

République Algérienne Démocratique Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة ابن خلدون - تيارت
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
كلية علوم المادة
Département de Chimie
قسم الكيمياء

Mémoire

Présenté par :
ALLA ABDENOUR
AIT YALA MOHAMED

Master
Filière : Chimie
Spécialité : chimie des Matériaux

Sujet :

Etude comparative des organo-germatranes et leurs radicaux cations par DFT. Ab initio et par spectro-électrochimie RPE

Soutenu le : 08/09/2020

Devant le jury :

M^r. B. DAHO	Président « MAA »	UNIV. Tiaret
M^{me}. M. DRISSI	Examinatrice « MCA »	UNIV. Tiaret
M^{me}. S. SOUALMI	Encadreur « MCA »	UNIV. Tiaret

2019/2020

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



Remerciements

On remercie en premier lieu notre dieu qui nous a éclairé le chemin du savoir et qui nous a donné la volonté et la patience d'achever ce modeste travail.

J'adresse mes vifs remerciements à l'encadreuse Madame SOUALMI SAIDA maitre de conférences 'MCA' à L'université de Tiaret pour sa patience, ses Précieux conseil set son aide qui ont contribué à orienter et à réaliser notre travail.

On remercie sincèrement Monsieur B. DAHO Maitre assistant 'MAA' à l'université de Tiaret, qui a accepté la présidence du jury. On remercie Madame M. DRISSI, maitre de conférence 'MCA' à l'université de Tiaret d'avoir accepté d'examiner ce travail.

On remercie toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail et qui ont toujours cru en nous.



*D*édicaces *D*édicaces

Je dédie ce modeste travail à :

*Mes chers parents pour leurs patiences et leurs
Sacrifices*

A mes très chères sœurs.

*A mon grand frère : Sofiane et A toute ma
famille*

Une spéciale dédicace à mon binôme ABDENOUR

A tous mes amis (es).

*Et toute la promotion de master 2 chimie des
matériaux.*

Enfin à tous ceux qui nous sont très chers.

AIT YALA Mohamed



*D*édicaces *D*édicaces

*Je dédie ce modeste travail à : Mes chers
parents pour leurs patiences et leurs
Sacrifices, leur tendresse, leur soutien et leurs
prières tout au long de mes études.*

*A mes très chers frères : Mohamed, Saif eddin et a toute
ma famille.*

*Une spéciale dédicace à mon binôme Mohamed
A tous mes amis (es).*

*Et toute la promotion de master 2 chimie des
matériaux.*

Enfin à tous ceux qui nous sont très chers.

ALLA ABDENOUR

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I Bibliographie sur les germatranes	
I. Introduction.....	2
II. La géométrie de la molécule de germatranes.....	2
III. Importance et application de germatranes.....	2
IV. Méthodes de synthèse des germatranes Formule développée germatranes.....	3
IV.1 Réaction de trialkoxygermanederivé des composés organo- germaniques avec tri Éthanolamines (transalkoxylation).....	3
IV.2 Réaction trichlorogermane avec les composés organosiliciques.....	4
IV.3 Synthèse de Allylicgermateranesest dériver de tri éthanolamine.....	4
IV.4 Synthèse et structure cristalline de la germa trane E-N (CH) ₂ CH ₂ O ₃ GeC (Br)=C(Br)Ph...5	
IV.5 Synthèse et structure de Furylgermatrane (VII).....	5
IV.6 Synthèse et structure de 1-(Trifluoromethyl) germa Trane CF ₃ Ge(OCH ₂ CH ₂) ₃ N.....	6
Chapitre II Voltampérométrie cyclique et résonance para magnétique RPE	
I. Introduction.....	7
II. Voltampérommétrie cyclique.....	7
II.1 Définition de la voltampérommétrie cyclique.....	7
II.2 Principe de la voltampèremètre cyclique.....	8
II.3 Voltammogramme courbe à potentiel courant.....	9
II.3.1 Courants de pics dans des systèmes électrochimiques.....	10
II.4 La déference entre un système électrochimique par voltampèremètreà balayage linéaire etcyclique.....	10
II.5 Electrochimie outil préparatif.....	11
II.5.1 Potentiel contrôlé.....	12
II.5.2 L'intensité imposée.....	12
II.6 Méthode de résolution des équations intégral dérivant les courbes de la voltampérommétrie cyclique.....	13
III. Résonance para magnétique électronique RPE	14
III.1 Définition de la RPE.....	14
III.2 Principe de la RPE.....	14
III.3 Effet de Zeeman.....	15
Chapitre III Modélisation moléculaire	
I. Introduction.....	18

Sommaire

II.	Modélisation moléculaire.....	18
II.1	Les méthodes quantiques.....	19
II.1.1	Les méthodes ab-initio.....	19
II.1.2	Méthode HartreeFock.....	19
II.1.3	Les méthodes semi-empiriques	20
II.1.4	Méthodes basées sur la fonctionnelle de la densité (Density Fonctionnel Theory, DFT)	21
II.1.4.1	. Bases de calculs	21
II.2	Mécanique moléculaire	22
II.3	Dynamique moléculaire	22
III.	Equation de Schrödinger.....	22
III.1	Fonction d'onde et orbitales moléculaires.....	23
IV.	Description du logiciel de la chimie quantique Gaussian 0.9.....	24
IV.1	Méthodes de calculs accessible sur Gaussian09.....	24
V.	Le logiciel GaussView05.....	25
Chapitre IV		
Résultats et discussion		
I.	Introduction	27
II.	Etude des composés organogermatranes par voltampérométrie cyclique.....	27
III.	Optimisation géométrique des molécules des germatranes.....	29
IV.	Etude de la réactivité des germatranes par les calculs Ab initio et DFT.....	33
V.	Etude des radicaux cation des organogermatranes spectro électrochimie (Résonance paramagnétique « RPE »).....	42
VI.	Corrélation de $E_p-\sigma^*$ et E_p-IP	43
VII.	Conclusion.....	45
	Conclusion générale	46

Liste des Figures

Liste des figures

Figure I.1 Formule développée du germatrane.....	2
Figure I.2 Furylgermatrane.....	6
Figure II.1 Montage electrodes pour la Voltampèremmètrie cyclique.....	8
Figure II.2 Voltammogramme observé dans le cas d'un système rapide.....	9
Figure II.3 Voltammogramme observé dans le cas d'un système irréversible.....	9
Figure II.4 Voltampérogrammes (balayage linéaire)	12
Figure II.5 Variation de la quantité de produit formé et de l'intensité en fonction du temps Potentiel contrôlé	15
Figure II.6 électro spin d'un atome.....	15
Figure II.7 Spectres typiques d'absorption (courbe du haut) et de la dérivée première de l'absorption (courbe du bas) obtenus à fréquence fixe et en faisant varier le champ magnétique statique externe	17
Figure IV.1 Voltammogrammes a courant-normalisé dans CH ₃ CN/0.1 M Bu ₄ NPF ₆ sur une électrode CV	27
Figure IV.2 : Voltampérométrie (courant normalisé) dans CH ₃ CN / 0,1 M Bu ₄ NPF ₆ à une électrode GC	27
Figure IV.3 Structure optimisée de R=p-Me ₂ N-C ₆ H ₄ (germatrane 1a)	29
Figure IV.4 Structure optimisée de R= R=o-F-C ₆ H ₄ (germatrane 1d)	29
Figures IV.5 Structure optimisée de R=o-Br-C ₆ H ₄ (germatrane 1C).....	30
Figures IV.6 Structure optimisée de R=2-(5-(2-thienyl) -thienyl) (germatrane 3 e).....	30
Figure IV. 7 : Structure optimisée de R=2-(5-Me-thienyl) (germatrane 3b).....	31
Figure IV. 8 Structure optimisée de R=2ph CH ₂ (germatrane 2a).....	31
Figure. IV.9 Orbitale de frontière occupée de R=p-Me-N-C ₆ H ₄ (1 a) situées dans (par des calculs DFT B3LYP / LANL2DZ // HF / 3-21G (*)).....	33
Figure IV.10 Orbitale de frontière occupée de R=2-(5-Me-thienyl) (3b) situées dans l'atrane .	34

Figure IV.11: Orbitale de frontière occupée de R=2-(5-(2-thienyl) -thienyl) (3e) situées dans l'atrane (par des calculs DFT B3LYP / LANL2DZ // HF / 3-21G (*)).....	36
Figure IV. 12 : Orbitale de frontière occupée de R= (ph-CH ₂) ₂ a. (par des calculs DFT B3LYP / LANL2DZ // HF / 3-21G (*)).....	38
Figure IV. 13 Orbitale de frontière occupée de R=o-B-C ₆ H (germatrane)1 c situées dans l'atrane.....	39
Figure IV.14 Orbitale de frontière occupée de R=o-F-C ₆ H ₄ (1d) situées dans l'atrane (par des calculs DFT B3LYP / LANL2DZ // HF / 3-21G (*)).....	39
Figure IV.15 Spectre RPE du radicale cation 2a+.....	41
Figure IV. 16 Potentiels d'oxydation E _p des germatranes 2a, 1c, 1a, 1d,3b,3e en fonction des constantes inductives σ*.....	43
Figure IV. 17 diagramme E _p -IP des germatranes.....	43

Liste des Tableaux

Liste des tableaux

Tableau IV.1 Paramètres d'électrooxydation des germatranes.....	40
Tableau IV.2 Paramètres géométriques sélectionnés de germatranes neutres et de leurs radicaux cationiques par calculs DFT B3LYP / Lan12DZ // HF / 3-21G (distances en Å, angles en, Fermi Contact.....	40

Liste des Abréviations

Liste des abréviations

ADMP	Propagation matricielle centrée sur Atome (Atome Centered Matrix Propagation)
AM	Austin Model
AS	Asymétrique
CASSCF	Champ multi-configurationnel auto-cohérent.
CNDO	Négligence complète du chevauchement différentiel. (Complete Neglecting of Differential Overlap).
Cv	Cyclo la voltampèremètre
DFT	Théorie de Density Fonctionnel
DM	Dynamique moléculaire.
Ge	Germanium
HOMO	Orbitale moléculaire Haute occupée (Highest Occupied Molecular Orbital)
INDO	Négligence intermédiaire du chevauchement différentiel (Intermediate Neglecting of Differential Overlap).
IP	Potential d'ionisation
IP_A	Potential d'ionisation adiabatique
IP_v	Potential d'ionisation verticale
IR	Infrarouge.
LUMO	Orbitale moléculaire Basse occupée (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
MINDO	Négligence intermédiaire modifiée du chevauchement différentiel (Modified Intermediate Neglecting of Differential Overlap).
MM	Mécanique moléculaire.
MQ	Méthodes quantiques.

NDDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap.
OA	Orbitale Atomique.
OM	Orbitale moléculaire.
PM	Paramétrique Méthode.
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RPE	La Résonance Paramagnétique Electronique.
SOMO	Orbitale moléculaire occupée par un seul électron (Single occupied moléculaire orbitale).
TDDFT	Théorie fonctionnelle de la densité en fonction du temps (Time-dependent density functional theory).

Introduction générale

Introduction générale

L'électrochimie des composés organiques du germanium et du silicium constitue un domaine de recherche d'une très grande actualité compte tenu de son aspect moderne. Sachant que cette spécialité à moins de deux décennies depuis son apparition.

Parmi les composés impliqués dans ces recherches, on note les germatranes et les silatranes qui ne cessent d'attirer l'attention de nombreux chercheurs dans le monde.

En revanche, il nous paraît utile de signaler que les travaux de recherche utilisant les techniques de synthèse classique ont été initiés relativement plutôt que celle de l'électrochimie puisqu'ils datent seulement du début des années soixante-dix. L'objet de la synthèse de ces composés a été associé à des applications à caractère biologique et pharmaceutiques en faisant d'eux une classe de molécules médicamenteuses présentant un intérêt très prometteur en chimie médicinale [1].

A cet effet, il nous paraît très important de noter, à titre d'exemple, l'influence des interactions intramoléculaires trans-annulaires dans les *germatranes* et les silatranes différemment substitués sur les résultats expérimentaux. Ceci a incité les chercheurs à établir une corrélation entre les deux paramètres qui viennent d'être cités. Pour mieux comprendre la nature de ces interactions spécifiques, de nombreux chercheurs se sont rabattue sur la modélisation moléculaire par les méthodes *ab initio* ou *DET* dans l'objectif d'aboutir à des résultats plus fiables vis-à-vis de la corrélation utilisant les effets électroniques et structuraux de ces molécules.

Concernant le contenu de ce manuscrit, il est composé de quatre chapitres :

Dans le premier, nous exposons une bibliographie sur les germatranes ainsi que leurs différents modes de synthèse.

Dans le second chapitre nous présentons la voltampèremètre cyclique et la résonance Para magnétique électronique.

Quant au troisième chapitre, il a été consacré la modélisation moléculaire.

Le quatrième chapitre regroupe l'ensemble des résultats et discussion

On termine par une conclusion générale.

Chapitre I

Bibliographie sur les germatranes

I. Introduction

Les germatranes, dérivés du germanium de la famille des atranes, sont des composés tricycliques avec une penta coordination intramoléculaire de Ge qui montrent une grande palette d'activités biologiques riches et diverses. En raison de leurs propriétés physicochimiques et biologiques uniques, ces composés attirent l'attention des chercheurs ; plusieurs revues couvrent leur synthèse, leur réactivité et leurs propriétés biologiques [2-3]. Poussé par l'intérêt pour les germatranes, un effort remarquable dans leur chimie synthétique a été accompli [4,5]. Par la recherche de la structure chimique, la modélisation moléculaire et les études théoriques de ces composés [6-7] à différents niveaux de théorie, y compris les méthodes corrélatives post Hartee-Fock [7] ont permis une meilleure compréhension de la spécificité de l'Annulaire Trans annulaire $N \rightarrow Ge$ lien et a révélé l'importance de l'interaction de Ge avec tous les 5 substituants [8-9]. L'activité biologique des germatranes qui est étroitement liée au caractère de substitution à Ge a été intensivement étudiée [2,10,4,11,12]. L'étude entreprise afin d'élucider leurs propriétés redox, le rôle d'intramoléculaire $N \rightarrow Ge$ coordonnant les interactions dans leur réactivité électrochimique et une tentative d'utiliser l'électrochimie pour la fonctionnalisation de ces composés.

II. La géométrie de la molécule de germatranes

Les germatranes est des dérivés organiques du germanium, il appartient à la famille des atranes. Ce sont des composés tricycliques présentant une penta coordination intramoléculaire avec le germanium notamment une liaison trans-annulaire liée à l'azote qui est responsable de leur stabilité chimique.

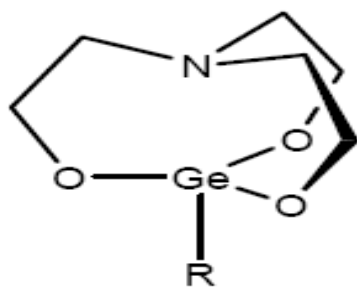


Figure 1 : Formule développée du germatranes

III. Importance et application de germatranes

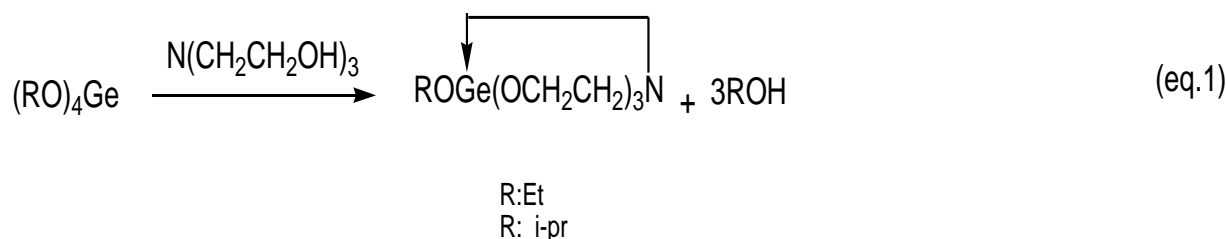
Ces composés exhibant, en générale, un large spectre de l'activité biologique qui confirme leur importance dans diverses applications en pharmacologie et dans les sciences

Médicales. L'activité biologique des germatranes est due à la faible interaction trans-annulaire, [2] elle est liée aux caractères électroniques des substituants liés au germanium [3, 6-9], par exemple présentant des propriétés d'un groupement donneur d'électrons comme il est illustré par la diminution de son potentiel rédox lorsqu'il est substitué par le Ferro cène, l'oxydation des germatranes est plus difficile par rapport à celle de la triéthylamine et d'autres amines tertiaires [13] décrivant la faible densité électronique sur la paire d'électron de l'atome d'azote (N) qui agit comme un centre de réaction ou se produit le transfert d'électrons au cours d'oxydation.

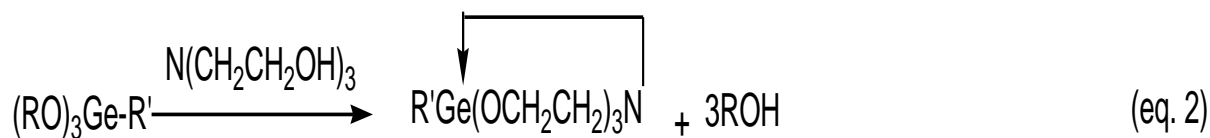
IV. Méthodes de synthèse des germatranes Formule développée germatranes

IV.1 Réaction de trialkoxygermanederivé des composés organo-germaniques avec tri éthanolamines (transalkoxylation)

La trans-alkoxylation est la réaction de tri-ou tetraalkoxygermanes avec les trialkanolamines. Cette méthode a été décrite pour la première fois en 1965 par Mehrotra et al. [14]. Cependant, l'inconvénient majeur de cette méthode est l'instabilité de l'alkoxygermanes $(RO)_4Ge$ à cause de son hydrolyse presque spontanée.



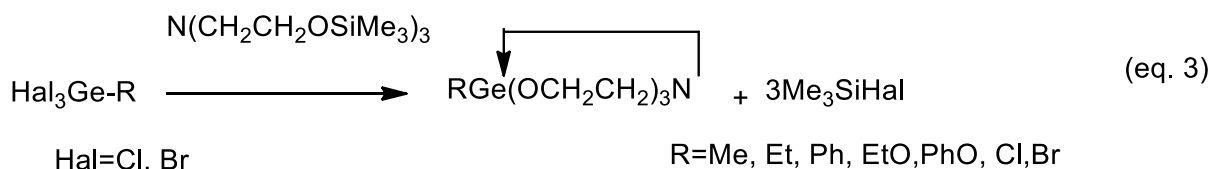
La méthode de trans-alkoxylation a été utilisée par plusieurs groupes de chercheurs [15,4-5] pour la synthèse des germatranes substitués. Les rendements des germatranes substitués obtenus étaient inférieurs de ceux de leurs homologues non substitués (50–70%) [14].



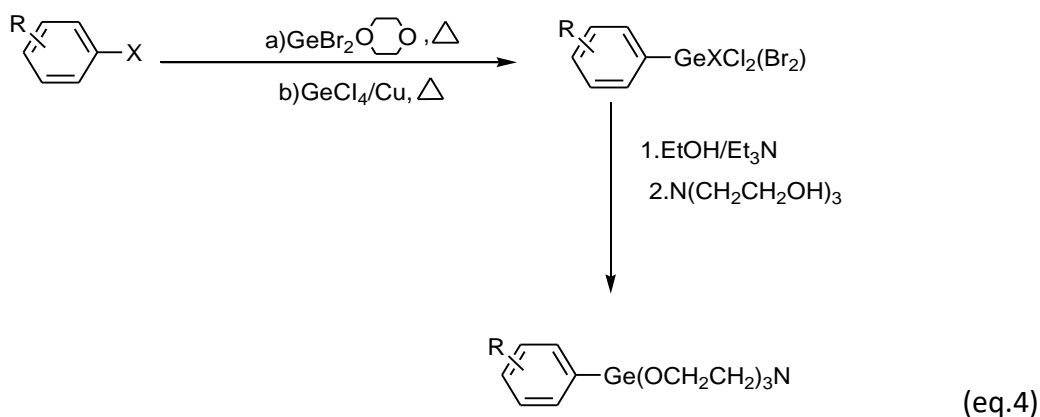
R' : alkyle, cyclo alkyle, adamantyle, Ary alkyle, alkyles, aryleHeteroaryy, le halogenoalkyle, cyanoalkyle, amidomethyle, Aminocarbonylméthyle, aminocarbonylOx méthyle, silyl alkyne, thiocyanato etc....

IV.2 Réaction trichlorogermane avec les composés organosiliciques

Le N, N, N-tris(triméthylsilyloxyéthylane) amine a été utilisé pour la synthèse des germatranes mais, cette méthode s'est révélée limitée par les faibles rendements qu'elle fournit (37-85%). Elle a été utilisée pour la synthèse des séries de de furyl- et de thienylgermatranes [16].

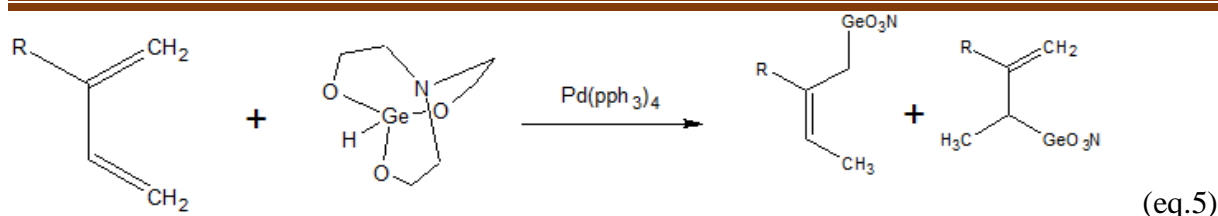


En 2002, une série de composés qui appartenant à un autre type de germatranes inconnus (tolylgermatranes) a été obtenue par Lukevics et al. [10]. Les tolylgermatranes ont été obtenus après les conversions suivantes : insertion du di bromure du germanium dans la liaison Carbon-brome du benzyle ou le bromure du bromobenzyle. La conversion du benzyle ou bromobenzyltribromogermanes dans les dérivées de triéthoxy par alcoolyse, et trans-alkoxylation avec la tri éthanolamine germatranes (eq 3). Cette série de germatranes utilisées dans ce travail.



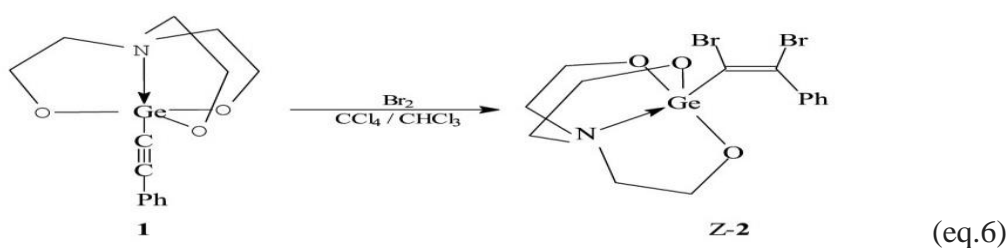
IV.3 Synthèse d'allylique germatranes est dériver de tri éthanolamine

La Réaction de transition entre le Ge (IV) [germanium chlorohydrate] plus allylique tributyl stananes suivies par une alcoolyse et une réaction trithonon amine. Ou par la méthode deux à l'aide du palladium Pd (pPh₃) hydro-germylation de diènes conjugués par germatranes [N(CH₂CH₂O)₃GeH] donne deux formes E ou Z mais la deuxième méthode donne seulement allylique germatranes de forme Z.



IV.4 Synthèse et structure cristalline de la germa trane E-N (CH₂)₂CH₂O₃GeC (Br)=C(Br)Ph

La réaction du (phénylacétylényl) triéthoxygermane, (EtO)₃GeC≡CPh₍₃₎, avec le brome dans la solution CHCl₃/CCl₄ conduit à un mélange de Z-et-E- (EtO)₃GeC (Br)=C(Br)Ph₍₄₎ dans le Rapport Z/E= 3/1. Le traitement de ce produit avec N (CH₂CH₂OH)₃, Donne un mélange de Z- et EN (CH₂CH₂O)₃GeC (Br)=C(Br)Ph₂ avec un rendement élevé. Le composé E-2 a été isolé avec un rendement de 16%. La composition moléculaire et la structure de tous les nouveaux composés ont été établies par analyses élémentaires, N(CH₂CH₂O)₃ GeC≡CPh₁.



IV.5 Synthèse et structure de Furylgermatrane (VII)

2-Bromofuran et le complexe de dioxane de germanium (II) dibromide chauffés dans une ampoule scellée. La solution qui en a résulté a été distillée en une fraction d'ébullition est recueillie pour produire 2-furyltribromogermane (67%). À une solution de 2-furyltribromogermane en éther refroidi à une certaine température, l'ajout de drop Wise une solution éthanol de triéthylamine suivie par le chauffage à la température ambiante et l'ébullition. Après refroidissement, le sel de triméthylamine filtré.

Au filtrat refroidi en ajoutent triéthanolamine par goutte à goutte dans le mélange de réaction en agitant à température ambiante et le refroidissement de la réaction donne un nouveau produit

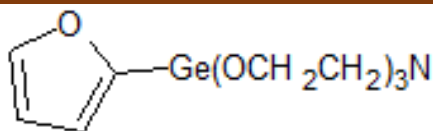
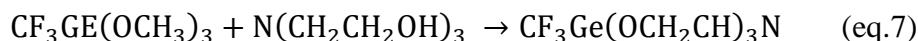


Figure 2 Furylgermatrane

IV.6 Synthèse et structure de 1-(Trifluorométhyl) germatrane CF₃Ge(OCH₂CH₂)₃N

1-(Trifluorométhyl) germa Trane a été obtenu de CF₃Ge(OCH₃)₃ et tri éthanolamine en tétrahydrofurane selon (Eq.7). [18]



La recristallisation du méthanol ou de l'acétone donne des cristaux incolores qui sont stables dans l'air et insolubles chez les solvants non polaires, mais facilement solubles dans les solvants polaires comme le diméthylformamide, diméthylsulfoxyde, ou N méthyl pyrrolidone.

La stabilité thermique est plus élevée que celle du silatrane. Les cristaux se décomposent sans fondre en deux étapes exothermiques, la première se produisant avec une perte de 19% de son poids (perte de CF₂ : 17,4%), la seconde conduisant à une dégradation complète. Le chauffage donne 1-fluorgermatrane qui a été clairement identifié par la spectroscopie RMN en raison de couplages fluorés caractéristiques [18].

Chapitre **II**

Voltampérométrie cyclique et
résonance para magnétique RPE

I. Introduction

De nombreuses méthodes dynamiques en chimie électro analytique ont été développées au cours des dernières décennies. Parmi ceux-ci, la voltampérométrie cyclique (CV) qui a gagné la plus grande popularité. Elle a déjà largement supplanté la polarographie classique, à l'exception de problèmes purement analytiques. Ses applications vont de l'étude de simples processus redox en chimie organique et inorganique et à la caractérisation des processus de transfert multi électrons en biochimie et en chimie macromoléculaire.

Il y a deux raisons principales à cette évolution. Une analyse mathématique exacte de la base théorique de la méthode qui existe depuis 15-20 ans. Par conséquent, il a été possible de fournir une interprétation quantitative de toutes les variantes importantes des processus électrochimiques en termes de leur réponse voltampérométrique [19-20]. De plus, les méthodes numériques modernes facilitent le calcul des courbes voltammétriques pour les processus électrochimiques complexes [21-22]. Une deuxième considération a été décisive pour la popularité de la méthode. La détermination des intermédiaires réactifs et leur analyse cinétique promettent de devenir des applications majeures de la voltampérométrie cyclique ainsi que la caractérisation de la thermodynamique des systèmes redox. En outre, la voltampérométrie est de plus en plus utilisée comme technique d'étude de tous les types de processus d'interface [23-24].

La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) permet de mettre en évidence les défauts ponctuels dans lesquels est impliqué au moins un électron célibataire ou non apparié. Cette technique, utilisée depuis 30 ans pour caractériser les défauts ponctuels, se révèle très complémentaire de l'annihilation de positons. Les paramètres de RPE (spin, dépendance angulaire, interactions hyperfines...) des signaux détectés fournissent des informations relativement à la configuration du défaut et à son état de charge [25].

II. Voltampérométrie cyclique

II.1 Définition de la voltampérométrie cyclique

La Voltampérométrie (**voltammétrie**) cyclique ou triangulaire est une méthode simple et directe pour mesurer le potentiel formel d'une demi-réaction lorsque les formes oxydées et réduites sont stables pendant le temps nécessaire pour obtenir un voltammogramme

(courbe du courant en fonction du potentiel), La technique de voltampérométrie cyclique se basent sur l'étude de la relation (Red/Ox) qui s'établit entre le potentiel d'électrode E et le courant i [26].

II.2 Principe de la voltampérométrie cyclique

La Voltampérométrie cyclique est la méthode d'analyse électrochimique la plus utilisée. Elle permet de déterminer de potentiels d'oxydation ou de réduction mais aussi de comprendre les mécanismes de réactions mis en jeu dans le milieu réactionnel.

Son principe est comparable à celui de la Voltampérométrie linéaire mais le balayage des potentiels s'effectue de façon cyclique

En voltampérométrie cyclique, l'espèce électro-active arrive à la surface de l'électrode par diffusion pure en absence de toute agitation du milieu. Pour cela, un électrolyte support non électro actif utilisé en large excès assure la conductivité du milieu par migration. Dans ces conditions, même si l'espèce électro active est ionique, le courant de migration de celle-ci est négligeable, Par convention, les courants anodiques sont définis positifs, les courants cathodiques -négatifs et le potentiel est représenté croissant vers la droite [27].

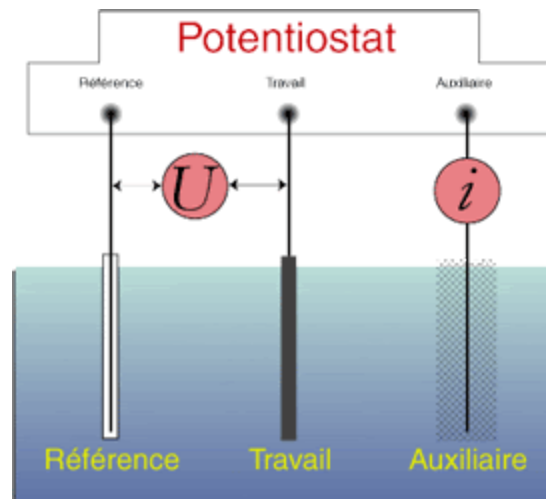


Figure II.1 : Montage a trois électrodes pour la voltampérométrie cyclique

II.3 Voltammogramme (courbe de potentiel en fonction du courant)

Ainsi, après avoir balayé vers les potentiels anodiques (réalisation d'une oxydation), le sens de variation du potentiel est inversé vers les Potentiels cathodiques. Si le balayage est suffisamment rapide, le produit formé à l'allé peut se réduire lors du balayage retour. Le

voltammogramme enregistré alors montre les courbes de polarisations anodique et cathodique du système, Pour un système de transfert d'électron rapide (processus réversible), le voltammogramme caractéristique correspond à celui représenté sur (la figure II.2) [28].

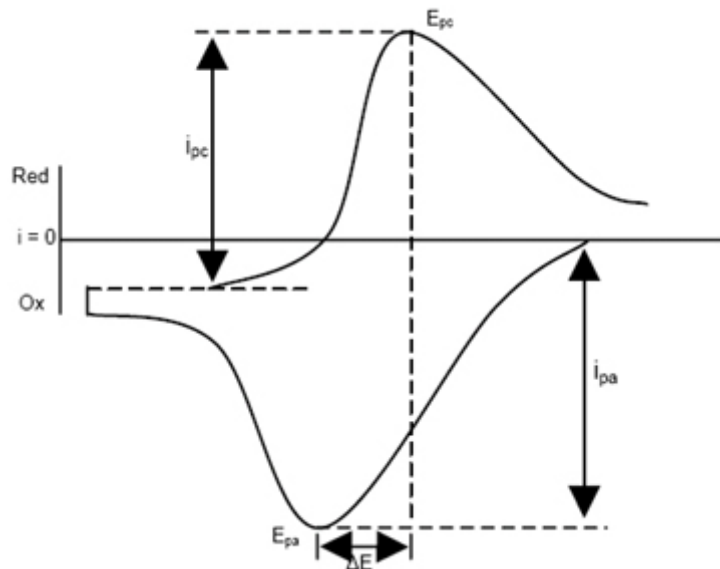


Figure II.2 : Voltammogramme observé dans le cas d'un système rapide [29].

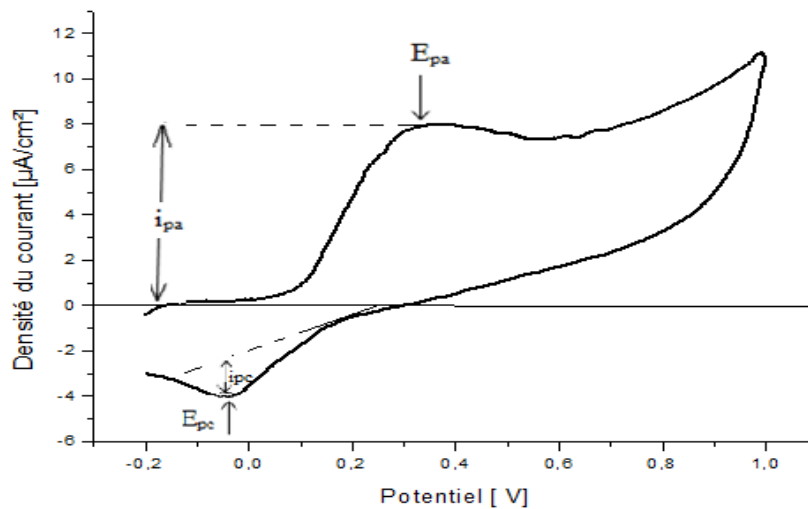


Figure II.3 : Voltammogramme observé dans le cas d'un système irréversible [30].

La valeur initiale du potentiel est choisie de façon à ce qu'aucun courant d'électrolyse ne traverse la solution contenant la réduction. Le potentiel est ensuite balayé dans le sens positif et des potentiels croissants. Lorsqu'il atteint une valeur suffisamment positive, un courant anodique apparaît.



Le courant cathodique croît rapidement et passe par un maximum I_{pc} (courant de pic cathodique). Le courant de réduction diminue à cause de l'épuisement à l'électrode de la forme Ox. Le premier cycle est alors bouclé quand le potentiel retourne à une valeur nulle.

Les valeurs importantes d'un voltammogramme sont donc

- ❖ Le courant de pic anodique I_{pa}
- ❖ Le courant de pic cathodique I_{pc}
- ❖ Le potentiel anodique E_{pa}
- ❖ Le potentiel cathodique E_{pc}

Pour un système rapide, l'écart entre les potentiels de pic est indépendant de la vitesse de balayage et doit être égal à :

$$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| = 0.059/n \quad (\text{II.1})$$

Où n est le nombre d'électron échangés par la molécule lors du transfert électronique. Pour $n=1$ et un transfert rapide, ΔE_p est proche de 59 mV. En revanche, pour un système lent, ΔE_p est supérieur à cette valeur et varie en fonction de la vitesse de balayage.

II.3.1 Courants de pics dans des systèmes électrochimiques

Lors d'une cinétique de transfert électronique rapide (réversible) comparée à celle de diffusion du réactif, le courant de pic est donné par l'expression suivante :

$$I_p = (2,68.10^5) An^{\frac{3}{2}} D_{ox}^{\frac{1}{2}} C_{ox} V^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.2})$$

Dans le cas de la cinétique de transfert électronique semi rapide, le courant est donné par la relation

$$I_p = (2,69.10^5) An^{\frac{3}{2}} D_{ox}^{\frac{1}{2}} C_{ox} v^{1/2} K_s \quad (\text{II.3})$$

Où :

D_{ox} : coefficient de diffusion de l'espèce réactive (cm²/s)

C : concentration de l'espèce électro active au sein de l'électrolyte (mole/cm³)

N : nombre total d'électrons échangés

V : vitesse de balayage de potentiel (V/s)

A : surface de l'électrode (cm²)

I_p : intensité du courant du pic (A)

α : coefficient de transfert de charge

K_s : constante de vitesse.

II.4 Différence entre voltampérométrie à balayage linéaire et cyclique

D'un point de vue théorique, la voltampérométrie cyclique et linéaire sont des méthodes de choix pour étudier la possible réversibilité d'un transfert électronique. La voltampérométrie à balayage linéaire en tension ou voltammétrie est une méthode d'étude du comportement dynamique d'un système électrochimique où est imposée la variation de la tension d'électrode E(t) et où est mesurée l'évolution temporelle de la densité de courant i(t) qui traverse le système électrochimique. En voltampérométrie à balayage linéaire la tension d'électrode E(t) suit une loi de la variable t (II.4) Et des segments de droites affines dans le cas de la voltampérométrie à balayage triangulaire ou cyclique, où E_i est la valeur initiale de tension d'électrode et v_b la vitesse de balayage en tension. Le signe plus dans (II.1) [31] correspond à un balayage vers les tensions positives, le signe moins à un balayage vers les tensions négatives.

$$E(t) = E_i \pm v_b t \quad (\text{II.4})$$

Où :

v_b : vitesse de balayage de potentiel (V/s)

E_i : valeur initiale de tension d'électrode

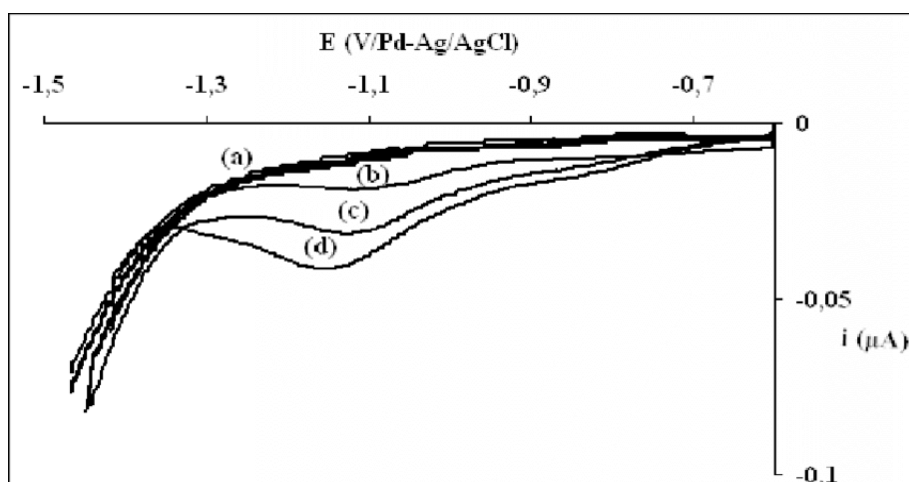


Figure II.4 : Voltampérogrammes à balayage linéaire.

II.5 Electrochimie outil préparatif

L'électrochimie est également une méthode préparative qui permet de réaliser des électrosynthèses sur des quantités plus importantes de substance. La quantité de produit mise en jeu est variable selon sa solubilité, les dimensions de la cellule et la technique d'électrolyse utilisée. Deux techniques d'électrolyse sont envisageables [26].

II.5.1 Potentiel contrôlé

Cette technique, qui consiste à appliquer un potentiel imposé E , est une méthode parfaitement sélective. Le courant d'électrolyse diminue en cours d'opération jusqu'à transformation totale du réactif. L'intensité est limitée à i_{\max} et diminue exponentiellement, de même que la vitesse de réaction (i_{\max} est proportionnelle à la concentration du substrat oxydable).

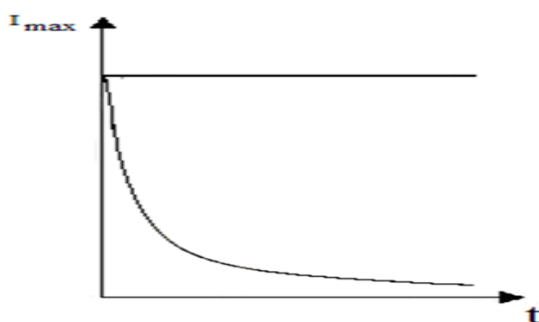


Figure II.5 Variation de la quantité de produit formé et de l'intensité en fonction du temps à potentiel contrôlé.

Le fait d'imposer un potentiel E permet d'obtenir une réaction sélective mais implique l'utilisation d'un montage à trois électrodes : électrode de travail, électrode auxiliaire et électrode de référence de plus comme cela apparaît sur la figure II.5, la vitesse de la réaction devient extrêmement faible en fin d'électrolyse (et décroît considérablement en cours d'électrolyse). Il est donc difficile et très long d'atteindre un taux de conversion 100%. [30]

II.5.2 Intensité imposée

La seconde technique utilisée est celle qui consiste à imposer l'intensité i_{imp} . La valeur de l'intensité est alors choisie selon la quantité de substrat à oxydés ou à réduire, En effet, le nombre de moles électrolysées N par un processus faradique est relié à la quantité d'électricité Q par la loi de Faraday [30]

$$N = Q/(nF) = (it)/nF \quad (II.5)$$

II.6 Méthode de résolution des équations intégral dérivant les courbes de la voltampérométrie cyclique

Depuis les dernières années la méthode de la voltampérométrie cyclique ou triangulaire constitue un outil de recherche puissant dans l'étude des divers schémas cinétiques qui décrivent les phénomènes électrochimiques.

Ramamurthy et Rangarajan [32] présentent l'ensemble de la littérature concernée ainsi qu'un processus d'analyse appelé 'Gaussian quadrature analysis' relatif à l'évaluation des courbes voltampérométriques théoriques I-E.

En bas une méthode simple de résolution de l'équation intégrale proposée par Nicholson et Shain dans le cas d'une réaction réversible, le dépôt formé étant soluble :



Présentation de la méthode

$$\int_0^{at} \frac{X(z)dz}{(at-z)^{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{1+\gamma\theta Sa\lambda(at)} \quad (II.6)$$

Avec:

$$at = (nFv/RT) = (nF/RT) (E_t - E)$$

E : est le potentiel standard

E_i: est la tension initiale.

v : est la vitesse de balayage en tension.

$$\gamma = (D_{ox}/D_{red})(1/2)$$

$$\theta = \exp[(nF/RT) (E_i - E_0)]$$

Et $S_{a\lambda}(at)$ est e^{-at} pour $at \leq a\lambda$, et $e^{(at-2a\lambda)}$ pour $at \geq a\lambda$

λ : représentant le temps d'inversion du balayage en tension.

- ✓ Dans le cas d'une réduction cathodique $S_{a\lambda}(at) = e^{-at}$ en remplaçant cette valeur de $S_{a\lambda}(at)$

$$\text{Dans l'équation : } F(x) = \frac{1}{1 + \gamma \theta S_{a\lambda}(at)} \quad (\text{II.6})$$

$$\text{Nous obtenons : } F(x) = \frac{1}{1 + \gamma \theta e^{-at}} \quad (\text{II.7})$$

- ✓ Alors que dans le cas d'une oxydation ou $S_{a\lambda}(at) = e^{(at-2a\lambda)}$

L'équation finale peut être calculée en remplaçant les valeurs de $F(x)$, $F(0)$, $F'(0)$ et suivant le processus à étudier (réduction cathodique ou oxydation anodique).

III. Résonance para magnétique électronique RPE

III.1 Définition de la RPE

La résonance paramagnétique électronique (RPE) est une technique spectroscopique permettant de détecter les espèces possédant des électrons non-appariés. Les espèces peuvent être des radicaux libres (stables ou de courte durée de vie), des états triplets, ou des ions de métaux de transition tels que Cu (II), Fe (III), Ti(III) impliqués dans des réactions catalytiques ou présents dans les métalloprotéines. Cette technique permet également de détecter les défauts présents dans les matériaux. [33].

III.2 Principe de la RPE

La résonance paramagnétique électronique (RPE) est une technique de mesure physique locale. Son principe est analogue à celui de la résonance magnétique nucléaire (RMN), à la différence près qu'en RPE, ce sont les spins des électrons qui sont excités plutôt que les spins des noyaux atomiques.

Il est préférable de désigner cette technique par l'expression **résonance de spin électronique (RSE)** (ESR en anglais pour électron spin résonance), car les interactions entre les spins en présence d'un champ magnétique ne se limitent pas nécessairement à des interactions paramagnétiques, mais peuvent être, surtout dans des composés magnétiquement concentrés, ferromagnétiques ou antiferromagnétiques. Ceci dit, la plupart des applications utilisant cette technique concerne des espèces paramagnétiques, d'où l'usage plus fréquent de RPE au lieu de RSE [34-35-36].

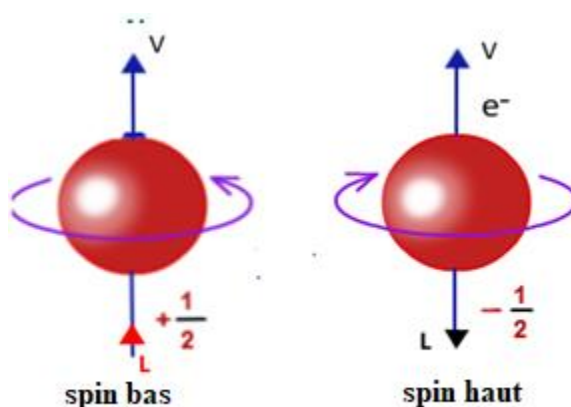


Figure II.6 : électro spin d'un atome

III.3 Effet de Zeeman

En 1896, Zeeman découvrit que les raies spectrales d'une source de lumière soumise à un champ magnétique possèdent plusieurs composantes, chacune d'elles présentant une certaine polarisation. Ce phénomène, appelé par la suite « effet Zeeman », confirma la théorie électromagnétique de la lumière.

Le principe de RPE repose sur l'effet Zeeman soumis à l'action d'un champ magnétique extérieur intense H , les niveaux d'énergie d'un spin S se séparent en $(2S + 1)$ états, chacun affecté d'un nombre quantique m_s ($m_s = -S, -S+1, -S+2, \dots, S$).

Ainsi, pour le cas d'un ion magnétique ne présentant qu'un seul électron célibataire (donc pour lequel $S = 1/2$), la présence du champ magnétique extérieur donne lieu à $(2S + 1) = 2$ états, correspondant à $m_S = -1/2$ et $m_S = +1/2$ [37].

L'énergie magnétique associée à chacun de ces états est donnée par $m_S \cdot g \cdot \mu_B \cdot H$, où g est le facteur de Landé lorsqu'il s'agit d'un électron libre mais qui est désigné, dans le cas général, par le facteur g , et μ_B (qui est parfois noté β) est le magnéton de Bohr. Puis, sous l'action d'un second champ magnétique (champ ou micro-onde) perpendiculaire au premier et d'amplitude beaucoup plus faible, ayant une fréquence ν , un photon d'énergie $h\nu$ peut être absorbé (ou émis) si la séparation énergétique entre les 2 niveaux concernés, c'est-à-dire $g\mu_B H$, se trouve égale à $h\nu$. C'est à cette valeur particulière de H que le phénomène de résonance se produit. Ainsi, la condition de résonance se résume par :

$$h\nu = E_f - E_i = g \mu_B H \quad (\text{II.8})$$

D'une façon plus générale, lorsqu'il y a plus que 2 états, les transitions permises sont celles pour lesquelles les états (initial et final) satisfont aux conditions $\Delta S = 0$ et $\Delta m_S = \pm 1$. Les autres transitions sont généralement interdites, sauf s'il y a un mélange entre les niveaux [38].

La condition de résonance exprimée ci-dessus (Éq II.8) peut également s'écrire :

$$\nu = (g \mu_B / h) H = \gamma H \quad (\text{II.9})$$

Où

γ désigne le rapport gyromagnétique.

g = facteur de Landé (dans le cas d'un électron libre) ou facteur g en général;

H = valeur du champ magnétique à la condition de résonance.

h = constante de Planck ($h = 6.6261 \times 10^{-34}$ J s);

ν = fréquence du champ de micro-ondes.

E_f = énergie de l'état final.

E_i = énergie de l'état initial.

μ_B (ou β) = magnéton de Bohr ($\mu_B = 9.2741 \times 10^{-24}$ J T⁻¹).

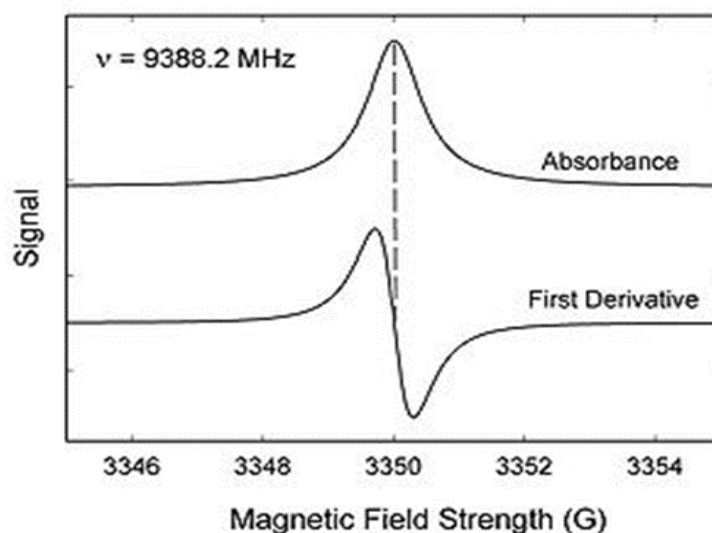


Figure II.7 : Spectres typiques d'absorption (courbe du haut) et de la dérivée première de l'absorption (courbe du bas) obtenus à fréquence fixe et en faisant varier le champ magnétique statique externe.

La figure ci-dessus (Figure II.7) montre, dans sa partie supérieure, la variation de l'absorption, A , en fonction du champ magnétique statique H , lorsque la fréquence fixe utilisée est de 9388,2 MHz. La courbe inférieure représente la dérivée première de l'absorption par rapport au champ magnétique, $\delta A/\delta H$. En fait, dans la plupart des spectromètres de RSE, c'est $\delta A/\delta H$ qui est d'abord enregistrée (pour des raisons de sensibilité), et puis la courbe représentant l'absorption est obtenue en intégrant la courbe dérivée.

Chaque signal ainsi enregistré est caractéristique de l'élément magnétique en présence et des interactions que cet élément ressent. Ces informations s'obtiennent à partir de la valeur du champ de résonance (qui informe sur le facteur g de l'ion magnétique en question), l'aire en dessous de la courbe d'absorption (qui informe, entre autres, sur le nombre de spins présents) et la mi-largeur à mi-hauteur de la courbe d'absorption (qui informe sur les interactions ressenties par les spins). En pratique, la plupart des spectromètres fonctionnent en permettant la variation du champ magnétique H alors que la fréquence ν est fixée.

Chapitre III

Modélisation moléculaire

I. Introduction

Grâce au développement informatique de ces dernières années et des calculs parallèles intensifs en particulier, la modélisation moléculaire est devenue un véritable enjeu. En effet les systèmes moléculaires qui sont amenés à être étudiés tendent à devenir de plus en plus complexes. Cette complexité est bien-sûr liée à la taille des molécules envisagées (plusieurs centaines de milliers d'atomes pour les molécules biologiques par exemple) ainsi qu'à la structure intrinsèque des atomes eux-mêmes, mais aussi au degré de précision exigé pour le calcul de certaines grandeurs physiques [39], le comportement des molécules peut être simulé de façon statistique ou dynamique. Cette simulation inclut notamment la flexibilité des molécules en solution, les mécanismes réactionnels, les interactions mises en jeu dans la catalyse enzymatique, la reconnaissance ou la complexation, etc. La modélisation moléculaire implique l'utilisation des méthodes de calcul théoriques (mécanique moléculaire dynamique moléculaire, mécanique quantique ab-initio ou semi empirique, ...) permettant de déterminer la représentation graphique de la géométrie ou de la configuration des atomes d'une molécule d'évaluer les propriétés physico-chimiques de la molécule étudiée. Elle est associée à une représentation infographique des stéréochimies permettant d'interpréter des phénomènes physico-chimiques, de suggérer des nouvelles expériences et d'analyser ainsi des résultats d'une façon plus critique que les expériences classiquement utilisées. Ces deux approches purement théoriques ou expérimentales sont complémentaires.[40]

II. Modélisation moléculaire

La modélisation moléculaire consiste à préciser, à partir de calculs, la position des atomes qui la constituent, dans l'espace et de calculer l'énergie de la structure ainsi engendrée. Une représentation "la plus proche possible de la réalité" correspondra à une structure de plus basse énergie. [41]

Les méthodes de la modélisation moléculaire comprennent trois méthodes.

Les méthodes quantiques (MQ).

La mécanique moléculaire (MM).

La dynamique moléculaire (DM).

II.1 Méthodes quantiques

Ces méthodes sont basées sur le calcul des orbitales moléculaires (OM). Leur complexité augmente rapidement avec le nombre d'électrons. Les principales variantes sont :

II.1.1 Méthodes ab-initio

Les méthodes ab initio sont des méthodes non empiriques, toutes les intégrales sont calculées rigoureusement et il n'y a pas d'approximations à faire sauf celle de Born Oppenheimer.

Dans les méthodes ab-initio, toutes les particules (électrons) sont traitées explicitement. On n'utilise aucun paramètre empirique dans le calcul de l'énergie. En ab initio les ingrédients de base sont :

- Le choix de la base est arbitraire.
- Tous les calculs de diagonalisation se font dans cette base.
- L'Hamiltonien est celui de HF ou post- HF avec l'ajout de la corrélation.

Les boucles de calcul suivent la procédure de HF dans l'auto cohérence, cependant les méthodes DFT ne possèdent pas le même Hamiltonien effectif [42].

II.1.2 Méthode HartreeFock

La méthode de Hartree-Fock est une méthode de résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à N fermions utilisant le principe vibrationnel dans laquelle la fonction d'onde approchée est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater.

C'est une approximation de champ moyen à particules indépendantes. L'opérateur de Fock dépend explicitement de ses solutions. La méthode de résolution la plus utilisée est la méthode du champ auto cohérent [43].

Dans la méthode Hartree-Fock l'équation de Schrödinger est résolue selon le principe variationnel. On cherche les orbitales moléculaires donnant une énergie minimale du système en s'appuyant sur la condition d'extremum par résolution itérative des équations de Hartree-Fock (méthode du champ auto-cohérent ou Self-Consistent-Field) [44].

II.1.3 Méthodes semi-empiriques

Une méthode semi empirique est une méthode dans laquelle une partie des calculs nécessaires aux calculs Hartree-Fock, est remplacé par des paramètres ajustés sur des valeurs expérimentales. En général toutes ces méthodes sont très précises pour des familles de produits donnés voisins de celles utilisées pour le para métrisation. Les méthodes semi-empiriques ne considérant que les électrons de la couche de valence [45].

❖ Base CNDO/2 (Complete Neglecting of Differential Overlap/Version 2)

Cette méthode a été proposée par PopleSantry et Segal en 1965-1966. Elle est basée sur l'approximation valentielle et ZDO (Zero-differential Overlap).

❖ Base INDO (Intermediate Neglecting of Differential Overlap)

Elle permet de distinguer entre les états singulets et les états triples d'un système en conservant les intégrales d'échanges

❖ Base NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap)

Proposé Par Pople en 1965.toutes les intégrales bi électroniques bi centrées sont retenues.

❖ Base MINDO/3(Modified INDO, version 3)

Elle est paramétrée pour reproduire les données expérimentales et elle utilise un algorithme Davidon-Fletcher qui est plus sophistiqué. 2-e-Méthode MNDO (ModifiedNeglect of DiatomicDifferentialOverlap) : proposée par Dewar en1977.

❖ Base AM1 (Austin Model1)

Proposée par Dewar en 1985.Elle corrige le terme de répulsion : cœur coeur.

❖ Base PM3 (Paramétrique Méthode3)

Proposée par Stewart en 1989. Elle utilise une procédure de paramétrisation automatique aux cours des calculs. [45].

II.1.4 Méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Fonctionnel Theory, DFT)

Ces méthodes utilisent une expression de l'énergie électronique E en fonction de la densité électronique ρ , elle-même fonction de la position r de l'électron. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) se distingue des méthodes *ab initio* basées sur les équations HF car elle s'appuie sur la notion de densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ et non sur celle de fonction d'onde multiélectronique. Cette approche est basée sur deux théorèmes dus à Hohenberg et Kohn. La première stipule que "l'énergie totale d'un système dans son état fondamental ne dépend que de sa seule densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ " (l'énergie est donc une fonctionnelle de la densité électronique). Toute propriété de l'état fondamental, dont l'énergie, peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique.

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{III.1})$$

II.1.4.1. Bases de calculs

Quel que soit la méthode, on a besoin de base pour résoudre les équations, Parmi ces bases qui nous utilisons

- **Base 6-31 G :**

Décrit une orbitale atomique par la combinaison de six fonctions gaussiennes par orbitale de cœur, de trois autres pour la description des électrons de valence et d'une dernière pour description des électrons de valence les plus éloignés du noyau (externe), L'astérisque signifie l'utilisation d'orbitales de polarisation pour les atomes lourds c'est à dire **d** pour les orbitales **p**, **f** pour les orbitales **d**, etc. [43]

- **Base STO-3G**

La plus simple base et encore appelée base minimale. Ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par trois fonctions gaussiennes. Pour approcher chacune des orbitales de type Slater. [46]

- **Base AM1**

(Austin Model 1) Proposée par Dewar en 1985. Ce modèle était la prochaine théorie semi-empirique produite par le groupe de Dewar. Elle corrige le terme de répulsion cœur- cœur. [43]

II.2 Mécanique moléculaire

Cette technique calcule l'énergie des atomes (et non plus des électrons) au moyen d'approximations semi-classiques. La simplification considérable des calculs qui en résulte permet de travailler sur des molécules de grande taille, telles que les macromolécules biologiques (protéines, acides nucléiques), ou sur des systèmes comportant un grand nombre de molécules.

II.3 Dynamique moléculaire

Cette technique a pour but de calculer les mouvements des molécules, le plus souvent à partir des énergies de la mécanique moléculaire, en appliquant les lois de la mécanique classique. Elle permet de simuler l'évolution des systèmes dans le temps.

III. Equation de Schrödinger

Dans l'interprétation standard de la mécanique quantique, l'état quantique, encore appelé fonction d'onde, est la description la plus complète d'un système physique. L'équation de Schrödinger est une équation qui décrit l'évolution de l'état quantique d'un système physique dans le temps. Cette équation porte le nom de son père, Erwin Schrödinger, qui l'a découverte en 1926.

$$H\Psi=E\Psi \quad (\text{III.2})$$

Où :

Ψ : Fonction d'onde de la molécule.

H : Hamiltonien total d'une molécule comportant N noyaux et n électrons.

E : Energie totale d'une molécule [46].

III.1 Fonction d'onde et orbitales moléculaires

La fonction d'onde d'un système d'électrons dans un champ de noyaux est utile pour la valeur de l'énergie du système qu'elle nous permet de connaître. En elle-même, elle n'a aucune signification physique. Par contre, son carré est directement lié à la distribution de la densité électronique. Ainsi

$$\iiint |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n = 1 \quad (\text{III.3})$$

Une fonction d'onde qui satisfait cette équation est dite normalisée. Nous avons défini précédemment la fonction d'onde comme n'étant dépendante que des coordonnées spatiales \vec{r} . En fait, elle comprend également une coordonnée de spin. Cette grandeur quantique est associée au mouvement de rotation inhérent à l'électron. Pour un seul électron, l'opérateur de spin \hat{s} n'accepte que deux valeurs propres : $+1/2$ et $-1/2$. Les fonctions propres de spin associées sont appelées respectivement α et β . Nous allons donc introduire la coordonnée x qui comprendra à la fois des coordonnées spatiales \vec{r} et le spin. La fonction d'onde d'un système multi-électronique doit être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées d'espace et de spin de deux électrons :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_i x_j, \dots, x_n) = -\Psi(x_1, x_2, \dots, x_j x_i, \dots, x_n) \quad (\text{III.4})$$

Cette propriété découle du principe d'indiscernabilité des électrons. La probabilité de trouver le système électronique dans une configuration donnée reste inchangée si on intervertit les coordonnées spatiales et de spin de deux électrons :

$$|\Psi(x_1, x_2, \dots, x_i x_j, \dots, x_n)|^2 = |\Psi(x_1, x_2, x_j x_i, \dots, x_n)|^2 \quad (\text{III.5})$$

Le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde poly-électronique respecte en même temps le principe d'exclusion de Pauli [47], Celui-ci interdit à deux électrons d'occuper le même espace quand ils ont le même spin. L'écriture la plus simple et la plus utilisée de la fonction d'onde qui tient compte de cette propriété est celle du déterminant de Slater [48]48. Celui-ci utilise l'approximation orbitale dont le principe est d'écrire la fonction d'onde poly-électronique à l'aide de ce que l'on appelle « orbitale moléculaire 'OM' » :

$$\Psi_1(x_1) = 1/\sqrt{n} \begin{vmatrix} \Psi_1(x_1) & \Psi_2(x_1) & \Psi_n(x_1) \\ \Psi_1(x_2) & \Psi_2(x_2) & \Psi_n(x_2) \\ \Psi_1(x_n) & \Psi_2(x_n) & \Psi_n(x_n) \end{vmatrix} \quad (\text{III.6})$$

Les orbitales Ψ_i sont en fait des fonctions d'ondes mono-électroniques (appelées spin-orbitales) qui décrivent les états stationnaires des électrons. Dans un atome, on parle d'orbitales atomiques « OA ».

Lorsque les orbitales atomiques de plusieurs atomes interagissent, on parle d'orbitales moléculaires. Donc, tout comme la fonction d'onde, une orbitale atomique indique la probabilité de présence d'un électron autour du noyau d'un atome isolé.

IV. Description du logiciel de la chimie quantique Gaussian 09

Gaussian 09 est la dernière version de la série gaussienne de programmes de structure électronique, utilisée par les chimistes, biochimistes, physiciens et autres scientifiques à travers le monde. A partir des lois fondamentales de la mécanique quantique, Gaussian 09 prévoit les énergies, structures moléculaires, les fréquences de vibration et propriétés moléculaires des molécules et des réactions dans une grande variété d'environnements chimiques, modèles Gaussiens de 09 peuvent être appliqués à des espèces et des composés qui sont difficiles ou impossibles à observer expérimentalement (par exemple, des intermédiaires de courte durée et les structures de transition). Gaussian 09 offre des fonctionnalités de modélisation les plus avancées disponibles aujourd'hui, et elle comprend de nombreuses nouvelles fonctionnalités et améliorations qui étendent considérablement le champ des problèmes et des systèmes qui peuvent être étudiés. Avec Gaussian 09, vous pouvez modéliser des systèmes plus importants et des problèmes plus complexes que jamais, même sur du matériel informatique modeste.

IV.1 Méthodes de calculs accessible sur Gaussian09

Molécules et réactions sont étudiées dans une gamme étendue de conditions, non seulement pour des espèces stables, ou des composés complexes mais également pour des composés impossibles à observer expérimentalement, comme des intermédiaires éphémères ou des états de transition. Par ailleurs Gaussian09 permet de calculer.

Les propriétés magnétiques.

Des rotations optiques de la molécule chirale.

Les énergies -Les spectres de vibrations.

Gaussian09 permet également d'étudier des composants et des réactions en phase gazeuse, en solution et en phase solide. D'autre part les états excités peuvent être également analysés à travers un ensemble de méthodes éprouvées et largement reconnues (CASSCF, RASSCF, TDDFT, SAC-CI).

Également, on peut réaliser des simulations de dynamique moléculaire basées sur la méthode ADMP (Atome Centered Matrix Propagation) afin d'explorer les hypothèses de chemins réactionnels et de distributions d'états. Le logiciel Gaussian 09 à travers son interface Gausview05 offre une palette de méthodes de solvation à savoir, que toutes les abréviations sont des modèles et des équations de chimie quantique appliquée.

- ❖ Gaussian 09 produit des modèles précis, fiables et complètes sans couper les coins, Une grande variété de méthodes de Gauss fait 09 applicable à l'ensemble des conditions chimiques et tailles du problème et sur l'ensemble du tableau périodique.
- ❖ Gaussian 09 offre des performances state-of-the-art en seul processeur, (multiprocesseur / multi cœur) et les environnements cluster / réseau informatique. Mise en place des calculs est simple et directe, et même des techniques complexes sont entièrement automatisés. Les flexibles, des options faciles à utiliser vous donnent un contrôle total sur les détails du calcul en cas de besoin.
- ❖ Les résultats de tous les types de calcul sont présentés sous forme graphique naturelle et intuitive par Gausview 05[49].

V. Logiciel GaussView05

Le logiciel GaussView est une interface graphique complète pour rendre l'utilisation de Gaussian plus intuitive et visualiser les résultats. Avec GaussView on peut construire les systèmes moléculaires qui nous concernent rapidement et efficacement, en

utilisant la fonction de construction des molécules. On peut également l'utiliser pour mettre en place et lancer vos calculs Gaussian, et pour visualiser vos divers résultats.

Le GaussView comprend un excellent constructeur de molécules, permettant une construction rapide, même pour des grosses molécules.

- ❖ Construction de molécules par atomes, cycle, groupe et acide aminé.
- ❖ Importation de molécules d'autres sources, en les ouvrant tout simplement.
- ❖ Vous pouvez également ajouter automatiquement des hydrogènes aux structures, avec une excellente fiabilité.
- ❖ Rotation en 3 dimensions même pour de très grosses molécules.
- ❖ GaussView peut visualiser un large panneau de résultats de Gaussian, y compris.
- ❖ Structures optimisées.
- ❖ Orbitales moléculaires, avec la possibilité de manipuler.
- ❖ Densités électroniques, potentiels électrostatiques et autre surface.
- ❖ Spectres IR et Raman, avec des modes normaux associés [50].

Chapitre IV

Résultats et discussion

I. Introduction

Le retrait d'électrons à partir des germatranes (**Figure IV.1**) est électro-chimiquement réversible et conduit à des radicaux cationiques A^+ de stabilité différente. Nous envisageons a trouvé par la modélisation moléculaire, la position des orbitales de frontières HOMO des organogermatranes et de leurs cations radicaux SOMO et de la confirmer par la spectroscopie RPE afin d'étudier le mécanisme d'oxydation électrochimique de ces composés.

II. Etude des composés organogermatranes par voltampérométrie cyclique

L'oxydation des organogermatranes a été étudiée par voltampérométrie cyclique sur une électrode à disque en carbone vitreux (GC) en solutions CH_3CN / Bu_4NPF_6 0,1 M [51]. Pour tous les composés, un pic d'oxydation distinct aux potentiels $E_p^1 \cong 0,8-1,8$ V a été observé (**Figure IV.1**, **Figure IV.2**) suivie d'un pic de réduction qui est plus apparents avec le 2-(5-(2-thienyl)-thienyl) germatrane (e).

En ce qui concerne cette étude [51], notons qu'elle s'intéressait essentiellement à la première vague d'oxydation expriment la formation du cation radical A^+ qui est supposé être instable. Après relaxation la configuration du cation radical change à -0.66 V en B^+ de telle manière que la liaison dative $Ge \rightarrow N$ se raccourcit selon les calculs réalisés par le logiciel Gaussian 09. Ce raccourcissement de liaison $Ge \rightarrow N$ est accompagné d'une consommation d'énergie ΔG° qui est équivalente à différence de potentiel ΔE entre les deux pics cathodiques à -2.3 V (Schéma 1).

Le nombre d'électrons (n) transférés lors de l'oxydation (tableau IV.1) a été déterminée à partir de la comparaison courante des limites i_p des germatranes avec un courant de pic d'oxydation du Ferro cène (Transfer d'un seul électron) alternativement, la stoechiométrie électronique absolue a été obtenue comme proposé par Malachuk [52], en combinant i_p / v / 2 de voltampérométrie cyclique avec la pente Cottrell de chronoampérométrie en une étape du même composé à la même électrode. Les potentiels de pic d'oxydation des germatranes (E_p) sont regroupés dans le dans le tableau IV.1.[51]

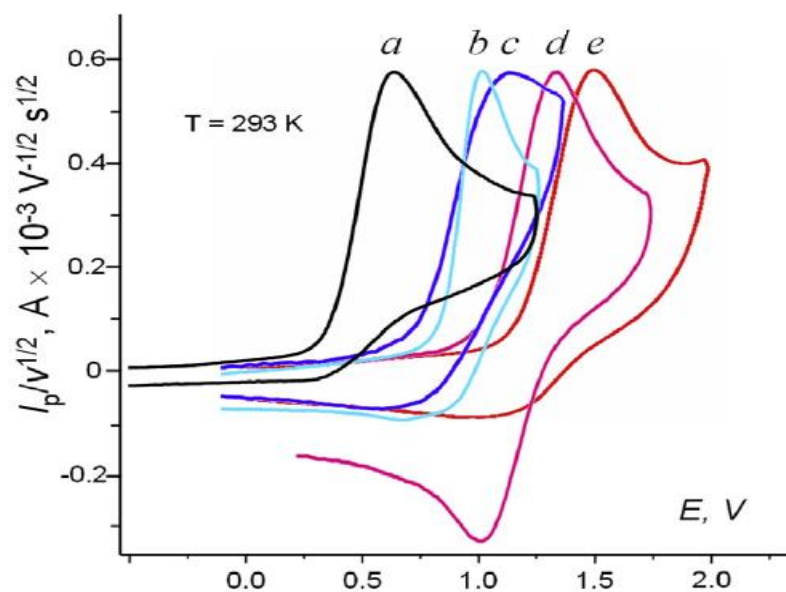


Figure IV. 1 : Voltammogrammes a courant-normalisé dans $CH_3CN/0.1 M Bu_4NPF_6$ sur une électrode en CV. $C = 2.51 \cdot 10^{-3} mol/L$. (a) Triéthylamine, $v = 35 V/s$. (b) 3b, $v = 20 V/s$. (c) 1a, $v = 40 V/s$. (d) 1c, $v = 5 V/s$. (e) 1d, $v = 30 V/s$. [51]

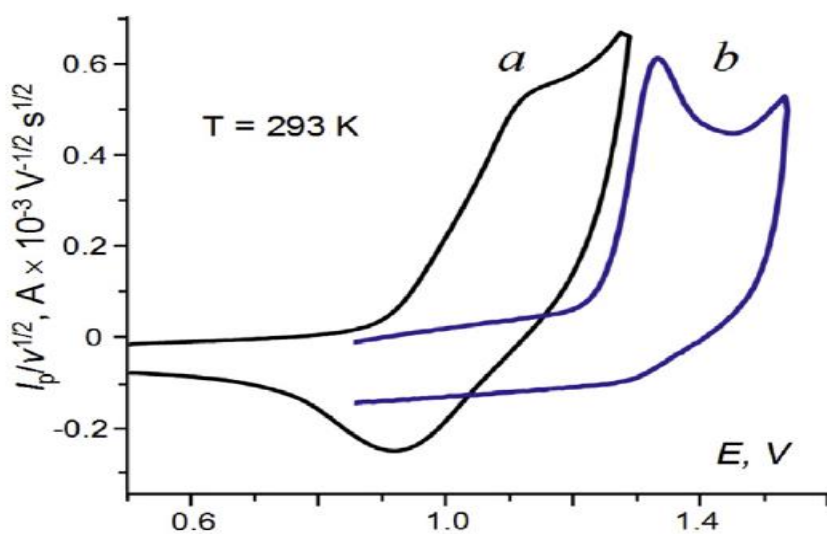


Figure IV.2 : Voltampérométrie (courant normalisé) dans $CH_3CN / 0,1 M Bu_4NPF_6$ à une électrode en GC. (a) 3e, vitesse de balayage : $v = 50 V / s$. (b) 3b, $v = 1 V / s$ [51].

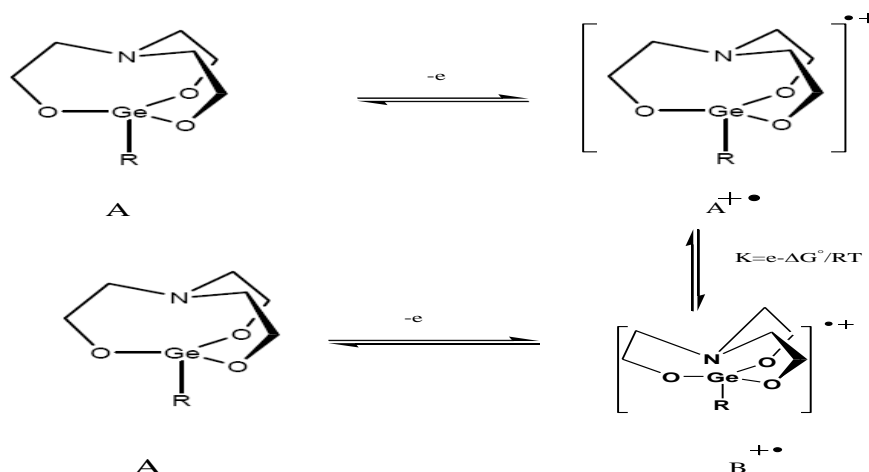


Schéma1 : Différentes configurations géométriques du germatrane.

III. Optimisation géométrique des molécules des germatranes

La particularité principale de la structure électronique des germatranes étant la liaison 3c-4e (liaison à trois centres et quatre électrons)[53,54], nous avons travaillé par une méthode de calcul permettant de bien reproduire cette caractéristique avec les germatranes sélectionnés 1a, 1d, 1c, 2a, 3b et 3e (figures I.V3,4,5,6,7, et 8).

Les géométries moléculaires des différentes méthodes étaient bien similaires, mais, les calculs avec un ensemble de base 3-21G simple reproduisaient mieux les résultats expérimentaux liés aux propriétés électroniques tandis que HF / 6-311G, DFT B3LYP / 6-311G (d, p), B3LYP / LANL2DZ et MP2 / 6-311G (dp, p) placent systématiquement l'HOMO de l'atrane en dessous de celui du fragment Ph. Cependant, l'expérience suggère que le fragment atrane qui est responsable du retrait d'électrons lors de l'oxydation.

Les premiers calculs HF et DFT sur le phenyl-germatrane [52] avec des ensembles de base supérieurs à 3-21G ont montré que ses HOMO et HOMO-1 étaient des orbitales Ph, Ψ_{2as} . et Ψ_{1as} . qui précèdent l'HOMO de la cage d'atrane.

Les géométries de toutes les molécules de germatranes (figures I.V 3,4,5,6,7, et 8), ont été entièrement optimisées par la méthode DFT B3LYP/LANL2DZ//HF/3-21G (*) dans lequel une géométrie ponctuelle stationnaire est optimisée à HF / 3-21G (*) puis une énergie plus précise est calculée par la méthode DFT B3LYP / LANL2DZ [55].

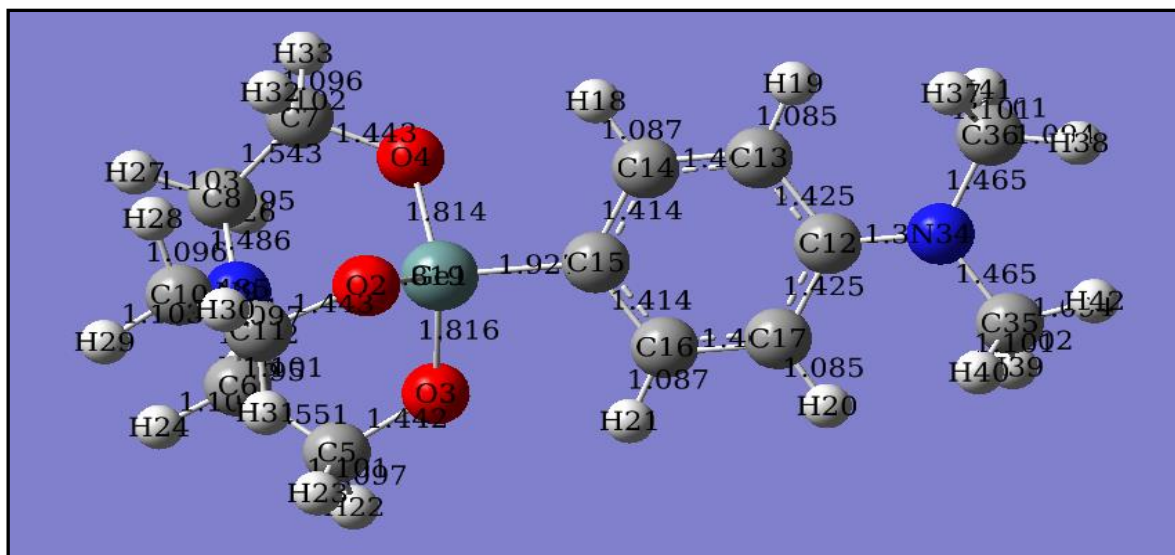


Figure IV.3 : Structure optimisée de R=p-Me₂N-C₆H₄ (germatrane 1a)

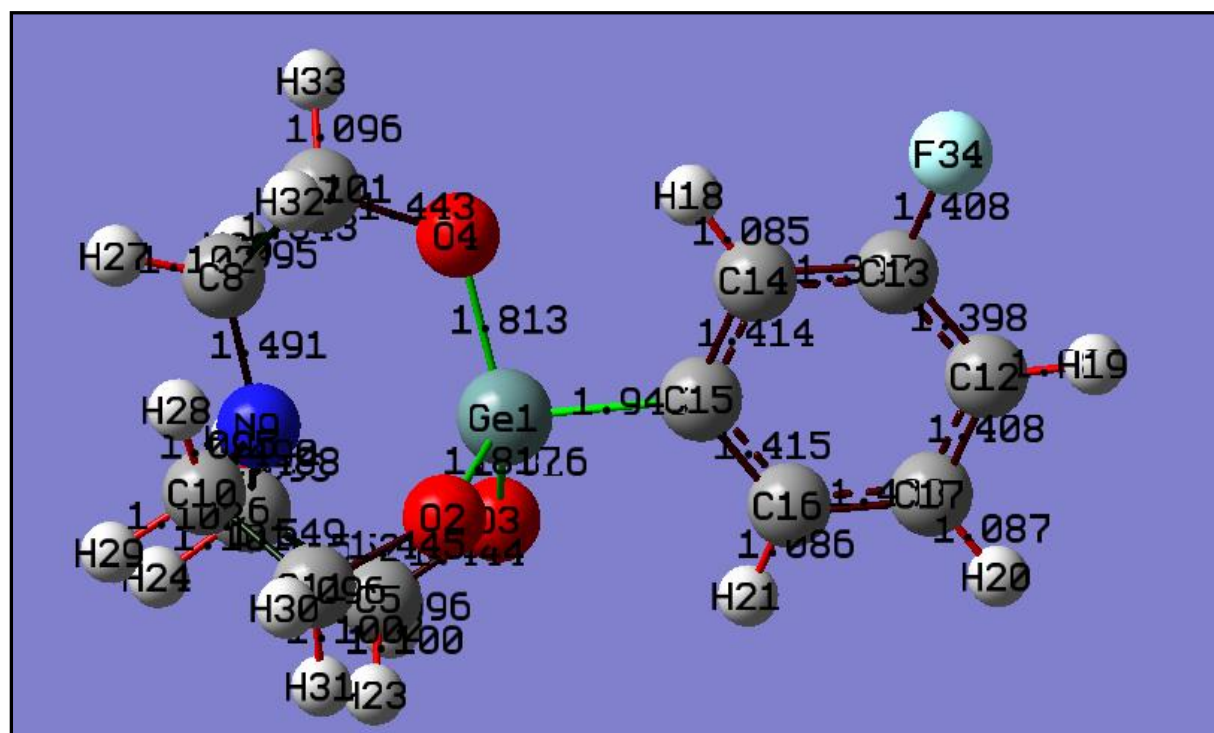
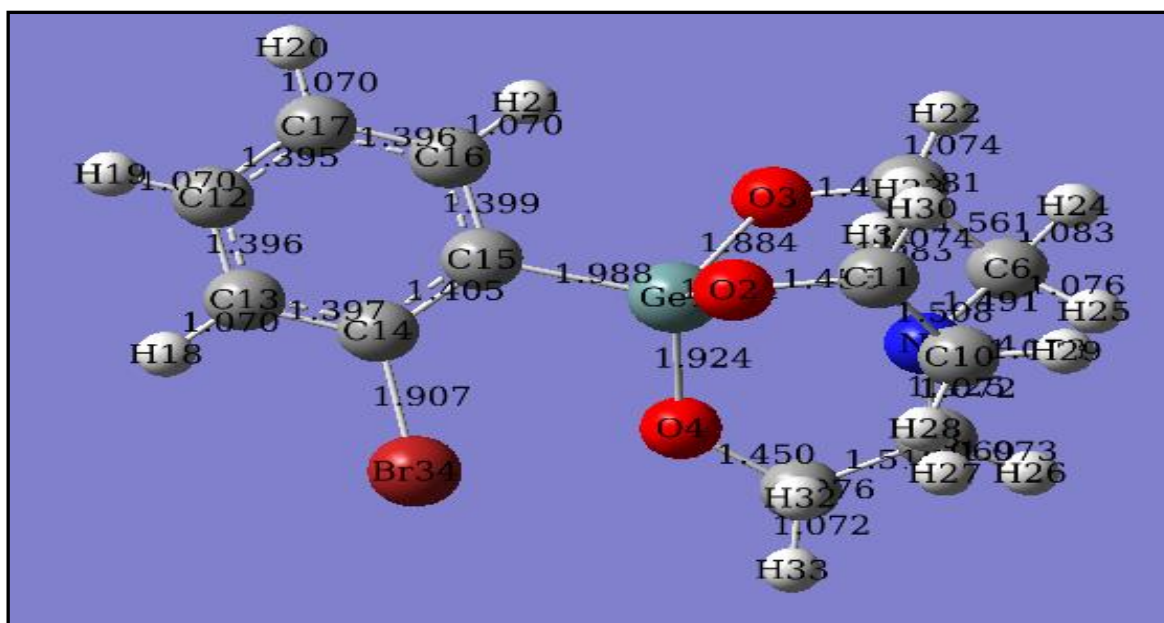
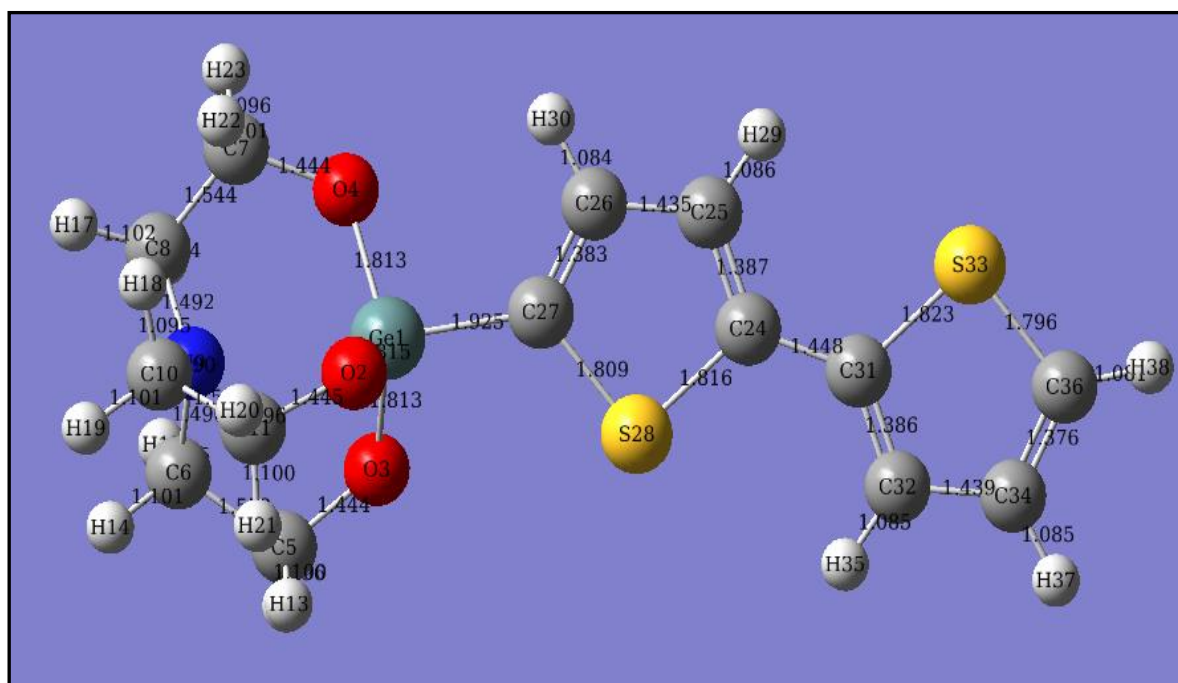


Figure IV.4 : Structure optimisée de R=R=o-F-C₆H₄ (germatrane 1d)



Figures IV. 5 : Structure optimisée de R=0-Br-C₆H₄ (germatrane 1c)



Figures IV.6: Structure optimisée de R=2-(5-(2-thienyl) -thienyl) (germatrane 3e)

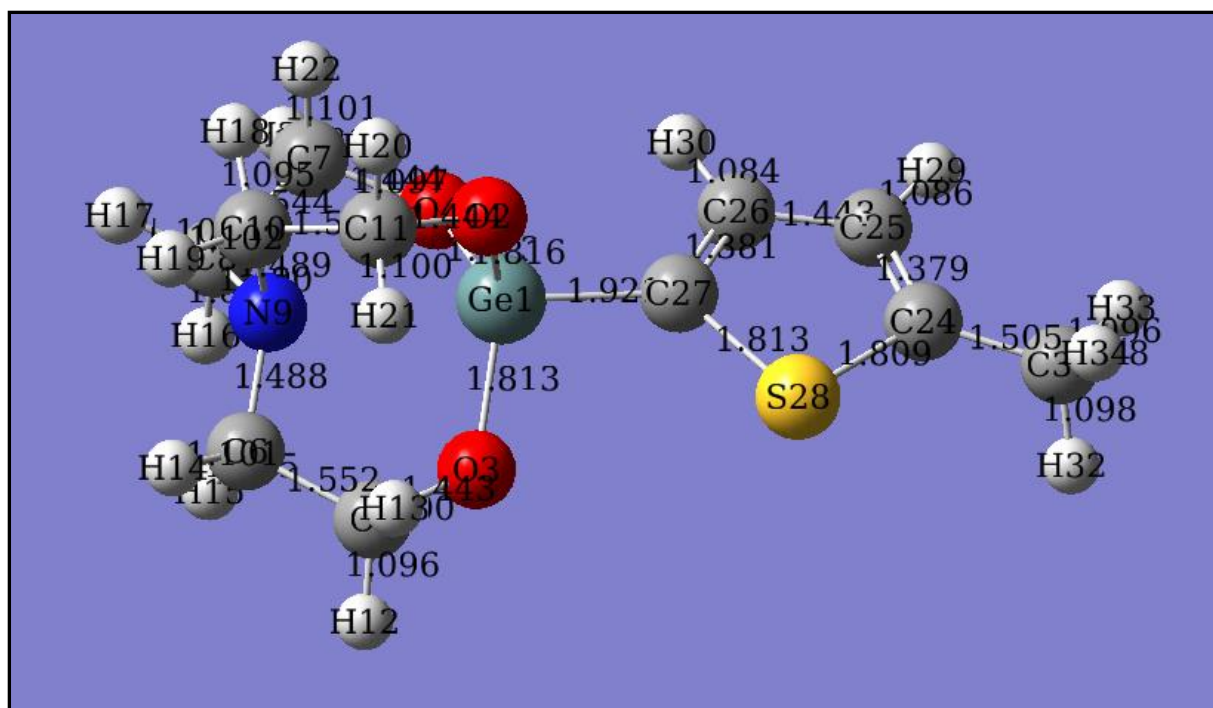


Figure IV. 7 : Structure optimisée de R=2-(5-Me-thienyl) (germatrane 3b)

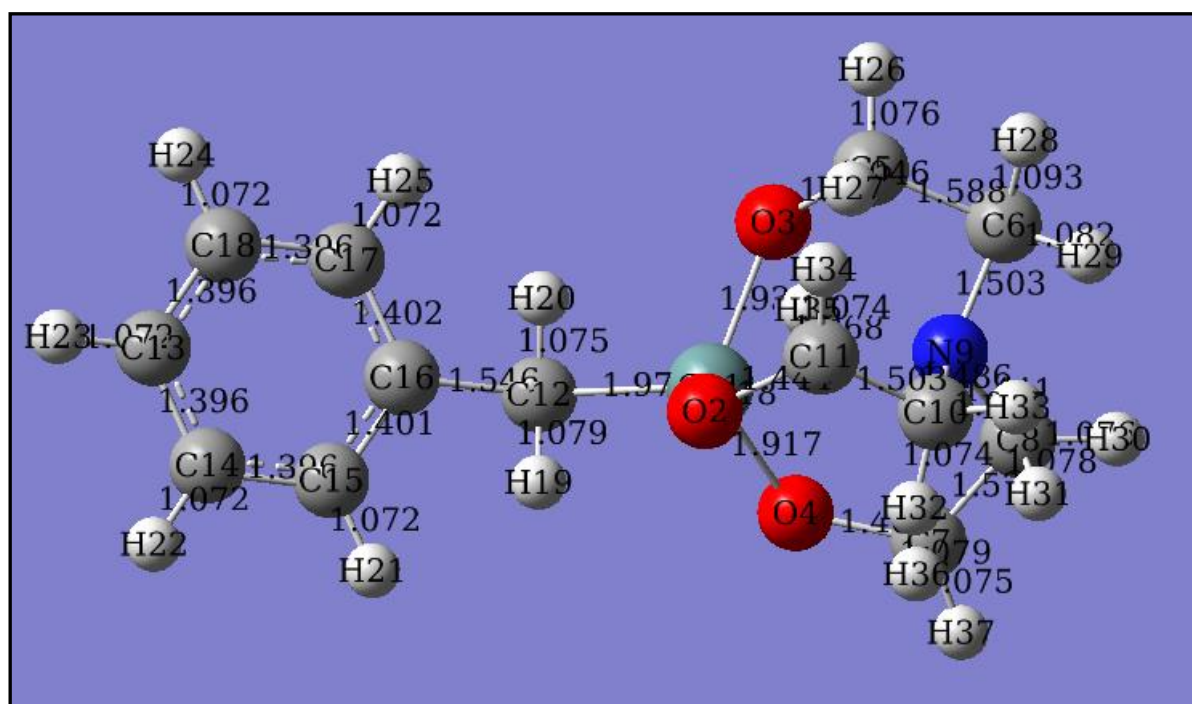


Figure IV. 8 : Structure optimisée de R=2ph CH₂ (germatrane 2a)

IV. Etude de la réactivité des germatranes par les calculs *Ab initio* et DFT

Dans le germatrane **1a**, l'orbitale moléculaire HOMO est formé avec de grandes contributions du doublet $n(pz)$ de l'atome N du groupe amino et de l'orbitale ψ_{as} de Ph.Ce n'est pas étonnant qu'HOMO-1 soit toujours sur l'anneau aromatique et que la troisième orbitale inférieure HOMO-2 ($\Delta\varepsilon_{HOMO/HOMO-2} = 1.77208\text{eV}$) (Figure. IV.9) a celle correspondant au système central d'orbital d'atrane. 3c-4e.

Le retrait d'électrons de ces molécules conduit à une espèce cation radical dont le SOMO est clairement localisé sur le fragment N-C₆H₄ (Figure. IV.9) (avec séparation orbital encore plus grande, ($\Delta\varepsilon_{SOMO/HOMO-2} = 3.087472\text{ eV}$) à l'exclusion des interactions de spin avec le fragment atrane, qui est en parfait accord avec ce qui sera observé par spectroscopie RPE [56].

Une situation similaire est réalisée avec le thiényle germatrane (Figure. IV.10) **3b** ($\Delta\varepsilon_{HOMO/HOMO-2} = 1.142944\text{eV}$) et **3e** ($\Delta\varepsilon_{HOMO/HOMO-3} = 1.65648\text{eV}$) (Figure. IV.11) où l'oxydation affecte le site thiényle sans toucher l'atrane 3c-4e. Ainsi, pour Joukov [56] les germatranes substitués par ArC = C et par ortho-X-phényle, l'HOMO est situé sur la fraction atrane tandis que pour les substituants aryle ou hétéro aryles substitués par le donneur (par exemple thiényle) avec HOMO, localisée sur le substituant.

Après avoir retiré un électron d'HOMO des aryle, benzyle et (aryle) éthylnyle germatranes (Figure. IV.9, 12 et 13), le SOMO hérite de ses caractéristiques avec un mélange supplémentaire avec les orbitales de trois atomes O et liaisons axiales α (C-H) à l'azote.

Par rapport à Et_3N^+ , les cations radicalaires de ces germatranes ($R \neq \text{benzyle}$) bénéficient d'une stabilité supplémentaire qui provient de leur caractère distonique. La plupart de leur charge positive est décalé de N à l'atome de Ge (tableau IV.2). Cette distribution de charges est stabilisée en supplantant l'orbitale HOMO-2, également entièrement localisée sur la fraction atrane (Figure. IV.9, IV.10). Ces caractéristiques sont responsables d'une énergie de réorganisation plus petite et donc d'une meilleure réversibilité de l'ET pour ces composés comme cela a été observé par voltampérométrie cyclique.

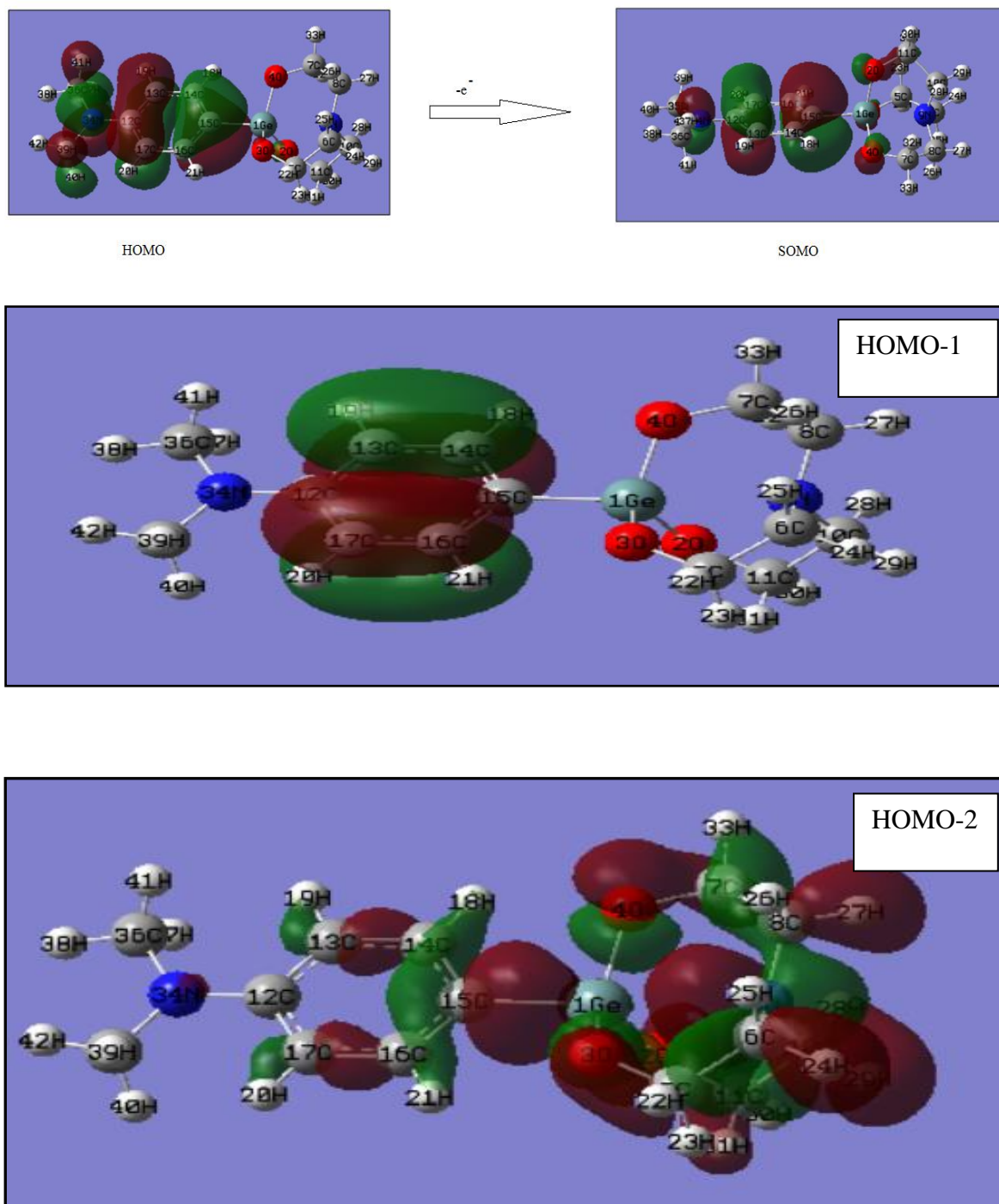


Figure. IV.9 :Orbitale de frontière occupée de R=p-Me-N-C₆H₄ (**1 a**) situées dans (par des calculs DFT B3LYP / LANL2DZ // HF / 3-21G (*)).

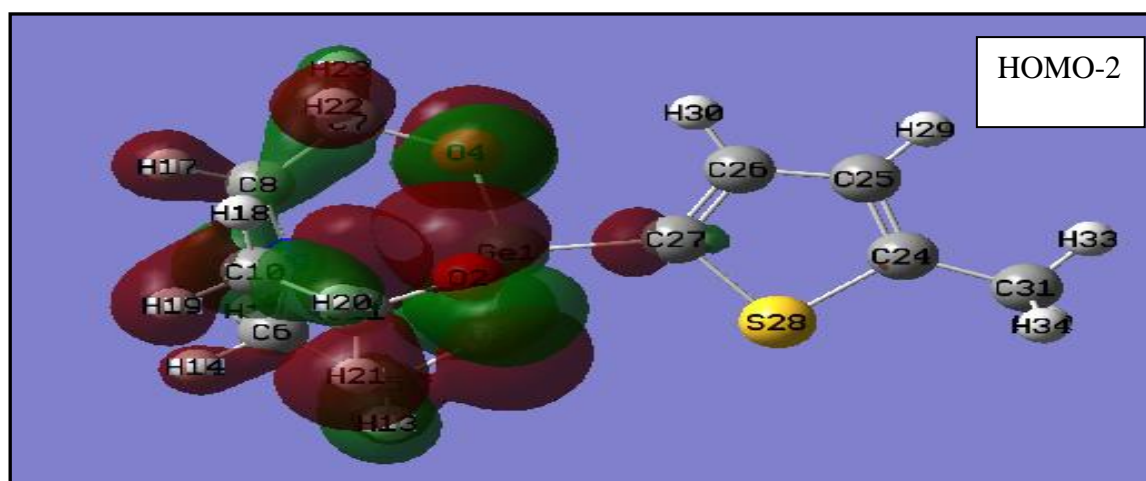
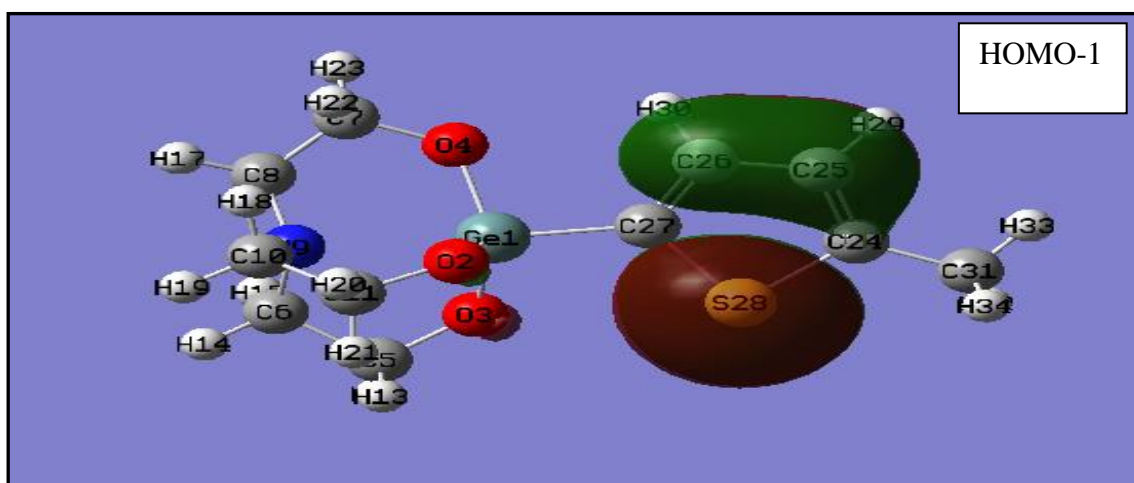
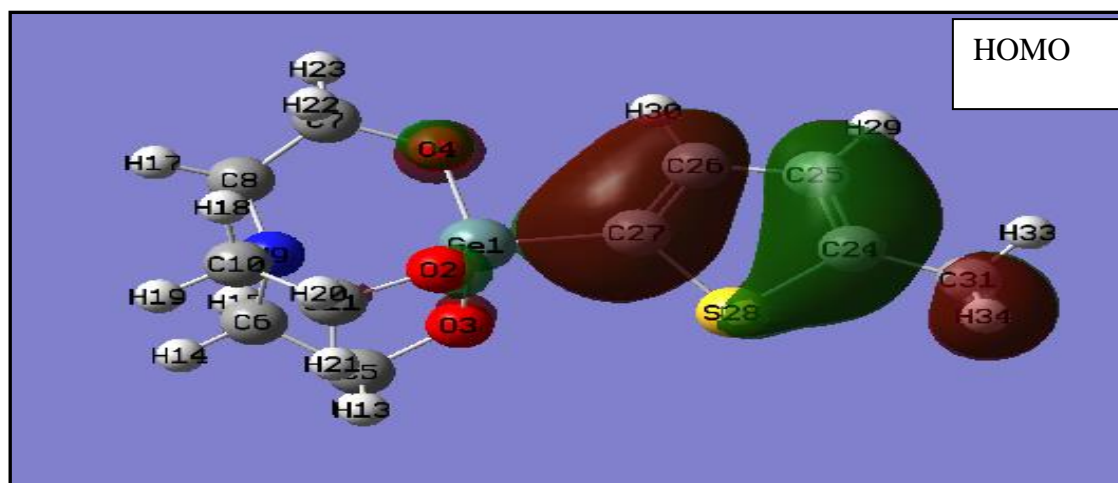
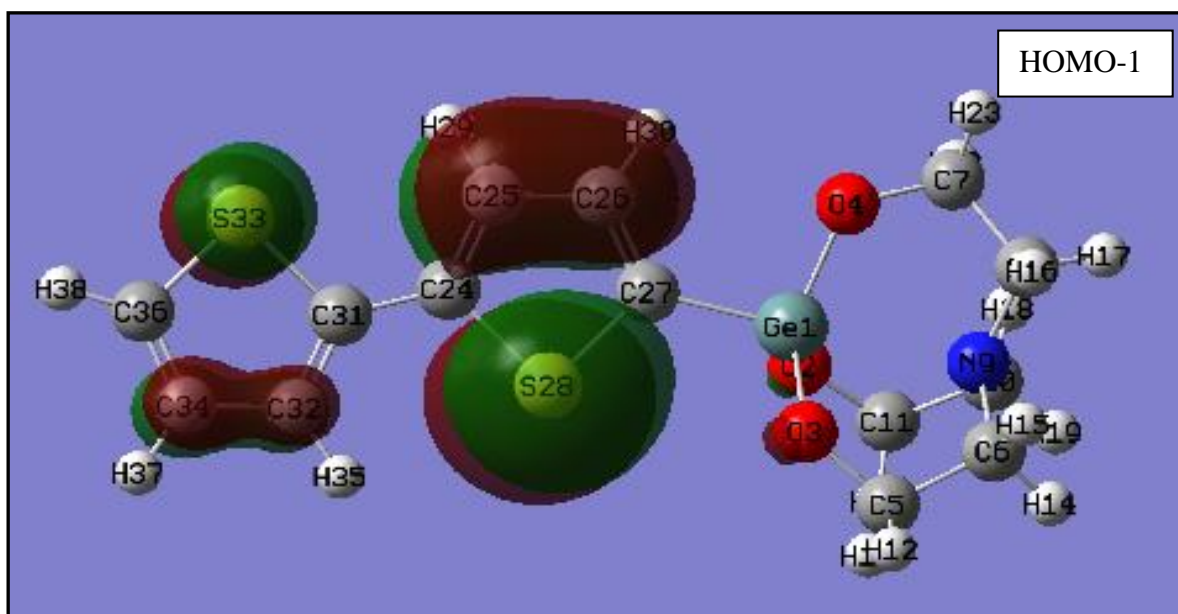
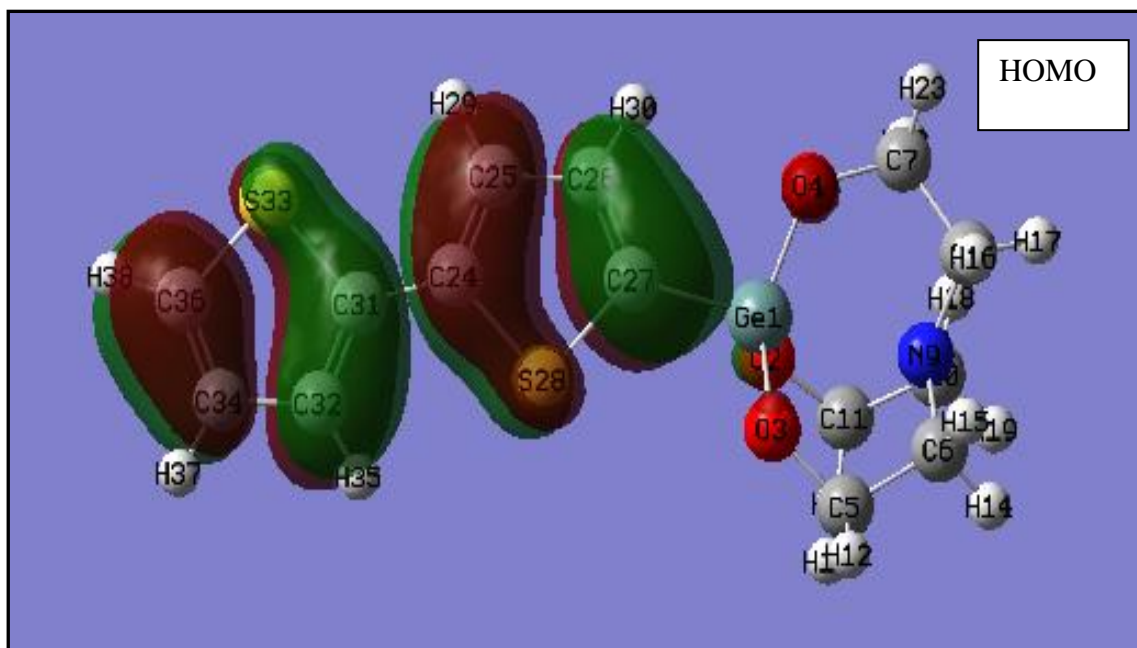


Figure IV.10: Orbitale de frontière occupée de R=2-(5-Me-thienyl)(**3b**) situées dans l'atrance (par des calculs DFT B3LYP / LANL2DZ // HF / 3-21G (*)).



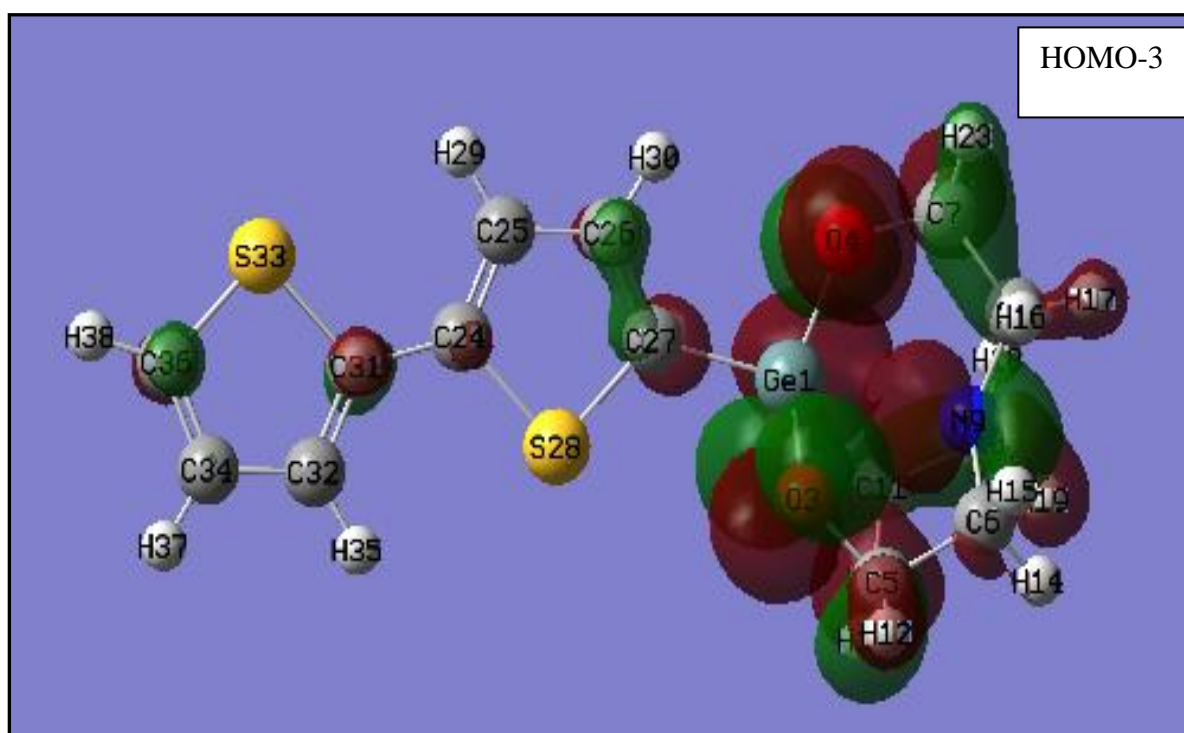
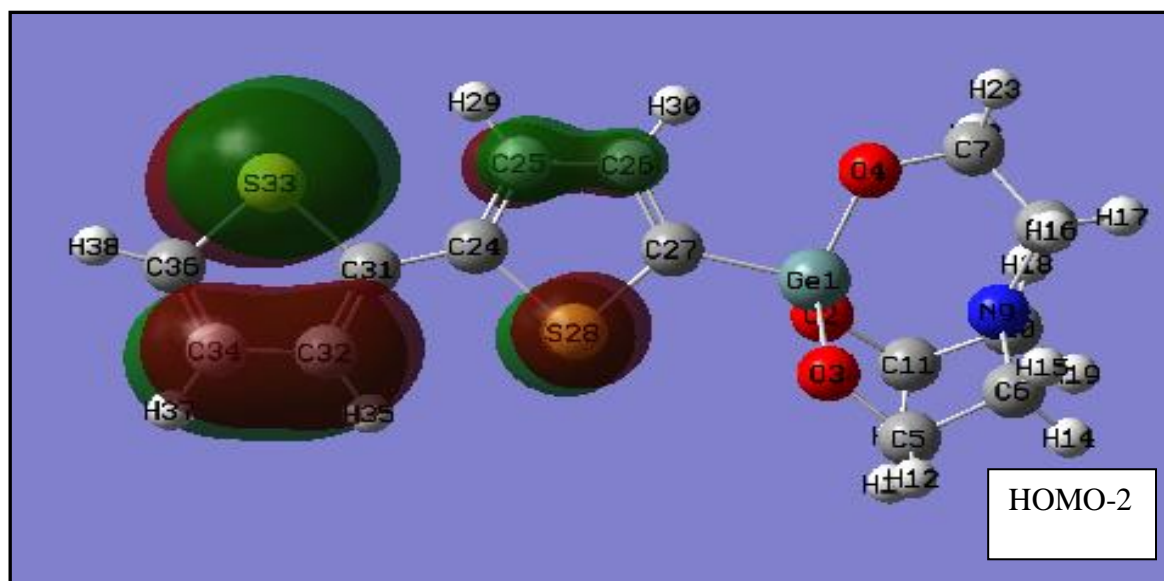


Figure IV.11: Orbitale de frontière occupée de R=2-(5-(2-thienyl) -thienyl) (**3e**) situées dans l'atrane (par des calculs DFT B3LYP / LANL2DZ // HF / 3-21G (*)).

Dans le benzyle germatranes, **2a** la situation est plus complexe : bien que la structure et l'énergie d'HOMO sont proches de celles d'aryle germatranes **1a**, la distribution de spin dans le radical cationique $2a^+$ est tout à fait différent (figure IV.12). Sa délocalisation sur le système du fragment Ph est plus favorable que sur l'unité atrane ne possédant que des orbitales de type σ . Ceci est très étonnant étant donné que la communication électronique entre ces fragments, séparés par un pont CH₂, est uniquement possible grâce à l'hyperconjugaison σ - π de la liaison C-Ge, la seule partie extérieure de l'atrane de l'HOMO du système 3C-4e. Cette « fuite » de spin du germatranyl vers le benzyle est en accord avec voltampèremètre cyclique et données de RPE.

La différence d'énergies de $2a^+$ et la molécule neutre **2a** (dans leurs états fondamentaux), correspondant à l'ionisation adiabatique, est $IP_a=7.238$ eV. Lorsque le radical cationique est pris en compte dans la géométrie de la molécule de départ (ionisation verticale), le potentiel d'ionisation est plus élevé, $IP_v = 7.656$ eV. La différence de 9,63 kcal / mol entre l'état fondamental et les géométries initiales provient ici de la réorganisation interne du cadre nucléaire et du système électronique induite par le retrait d'un électron de l'HOMO évidemment, en solution ce terme s'ajoute à l'énergie de réorganisation des solvants, conduisant à un caractère quasi réversible d'oxydation du **2a**.

Les centres de la réaction du processus réversible d'oxydation de **2a** en $2a^+$. Suivie de sa réduction en **2a** ne sont pas les mêmes puisqu'ils sont reliés aux différents atomes et orbitales moléculaires. Si la charge positive dans le radical cation n'avait pas été transférée à l'atome Ge ou elle s'est stabilisée sur l'atome N, comme est le cas dans les amines tertiaires simples, sa répulsion électrostatique avec Ge (charge partielle positive δ^+ causé par les trois atomes accepteurs d'oxygènes) doit favoriser la forme **exo** du radical-cation du benzylgermatrane $2a^+$ au détriment de la forme **endo** de $2a^+$ qui semble être plus stable. Cependant, la comparaison de ces deux formes géométriques par les calculs a montré que la forme endo est énergétiquement $6.96 \text{ kcal mol}^{-1}$ plus stable que la forme **exo** $2a^+$.

Un basculement de N entre les configurations **exo** et **endo** et la perte du mode de vibration correspondant à la coordonnée N/Ge dans le radical cationique auraient entraîné une valeur ΔS plus élevée.

Les termes de contact de Fermi obtenus à partir des calculs DFT B3LYP / LANL2DZ sur les radicaux cationiques des germatranes (tableau IV.2) sont en bon accord avec les données RPE : la densité de spin principale est située à l'atome N (dans le benzyle germatrane, et aryle germatranes) alors que Ge ne montre aucune interaction avec l'électron non apparié.

L'énergie de SOMO de $2a^+$ issue des calculs de B3LYP / LANL2DZ est $\epsilon_{\text{SOMO}} = 6.1956$ eV, ce qui signifie que cette espèce doit être oxydable à potentiels légèrement plus positifs (deuxième pic anodique sur les voltammogrammes de 2a) que la molécule de départ. Ce fait aussi correspond à ce qui a été observé par spectroscopie RPE : le signal de $2a^+$, généré à E_p^1 , disparaît lorsque le potentiel est déplacé à E_p^2 , ce qui signifie une oxydation irréversible des radicaux cationiques à la deuxième étape.

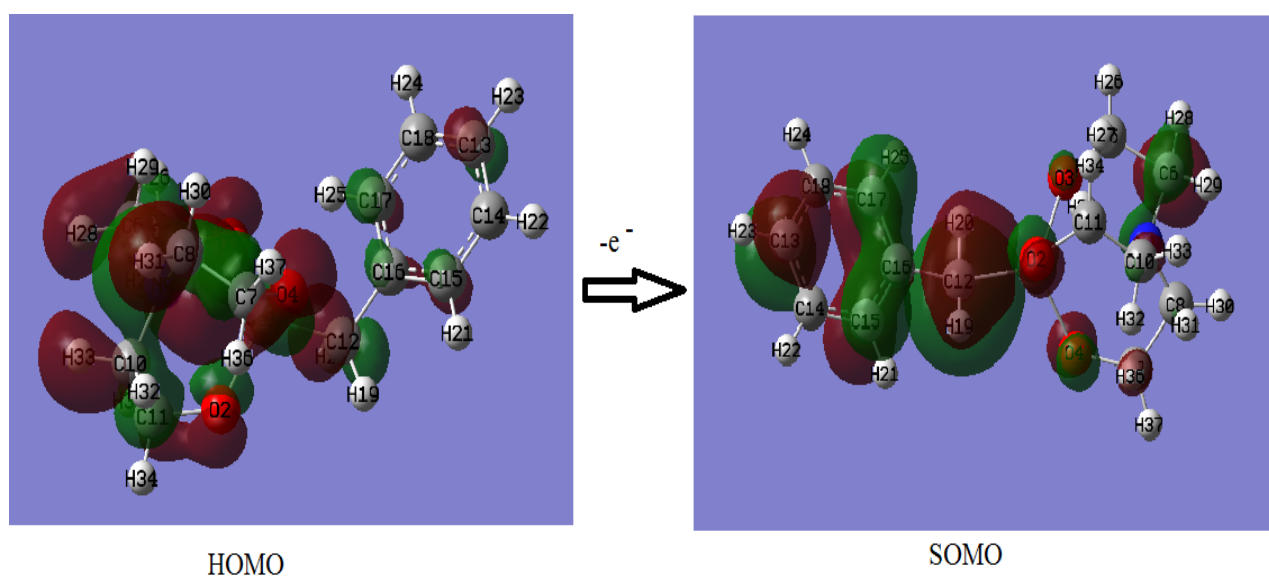


Figure IV.12 : Orbitale de frontière occupée de $1R = (\text{ph-CH}_2)_2 a$. (par des calculs DFT B3LYP / LANL2DZ // HF / 3-21G (*)).

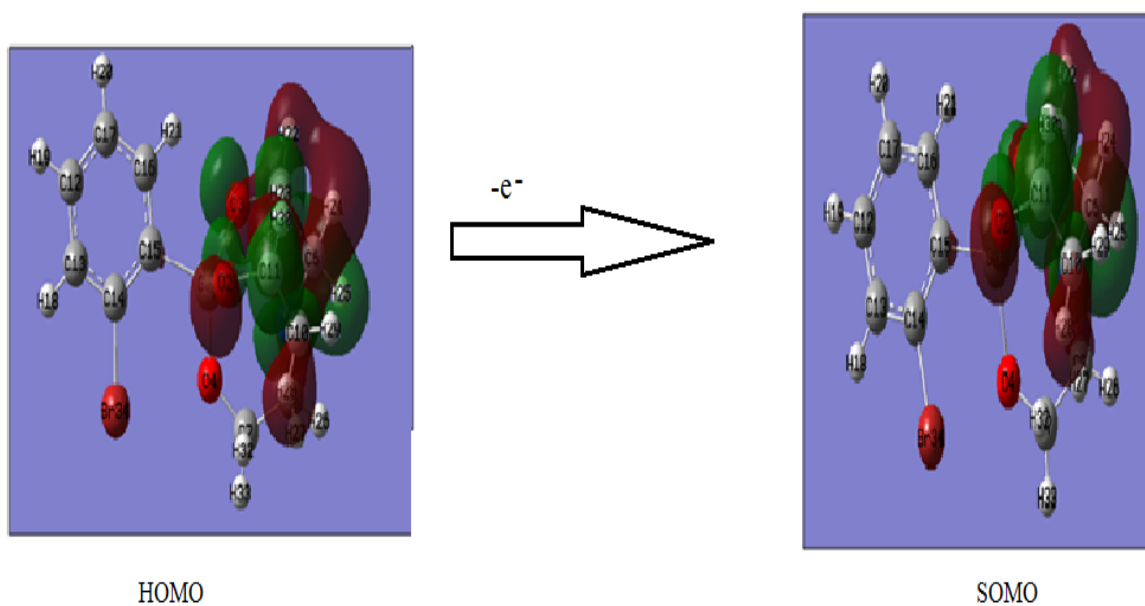


Figure IV.13 : Orbitale de frontière occupée de R=O-B-C₆H (germatrane) **1c** situées dans l'atrane.

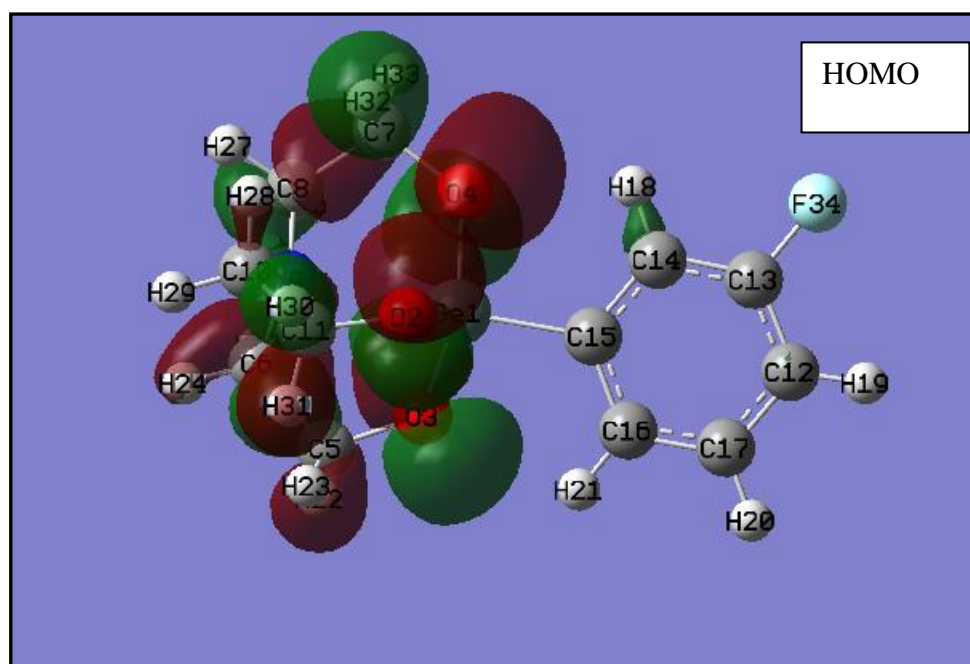


Figure IV.14: Orbitale de frontière occupée de R=O-F-C₆H₄(**1d**) situées dans l'atrane (par des calculs DFT B3LYP / LANL2DZ // HF / 3-21G (*)).

Tableau IV.1 Paramètres d'électrooxydation des germatranes.

	Ep, V [51]	IP, eV	σ^*
1a	0.766	7.011888	1.844
1c	1.228	7.298032	2.318
1d	1.576	8.685776	2.148
2a	1.209	8.585952	1.526
3b	1.329	8.074048	1.744
3e	0.925	7.48816	1.925

Tableau IV.2 Paramètres géométriques sélectionnés de germatranes neutres et de leurs radicaux cationiques par calculs DFT B3LYP / Lan12DZ // HF / 3-21G (distances en Å, angles en, Fermi Contact

	Longueur de liaison (Å°) Ge-N	Longueur de liaison (Å°) Ge-C	Angle de valence \angle C-Ge-O	Angle de valence \angle O-Ge-O	N		Ge	
					q (NBO)	FCT	q (NBO)	FCT
2a	2.64017	1.97532	103.79721	112.47535				
2a+	2.44919	2.01927	95.60094	109.28264	-0.555	0.307	2.123	-0.0001
1d	2.45958	1.96151	101.92662	121.44330				
1d+	2.17975	2.11073	101.92662	121.96472	-0.178	0.9597	2.355	0.00001

V. Etude des radicaux cation des organogermatranes spectro électrochimie (Résonance paramagnétique « RPE »)

Pour les germatranes montrant une réversibilité au moins partielle du signal d'oxydation à $v \leq 0,5-1$ V / s à température ambiante, il était possible d'étudier l'utilisation des radicaux cationiques électrogénérés par spectroélectrochimie EPR. Typiquement, une électrode de travail microspirale Pt d'une cellule EPR à trois électrodes a été polarisée à partir de 0 V et incrémentant progressivement le potentiel par pas de 50 mV jusqu'à l'apparition du signal d'espèces paramagnétiques électrogénérées [1] [6].

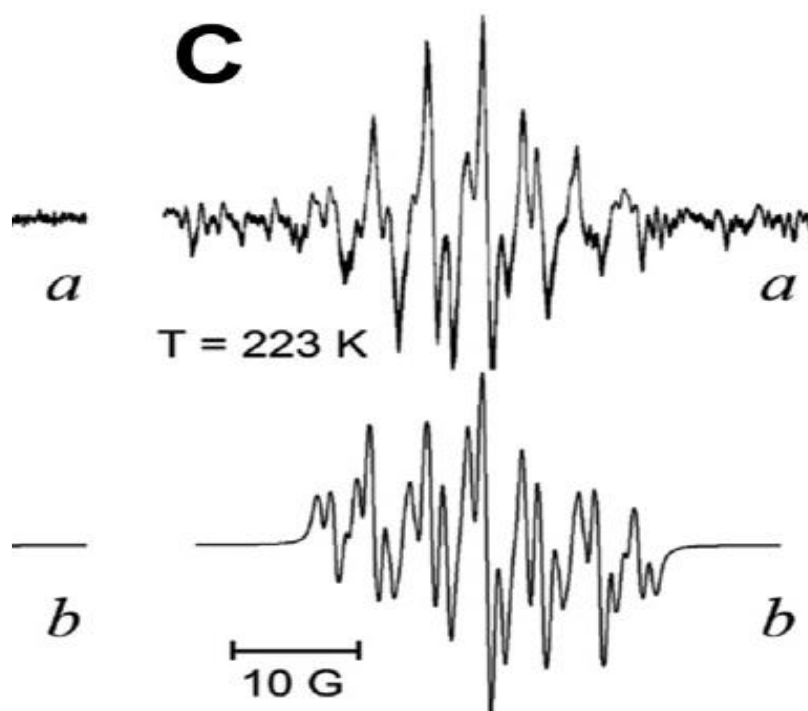


Figure IV. 15 : Spectre RPE du radical cation $2a^+$ électrogène dans $CH_3CN/0.1$ M Bu_4NPF_6 sur une électrode spirale en Pt le germatrane de concentration $C=0.4$ mmol/l, le potentiel d'électrode de $E_w = 0.25, 0.35$ et 0.85 V, respectivement (a) et (b) se référer à des spectres expérimentaux et calculés.

Les radicaux cationiques de benzyle germatrane $2a$ ont été formés à $T = 223$ K et $E = 0.85$ V, le potentiel d'apparition de son pic d'oxydation. Le spectre RPE de ces espèces est représenté sur la figure IV.15. Le facteur g correspondant à un radical organique ($g = 2,0035$) implique que l'électron non apparié en $2a^+$ est localisé sur sa partie organique et ne réside pas sur l'atome Ge.

Le couplage azoté est petit ($a_N = 4,337$ G) par rapport aux autres constantes hfc correspondant à un radical localisé sur le benzyle ($a_{p-H} = 8,426$ G, $2x a_{o-H} = 2,907$ G, $2x a_{m-H} = 0,972$ G et $2x a_{-H} = 0,31$ G) avec une petite contribution de N du fragment d'atrane à travers son orbite pz. La largeur ($\Delta \cong 27$ G) et le motif de HFC du spectre $2a^+$ ressemblent à ceux du radical cationique de la benzylsilatrane [57].

VI. Corrélation de $E_p - \sigma^*$ et $E_p - IP$

Nous avons utilisé ici des constantes de groupe inductif σ^* dérivées pour chaque substituant des électronégativités (χ_i) et des rayons (R_i) des atomes concernés selon (IV.1) [8] les constantes sont inversement proportionnelles à la distance de forme de racine carrée (r_i) entre les atomes d'interaction.

$$\sigma^* = 7.84 \sum \{ \Delta \chi_i (R_i / r_i)^2 \} \quad (IV.1)$$

χ_i : est la différence d'électronégativités entre le i-ème atome et le centre de la réaction.

R_i : est le rayon covalent de l'atome et

r_i : est sa distance du centre de la réaction.

Bien que les électrons N (pz) apportent une contribution majeure à l'HOMO des germatranes, c'est l'atome Ge qui a été considéré comme le centre de réaction parce que i) l'atome N est protégé du substituant par le fragment GeO3 et ii) N et Ge sont impliqués dans l'orbitale frontière commune de liaison 3c-4e qui explique l'ionisation lors de l'oxydation. Puisque Ge est plus électropositif que la plupart des atomes impliqués, les constantes σ^* sont positives (tableau IV.1). Comme on peut le voir, aucune corrélation générale n'existe entre les constantes E_p et σ^* (Figure IV. 16).

Malgré l'absence d'une corrélation générale $E_p - \sigma^*$ le E_p s'est avéré linéaire avec les potentiels d'ionisation IP (eq. IV.2) (figure IV. 17) des germatranes, calculés par B3LYP / LANL2DZ dans l'approche de Koopmans, comme ϵ_{HOMO} . Cette caractéristique peut être rationalisée selon laquelle le décalage cinétique négatif de l' E_p observé par rapport à potentielles thermodynamiques E^0 soit constant ou linéaire avec IP.

$$IP = -\epsilon_{(HOMO)} \quad (IV.2)$$

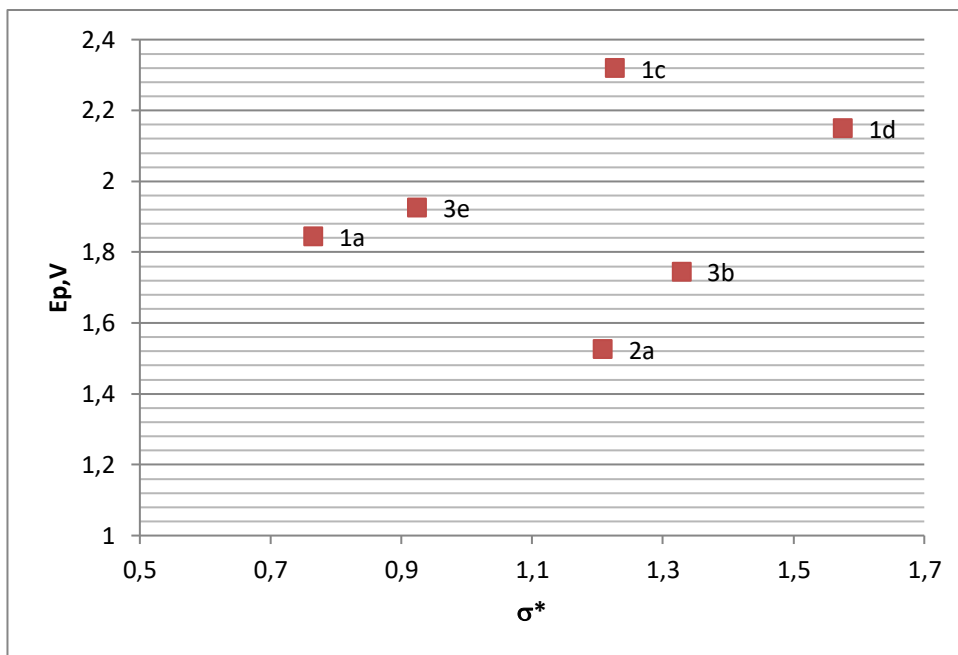


Figure IV. 16 : Potentiels d'oxydation E_p des germatranes 2a, 1c, 1a, 1d, 3b, 3e en fonction des constantes inductives σ^* .

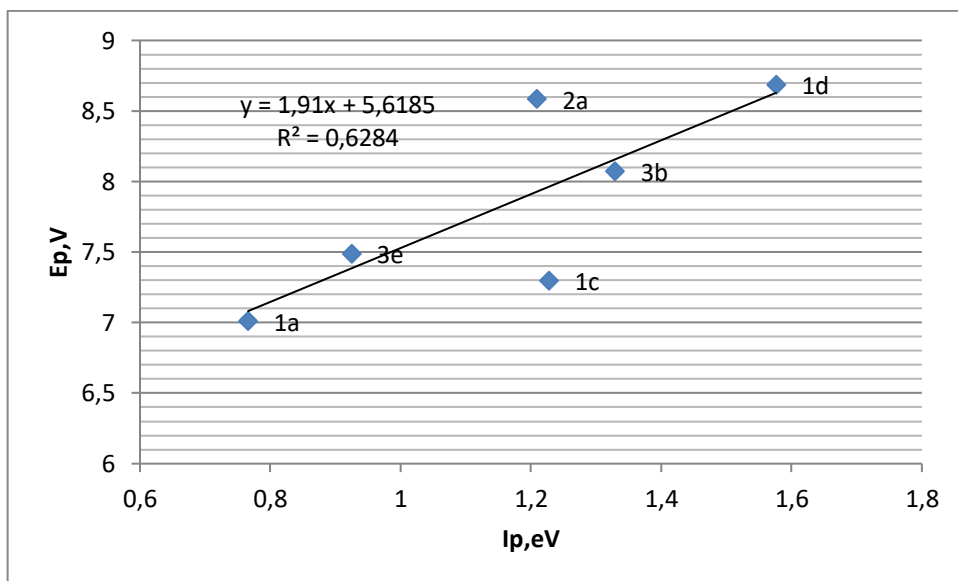


Figure IV. 17 : diagrammes-IP des germatranes

VII. Conclusion

Des calculs obtenus par les méthodes HF et DFT qui sont concordant au travail expérimental [51], il s'ensuit que les germatranes substitués par N, N-dialkylamino-phényle se comportent comme des N, N-dialkylanilines [59]. Pour ces dérivés, ainsi que pour les germatranes substitués par des thiényles, l'oxydation n'affecte pas la fraction germatranyle (l'atrane), ils sont donc adéquats pour les anilines et les thiophènes substitués.

Nous nous concentrerons ici sur les « germatranes appropriés », c'est-à-dire les composés où HOMO est situé sur l'unité germatranyle (l'atrane) d'où se produit donc le retrait d'électrons.

Pour les germatranes substitués par des groupes aryle et benzyle « germatranes appropriés », c'est-à-dire ceux où le système 3c-4e agit comme HOMO et perd l'électron lors de l'oxydation (HOMO est situé sur l'atrane), généralement, seule une réversibilité partielle des voltammogrammes est observée. L'allongement de la durée de vie de leurs radicaux cationiques est désormais possible à des températures plus basses.

Les centres de la réaction du processus réversible d'oxydation de **2a** en **2a⁺**. Suivie de sa réduction en **2a** ne sont pas les mêmes puisqu'ils sont reliés aux différents atomes et orbitales moléculaires. le radical cation benzylgermatrane **2a⁺** favorise la forme **exo** du au détriment de la forme **endo** de **2a⁺** qui semble être plus stable.

Conclusion générale

Conclusion générale

En ce qui concerne la réactivité électrochimique des germatranes, cette étude nous a permis de noter que

- Lors de l'étude de ces composés, nous avons tenté également de vérifier et de prévoir les sites réactionnels en faisant appel à la chimie théorique utilisant des calculs, réalisés par DFT et HF. Les germatranes substitués par des groupes aryle et benzyle « germatranes appropriés, ont montré que l'HOMO est situé sur l'atrane et perd l'électron lors de l'oxydation, généralement, ce qui correspond à une réversibilité partielle des voltammogrammes est observée.
- Si un substituant est greffé à la molécule du germatrane et doué d'une basse énergie d'ionisation tels que les groupements $\text{Et}_2\text{NC}_6\text{H}_4-$ et thienyles, le centre de la réaction d'oxydation est localisé sur ce même substituant et n'affecte pas la fraction germatranyle (l'atrane).
- Le spectre du radical-cation du germatrane $2\mathbf{a}^+$, obtenu par la résonance paramagnétique électronique (RPE) montre que Le facteur g correspondant à un radical organique implique que l'électron non apparié en $2\mathbf{a}^+$ est localisé sur sa partie organique et ne réside pas sur l'atome Ge ce qui correspond aux résultats expérimentaux de la voltammetrie cyclique [51].
- Malgré l'absence d'une corrélation générale $E_p-\sigma^*$ le E_p s'est avéré linéaire avec les potentiels d'ionisation IP.

Références bibliographiques

- [1] E. Lukevics, S. Germane, L. Ignatovich, *Appl. Organomet. Chem.*, 6, 543, 1992
- [2] E. Lukevics, L.M. Ignatovich, in: S. Patai (Ed.), *The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds*, John Wiley & Sons Ltd., pp. 857–863, 1995.
- [3] E. Lukevics, L. Ignatovich, in: M. Gielen, E.R.T. Tiekink (Eds.), *Metallotherapeutic drugs and metal-based diagnostic agents, The Use of Metals in Medicine*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, pp. 278–295, 2005.
- [4] E. Lukevics, S. Germane, L. Ignatovich, *Appl. Organomet. Chem.* 6 543–564, 1992.
- [5] E. Lukevics, L. Ignatovich, T. Shul'ga, S. Belyakov, *Appl. Organomet. Chem.* 19 167–168, 2005.
- [6] E. Lukevics, L. Ignatovich, S. Belyakov, *Chem. Heterocyclic Comp. (New York)* 43 243–249, 2007.
- [7] A.A. Milov, R.M. Minyaev, V.I. Minkin, *Russ. J. Org. Chem.* 39 340–347 .2003
- [8] I.S. Ignatyev, T.R. Sundius, D.V. Vrazhnov, T.A. Kochina, M.G. Voronkov, *J. Organomet. Chem.* 692 5697–5700 2007
- [9] E.A. Chernyshev, S.P. Knyazev, V.N. Kirin, I.M. Vasilev, N.V. Alekseev, *Russ. J. Gen. Chem.* 74 58–65, 2004.
- [10] E. Lukevics, L. Ignatovich, in : Z. Rappoport (Ed.), *The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds*, vol. 2, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, pp. 1653–1683, 2002.
- [11] J. Satge, G. Rima, M. Fatome, H. Sentenac-Roumanou, C. Lion, *Eur. J. Med. Chem.* 24 48–54, 1989.
- [12] L. Ignatovich, S. Belyakov, Yu. Popelis, E. Lukevics, *Chem. Heterocyclic Comp. (New York)* 36 603–606, 2000.
- [13] K. Broka, V.T. Glezer, J. Stradins, in: *Proceedings of the 41st Meeting of ISE, Prague*,

- Czechoslovakia 20–25 August, Th-14. 1990.
- [14] R. C. Mehrotra and G. Chandra, *Indian J. Chem.*, 3 497, 1965.
- [15] S.S. Karlov, G.S. Zaitseva, *Chem. Heterocyclic Comp. (New York)* 37 1325–1357. 2001
- [16] K. Broka, V.T. Glezer, J. Stradins, in: *Proceedings of the 41st Meeting of ISE, Prague, Czechoslovakia, 20–25 August 1990, Th-14, 1990*
- [17] Eujen R, Roth A, Brauer DJ *MonatshChem* 130: 109 1999
- [18] Lukevics E, Belyakov S, Arsenyan P, Popelis J, *J OrganometChem* 549: 163 1997
- [19] J. E. B. Randles, *Trans. Faraday Soc.* 44 327. 1948
- [20] D. S. Polcyn, I. Shain, *Anal. Chem.* 38 370, 1966.
- [21] S. W. Feldberg in A. Bard: *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 3, Marcel Dekker, New York, p. 199, 1969.
- [22] D. Britz: *Digital Simulation in Electrochemistry*, Springer, Berlin 1981
- [23] E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.* 52 355, 395, 1974.
- [24] F. G. Will, C. A. Knorr, 2. *Elektrochem.* 64 258, 270, 1960.
- [25] Ntsoenzok, M.G.B.M.G.P.M.C.C.M.J.V.B.M.G.L.E.E., *Proprietes Des Defauts Ponctuels Natifs Et Induits Par Irradiation Dans Les Polytypes 3c Et 6h Du Carbure De Silicium Determinees Par Annihilation De Positons Et Rpe.* : P. 14, 2006.
- [26] Nicholson, R. S., and Shain, I...*Anal. Chem.*, 38, 70619641. This Paper summarizes earlier theoretical work and presents theoretical results, for number of important, 2009.
- [27] Yifru, D.S.A.A., *Poly (3,4 –ethylenedioxythiophene) (PEDOT) Modified Glassy Carbon Electrode for the Voltammetric Determination of Diazinon.* 2010.
- [28] B. Trémillon « *Electrochimie Analytique et réactions en solution* » Tome 2, Ed. Masson et Cie, Paris ; (1993).

- [29] ZOHRRA IF. [magister]. Chimie Analytique et Physique: Université Mentouri de Constantine; 2009.
- [30] S. Soualmi, L.I.b., E. Lukevics b, A. Ourari a, V. Jouikov c,, Electrochemical oxidationof benzyl germatranes. Organometallic Chemistry, 2008.
- [31] Yifru, D.S.A.A., (PEDOT). Voltammetry Determination of Diazinon. 2011.
- [32] A.C. Ramamurthy et S. K. Rangarajan, Electrochim. Acta 26 , 111 , 1981.
- [33] R.S. Nicholson et I. Shain,Anal. Chem. 36 706. 1964.
- [34] Rabi II. Phys. Rev. 51:652 (1937).
- [35] Estermann I, Stern O. Z. Phys. 85:17 (1933); Frisch R, Stern O. Z. Phys. 85:4 (1933).
- [36] Rabi II, Zacharias J, Millman S, Kusch P. Phys. Rev. 53:318 (1938).
- [37] Feynman, Richard P., Leighton, Robert B., Sands, Matthew: The Feynman lectures on physics; Addison-Wesley., 1965.
- [38] Albracht FHSPJ, Slater. aEC. Biomolecular EPR Spectroscopy 2009.
- [39] Audouze, C. "Vers une parallélisation par bandes en chimie quantique." Laboratoire DeMathématique, UMR CNRS 8628 : 1-8,2003.
- [40] J. Debord, Introduction à la modélisation moléculaire, 37-41. 2004
- [41] B. Donald, K. Boyd, B. Lipkowitz, MolecularMechanics.The Method end Its InderlyingPhilosophy.J. Chem.Educ, 59,269, 1982.
- [42] Fock, V. Z. Physik.,61 : 126-148.1930
- [43] F.Méchachti,étude théorique de molécules polymérisables par ouverture de cycle, Mémoire de magister, Université BATNA,2010.
- [44] D.R. Hartree. Proc. Cambridge Phil. Soc. 1928, 24: 89-111.
- [45] I.N. Levine, Quantum Chemistry, 5th Edition, Prentice Hall ,2000
- [46] W. Kohn et L. J. Sham, Phys. Rev., A 140, 1133,1965
- [47] W. Pauli, Z. Physik. 31, 765,1925

- [48] J.C. Slater, Phys.Rev.34,1293,1929.
- [49] Livre " Eléments de Chimie quantique a l'usage des chimistes ». Jean-Louis Rivail, Deuxième édition, 15, rue Malebranche, 75005 Paris ; 1999
- [50] N.IAllinger,Q.C.P. E ,3,32,1983.
- [51] S. Soualmi, L. Ignatovich, E. Lukevics, A. Ourari, V. Jouikov. «Organogermetranes and their cation radicals, » journal of Organometallic Chemistry, 2014.
- [52] P. Malachuky, Anal Chem, vol. 41, pp. 1494-1493, 1996.
- [53] V.F. Sidorkin, V.A. Pestunovich, M.G. Voronkov, Dokl. Akad. Nauk. Sidorkin, vol. 235, p. 136, 1977.
- [54] M.G. Voronkov, V.P. Baryshok, Organomet Chem, vol. 239, p. 199 249, 1982.
- [55] C., Corchado, D.G. Truhlar, «Am, » Chem Soc, vol. 106, p. 712, 1998.
- [56] LubaIgnatovich a, ViatcheslavJouikovb, Organometallic Chemistry, p. 751, 2014.
- [57] Y. Wang, V. Jouikov, K. Jurkschat, Organometallic Chemistry, vol. 51, p. 1041 1056, 2012.
- [58] A R Cherkasov, V I Gakin R A Cherkasov, RUSS CHEM REV, vol. 65, p. 695, 1996.
- [59] R. Adams, Acc chem Res, vol. 2, p. 175 180, 1969.

Résumé

L'électro-oxydation des germatranes avec différents substituants R forme, les radicaux cations. La durée de vie des radicaux cations est très courte quelques seconde mais on peut détecter le radical cation par résonance para magnétique (RPE). L'objectif de cette étude est de trouvé le mécanisme réactionnel de la réactivité électrochimique du germatrane ce qui conduira au centre de la réaction d'oxydation. Une étude chimique computationnelle est établie par le logiciel Gaussian avec différentes méthode comme DFT HF afin d'avoir la géométrie la plus stable des germatranes et de leurs cations radicaux. Les orbitales atomique hautement occupés les HOMO ont été présentés afin de confirmer le centre de la réaction d'oxydation par comparaison avec l'étude expérimentale par voltampérometrie cyclique. Le spectre expérimental de RPE du cation radical du germatrane $A2^{+}$ a été comparé avec celui qui obtenus par modélisation pour confirmer la géométrie du cation radical du.

Summary

The electro-oxidation of germatranes with different R substituents forms cation radicals. The lifespan of cation radicals is very short for a few seconds, but the cation radical can be detected by para magnetic resonance (RPE). The objective of this study is to find the reaction mechanism of the electrochemical reactivity of germatrane which will lead to the center of the oxidation reaction. A computational chemical study is established by Gaussian software with different methods such as DFT HF in order to have the most stable geometry of germatranes and their radical cations. The highly occupied HOMO atomic orbitals were presented to confirm the center of the oxidation reaction by comparison with the experimental study by cyclic voltammetry. The experimental RPE spectrum of the radical cation of germatrane $A2^{+}$ was compared with that obtained by modeling to confirm the geometry of the radical cation.

ملخص

الأكسدة الكهروكيميائية لمختلف أشكال جذور « R » germatranes تنتج الجذور الموجبة قصيرة عمر بضع ثوان ولكن يمكن الكشف عنها باستعمال الرنين المغنطيسي (RPE). الهدف من هذه الدراسة هو العثور على آلية التفاعل الكهروكيميائية لل germatranes التي سوف تؤدي إلى مركز رد فعل الأكسدة. يتم إنشاء دراسة كيميائية حسابية من قبل برنامج Gaussian مع أساليب مختلفة مثل DFT، HF من أجل الحصول على الهندسة الأكثر استقرارا من germatranes والجذور موجبة الخاصة بهم. استعملت في هاته دراسة المدارات الذرية المحتلة HOMO من أجل تأكيد مركز رد فعل الأكسدة بالمقارنة مع الدراسة التجريبية بل cyclic voltammetry وتمت مقارنة منحنى التجريبي RPE لمركب $2a^{+}$ germatranes مع ما تم الحصول عليه من خلال المحكات لتأكيد هندسة الجذور الحرة موجبة.