétés physiques et chimiques suscitent l'intérêt de plus en plus de chercheurs. Leurs domaines d'application sont aussi variés que la catalyse,<sup>3</sup> la nanotechnologie,<sup>4</sup> la biologie,<sup>5</sup> la médecine,<sup>6</sup> les sciences des matériaux,<sup>7</sup> ...

---

<sup>3</sup> N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Rev.* 98 (1998) 199.

<sup>4</sup> K. Stroobants, E. Moelants, H.G.T. Ly, P. Proost, K. Bartik, T.N. Parac-Vogt, *Chem.-Eur. J.* 19 (2013) 2848 ; G. Absillis, R. Van Deun, T.N. Parac-Vogt, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 11552.

<sup>5</sup> C. Molitor, S.G. Mauracher, A. Rompel, *Acta Crystallogr., Sect. F: Struct. Biol. Commun.* 71 (2015) 746; J.T. Rhule, C.L. Hill, D.A. Judd, R.F. Schinazi, *Chem. Rev.* 98 (1998) 327.

<sup>6</sup> Z. Ilyas, H.S. Shah, R. Al-Oweini, U. Kortz, J. Iqbal, *Metallomics* 6 (2014) 1521.

<sup>7</sup> A. Proust, R. Thouvenot, P. Gouzerh, *Chem. Comm.* 16 (2008) 1837.

Un composé POM est composé de polyanion et de contre-ions (cations qui peuvent être organiques ou inorganiques). On désigne par structure primaire le polyanion et par structure secondaire l'ensemble : polyanion+contre ion+des molécules d'eau. Le polyanion est construit par un assemblage de plusieurs polyèdres  $MO_n$ , généralement des octaèdres, par la mise en commun de sommets, d'arrêtes et de faces. On en distingue deux types : les isopolyanions  $[M_yO_z]^{n-}$  et les hétéropolyanions  $[X_xM_yO_z]^{n-}$ , où X est un hétéroatome ( $X \neq M, H$ ). Les isopolyanions (IPAs), généralement de faible stabilité, sont moins étudiés que les hétéropolyanions (HPAs).

## 1.2. Structure des polyoxométallates

Actuellement, plusieurs structures de POMs ont été recensées parmi lesquelles quatre grandes familles particulièrement plus étudiées. Elles ont été décrites en fonction du rapport du nombre d'atomes du métal sur le nombre d'atomes de X et portent le nom de celui qui les a établies, cf. **tableau 1.1**.

**Tableau 1.1.** Les principales structures des polyoxométallates.

Types	Formule	Unité	Types de liaison	Groupe centrale
Keggin (1933) <sup>8</sup>	$[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$	$M_3O_{13}$	Arrêtes+sommets	$XO_4$
Dawson (1954) <sup>9</sup>	$[X_2^{n+}M_{18}O_{62}]^{(16-2n)-}$	$M_3O_{13}$	Arrêtes+sommets	$XO_4$
Anderson (1937) <sup>10</sup>	$[X^{n+}M_6O_{24}]^{(12-n)-}$	$M_3O_{13}$	Arrêtes	$XO_6$
Lindqvist (1952) <sup>11</sup>	$[M_6O_{18}]^{n-}$	$M_2O_9$	Arrêtes	

### 1.2.1. Structure de Keggin

Keggin, en 1933, a été le premier à donner des informations détaillées sur la structure des hétéropolyanions en utilisant la diffraction des rayons X sur le polyanion  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ . Cet HPA est constitué d'un tétraèdre central  $(XO_4)^{n-}$  entouré de quatre unités trimétalliques  $(M_3O_{13})_4$ . Ces unités sont reliées entre elles par deux sommets appartenant à deux octaèdres différents, **figure 1.1**.

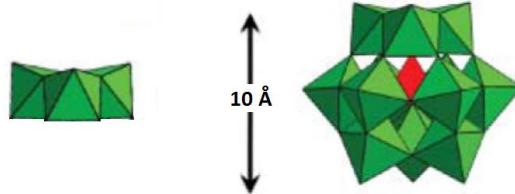
<sup>8</sup> J.F. Keggin, *Nature* 132 (1933) 351.

<sup>9</sup> B. Dawson, *Acta Crystallogr.* 6 (1953) 113.

<sup>10</sup> J.S. Anderson, *Nature* 140 (1937) 850; H.T. Evans Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 1291.

<sup>11</sup> I. Lindqvist *Acta Cryst.* 5 (1952) 667.

Dans cette structure, on distingue quatre types d'atomes d'oxygène :  $O_a$  (en nombre de 4),  $O_b(12)$ ,  $O_c(12)$ , et  $O_d$  (12). Les atomes  $O_a$  sont communs au tétraèdre central et aux trois octaèdres d'un même groupement  $M_3O_{13}$  ; les atomes  $O_b$  sont communs aux octaèdres de 2 groupements  $M_3O_{13}$  différents, alors que  $O_c$  sont communs aux octaèdres d'un même groupement  $M_3O_{13}$  et  $O_d$  reliés à un seul atome métallique  $M$  (oxygènes terminaux).



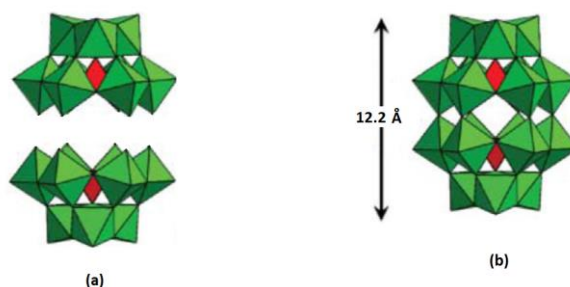
**Figure 1.1** (a) Structure de l'unité  $M_3O_{13}$ , (b) Structure de l'HPA de type Keggin.

Parmi les cinq isomères possibles qui ont été proposés dans la littérature ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\epsilon$ ), seuls les isomères  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  ont pu être isolés. L'isomère  $\alpha$  correspond au composé caractérisé par J. F. Keggin en 1933. Il possède une symétrie  $T_d$ , donc quatre axes de rotation d'ordre 3. Par des rotations de  $\pi/3$  autour de ces axes, on retrouve les quatre autres structures de Keggin.

### 1.2.2. Structure de Dawson

La structure des HPAs de Dawson a été prédite par Wells en 1945, puis résolue par Dawson en 1953. Ces composés sont formés à partir d'une solution acide contenant des anions de Keggin. La dissociation des structures de Keggin et la réunion de deux sous-unités  $XM_9O_{34}$  conduisent à la formation de l'isomère  $\alpha$  de type Dawson de symétrie  $D_{3h}$ , **figure 1.2**. Par des rotations autour des axes  $C_3$ , six isomères de position de la structure de Dawson sont obtenus :  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$  et  $\gamma^*$ .

Dans la structure de Dawson, on peut distinguer deux types de groupements : les groupements trimétalliques  $M_3O_{13}$ , déjà rencontrés dans la structure de Keggin et qui résultent de l'union de trois octaèdres  $MO_6$ , mettant deux à deux une arête en commun et les groupements dimétalliques  $M_2O_{10}$  qui résultent de la condensation suivant une arête de deux octaèdres  $MO_6$ .



**Figure 1.2.** (a) polyanion  $[XM_9O_{34}]^{m-}$ , (b) structure de Wells-Dawson  $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ .

### 1.2.3. Structure de Lindqvist

Ce sont des isopolyanions de formule générale  $[M_6O_{19}]^{n-}$ . Dans la structure de Lindqvist, la liaison entre les octaèdres est assurée par les arêtes, **figure 1.3**.

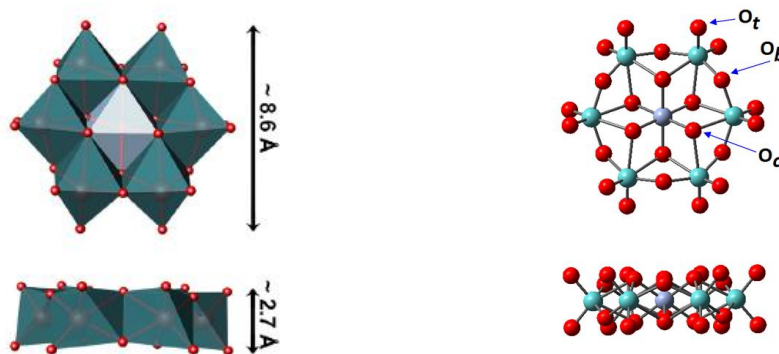


**Figure 1.3.** Structure Lindqvist  $[M_6O_{19}]^{n-}$ .

### 1.2.4. Structure d'Anderson

En 1948, Evans a été le premier à avoir déterminé la structure de  $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$ , qui a été à l'origine proposé par Anderson en 1937, d'où le nom de Anderson-Evans pour ces POMs. Leur structure  $[XM_6O_{24}]^{n-}$ , voir la **figure 1.4**, peut être décrite comme étant un centre atomique X entouré par six octaèdres en forme de couronne reliés entre eux par des arêtes  $\{Mo_6O_{24}\}$ . Cet élément central se trouve alors dans un environnement octaédrique et partage six atomes d'oxygène avec la couronne.

On distingue, dans cette structure, trois types d'atomes d'oxygène différents  $O_t$  (en nombre de 12),  $O_b$  (6) et  $O_c$  (6). Les atomes  $O_c$  sont communs à l'octaèdre central et à deux octaèdres  $MO_6$ ; les atomes  $O_b$  sont communs aux octaèdres de deux groupements  $MO_6$  différents et les douze atomes  $O_t$  sont reliés à un seul atome métallique M, figure 1.4.



**Figure 1.4.** Structure d'Anderson  $[XM_6O_{24}]^{n-}$  (représentation polyédrique tirée de : [A. Blazevic, A. Rompel, *Coordination Chemistry Reviews* 307 (2016) 42.] ).

### 1.3. Propriétés des POMs

Alors que la majorité des POMs connus jusque-là sont à base de molybdène, de tungstène et de vanadium, un grand nombre de POMs peuvent être obtenus en utilisant plusieurs éléments du bloc *p* et *d* du tableau périodique. Le molybdène et le tungstène ont la capacité de former des polyoxométallates avec de nombreux hétéro-éléments. Le caractère acide fort et le pouvoir oxydant de ces oxo-clusters à base de Mo ou de W font d'eux des composés très convoités par plusieurs équipes de recherche dans le monde.

#### *Solubilité et propriété acido-basique*

Les POMs sont des polyacides. Ils ont une acidité au sens de Bronsted plus élevée que les acides minéraux conventionnels (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ...). Ils sont solubles en milieux aqueux et généralement peu solubles dans les solvants organiques. Cette propriété acide dépend de la nature du métal, de l'hétéroatome et du contre-cation. De plus, l'acidité du POM augmente avec le caractère électropositif du métal.

#### *Propriétés oxydoréduction*

Les POMs sont constitués de métaux de transitions avec des degrés d'oxydation très élevés et dont la configuration électronique est (*d<sup>0</sup>*). A l'état oxydé ils sont de couleur jaune, verte ou incolore et à l'état réduit ils ont une coloration bleue ou marron très intense (selon leur degré de réduction). Ce sont des espèces chimiques capables d'échanger un ou plusieurs électrons dans des étapes réversibles. La stabilité de l'espèce réduite et la réversibilité de ces processus d'échange électronique dépendent de la nature du métal (atome addenda M) et de l'hétéroatome X. Ce comportement confère à ces composés des propriétés électro-chromes et photochromes intéressantes ouvrant la voie à d'autres domaines d'application.

### Propriétés spectrales

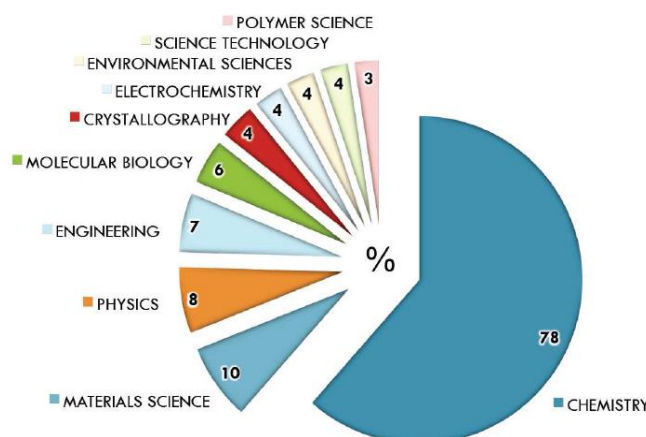
A l'état oxydé, le spectre d'absorption des POMs présente une bande entre 200 et 350 nm. Cette bande correspond au transfert de charge des orbitales  $2p$  des atomes d'oxygène aux orbitales  $d$  des métaux ; ce processus est dit de type LMCT (ligand to métal charge transfert). De l'état oxydé à l'état réduit, la bande d'absorption passe du proche UV (entre 200 et 350nm) au visible (vers 600nm).

### Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques sont dues à la présence de centres métalliques ferromagnétiques.

## 1.4.Applications des POMs

Cette diversité des propriétés permet d'utiliser les POMs dans plusieurs domaines schéma ci-dessous.



**Schema1.1** Domaines de recherche des POMs (Web of Science, période 1945 – 2013).

Florian Doungmene. Molécules et matériaux à base de polyoxométallates pour l'énergie et l'environnement. Chimie théorique et/ou physique. Université Paris Sud - Paris XI, 2014. Français. <NNT : 2014PA112173>. <tel-01208142>

*En catalyse* : Les propriétés catalytiques homogène et hétérogène des POMs ont attiré l'attention aussi bien de scientifiques que d'industriels. Ces propriétés sont : la photosensibilité, la force d'acidité et la capacité à échanger rapidement et réversiblement un grand nombre d'électrons qui sont mises en avant dans le domaine de la catalyse. Cela permet leur utilisation, par exemple, pour la formation de nanoparticules à base de Cu,

d'Au, d'Ag, ... (via le principe de la photocatalyse), pour activer la surface des électrodes (activité électro-catalytique), ....

*En biochimie* : Les POMs sont de bons précipitants, ce qui permet de les utiliser en biochimie pour cristalliser des protéines. Leur solubilité dans les milieux aqueux permet leur migration pour atteindre les protéines, tout en les fonctionnalisant avec des groupements organiques adéquats. Des POMs sont actuellement utilisés pour précipiter le mauvais cholestérol.<sup>12</sup>

*En médecine* : Certains POMs présentent des propriétés antitumorales<sup>13</sup> et antivirales<sup>14</sup>.

*En Sciences des matériaux* : La structure des POMs permet la conception de matériaux très versatiles du point de vue chimique, structurale et électronique.<sup>15</sup>

### 1.5. POMs de type Anderson-Evans

De structure plane, les HPAs de type Anderson-Evans (AE) sont composés d'un hétéroatome central de géométrie octaédrique  $XO_6$  entouré de six octaèdres  $MO_6$ , reliés par des arrêtes formant ainsi une structure plane de formule générale  $[H_y(XO_6)MO_{18}]^{n-}$  et de symétrie approximative  $D_{3d}$ . L'atome addenda M est le plus souvent un atome de Mo ou de W. Dans la structure spatiale des HPAs de type AE, on retrouve trois classes d'atomes d'oxygène selon leur mode de coordination : douze atomes d'oxygène ( $O_t$ ) liés par des doubles liaisons aux six addenda atomes M, six atomes d'oxygène ( $O_b$ ) reliant deux à deux les atomes du métal M et six atomes d'oxygène ( $O_c$ ) reliant l'hétéroatome central à deux addenda atomes M.

D'après cette formule générale, on distingue deux types de HPAs d'Anderson-Evans: Type-A ou hétéropolyanions non-protonés ( $y=0$ ) de formule  $[X^{m+}MO_{24}]^{(12-m)-}$  et Type-B ou hétéropolyanions protonés ( $y \neq 0$ ) de formule  $[H_y(XO_6)MO_{18}]^{n-}$ . L'hétéroatome X peut aussi bien être un métal qu'un métalloïde et son degré d'oxydation varie de II à VII. Ainsi, lorsque l'hétéroatome X a un degré d'oxydation élevé ( $Te^{6+}$ ,  $I^{7+}$ , ...), les oxygènes  $O_c$  reliés à l'octaèdre central ne sont pas protonés et forment ainsi un

<sup>12</sup> F. Doungmene. Molécules et matériaux à base de polyoxométallates pour l'énergie et l'environnement. Chimie théorique et/ou physique. Université Paris Sud - Paris XI, 2014.

<sup>13</sup> T. Yamase, Mol. Eng. 3 (1993) 241; H.S. Shah, R. Al-Oweini, A. Haider, U. Kortz, J. Iqbal, *Toxicol. Rep.* 1 (2014)341.

<sup>14</sup> Y. Inouye, Y. Tokutake, T. Yoshida, Y. Seto, H. Hujita, K. Dan, A. Yamamoto, S.Nishiya, T. Yamase, S. Nakamura, *Antiviral Res.* 20 (1993) 317.

<sup>15</sup> R. Pardo, M. Zayat, D. Levy, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 672; V. Coué, R. Dessapt, M. Bujoli-Doeuff, M. Evain, S. Jobic, *Inorg. Chem.* 46 (2007)2824.

hétéropolyanion-AE (HPA-AE) de type-A ; lorsque X à un degré d'oxydation bas ( $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ , ...), les atomes  $O_c$  sont protonés et le HPA-AE correspondant est de type-B.

### 1.5.1. Structure des POMs de type Anderson-Evans

Si des chercheurs et des industriels s'intéressent aux POMs, c'est parce qu'ils présentent de multiples propriétés distinctives.<sup>16</sup> Parmi lesquelles, on trouve : la stabilité thermique,<sup>17</sup> les propriétés redox qui dépendent fortement du pH du milieu et de la nature de X,<sup>18</sup> le comportement magnétique pour la fabrication de matériaux de stockage de l'information haute-densité et de calcul quantique,<sup>19</sup> la stabilité dans des solutions aqueuses et non-aqueuses qui a permis leurs applications dans le domaine de la biologie et de la médecine,<sup>20</sup> ainsi que la photoluminescence<sup>21</sup>.

Les diverses propriétés physiques et chimiques d'un POM de type AE dépendent fortement de ses structures électronique et géométriques. Ces structures dépendent, elles aussi, énormément de l'hétéroatome, du contre-ion (cation) et des fonctions organiques qui fonctionnalisent l'HPA.

#### Type de l'hétéroatome X

Bien que des POMs peuvent aussi être obtenus avec le vanadium, la plupart des POM que l'on retrouve dans la littérature sont formés à base de molybdène ou de tungstène. De tous les POMs existants, ceux incorporant le système  $XMo_6$  sont de loin les plus abondants que le système  $XW_6$ . Ainsi, près de 30% des éléments du bloc *d* du tableau périodique ont été utilisés comme hétéroatome pour la conception d'HPAs de type Anderson-Evans à base de Mo contre seulement 15% conçus à base de W. Aussi, mise à part les éléments Sc, Ti et V, tous les autres atomes de transition de la première ligne du bloc *d* (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Zn) ont joué le rôle d'hétéroatome dans le

<sup>16</sup> A. Blazevic, A. Rompel, *Coordination Chemistry Reviews* 307 (2016) 42.

<sup>17</sup> A. Blazevic, E. Al-Sayed, A. Roller, G. Giester, A. Rompel, *Chem—Eur. J.* 21 (2015)4762; D. Dutta, A.D. Jana, M. Debnath, A. Bhaumik, J. Marek, M. Ali, *Dalton Trans.* 39(2010) 11551.

<sup>18</sup> D. Dutta, A.D. Jana, M. Debnath, A. Bhaumik, J. Marek, M. Ali, *Dalton Trans.* 39(2010) 11551; A.L. Nolan, C.C. Allen, R.C. Burns, D.C. Craig, G.A. Lawrance, *ChemInform* 29(1998) 1; S.A. Adonin, N.V. Izarova, C. Besson, P.A. Abramov, B. Santiago-Schübel, P.Kögerler, V.P. Fedin, M.N. Sokolov, *Chem. Commun.* 51 (2015) 1222 ; R. Ran, H. Pang, Z. Yu, H. Ma, Y. Xun, *J. Coord. Chem.* 64 (2011) 2388.

<sup>19</sup> H.Y. Lee, K.M. Park, U. Lee, H. Ichida, *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 47 (1991) 1959; H.T. Evans Jr., *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* 30 (1974) 2095.

<sup>20</sup> L. Yang, Z. Zhou, P.-T. Ma, X.-F. Zhang, J.-P. Wang, J.-Y. Niu, *J. Coord. Chem.* 66(2013) 1058; A. Blazevic, E. Al-Sayed, A. Roller, G. Giester, A. Rompel, *Chem—Eur. J.* 21 (2015)4762.

<sup>21</sup> D. Kumar, S. Ahmad, G.V. Prakash, K.V. Ramanujachary, A. Ramanan, *Cryst. Eng. Comm.* 16 (2014) 7097; S. Zhang, Y. Li, Y. Liu, R. Cao, C. Sun, H. Ji, S. Liu, *J. Mol. Struct.* 920 (2009) 284; R. Cao, S. Liu, L. Xie, Y. Pan, J. Cao, Y. Liu, *Inorg. Chim. Acta* 361 (2008) 2013.



$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_7][\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]4\text{H}_2\text{O}$  est fortement atténuée lorsque la glycine ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ) est introduite au contre-cation  $\{(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)_2[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_5][\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]10\text{H}_2\text{O}\}$ .<sup>26</sup>

### Type des fonctions organiques

Des ligands organiques, le tris(hydroxyméthyl)méthane ( $\text{RC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ ,  $\text{R} = -\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , ...), peuvent être reliés à l'hétéropolyanion. Ces ligands sont habituellement connectés par des liaisons covalentes aux atomes d'oxygène  $\text{O}_c$  et/ou des oxygènes  $\text{O}_b$ . Des fonctions organiques peuvent ainsi être attachées à l'HPA via ces ligands, ce qui fait qu'on obtient une nouvelle famille de POMs hybrides organique-inorganique. Cette procédure permet d'améliorer les propriétés des POMs en combinant celles de la partie organique à celles de la partie inorganique ; une sorte de synergie de leurs propriétés pour concevoir un nouvel POM avec les propriétés convoitées.

La fonctionnalisation de l'HPA peut avoir lieu soit d'un seul côté soit des deux côtés, et elle peut se faire en ne faisant intervenir que des atomes d'oxygène de type  $\text{O}_c$  (c'est l'isomère  $\delta$ ) comme elle peut se faire sur trois atomes d'oxygène deux de type  $\text{O}_b$  et un  $\text{O}_c$  (on parle alors de l'isomère  $\gamma$ ). Récemment, Oms et collaborateurs ont synthétisé des hybrides organique-inorganique d'HPAs de types Anderson-Evans, asymétrique :  $(\text{TBA})_3[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mo}_6\text{O}_{18}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CNH}_2\}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CNHC}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_4\}]^{3-}$  et symétrique :  $(\text{TBA})_3[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mo}_6\text{O}_{18}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CNHC}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_4\}_2]^{3-}$ .<sup>27</sup> Les POMs obtenus possèdent des propriétés électrochromes et photochromes multiples et peuvent se trouver dans six états d'oxydations colorés.

## 1.6. Etudes de chimie théorique des POMs-AE

Il est tout à fait compréhensible de constater que, jusqu'à un passé très récent, les théoriciens, chimistes ou physiciens, ne peuvent se permettre de réaliser des calculs sur des composés aussi grands que les POMs, vu le nombre d'atomes lourds qui interviennent.

De nos jours, avec les avancées considérables réalisées tant au niveau algorithmique qu'au niveau de la puissance du matériel informatique, de telles études

<sup>26</sup> R. Cao, S. Liu, L. Xie, Y. Pan, J. Cao, Y. Liu, *Inorg. Chim. Acta* 361 (2008) 2013.

<sup>27</sup> O. Oms, K. Hakouk, R. Dessapt, P. Deniard, S. Jobic, A. Dolbecq, T. Palacin, L. Nadjjo, B. Keita, J. Marrota and P. Mialane, *Chem. Commun.* 48 (2012) 12103.

théoriques deviennent praticables à des niveaux de calculs de plus en plus sophistiqués. Les valeurs numériques obtenues sont davantage proches des données expérimentales.

Pour ne donner que quelques exemples de ces études théoriques réalisées sur des POMs de types d'Anderson-Evans, citons :

Ainsi, T. Zhang *et al.*<sup>28</sup> ont étudié, au niveau TDDFT, la relation entre les propriétés redox réversibles et les réponses optiques non linéaires de premier ordre d'un POMs-Anderson Evans photochrome. Les résultats théoriques obtenus sont en bon accord avec les données expérimentales et leur ont permis de déterminer quelle est la partie du polyoxométallate ( $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mo}_6\text{O}_{18}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CNH}_2\}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CNHC}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_4\}]^{3-}$ ), l'addenda métallique, l'hétéroatome ou la partie organique qui s'oxyde ou se réduit, en passant d'un état d'oxydation à un autre.

H. Wu *et al.*<sup>29</sup> ont étudié le phénomène de transfert de charge et les spectres d'absorption de polyoxométallates hybrides : Lindqvist-porphyrine, Keggin-porphyrine et Anderson-porphyrine au niveau DFT et TDDFT. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux de la porphyrine isolée et montrent que le POMs Lindqvist-porphyrine possède une bande d'absorption intense et large dans le visible et donc serait un bon candidat pour des applications pour la fabrication de cellules photovoltaïques.

J. Zhang *et al.*,<sup>30</sup> sur la base de résultats expérimentaux ratifiés avec des calculs théoriques avec la méthode B3LYP, ont suggéré qu'un intermédiaire réactionnel, dénoté par  $\psi$ , serait présent entre les deux formes de substitution  $\delta$  et  $\chi$  d'un ensemble de trois POMs hybrides organique-inorganique.

Les spectres d'excitations électroniques d'une série d'ions paramagnétiques de POMs de type Anderson ( $[\text{XMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{n-}$ ,  $\text{X} = \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Co}^{3+}$ ) ont été analysés. Les résultats de la méthode multi-référence (CASPT2 : Complet active space second-order perturbation theory) ont été globalement reproduits en utilisant la TD-BP86 (TDDFT).<sup>31</sup>

Si la communauté scientifique s'intéresse généreusement aux études de chimie théorique, c'est parce que, dans le cas où celles-ci fournissent des résultats fiables, cela aurait un impact considérable sur l'environnement et l'économie. Tout cela, par l'utilisation des seuls produits nécessaires et avec des quantités bien optimisées et puis avec des rendements meilleurs, mieux encore tous ces détails sont connus avant même de passer à la paille !

<sup>28</sup> T. Zhang, N. Ma, L. Yan, T. Ma, Z. Su, *Dyes and Pigments* 106 (2014) 105.

<sup>29</sup> H. Wu, T. Zhang, L. Yan, Z. Su, *RSC Adv.*, 5 (2015) 93659.

<sup>30</sup> J. Zhang, Q. Li, M. Zeng, Y. Huang, J. Zhang, J. Hao, Y. Wei, *Chem. Commun.* 522 (2016) 2378.

<sup>31</sup> S. Romo, C. de Graaf, J.M. Poblet, *Chemical Physics Letters* 450 (2008) 391.

# Chapitre 2

## *Méthodes de la Chimie Computationnelle*

### **2.1. Introduction**

La modélisation moléculaire est une science qui étudie la construction atomique et moléculaire de la matière et de ses interactions. Cette discipline nous permet de prévoir les structures, les propriétés physiques et chimiques, ainsi que la réactivité des systèmes moléculaires en utilisant les méthodes de calcul théorique. Le progrès réalisé en informatique (algorithmique et équipements) a permis le développement de cette chimie assistée par ordinateur et qui fait partie de ce qu'on appelle chimie numérique ou chimie computationnelle. Les concepts quantiques sont imprégnés dans toute la chimie et ils deviennent des outils de base pour la compréhension des phénomènes chimiques

Les *principales* méthodes de la modélisation moléculaire sont fondées sur les lois de la mécanique quantique et de la mécanique moléculaire.

## 2.2. Méthodes de la mécanique quantique (QM)

En 1887, Albert Michelson et Edouard Morley font une expérience destinée à mesurer la vitesse de la lumière par rapport à des référentiels différents. Mais, surprise, à la lecture des résultats, la vitesse de la lumière est la même. Les deux physiciens sont médusés, la lumière se joue de la physique et elle ne respecte pas la loi de composition des vitesses. En cette fin du 19<sup>ème</sup> siècle, la lumière joue un tour de plus aux physiciens. Cette fois, le problème se situe à la frontière de deux mondes, celui de la matière et celui du rayonnement qui s'en dégage quand un corps est chauffé, un véritable casse-tête que les physiciens appellent : l'énigme du corps noir. L'inefficacité de la mécanique newtonienne devant ces nouveaux problèmes a permis l'avènement de la mécanique quantique. Cette dernière est la théorie qui permet de décrire la matière au niveau microscopique, c'est-à-dire les atomes, les noyaux des atomes et puis toute la physique des particules. La mécanique quantique constitue donc une nouvelle branche de la physique qui apporte la solution à tous les problèmes soulevés que l'on n'en a pas pu résoudre sur la base des lois de la mécanique classique. Cette dernière n'est en fait qu'une partie de la mécanique quantique. Une nouvelle science qui consiste à résoudre l'équation de Schrödinger pour décrire un système moléculaire et à déterminer des solutions physiquement acceptables. Cependant, sa résolution est très compliquée voir même impossible ; pour cela, plusieurs approximations ont été faites.

### 2.2.1 L'équation de Schrödinger

Le principe directeur de la mécanique quantique repose sur le fait que la fonction d'onde contient toutes les informations sur l'état dynamique du système microscopique. Comme les molécules obéissent aux lois quantiques, le calcul de leurs fonctions d'onde devrait consister, en toute rigueur, à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

$$H\psi = E\psi$$

$E$  est l'énergie du système et  $H$  son opérateur hamiltonien. Les valeurs propres de  $H$  sont les valeurs de cette énergie et les fonctions d'onde correspondantes les vecteurs propres associés. Pour un système à  $N$  noyaux et  $2n$  électrons, on a :

$$H = - \sum_{k=1}^{2n} \frac{1}{2m_e} \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^{2n} \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{k=1}^{2n} \sum_{l>k}^{2n} \frac{1}{r_{kl}} - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2m_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

Dans cette expression, les opérateurs sont respectivement : les énergies cinétiques des électrons, les énergies d'interaction électrons-noyaux, les énergies d'interaction électron-électron, les énergies cinétiques des noyaux et les énergies d'interaction noyau-noyau.

La résolution rigoureuse de l'équation de Schrödinger n'est possible que pour des systèmes très simples tels que H, H<sub>2</sub><sup>+</sup>,... Pour des systèmes polyélectroniques, on doit se contenter d'une solution approchée. Pour se faire, des approximations ont été alors introduites.

### 2.2.2 L'approximation de Born-Oppenheimer (B-O)

La première approximation est tellement justifiée dans le cas qui nous intéresse que ce n'en est pratiquement pas une : c'est 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.

### 2.2.3 Méthode de Hartree – Fock (HF)

La méthode de Hartree-Fock (HF) est l'application du principe variationnel pour la résolution de l'équation de Schrödinger d'un système microscopique donné. Dans le cadre de l'approximation de B-O, l'équation de Schrödinger électronique s'écrit :

$$H_{el}(r_1, r_2, \dots, r_N) \Psi_{el}(R_1, R_2, \dots, R_N) = E_{el} \Psi_{el}(R_1, R_2, \dots, R_N)$$

où  $R_i$  sont les coordonnées de l'électron  $i$ ,  $R_i \equiv (r_i, \sigma_i)$ ,  $r_i = x_i, y_i$  et  $z_i$  avec  $i = \overline{1, N}$

Une des premières approximations fut développée par Douglas Hartree en 1928. La simplification est alors considérable. La fonction d'onde électronique prend la forme d'un produit de fonctions monoélectroniques appelées orbitales. Ceci suppose que les

électrons soient considérés comme des particules indépendantes les unes des autres. Cependant, ce simple produit de plusieurs fonctions, ne respecte pas le principe d'antisymétrie de Pauli ; une condition pour tenir compte des observations expérimentales.

En 1930, John Slater et Vladimir Fock introduisirent le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde dans la méthode de Hartree. Ce n'est qu'avec la représentation de la fonction d'onde comme un déterminant de Slater que ce problème fût résolu. L'équation monoélectronique de Hartree-Fock (HF), pour chaque niveau moléculaire  $k$ , est donnée par :

$$F(i)\psi_k(i) = e_k\psi_k(i)$$

où  $F$  est l'opérateur monoélectronique de Fock et  $\psi_k$  une spin-orbitale.

L'énergie électronique totale est donnée par l'expression suivante :

$$E = \sum_{i=1}^N 2h_{ii}^c + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N (2J_{ij} - K_{ij})$$

où  $h_{ii} = \langle i | h_i | i \rangle$  est l'intégrale monoélectronique de cœur,

$J_{ij} = \langle ii || jj \rangle$  est l'intégrale moléculaire biélectronique coulombienne

$K_{ij} = \langle ij || ij \rangle$  est l'intégrale moléculaire biélectronique d'échange.

La résolution de l'équation de Hartree-Fock se fait en réécrivant la partie spatiale des Orbitales Moléculaires sous la forme d'une combinaison linéaire d'Orbitales Atomiques (OM=CLOA) donnant lieu aux équations de Hartree-Fock-Roothaan (HFR):

$$F C_k = e_k S C_k$$

où  $F$  est la matrice de Fock,  $C_k$  un vecteur colonne et  $S$  la matrice de recouvrement.

La résolution des équations de HFR s'effectue d'une manière itérative dite *méthode du champ auto-cohérent* (SCF : Self Consistent Field).

#### 2.2.4 Les bases de calcul quantique

La méthode Hartree-Fock fait appel à l'utilisation d'orbitales moléculaires (OM), développées sur une base d'orbitales atomiques selon l'approximation OM=LCAO.

Le choix de la base d'orbitales est capital pour les calculs de chimie quantique. Les chimistes, travaillant souvent sur des systèmes moléculaires utilisent principalement deux types de fonctions de base: les Orbitales de Type Slater (STO) et les orbitales de Type Gaussiennes (GTO).

Les orbitales de type Slater (STO) sont des fonctions de la forme :

$$\chi_{\xi,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\xi r}$$

où  $N$  est une constante de normalisation et les fonctions  $Y_{l,m}$  sont de type harmoniques sphériques.

L'inconvénient majeur des orbitales STO est que lorsqu'on en utilise plusieurs, le calcul des intégrales à trois ou quatre centres n'est pas chose facile analytiquement. Ainsi, ces orbitales ne sont généralement utilisées que pour les systèmes atomiques et diatomiques où une grande précision de calcul est exigée.

Les orbitales de type gaussiennes (GTO) sont une alternative aux orbitales de type Slater. Dans le système de coordonnées cartésiennes, une GTO s'écrit sous la forme :

$$\chi_{\xi,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = N\chi^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\alpha r^2}$$

où la somme  $\Sigma = l_x + l_y + l_z$  détermine le type de l'orbitale (ainsi, à l'orbitale  $s$  correspond  $\Sigma = 0$ , à  $p$  correspond  $\Sigma = 1, \dots$ ). Le centre de la fonction coïncide généralement avec le centre du noyau.

L'avantage majeur des GTO est que le produit de deux GTO est une GTO. Ainsi, contrairement au STO, les intégrales biélectroniques deviennent plus simples à calculer avec les GTO. Par contre, elles présentent l'inconvénient de ne pas décrire correctement l'orbitale aussi bien à longue distance que près du noyau. Pour surpasser ce désavantage, les quato-chimistes utilisent des fonctions gaussiennes contractées (GC). Une GC est une combinaison linéaire de plusieurs fonctions gaussiennes primitives (GP). Le nombre d'intégrales à calculer augmente rapidement, mais l'étude reste faisable.

### 2.2.5 Les méthodes semi-empiriques

Ce sont les équations de HF écrites dans l'approximation du recouvrement différentiel nul (RDN ou ZDO). De plus, dans les méthodes semi-empiriques, on ne prend en compte que les électrons de valence. Elles sont semi-empiriques parce que les intégrales biélectroniques sont remplacées par des paramètres déterminés expérimentalement ou théoriquement (*ab-initio*).

On distingue plusieurs méthodes qui diffèrent évidemment dans les grandeurs utilisées pour leur mise au point et les paramètres de sa base de données. Aussi, les méthodes CNDO et INDO sont principalement basées sur l'approximation ZDO et les méthodes MNDO, AM1 et PM3 sont basées sur l'approximation NDDO (Neglect of Differential Diatomic Overlap).

Les méthodes semi-empiriques sont très utiles pour étudier des molécules larges que l'on ne peut se permettre d'étudier avec les méthodes ab-initio. Bien qu'elles souffrent dans certaines situations d'un manque de paramètres de certains atomes ou utilisent des paramètres peu fiables, elles sont très souvent salutaires pour l'étude de la structure, des propriétés et des réactivités des molécules organiques.

### 2.2.6 Les méthodes post-HF

Il est important de noter que la théorie Hartree-Fock ne tient pas compte de tous les effets de corrélation entre les mouvements des électrons au sein d'un système moléculaire. Grâce au principe d'antisymétrie de la fonction d'onde, les électrons de même spin ont une probabilité nulle d'occuper la même position/case quantique. Dans ce cas, le déterminant de Slater devient égal à zéro. Par contre, rien n'interdit à deux électrons de spins différents d'occuper la même position au même moment ! Ce qui résulte en une surestimation de l'énergie avec le traitement HF. Cette surestimation est désignée par énergie de corrélation :

$$E_{corr} = E_{HF} - E_{NR} > 0 \quad \text{Avec } E_{NR} : \text{l'énergie exacte non-relativiste}$$

Plusieurs calculs montrent que la corrélation électronique est très faible devant l'énergie de HF. Quoiqu'elle ne représente que 1% de l'énergie exacte non relativiste, elle reste tout de même du même ordre de grandeur que l'énergie de la liaison chimique. Tenir compte de l'énergie de la corrélation électronique est plus qu'indispensable lors de l'étude de la réactivité en chimie d'une manière générale et des réactions radicalaires en particulier. Pour tenir compte de l'énergie de la corrélation électronique on fait appel aux méthodes Post-HF telles que : la méthode IC (Interaction de Configurations) et La MPx (Møller-Plesset).

### 2.2.7 Méthodes de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

#### 2.2.7.1 Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la DFT est une conséquence directe des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) :

Le premier théorème *L'énergie totale d'un système à l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique.*

$$E = E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \hat{V}_{ext}(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r}) \cdot d\vec{r}$$

Où  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et  $V_{ext}$  le potentiel externe.

Deuxième théorème « Principe variationnel » *L'énergie totale d'un système d'électrons soumis à un potentiel externe  $V_{ext}$  évalué pour une densité électronique donnée  $\rho(\vec{r})$  ne peut être que supérieure à sa valeur déterminée avec la densité exacte de l'état fondamentale  $\rho_0(\vec{r})$ :*

$$\forall \rho \neq \rho_0 : E[\rho_0] > E[\rho]$$

Ainsi, la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à  $M$  électrons dans le formalisme de la DFT consiste, selon ces deux théorèmes, à rechercher la densité électronique  $\rho_0$  pour laquelle l'énergie du système soit la plus basse :

$$\frac{\partial E}{\partial \rho} = 0 \text{ avec } \int \rho(r) \cdot dr = M$$

### 2.2.7.2 Les équations de Kohn–Sham

La difficulté des calculs DFT vient du fait que l'énergie d'échange –corrélation est inconnue. L'obtention d'une bonne fonctionnelle approchée d'échange-corrélation fait l'objet de nombreuses recherches.

On résout le système d'équations de Kohn-Sham à l'aide de la procédure itérative du champ auto cohérent ou SCF. Les orbitales issues de cette résolution permettent de calculer la densité totale :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \left| \phi_i^{ks}(r) \right|^2$$

Notons que les orbitales dites de Kohn-Sham  $\phi_i^{ks}(r)$  ne sont pas de réelles orbitales. C'est-à-dire qu'aux orbitales Kohn-Sham et leurs énergies associées ne correspondent pas des observables physiques. Aussi, la fonction d'onde Kohn-Sham est une fonction mono-déterminant et ne peut pas permettre une bonne représentation des certaines situations (telles que la dissociation de molécules diatomiques). Dans de tels cas, la fonction d'onde totale doit s'écrire sous forme de combinaison de plusieurs déterminants. Toutefois, elles sont toujours très proches des orbitales Hartree-Fock et sont utilisées souvent au même titre. Il nous reste alors à approximer de façon raisonnable la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho]$ .

### 2.2.7.3 Les fonctionnelles d'échange et de corrélation

Le terme d'échange-corrélation est souvent exprimé comme une somme de deux contributions d'échange et de corrélation :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = E_x[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})]$$

La fonctionnelle d'échange, due au principe de Pauli, décrit les interactions entre des électrons de même spin et la fonctionnelle de corrélation  $E_c[\rho(\vec{r})]$  manage instantanément le mouvement des électrons. Selon comment le gaz d'électrons dans le système fictif est considéré, plusieurs catégories de fonctionnelles d'échange-corrélation sont proposées.

L'*approximation de la densité locale (LDA ou LSDA)* suppose que le gaz d'électrons est uniforme à travers le système. La fonctionnelle d'échange-corrélation dépend uniquement de la densité électronique. Cette approximation donne des résultats acceptables dans le cas des métaux, mais est souvent inadaptée pour le traitement d'autres types de systèmes : tels que les molécules organiques, les complexes, ...

L'*approximation "de gradient généralisé" (GGA)* est venue corriger les résultats obtenus avec la LDA. La fonctionnelle d'échange-corrélation dépend dans ce cas de la densité électronique et de son gradient, donc du caractère non uniforme du gaz d'électrons. Cette catégorie de fonctionnelles a considérablement amélioré la précision des calculs de plusieurs propriétés, telles que : l'énergie totale, les barrières énergétiques, les longueurs de liaisons, ... par rapport à ceux obtenus avec LDA.

L'*approximation méta-GGA* suppose que le gaz d'électrons est non-uniforme et tient compte, en partie, de son caractère non-local par l'introduction dans la fonctionnelle d'échange-corrélation de la densité d'énergie cinétique orbitalaire ou du laplacien de la densité de spin orbitalaire. Les fonctionnelles méta-GGA apportent aussi à leur tour des améliorations par rapport aux résultats obtenus avec la GGA.

Les *fonctionnelles hybrides* sont actuellement les plus utilisées par les chimistes. Dans cette catégorie, la fonctionnelle d'échange est une combinaison de la fonctionnelle d'échange de HF qui est non-local et une fonctionnelle d'échange DFT et on a :

$$E_{xc}(\text{hybride}) = c_1 E(\text{HF}) + c_2 E_x(\text{DFT}) + E_c(\text{DFT})$$

où  $c_1$  et  $c_2$  sont des coefficients.

### 2.3. Références

- Schrödinger, E. (1926). *Physical Review*, 28(6), 1049-1070.
- Schrödinger, E. (1926). *Annalen Der Physik*, 385(13), 437-490.
- Born, M., & Oppenheimer, R. (1927). *Annalen Der Physik*, 389(20), 457-484.
- Plumb, W., & Harris, G. (1964). *Inorganic Chemistry*, 3(4), 542-545.
- Laurency, G., Rapaport, I., Zbinden, D., & Merbach, A. (1991). *Magnetic Resonance In Chemistry*, 29(13), S45-S51.
  
- Moussaoui, Y. *Application des méthodes de la chimie quantique à l'étude des réactions photochimiques et thermiques*. Thèse de doctorat d'Etat: Physico-Chimie Quantique. Alger, **2007**, pp. 19-20.
- Saal, A. *Modélisation des sphérophanes: des containers moléculaires pour le stockage de l'hydrogène*. Thèse de doctorat : Chimie Physique et Théorique. Alger, **2010**, pp. 9-13.
- Khaffache, D. *Etude théorique des composés d'intérêt biologique : application de la spectroscopie optique et de la diffusion inélastique des neutrons*. Thèse de doctorat : chimie théorique. Alger, **2010**, pp. 15-16.
- Merzoud, L. *Stockage de l'hydrogène moléculaire dans les fullerènes*. Mémoire de Master, UMMTO, Tizi-ouzou, **2013**, ChapII.
- Slater, J. (1930). *Physical Review*, 36(1), 57-64.
- Chabbal, S. *Formalisme et implémentation des gradients analytiques pour les méthodes mixtes sr-DFT/ir-WFT et leur application à quelques cas critiques de la DFT*. Thèse de doctorat : physico-chimie théorique. Toulouse, **2010**, pp. 30-32.
- Warshel, A., & Levitt, M. (1976). *Journal Of Molecular Biology*, 103(2), 227-249.

---

## Chapitre 3

---

# *Résultats et Discussion*

---

### **3.1. Introduction**

Les polyoxométallates (POMs) sont des oxoclusters inorganiques polyanioniques comportant des liaisons métal-oxygène et formés de métaux de transition avec des degrés d'oxydation élevés. Leur application s'étend à des domaines aussi variés que la catalyse, la science des matériaux, la photonique, l'électronique, l'optique et la médecine. Ils sont utilisés dans l'industrie et dans les laboratoires de recherche. Cette large gamme d'utilité s'explique par la diversité de compositions et de structures rencontrées dans cette famille d'oxo-clusters. Ils sont plus connus en catalyse pour leurs propriétés acido-basiques et oxydoréductrices.

### 3.2. Modèle de calcul et Méthodologie

Dans tout travail théorique, le choix du modèle (méthode et base de calcul) est d'une grande importance. Bien sûr, en plus du but recherché de l'étude théorique (étude qualitative ou quantitative), ce choix dépend de la taille des systèmes à étudier et du type des atomes, des propriétés physico-chimiques recherchées et des moyens mis à disposition.

Dans ce présent travail, nous allons étudier les chemins réactionnels de la réactivité d'oxoclusters avec l'oxygène. Ces systèmes comportent des atomes d'oxygène, d'hydrogène et de molybdène. Pour cela, nous allons réaliser des calculs d'optimisation et des calculs de fréquences sur les structures des différents états le long du chemin réactionnel.

Devant l'étendue des combinaisons possibles entre les méthodes et les bases d'orbitales existantes, il est essentiel de choisir un modèle en adéquation avec le système. Etant donné que les systèmes étudiés sont en générale composés de deux ou trois molécules en interaction chimique et physique, nous avons opté pour la dernière fonctionnelle de Head-Gordon *et coll.*<sup>32</sup>, WB97XD, qui tient compte de l'énergie de dispersion et des interactions à longue distance, dans l'évaluation de l'énergie de liaison.

Nous avons appliqué cette méthode avec les bases suivantes :

Pour les calculs d'optimisation, la base double zêta 6-31G (d, p) été appliquée pour les atomes oxygène et hydrogène et la base ECP-Lan12DZ pour le molybdène. L'utilisation de ce type de base est, en général conseillée pour réduire le temps de calcul et pour éviter de tenir compte des effets relativistes au niveau des électrons de cœur. La même combinaison de bases, que nous désignerons dans la suite par GEN1, est utilisée pour les calculs des fréquences. La structure d'un minimum d'énergie sur la SEP est caractérisée par des fréquences qui sont toutes positives, alors que celle d'un maximum est caractérisée par la présence d'un mode de vibration de fréquence imaginaire.

Pour les calculs single point, nous avons utilisé une base triple zêta qui contient des orbitales de polarisation et diffuses sur les atomes O et H 6-311G++ (d, p) et la base Lan12DZ sur le molybdène. Cette combinaison de base est désignée, dans la suite de ce mémoire, par GEN2. Ces calculs 'single point' auront pour effet d'améliorer la valeur de l'énergie SCF obtenue.

---

<sup>32</sup> J.-D. Chai and M. Head-Gordon, "Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (2008) 6615-20.

Tous les calculs ont été effectués à l'aide du logiciel Gaussian 09<sup>33</sup> et la visualisation des résultats a été faite avec GaussView06.<sup>34</sup>

### 3.3. Choix du modèle de calcul

Vu les moyens mis à notre disposition, nous ne pouvons nous permettre de réaliser les calculs envisagés sur le polyanion d'Anderson. En effet, le polyanion d'Anderson  $[\text{I}^{\text{VII}}\text{Mo}_6\text{O}_{24}]^{5-}$  est composé de trente et un atomes, dont six atomes de molybdène, ce qui est très coûteux en temps de calcul. Pour cette raison, nous avons proposés de faire ces calculs d'optimisation sur un modèle de base ; un monomère. Nous nous sommes proposés deux structures :

$\text{MoO}_4^{2-}$  : pour conserver la structure chimique globale  $(\text{MoO}_4^{2-})_6$  et

$\text{MoO}_6^{6-}$  : pour conserver l'environnement octaédrique de l'ion molybdène (IV).

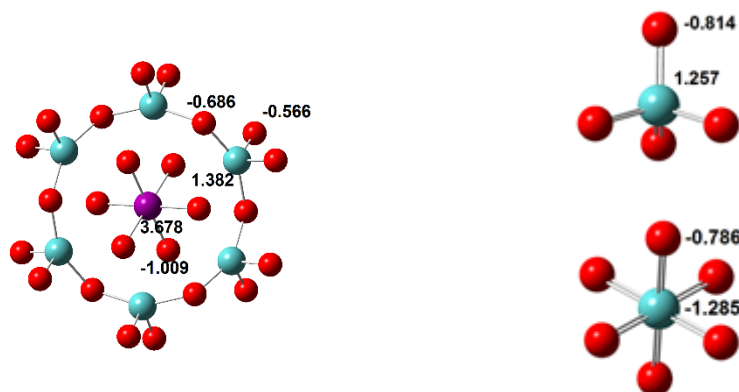
Les trois complexes ont été optimisés. Les résultats des charges atomiques NPA sont donnés dans la **figure 3.1**. Ils montrent que la charge portée par l'atome de molybdène est négative dans le cas du polyanion  $\text{MoO}_6^{6-}$ , alors qu'elle est positive dans les deux autres cas. La structure la plus proche de celle du POM d'Anderson est la structure  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Aussi, dans le reste de ce travail, nous allons étudier la réactivité de la forme réduite de ce dernier avec le dioxygène ( $\text{O}_2$ ) et de son acide conjugué hydridodioxygène ( $\text{HO}_2^+$ ).

La forme réduite de  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$  est le complexe  $\text{H}_2\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}_4^{2-}$ . Expérimentalement, la couleur verte du  $\text{Mo}^{\text{(VI)}}$  d'Anderson en solution devient marron. Une observation qui a été attribuée à la formation d'espèces du polyoxométallate fortement réduites avec des atomes de  $\text{Mo}^{\text{(V)}}$  et/ou  $\text{Mo}^{\text{(IV)}}$ .<sup>35</sup>

<sup>33</sup> Gaussian 09, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.

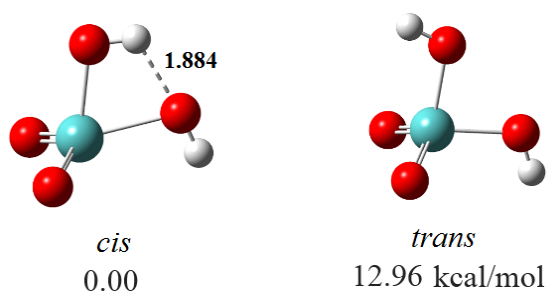
<sup>34</sup> GaussView 6.0.16 (64-bit Windows), Copyright (c) Semichem, Inc. 2000-2016, Authors: Roy D. Dennington II, Todd A. Keith and John M. Millam.

<sup>35</sup> Alexander M. Khenkin, Ronny Neumann *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 1017.



**Figure 3.1.** Répartition de charge (NPA) dans les complexes Anderson,  $\text{MoO}_4^{2-}$  et  $\text{MoO}_6^{6-}$  obtenue au niveau WB97XD/GEN1.

En effet, cette structure de base, protonée et réduite, présente un complexe  $\text{H}_2\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}_4^{2-}$  sous deux structures (**figure3.2**). Les calculs d'optimisation montrent une différence d'énergie entre les deux de 12.96 kcal/mol. Aussi, dans la suite de ce travail, nous nous sommes orientés principalement à la réactivité de la structure (*cis*) la plus stable, figure3. 2. La structure *trans* a aussi été considérée dans certains chemins.

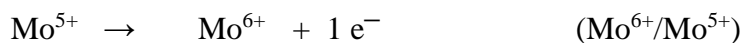
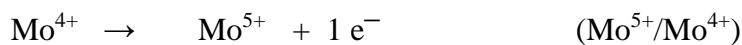


**Figure3.2.** Structures de  $\text{H}_2\text{MoO}_4^{2-}$  optimisées au niveau WB97XD/GEN1.

### 3.4. Réactivité du complexe $\text{H}_2\text{MoO}_4^{2-}$

Comme il a été précisé dans l'introduction, l'ajout du dioxygène à la solution permet de régénérer le catalyseur et augmenter le rendement. Expérimentalement, juste après l'ajout de  $\text{O}_2$ , la coloration de la solution passe du marron au vert. Si, en plus, de l'acide est ajouté à la solution, le rendement est relevé et la vitesse de la réaction

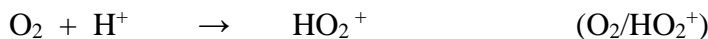
augmente. Au niveau atomique, les ion  $\text{Mo}^{(\text{V})}$  et  $\text{Mo}^{(\text{IV})}$  s'oxydent et deviennent  $\text{Mo}^{(\text{VI})}$ . Parmi les réactions qui peuvent avoir lieu, on a, d'un côté, les demi-réactions d'oxydation suivantes (et leur combinaison):



et de l'autre côté, on a les demi-réactions de réduction suivantes (et leur combinaison) :



En milieu acide, le dioxygène peut se transformer en  $\text{HO}_2^{+}$  selon la réaction acide-base :

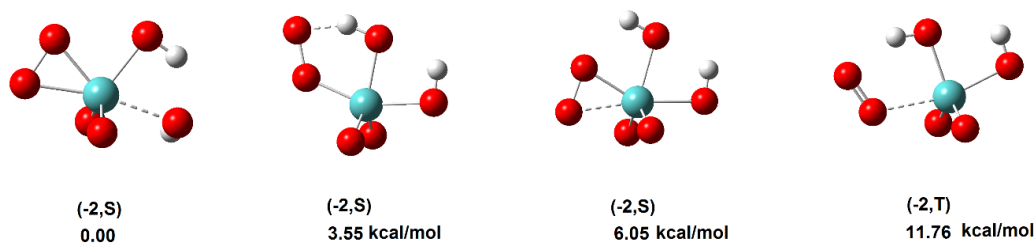


Dans ce présent travail, nous avons considéré deux réactions : la réaction du monomère réduit  $\text{H}_2\text{MoO}_4^{2-}$  avec le dioxygène et sa réactivité avec l'hydridodioxygène ( $\text{HO}_2^{+}$ ).

### 3.4.1. Réactivité de $\text{H}_2\text{MoO}_4^{2-}$ avec le dioxygène

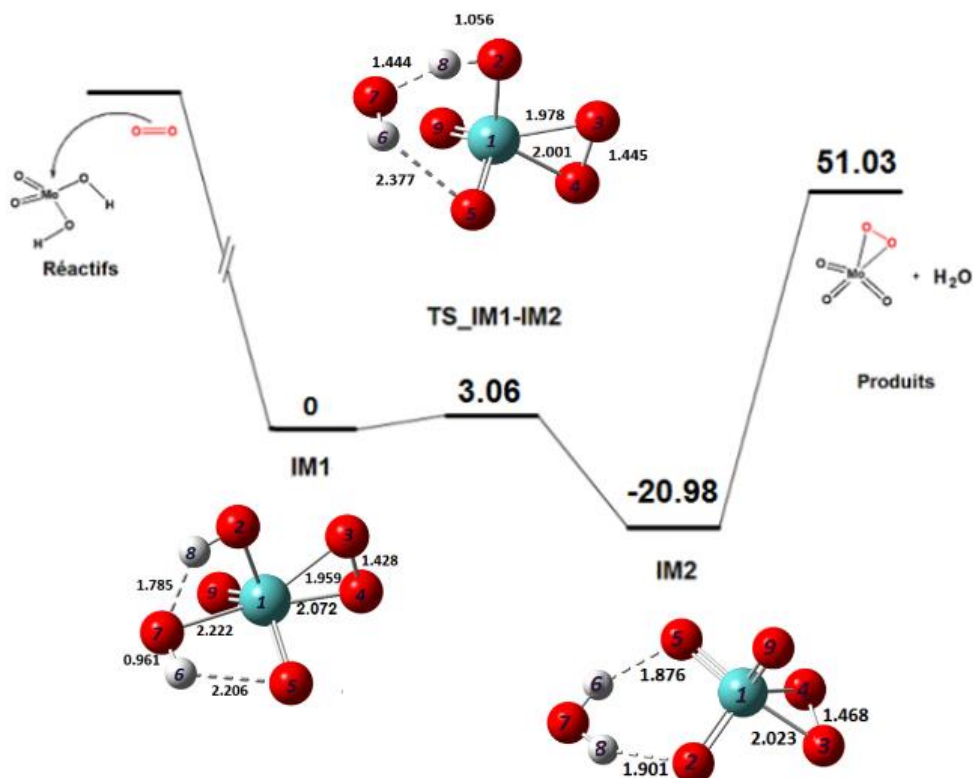
La régénération de la structure de base du POM ( $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$ ) peut se faire par réaction du dioxygène  $\text{O}_2$  sur le complexe  $\text{H}_2\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}_4^{2-}$  (**1**). De plus, étant donné que le dioxygène, à l'état fondamental, est dans un état triplet donc possède deux électrons célibataires et possède aussi des doublets non liants, il peut alors s'engager dans des liaisons covalentes et dans des liaisons datives. Le molybdène (IV), aussi, possède des cases quantiques vides et deux électrons de valence qui peuvent se placer aussi bien dans  $3d$  que dans  $4s$  dans plusieurs orientations possibles.

Plusieurs directions d'attaque ont été envisagées avec de nombreuses multiplicités de spin. Certaines ont convergé et d'autres non. Ainsi, quatre structures différentes de la réaction de  $\text{O}_2$  avec **1** ont été optimisées, *c.f.* figure3. 3. Les calculs de fréquences montrent que toutes ces structures sont des minimas. La structure de multiplicité triplet est la moins stable de toutes. Pour la suite de la réaction, la structure la plus stable, désignée par **IM1**, sera utilisée.



**Figure 3.3.** Les quatre structures du système  $I+O_2$  optimisées au niveau WB97XD/GEN1. La charge et la multiplicité sont données entre parenthèses et leurs énergies relatives sont données en kcal/mol.

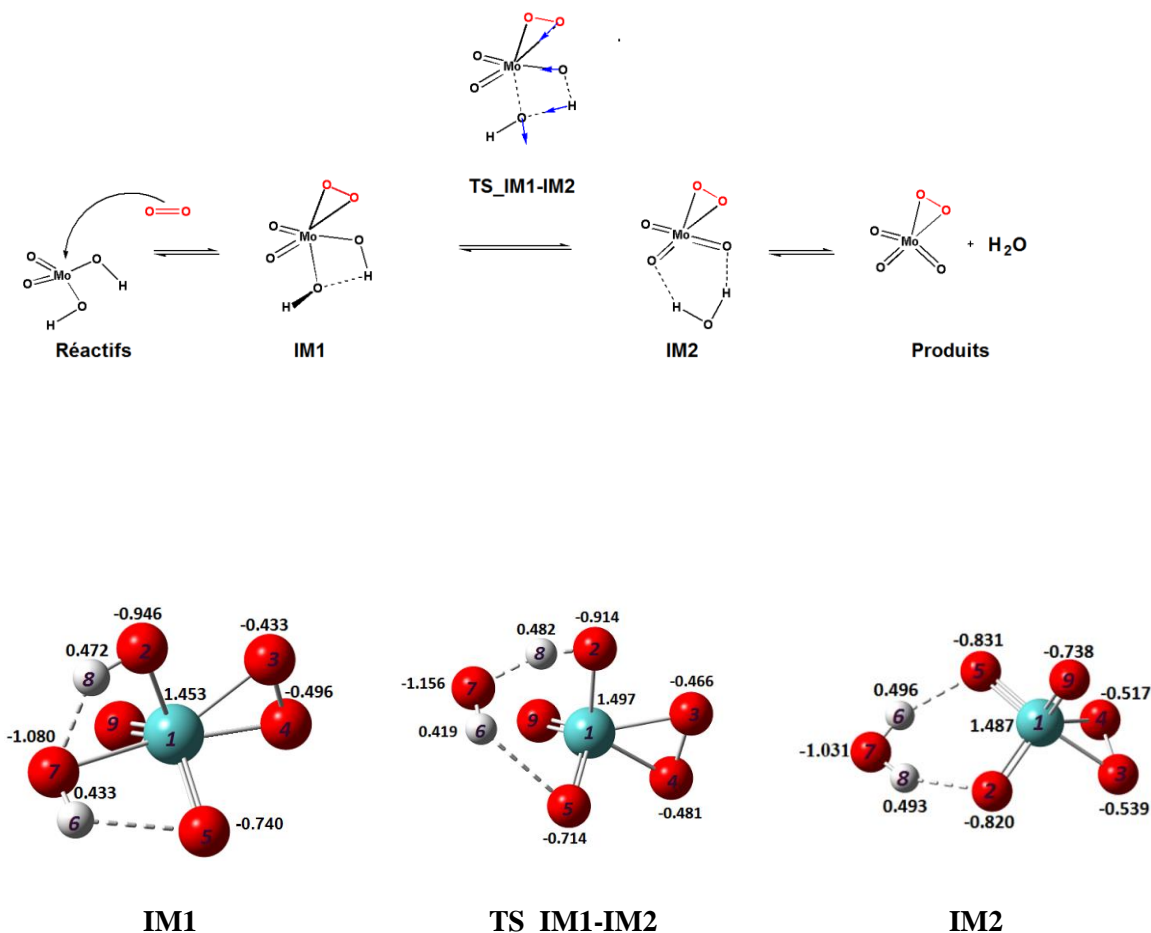
Après plusieurs tentatives, le chemin réactionnel donné dans le Schéma 1 a été obtenu. Les calculs d'optimisation complète et de fréquences de vibrations ont été réalisés. Des calculs single-point au niveau WB97XD/GEN1 ont été faits sur les structures optimisées pour améliorer les valeurs des énergies SCF obtenues. Le profil énergétique obtenu ainsi que les structures optimisées sont donnés dans la figure 3. 4 et les charges NPA sont données dans la figure 3. 5.



**Figure3. 4.** Profil énergétique de la réaction 1 (Schéma 1). Les énergies relatives sont données en kcal/mol en tenant compte des corrections ZPE. Les calculs ont été réalisés avec le modèle WB97XD/GEN2.

La figure 3. 4 montre que l'addition de la molécule de O<sub>2</sub> au complexe réduit **1** forme le complexe intermédiaire **IM1** qui est très stable par rapport au réactifs séparés (**1** + O<sub>2</sub>). Cela jouera favorablement à la formation de **IM1**. Le même profil énergétique montre que l'énergie d'activation de cette réaction 1 est très basse ; elle n'est que de 3.06 kcal/mol. Cette valeur énergétique est de très inférieure à l'énergie d'activation qu'on observe dans les réactions chimiques. Une fois l'état de transition **TS\_IM1-IM2** est atteint, l'intermédiaire **IM1**, dont l'énergie est de 21 kcal/mol plus basse que **IM2**, a plus de probabilité de se former. Au niveau de **IM2** et des produits, le molybdène a un degré d'oxydation de +VI.

Les distances interatomiques reportées en figure3. 4 montrent, en parcourant le chemin réactionnel de **IM1** à **IM2**, une élongation des distances O2-H8 et Mo-O7 et en même temps le rapprochement entre O7 et H8 et entre Mo et O4. Ceci a pour résultat la formation d'une liaison Mo-O et d'une molécule d'eau qui est liée à la structure oxydée MoO<sub>5</sub><sup>2-</sup> par deux liaisons hydrogène.

**Schéma1.** Chemin réactionnel de la réaction 1 du complexe  $H_2MoO_4^{2-}$  (1) avec  $O_2$ .**Figure3. 5.** Charges électroniques NPA des structures de la réaction 1.

Dans la figure3. 5, les charges NPA sur les atomes sont données pour les différents états, le long du chemin réactionnel de la réaction 1. L'analyse des densités de charges NPA montre une baisse de la densité de charge sur l'atome d'oxygène O2 et une augmentation de celles des atomes O7 et H8. Le long du chemin réactionnel, on remarque la réorganisation de la distribution de charge. En effet, la charge totale des atomes qui étaient programmés pour former la molécule d'eau (O7, H6 et H8) est de -0.175 au niveau de **IM1**, elle passe à -0.255 au niveau de l'état de transition, puis elle devient -0.042 au niveau de **IM2**. Au même moment, la charge totale du reste du complexe varie comme suit : elle est de -1.825 (**IM1**), passe à -1.745 (**TS\_IM1-IM2**) et enfin, elle devient -1.958 (**IM2**). Le long de ce chemin réactionnel, le degré d'oxydation du molybdène varie de +IV à +VI.

### 3.4.2. Réactivité de $\text{H}_2\text{MoO}_4^{2-}$ avec l'hydridodioxygène ( $\text{HO}_2^+$ ) : 1<sup>er</sup> cas

Dans cette seconde partie, on considère que le dioxygène, mis en contact d'un acide, forme l'ion hydridodioxygène ( $\text{HO}_2^+$ ). Donc, on peut imaginer que le complexe réduit  $\text{H}_2\text{MoO}_4^{2-}$  (**1**) entre en réactivité avec cette ion  $\text{HO}_2^+$ .

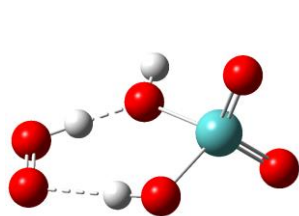
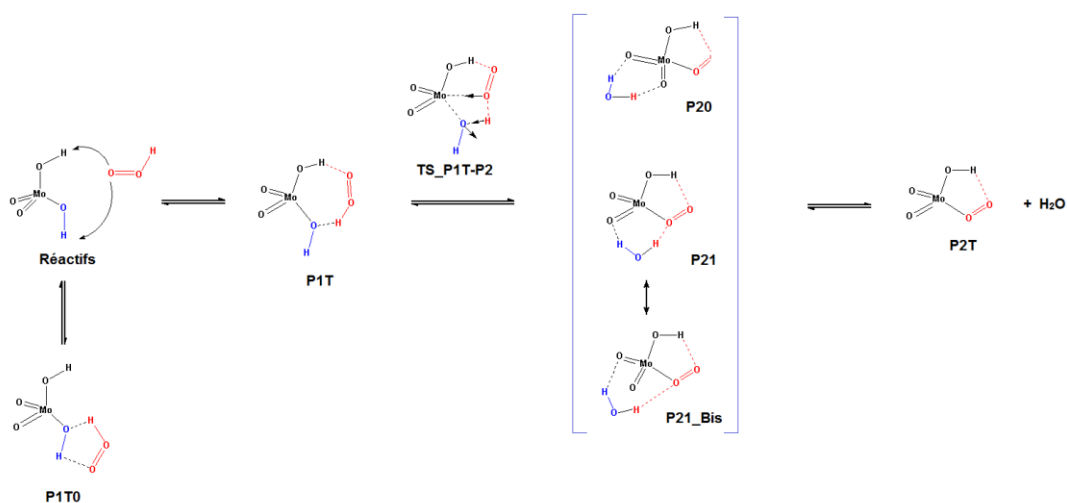
La multiplicité de l'ensemble **1**+  $\text{HO}_2^+$  dépend du type de liaison qui s'établira entre ces deux composés. Plusieurs manières d'approches entre **1** et  $\text{HO}_2^+$  avec différentes multiplicités ont été considérées. Les calculs qui ont abouti à des structures de transition ou d'intermédiaires ont été recensées et regroupée dans les chemins réactionnels réaction2, schémas 2 et 3, et réaction3, schéma 4.

Le long du chemin réactionnel (Réaction2) le complexe **1** réagit successivement avec deux entités du cation  $\text{HO}_2^+$ ; la réaction a lieu en deux étapes :

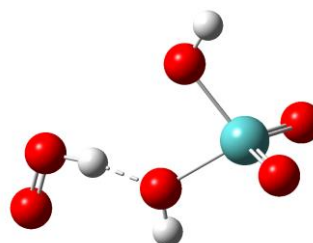
#### *La première étape*

Cette première étape, schéma 2, consiste en la réactivité du complexe **1** ( $\text{H}_2\text{MoO}_4^{2-}$ ) avec une entité de l'ion hydridodioxygène ( $\text{HO}_2^+$ ) qui conduit à la formation de deux produits triplet : **P1T0** et **P1T**. Ces deux produits sont stabilisés par les liaisons hydrogène qui se sont formées entre **1** et  $\text{HO}_2^+$ , cf. figure3. 6. La structure **P1T** est de 3.32 kcal/mol plus stable que la structure **P1T0**.

**Schéma 2.** Chemin réactionnel de la réaction2 du complexe  $H_2MoO_4^{2-}$  avec  $O_2H^+$



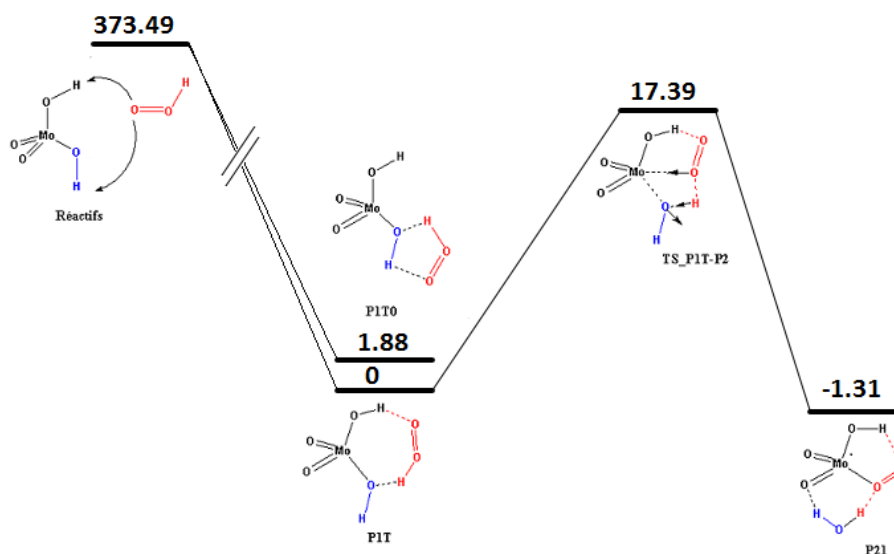
**P1T (0.0)**



**P1T0 (3.32 kcal/mol)**

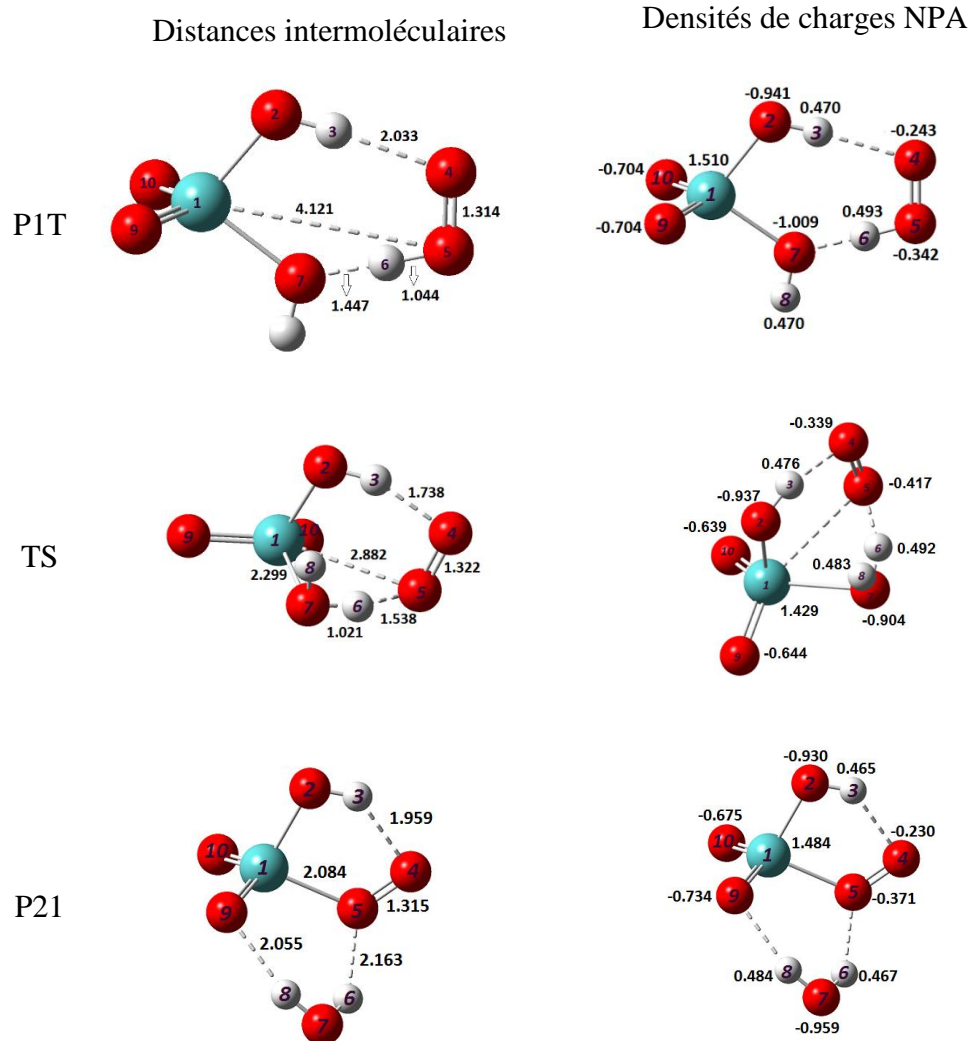
**Figure3. 6.** Les structures des système  $I+HO_2^+$  optimisées au niveau WB97XD/GEN1. Entre parenthèses, sont données les énergies relatives.

Le complexe **P1T** évolue le long de la coordonnée de réaction jusqu'à la formation du produit **P2T**, tel que mentionné dans le schéma 2. Le profil énergétique obtenu est donné dans la figure3. 7. Toutes les structures ont été complètement optimisées. Quelques paramètres géométriques et les charges atomiques NPA sont données dans la figure 3. 8.



**Figure3. 7.** Profil énergétique de la réaction 2 première étape (Schéma 2).  
Les énergies relatives sont données en kcal/mol

Quelques paramètres géométriques et électroniques des structures optimisées de l'étape 1 sont donnés dans la figure 3. 8. L'analyse de cette figure montre que, le long de cette étape, les distances Mo-O5 et O7-H6 se rétrécissent pour former des liaisons Mo-O et O-H et les liaisons O5-H6 et Mo-O7 se rompent pour passer respectivement de 1.044Å et 2.047Å à l'état **P1T** et à 2.163Å et 3.629Å dans l'état **P21**. Du point de vue de charge NPA, cette figure montre que la formation du complexe **P1T** est fortement stabilisée par le transfert de charge de 1.092 électrons du complexe négatif **1** vers l'ion HO<sub>2</sub><sup>+</sup>. Lors du passage de l'état **P1T** vers **P21**, les atomes O7, H6 et H8 se rapprochent pour former la molécule d'eau. La charge totale de ces trois atomes passe de -0.046 au niveau de **P1T** à -0.008 au niveau de **P21**.



*Figure 3. 8. Paramètres géométriques et électroniques des structures optimisées de la réaction 2 (étape 1) calculés au niveau WB97XD/GEN2.*

### *La deuxième étape*

Au niveau de **P2T**, le degré d'oxydation de Mo est de +V. Le complexe est dans un état triplet. Nous n'avons pas encore déterminé la barrière énergétique qui sépare ce complexe dans son état triplet (**P2T**) et sa structure dans son état singulet (**P2S**). La structure **P2S** a été complètement optimisée et le calcul de fréquences montre que c'est une structure stable.

Dans cette deuxième étape de la réaction 2, schéma 3, le complexe, sous ses deux structures **P2T** et **P2S**, réagira avec une autre entité de l'ion hydridodioxygène ( $\text{HO}_2^+$ ). Les profils énergétiques obtenus et les structures optimisées sont donnés dans les figures 3.9 et 3.10.

Schéma3. 2<sup>ème</sup> étape de la réaction2 : réaction de P2 avec O<sub>2</sub>H<sup>+</sup>.

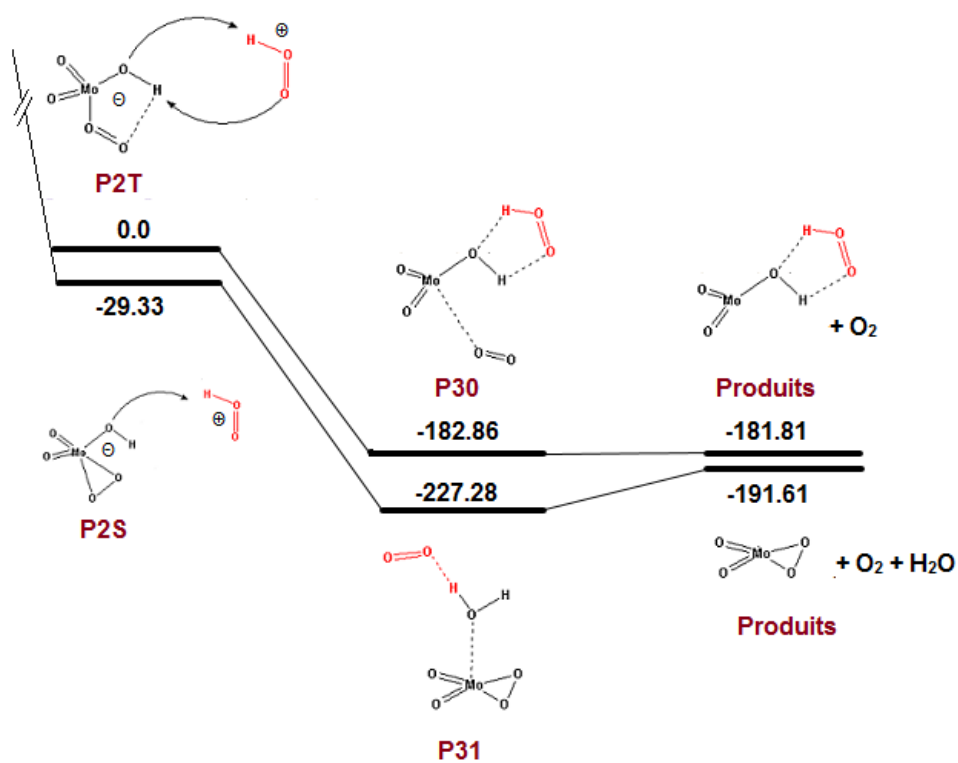
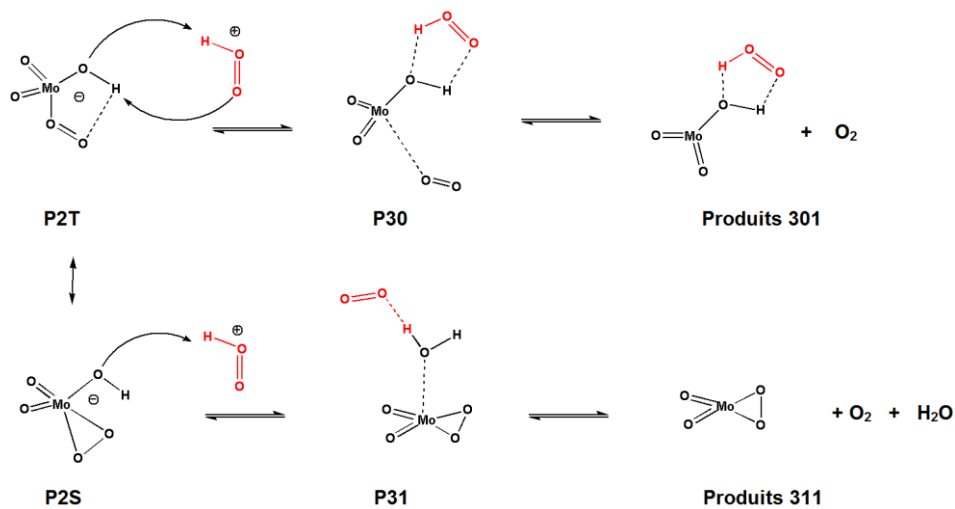
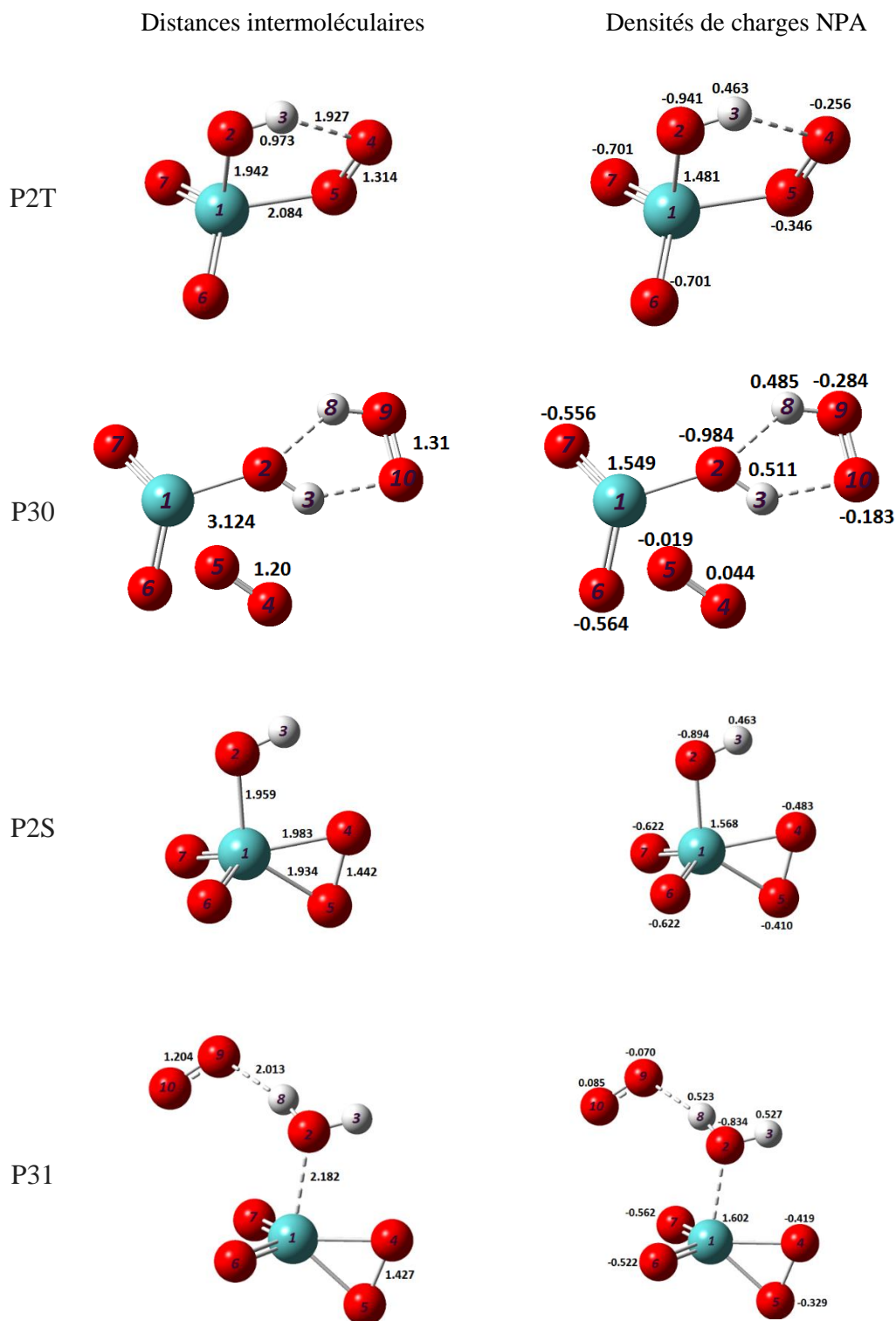


Figure3.9. Profil énergétique de la réaction 2 (Schéma 3.3). Les énergies relatives sont données en kcal/mol

La réaction de **P2T** avec l'ion  $\text{HO}_2^+$ , figures 3.9 et 3.10, conduit à la formation du complexe **P30** qui s'apprête à éliminer une molécule de dioxygène. Les résultats de la figure 3. 8 montrent que les deux atomes O4 et O5 étaient chargés, respectivement, de -0.256 et -0.346 au niveau du réactif **P2T** avant l'approche de  $\text{HO}_2^+$ , leurs charges devenant, respectivement, de 0.044 et -0.019 à la fin de la réaction. De même, la distance Mo-O5 de 2.084 Å (une longueur d'une liaison simple Mo-O) au niveau de **P1T**, devient 3.124 Å au niveau de **P30**. Ces observations signalent la formation de la molécule de dioxygène. Le départ de la molécule de  $\text{O}_2$  a été stimulé par l'addition de l'ion  $\text{HO}_2^+$  qui attire vers lui une grande quantité de charge (un électron) du complexe du molybdène. En effet, au niveau de **P30**, la charge de ce groupement, qui est maintenant engagé dans des liaisons hydrogène, est de +0.018, alors qu'elle était de +1.000 au niveau des réactifs.

Lorsque la forme singulet **P2S** de **P2** réagit avec l'ion hydridodioxygène, les résultats, figures 3.9 et 3.10, montrent l'élimination de deux molécules  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{O}_2$ . D'un côté, à l'approche du cation  $\text{HO}_2^+$ , la distance Mo-O2 passe de 1.959 Å au niveau de **P2S** à la valeur de 2.182 Å au niveau de **P31**. D'un autre côté, la distance O9-H8 passe d'une longueur d'une simple liaison OH à une longueur de 2.013 Å. Ainsi, H8 se détache de O9 pour venir se lier à O2, qui lui-même, a rompu sa liaison avec l'ion métallique Mo. La molécule d'eau  $\text{H}_8\text{O}_2\text{H}_3$  vient de se former.

Du point de vue de charge, figure 3. 10, lorsque l'ion  $\text{HO}_2^+$  s'approche du complexe **P2S**, un transfert de charge a lieu. Ainsi, la charge NPA de l'ensemble des atomes (Mo, O4, O5, O6 et O7) qui forment le complexe **P311** (schéma 3), passe de -0.569 au niveau de **P2S** à -0.230 au niveau de **P31**. Les deux molécules  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  possèdent des charges, respectivement, de 0.015 et 0.216. La charge un peu élevée du groupement  $\text{H}_2\text{O}$  montre que la molécule d'eau est toujours en interaction physique avec le molybdène ; d'ailleurs même la distance entre O2 et Mo n'est pas suffisamment longue pour dire que les deux systèmes chimiques sont totalement indépendants.



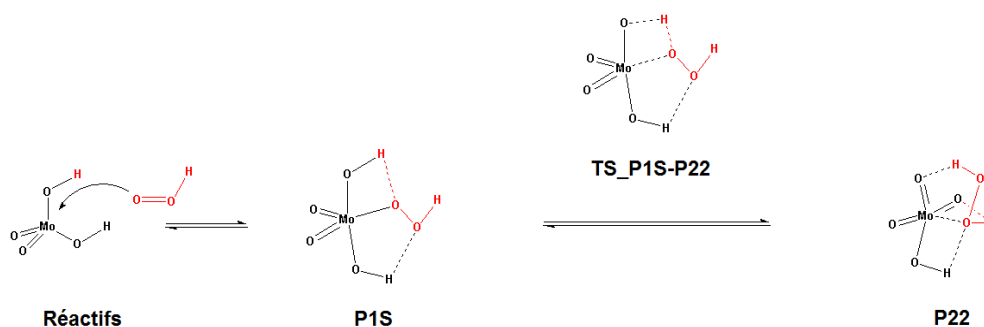
**Figure3. 10.** Paramètres géométriques et électroniques des structures optimisées de la réaction 2 étape 2 calculés au niveau WB97XD/GEN2.

### 3.4.3. Réactivité de $\text{H}_2\text{MoO}_4^{2-}$ avec l'hydridodioxygène ( $\text{HO}_2^+$ ) : 2<sup>ème</sup> cas

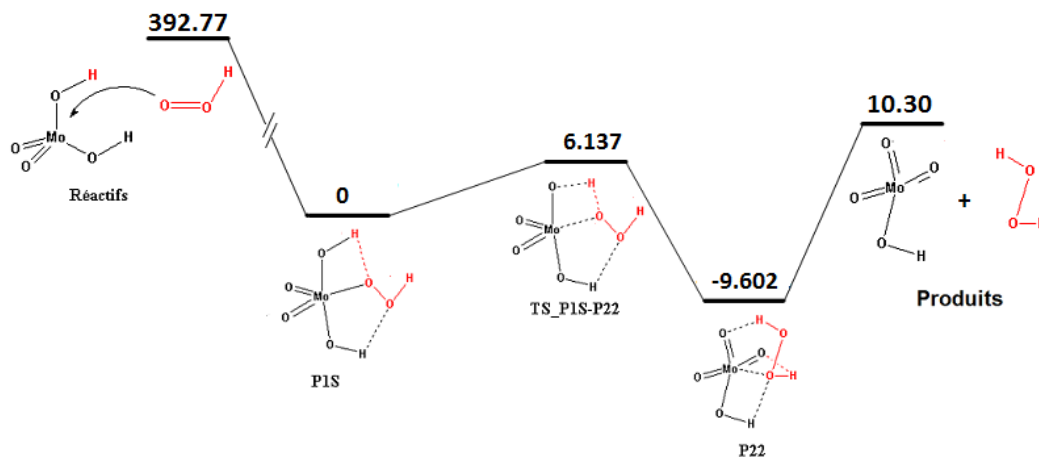
La réaction 3 désigne la réactivité de la deuxième structure de **1** avec l'acide conjugué  $\text{HO}_2^+$ . Après plusieurs tentatives, en faisant varier la multiplicité et la direction d'attaque, nous avons abouti au chemin réactionnel présenté dans le Schéma 4.

Les profils énergétiques, les paramètres géométriques et les charges NPA sont donnés dans les figures 3.11 et 3.12.

*Schéma 4. Chemin réactionnel de la réaction 3 du complexe  $\text{H}_2\text{MoO}_4^{2-}$  avec  $\text{HO}_2^+$ .*



L'attaque du complexe par l'ion hydridodioxygène conduit à la formation d'une liaison Mo-O et de deux liaisons hydrogène dans le complexe **P1S**. L'un des atomes d'hydrogène du complexe **1** est alors attiré par l'oxygène non protoné de l'ion  $\text{HO}_2^+$  ; la molécule de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se forme et est prête à se détacher du complexe. Le profil énergétique obtenu est donné dans la figure 3. 11.

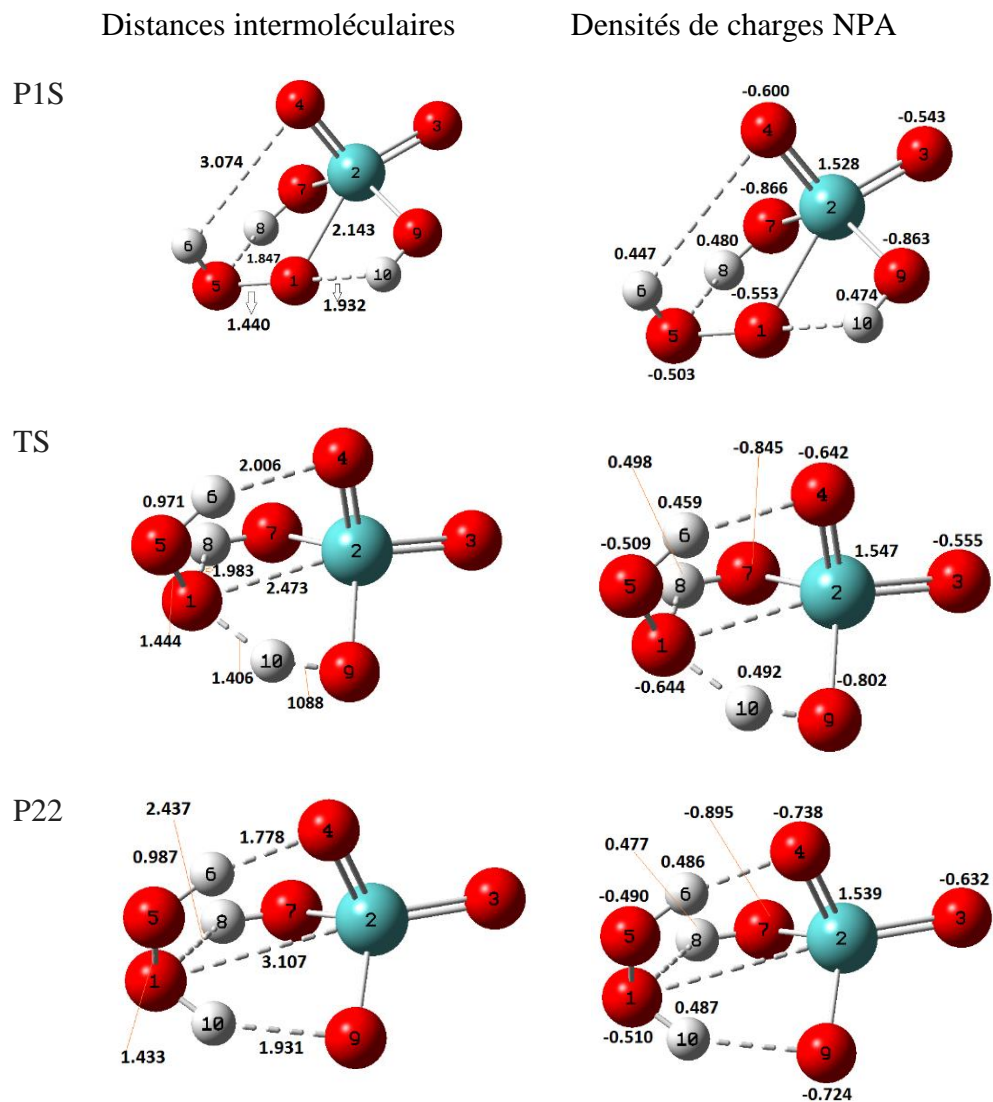


**Figure3. 11.** Profil énergétique de la réaction 3 (Schéma 4). Les énergies relatives sont données en kcal/mol.

Les résultats de la figure 3. 11 montrent que le cation  $\text{HO}_2^+$  forme un complexe très stable **P1S** avec la formation d'une liaison covalente entre l'oxygène du cation et le molybdène du complexe **1**. Les atomes d'hydrogène liés aux atomes d'oxygène du complexe entrent en interaction électrostatique (liaison hydrogène) avec l'oxygène du  $\text{HO}_2^+$ . La barrière d'activation de cette réaction n'est que de 6.14 kcal/mol. Le produit de **P22** est plus stable que **P1S** de -9.60 kcal/mol.

On observe dans la figure 3. 12 que les distances Mo-O1, O9-H10 s'allongent et se rompent en passant du réactif **P1S** au produit **P22** en passant par l'état de transition TS. Ainsi, la distance, en Å, Mo-O1 passe de 2.143 (**P1S**) à 2.473 (**TS**) et enfin à 3.107 (**P22**). La distance O9-H10, quant à elle, évolue de 0.967 (**P1S**) à 1.089 (**TS**) et atteint la valeur de 1.932 au niveau du produit **P22**. Parallèlement, les deux atomes O1 et H10 se rapprochent. La distance O1-H10 passe de 1.932 (**P1S**) à 1.406 (**TS**), puis à 0.980 (**P22**).

Le charge NPA du cation  $\text{HO}_2^+$  devient, lorsqu'il est attaché au complexe, -0.589 ; soit un transfert de charge énorme, 1.589 électron, a eu lieu de ce cation vers le complexe. Lorsque la molécule de  $\text{H}_2\text{O}_2$  s'apprête à quitter le complexe, sa charge n'est que de -0.027.



**Figure3. 12.** Paramètres géométriques et électroniques des structures optimisées de la réaction 3 calculés au niveau WB97XD/GEN2.

## Conclusion Générale

Dans ce travail, nous nous sommes proposés d'étudier le mécanisme réactionnel de régénération du catalyseur, le POM de type Anderson  $[\text{Mo}_6\text{O}_{24}]^{5-}$ , d'une réaction d'oxydation. Au cours de cette réaction, le POM se trouve impliqué dans des réactions cycliques d'oxydoréduction en présence du dioxygène dans un milieu acide.

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé les méthodes de la chimie computationnelle. Vu le temps que nous avons et les moyens mis à notre disposition, (de simples micro-ordinateurs portables), les calculs n'ont pas été réalisés sur la structure réelle du POM, mais sur son monomère de base  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Etant donné la structure de ces systèmes, la nature des interactions mises en jeu et le type d'atomes présents, le choix de la méthode a été porté sur la fonctionnelle WB97XD développée en 2008 et les bases combinées : doubles zêta Lan12DZ (avec ECP) pour les métaux et double zêta 6-31G(d,p) et triple zêta 6-311++G(d,p) pour les atomes H et O.

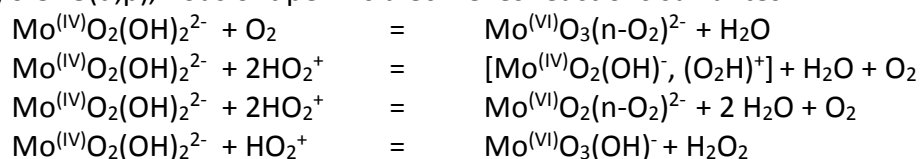
En tenant compte des différentes multiplicités de spin possibles et des multiples directions d'attaque, plusieurs structures et mode de réactivité ont été considérés. L'analyse de ces chemins réactionnels a été faite sur la base des structures géométriques, des charges NPA et des profils énergétiques. Les résultats des chemins optimisés ont permis de ressortir les points principaux suivants :

- La réactivité de  $\text{Mo}^{(\text{IV})}\text{O}_2(\text{OH})_2^{2-}$  avec le dioxygène produirait le complexe  $\text{Mo}^{(\text{VI})}\text{O}_3(\text{n-O}_2)^{2-}$ .
- La réactivité de  $\text{Mo}^{(\text{IV})}\text{O}_2(\text{OH})_2^{2-}$  avec l'hydridodioxygène ( $\text{HO}_2^+$ ) conduirait à la formation des complexes :  $\text{Mo}^{(\text{IV})}\text{O}_2(\text{OH})^{-1}$ ,  $\text{Mo}^{(\text{VI})}\text{O}_2(\text{n-O}_2)$  et  $\text{Mo}^{(\text{VI})}\text{O}_3(\text{OH})^{-1}$ .

Enfin, cette étude a permis d'éclaircir certains modes de ré-oxydation du complexe  $\text{MoO}_2(\text{OH})_2^{2-}$  par sa réaction avec le dioxygène et de son acide conjugué l'hydridodioxygène ( $\text{HO}_2^+$ ). Les résultats de cette étude sont très utiles pour les théoriciens et les expérimentateurs. Tout de même, pour qu'ils soient exploitables, ils doivent être améliorés en considérant l'effet du solvant et en tenant compte du reste du complexe d'Anderson.

## Résumé

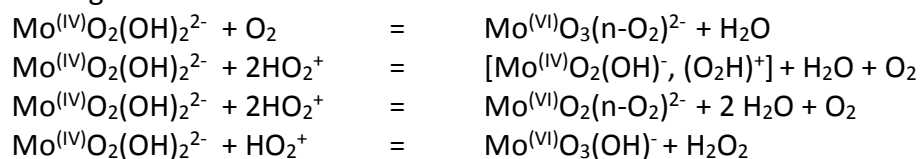
Bien que les POMs sont très utilisés comme catalyseurs en industrie et au laboratoire, le mécanisme d'intervention de ces oxoclusters dans ces réactions reste inconnu. Le but de ce présent travail est proposer un schéma du mécanisme de régénération du POM d'Anderson réduit par le dioxygène et l'hydridodioxygène. Au moyens des méthodes de la chimie computationnelle, plusieurs modes et directions d'attaque entre ces deux espèces ( $\text{Mo}^{(\text{IV})}\text{O}_2(\text{OH})_2^{2-}$  et  $\text{O}_2$  ou  $\text{HO}_2^+$ ) ont été étudiés. Les résultats obtenus, au niveau WB97XD et la combinaison des bases Lanl2DZ et 6-311++G(d,p)//6-31G(d,p), nous ont permis d'écrire les réactions suivantes :



*Mots clefs : polyoxométallates, régénération, DFT, catalyseur, oxydation du molybdène.*

## Abstract

Although POMs are widely used as catalysts in industry and in the laboratory, the mechanism by which these oxoclusters respond to these reactions is unknown. The purpose of this work is to propose a diagram of the regeneration mechanism of Anderson's POM reduced by dioxygen and hydridodioxygene. Using computational chemistry methods, several modes and directions of attack between these two species ( $\text{Mo}^{(\text{IV})}\text{O}_2(\text{OH})_2^{2-}$  et  $\text{O}_2$  ou  $\text{HO}_2^+$ ) were studied. The results obtained, at the WB97XD level and the combination of the basis Lanl2dz and 6-311+++G(d,p)//6-31G(d,p), allowed us to write the following reactions:



*Key words: polyoxometallates, regeneration, DFT, catalyst, oxidation of molybdenum.*