

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Larbi Tébessi Tébessa
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département: Sciences de la matière



MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la matière

Filière : chimie

Option : Chimie organique et matériaux organiques

Thème:

***ETUDE THEORIQUE DES MOLECULES
ORGANIQUES A BASE TTF***

Présenté par :

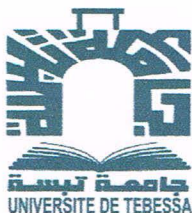
HALOUAN Walid

Devant le jury :

LIFA Said	MAA	U. Tébessa	Président
HADJAR Sameh	MCB	U. Tébessa	Rapporteur
BENFLIS Hacene	MAB	U. Tébessa	Examineur

Soutenue le : 24/05/2017

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Larbi Tébessi Tébessa
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département: Sciences de la matière



MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la matière

Filière : chimie

Option : Chimie organique et matériaux organiques

Thème:

***ETUDE THEORIQUE DES MOLECULES
ORGANIQUES A BASE TTF***

Présenté par :

HALOUAN Walid

Devant le jury :

LIFA Said	MAA	U. Tébessa	Président
HADJAR Sameh	MCB	U. Tébessa	Rapporteur
BENFLIS Hacene	MAB	U. Tébessa	Examineur

Soutenu le : 24/05/2017

Note: 18,00. Mention: Excellent.

Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(à joindre obligatoirement au mémoire, remplie et signée)



Je soussigné(e),

Nom, Prénom : *Halouan walid*

Régulièrement inscrit(e) en Master au département : *Science de la matière*

N° de carte d'étudiant : *2011/9046453/11*

Année universitaire : *2016/2017*

Domaine : *Science de la matière*

Filière : *chimie*

Spécialité : *chimie organique et matériaux organiques*

Intitulé du mémoire : *Etude théorique des molécules organiques à base ITF*

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Je certifie également que je n'ai ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé :

L'étudiant sera convoqué devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont :

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent ;
- L'exclusion d'une année du master ;
- L'exclusion définitive.

Fait à Tébessa, le : *11/06/2017*


Signature de l'étudiant(e) :

Dédicace

Je dédie ce mémoire à Mes parents:

Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

 *Mes frères et sœurs qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.*

A tous mes amis, mes camarades de la promotion 2016-2017.

A tous les personnes que j'aime.

Remerciement

Je remercie en premier lieu Dieu le tout puissant de nous avoir accordé la puissance et la volonté pour terminer ce travail.

*Je tiens à exprimer toutes mes reconnaissances à Madame **HADJAR Sameh** d'avoir accepté d'encadrer ma recherche, et de m'avoir guidée dans la conduite de ce travail. Je la remercie pour la confiance qu'elle a eue en moi, Je la remercie aussi profondément de m'avoir donné tout son temps et son information utile pour la concrétisation de notre projet.*

*Je voudrai exprimer mes remerciements à monsieur **LIFA Saïd**, Maître-assistant à l'université de Tébessa, pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury.*

*Mes sincères remerciements vont également à monsieur **BENFLISSE Hacem**, Maître-assistant à l'Université de Tébessa, pour avoir accepté d'évaluer et d'être l'examineur de ce travail.*

J'adresse mes remerciements à tous mes collègues de l'équipe de «chimie organique et matériaux organique à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail

ملخص

يتمثل هذا العمل على دراسة اجريت بالنمذجة الجزيئية لسلسلة من الجزيئات العضوية المشتقة من TTF (Tertrathiafulvalene) من اجل الربط بين المعطيات البنوية وتغيير المواقع Ortho, Méta, Para وتأثيرها على استقرار الجزيئات التي شملتها الدراسة.

لقد اهتمنا بالجزيئات للمانحات- π المستبدلة بطرق مختلفة, ولهذا قمنا بتطبيق طريقة **DFT**, باختيار برمجية **GAUSSIAN** وذلك باستخدام دوال التبادل والربط **B3LYP** مع مختلف الوظائف الاساسية. واستخدمت هذه الاساليب لتحديد الثوابت البنوية والالكترونية والطاقة المرتبطة بالجزيئات المدروسة. كلمات مفتاحية: الجزيئات العضوية, TTF, DFT, B3LYP

ABSTRACT

The present work includes a study by molecular modeling of a series of organic molecules derived of TTF (Tetrathiafulvalene). In order to correlate the structural data and the change of the positions Ortho, Meta, Para of pyridine and the influence on the stability of the molecules studied.

We are interested to differently substituted π -donors. We have implemented the DFT method, choosing GAUSSIAN software and using the functional B3LYP exchange-correlation, with different basic function. These methods were used to determine the structural, electronic and energetic parameters associated with the π -donors studied.

Keywords: organic molecules, TTF, DFT, B3LYP

Résumé

Le présent travail comporte une étude par modélisation moléculaire d'une série des molécules organiques dérivées de TTF (Tétrathiafulvalène). Dans le but de corréler les données structurales et le changement des positions ortho, méta, para de pyridine et l'influence sur la stabilité des molécules étudiées.

Nous nous sommes intéressées à des donneurs- π différemment substitués. Nous avons mis en œuvre la méthode DFT, choisissant logiciel GAUSSIAN et en utilisant la fonctionnelle d'échange-corrélation B3LYP, avec différente fonction de base. Ces méthodes ont été utilisées pour déterminer les paramètres structuraux, électroniques et énergétiques associés aux donneurs- π étudiés.

Mots clés: molécules organique, TTF, DFT, B3LYP.

Résumé

I Liste des figures

II Liste des schémas

III Liste des tableaux

IV Liste des abréviations

Introduction générale	1
<i>Chapitre I: Généralité sur les matériaux organiques conducteurs</i>	
I-1-Introduction	4
I-2-Historique des conducteurs organiques.....	4
I-3-Les différents types des matériaux organiques	7
I-3-1-Les polymères conducteurs.....	7
I-3-2-Les dérivés du fullerène.....	7
I-3-3-Les matériaux organiques cristallins	7
I-3-3-1-Les complexes de transfert de charge (CTC).....	7
I-3-3-2-Les sels d'ions radicaux (SIR).....	8
I-4-Conductivité	9
I-4-1-Notion relative à la conductivité électrique	9
I-4-2-Echelle de conductivité	9
I-4-3-Evolution de la conductivité en fonction de la température.....	10
I-5-Facteurs responsables de la conductivité des matériaux organiques	10
I-5-1-Facteur structural	11
I-5-1-1-Complexes de transfert de charge (CTC).....	11
I-5-1-2-Sels d'ions radicaux (SIR)	13
I-5-1-3-Choix des molécules constituant le système.....	13
I-5-2-Facteur électronique.....	14
I-5-2-1-Complexes de transfert de charge	14
I-5-2-2-Sels d'ions radicaux.....	15
I-5-2-3 -Choix du système donneur – accepteur.....	15
I-6-Dimensionnalité.....	15
I-6-1-Méthode physique	16
I-6-2-Méthode chimique	17

I-7-Le tétrathiafulvalène (TTF)	17
I-7-1-présentation du motif TTF.....	17
I-7-2-Applications.....	18
I-7-3-Caractéristiques du TTF.....	18
Bibliographie	20
<i>Chapitre II : Aspect théorique de la modélisation moléculaire</i>	
II-1-Introduction.....	23
II-2-La relation entre la chimie et l'informatique.....	23
II-3-Généralités.....	25
II-4-La méthode Hartree-Fock.....	26
II-4-1-La méthode du champ « self-consistent » de Hartree.....	26
II-4-1-1-L'expression de l'énergie de l'atome.....	27
II-4-2-La méthode Hartree-Fock.....	27
II-4-2-1-L'expression de l'énergie totale E.....	27
II-5-Méthode de Hückel simple et Hückel étendue	28
II-6-La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	29
II-6-1-Le modèle de Thomas et Fermi.....	29
II-6-2- Le modèle de Kohn et Sham.....	31
II-7-Formes approximatives utilisés en DFT.....	33
II-7-1-Approximation de la densité locale(LDA).....	33
II-7-2-Approximation du gradient généralisé (GGA).....	34
II-7-3-Fonctionnelles hybrides.....	35
II-8-Logiciel utilisés.....	36
Bibliographie.....	37
<i>Chapitre III : Partie de calcul</i>	
III-1-Introduction.....	39
III-2-le modèle moléculaire.....	39
III-3-discussion des résultats.....	40
III-3-1-L'effet de pyridine sur la TTP.....	41
III-3-2-La réactivité des molécules	42
III-3-3-Les charges atomiques.....	42
BIBLIOGRAPHIE.....	45
Conclusion générale.....	46

LISTE DES FIGURES

N°	Titre	PAGES
Figure I-1:	<i>Evolution de la conductivité du complexe TTF-TCNQ en fonction de la température.</i>	5
Figure I-2:	<i>supraconducteur à la température T_c pour un matériau donné</i>	10
Figure I-3:	<i>Structure cristalline de type alterné du HMTSF-TCNQ</i>	11
Figure I-4:	<i>Structure cristalline de type séparé du complexe conducteur TTF-TCNQ</i>	12
Figure I-5:	<i>Structure colonnaire du $(TMTSF)_2ClO_4$ et du $(TMTSF)_2PF_6$</i>	13
Figure I-6:	<i>Résistivité en fonction de la température du sel $(TMTSF)_2PF_6$</i>	16
Figure I-7:	<i>Les trois états d'oxydation du TTF</i>	18
Figure III-1:	<i>bis[ethenyl(pyridyne)]-tetrathiapentalene (Ortho)</i>	39
Figure III-2:	<i>bis[ethenyl(pyridyne)]-tetrathiapentalene (Méta)</i>	39
Figure III-3:	<i>bis[ethenyl(pyridyne)]-tetrathiapentalene (Para)</i>	40
Figure III-4:	<i>Représentation des orbitales moléculaires de Ortho-TTP (B3LYP/6-31G)</i>	41
Figure III-5:	<i>Représentation des orbitales moléculaires de Méta-TTP (B3LYP/6-31G)</i>	41
Figure III-6:	<i>Représentation des orbitales moléculaires de Méta-TTP (B3LYP/6-31G)</i>	41
Figure III-7:	<i>La géométrie optimisée de la molécule Ortho TTP</i>	42
Figure III-8:	<i>La géométrie optimisée de la molécule Méta TTP</i>	43
Figure III-9:	<i>La géométrie optimisée de la molécule Para TTP</i>	44

LISTE DES SCHEMAS

N°	Titre	Page
Schéma I-1	<i>Empilement colonnaire de type alterné</i>	11
Schéma I-2	<i>Empilement colonnaire de type séparé</i>	12
Schéma I-3	<i>Empilement colonnaire séparé</i>	13

LISTE DES TABLEAUX

N°	Titre	Page
Tableau I-1	<i>les principales découvertes dans le domaine des conducteurs et supraconducteurs organiques</i>	6
Tableau I-2	<i>grandes familles de donneurs d'électrons- π</i>	8
Tableau I-3	<i>grandes familles d'accepteur d'électrons- π</i>	8
Tableau I-4	<i>différentes catégories de contre-ions (anions) rencontrées dans des SIR</i>	9
Tableau III-1	<i>Résultats de calcul des charges atomique et les longueurs des liaisons de la molécule Ortho TTP</i>	42
Tableau III-2	<i>Résultats de calcul des charges atomique et les longueurs des liaisons de la molécule Méta TTP</i>	43
Tableau III-3	<i>Résultats de calcul des charges atomique et les longueurs des liaisons de la molécule Para TTP</i>	43

LISTE DES ABREVIATIONS

A	<i>Accepteur d'électron</i>
BEDT	<i>Biséthylènedithioté</i>
CTC	<i>Complexe de transfert de charge</i>
CP-DM-TSF	<i>Cyclopentyldiméthyltetrasélenafulvalène</i>
D	<i>Donneurs</i>
DFT	<i>Théorie de la fonctionnelle de densité</i>
GEA	<i>gradient expansion approximation</i>
GGA	<i>Approximation du gradient généralisé GGA.</i>
HF	<i>Hartree-Fock</i>
HMTSF-TCNQ	<i>hexaméthylenetetrasélenafulvalene-tetracyanoquinodimethane</i>
HMTTF	<i>Hexaméthylènetetrathiafulvalène</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
LCAO	<i>Combinaison linéaire d'orbitales atomiques</i>
LDA	<i>Approximation de la densité locale</i>
LSDA	<i>Approximation de la densité locale de spin</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
OMF	<i>orbitales moléculaires frontières</i>
PW	<i>Perdew et Wang</i>
QSAR	<i>Quantitative Structure-Activity Relationships.</i>
QSPR	<i>Quantitatives Structure Primary Relationchips.</i>
SCF	<i>self-consistent Field</i>
SIR	<i>Sels d'ion radicaux</i>
TCNQ	<i>Tétracyanoquinodiméthane</i>
TCNQF4	<i>Tétrafluorotétracyano- p-quinodiméthane.</i>
TMTSF	<i>Tétraméthyltétraselénafulvalène</i>
TSF	<i>tétraselénafulvalene</i>
TTF	<i>Tétrathiafulvalène</i>
TTP	<i>Tétrathiapentalèn</i>
VWN	<i>Vosko, Wilk et Nusair</i>

INTRODUCTION

GENERALE

Pendant très longtemps, les molécules organiques sont restées en dehors de ce débat, car elles sont connues comme des isolants électriques. La chimie organique avec les huit millions de substances, offre un champ d'investigation sans limite, pour conduire aux matériaux organique conducteurs.

Depuis, on assiste à un essor spectaculaire de la chimie des matériaux. De nouveaux concepts s'attachent à faire le lien entre l'univers microscopique des molécules et les propriétés macroscopiques du matériau. Pour voir apparaître de nouvelles propriétés dans un matériaux il faut s'intéresser non seulement aux molécules qui le contribuent mais aussi à l'organisation de ces molécules et aux relations intermoléculaires qu'elles entretiennent.

Le modèle quantique, malgré toutes les approximations proposées par les théoriciens, permet de se faire une bonne idée de la nature des liaisons chimiques. En s'aidant des méthodes d'approximation plus élaborées, et grâce aux performances actuelles des ordinateurs, on peut approcher numériquement les solutions satisfaisantes des problèmes posés.

Actuellement diverses méthodes de calculs sont en concurrence telle que, les méthodes HF, méthode DFT et méthode Hybride. Ses différentes méthodes sont disponibles sur des programmes aisément accessibles et facilement utilisables. La série des programmes GUASSIAN, remise à jour tous les deux ans, est la plus utilisée par les chimistes. Dans les méthodes de chimie quantique, la nature des grandeurs à calculer, les bases et les méthodes à utiliser sont déterminées de façon très simple par des mots clés au début du fichier de données. La contrepartie de cette simplicité est une certaine opacité dans les opérations effectuées pouvant laisser passer des erreurs graves, bien que le programme soit capable de diagnostiquer certaines d'entre elles. En toute état de cause, et quel que soit le programme utilisé, l'inadéquation de la méthode choisie au système étudié passera presque inaperçu.

L'ambition d'un chimiste théoricien est d'être capable de prédire, confirmer ou réinterpréter l'expérience à l'aide de la modélisation moléculaire. En effet, la persévérance des chercheurs, et surtout la puissance de leurs moyens informatiques jouent en faveur de la chimie théorique, et son champ d'application. ^[1-2]

Nous nous sommes intéressés à des donneurs- π différemment substitué. Nous avons mis en œuvre la méthode DFT (théorie de la fonctionnelle de densité) en choisissant logiciel GAUSSIAN et en utilisant la fonctionnelle d'échange-corrélation B3LYP avec la base 6-31G.

Dans le premier chapitre, nous présentons des généralités qui concernent les matériaux organiques conducteurs spécialement celles à base TTF. Nous commencerons par le développement historique des conducteurs organiques, ensuite, nous rappellerons la classification des matériaux organiques conducteurs, la conductivité et les facteurs responsables de la conductivité des matériaux organiques. Nous terminerons le chapitre par quelques propriétés de noyaux TTF.

Dans le deuxième chapitre nous décrivons un court rappel de méthodes théoriques et les logiciels que nous avons utilisés au cours de notre travail. Nous faisons état, brièvement l'équation de Schrödinger et leurs solutions approximatives. Ensuite, nous présenterons la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et le code de modélisation moléculaire utilisée.

Le troisième chapitre comporte une étude structurale, électronique et énergétique de bis[(pyridyl)éthényl]-Tétrathiapentalèn. Dans ce chapitre la méthode utilisées dans le calcul : théorie de la fonctionnelle de densité DFT (B3LYP^[3,4]). Notons ici que, les calculs ont été effectués à l'aide de logiciel Gaussian09^[5] et les structures moléculaires ont été schématisées par le moyen de logiciel Chemoffice 3D Ultra (version 6.0).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Smith; M. Karplus, *Journal of the American Chemical Society*. 114 (1992) 801.
- [2] H. Buyukuslu; M. Akdogan; G. Yildirim; C. Parlak, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 75 (2010) 1362.
- [3] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 5648.
- [4] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B.*, 1988, 37, 785.
- [5] 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, 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, 2009.

CHAPITRE I

Généralité sur les

Matériaux organiques

Conducteurs

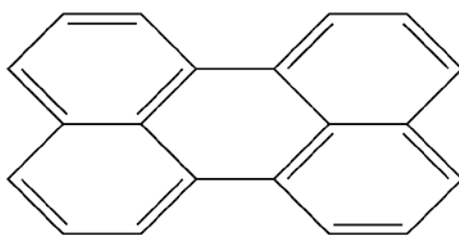
I-1-Introduction

Les matériaux organiques possèdent un rôle très important dans l'industrie, on cite parmi eux les matières plastiques qui sont présentes dans le domaine de l'emballage et de l'automobile.

Les matériaux organiques sont restés pendant des années sans aucun intérêt dans le domaine électrique. Cependant de multiples propriétés électriques extraordinaires des molécules organiques spécifiques ont été démontrées par des découvertes récentes.

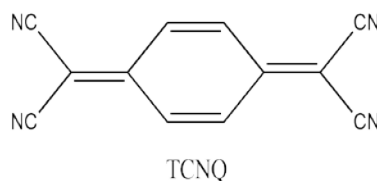
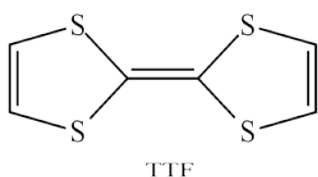
I-2-Historique des conducteurs organiques

Jusqu'au début des années cinquante, les composés organiques étaient considérés comme des isolants. Ce n'est, en effet, qu'en 1954 que des chercheurs japonais mirent en évidence le caractère conducteur du bromure de pérylène ^[1,2,3] ($\sigma_{RT} = 0,1 \text{ S.cm}^{-1}$) ouvrant ainsi à la chimie organique un nouveau domaine d'investigation, c'est-à-dire, l'élaboration de matériaux conducteurs.



Pérylène

Le véritable essor de ce secteur de recherche se situe en 1973, lorsque Cowan et coll ^[4] associent le Tétrathiafulvalène (TTF) et le Tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) pour conduire à la formation du complexe de transfert de charge TTF-TCNQ présentant des propriétés électriques extraordinaires qui font de lui le premier véritable métal organique.



Ce matériau possède, à l'état monocristallin une conductivité de 500 S.cm^{-1} à une température ambiante et présente un comportement métallique entre 300 et 58K. Au-dessous de 58K a lieu une transition métal-isolant qui entraîne une chute de la conductivité du complexe (Figure I-1).

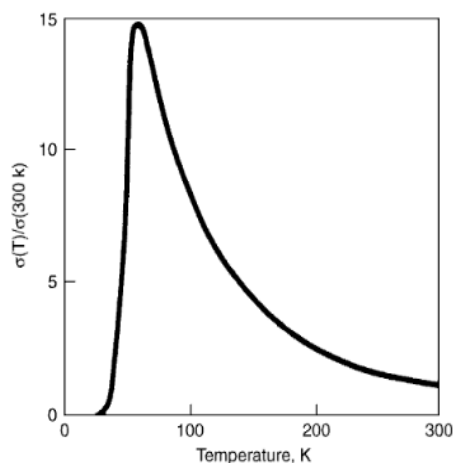


Figure I-1 : Evolution de la conductivité du complexe TTF-TCNQ en fonction de la température.

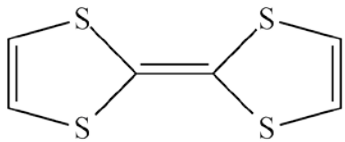
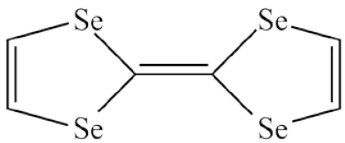
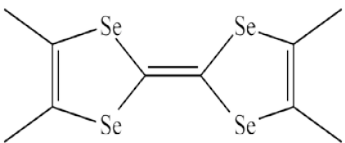
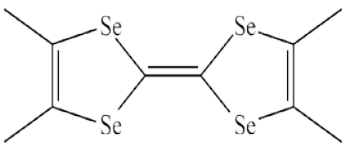
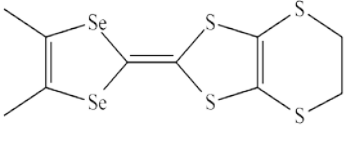
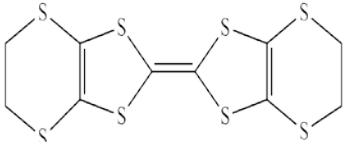
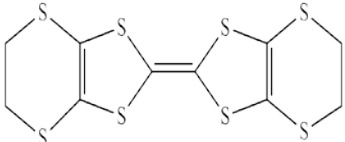
Dès lors la recherche, dans ce domaine, se concentre principalement sur la synthèse de nouveaux matériaux issus de dérivés du TTF. Malheureusement, les premiers résultats obtenus tempèrent l'enthousiasme soulevé par la découverte du TTF-TCNQ car les nouveaux composés synthétisés présentent, en général, des performances moins spectaculaires que le modèle. Cependant, grâce à certaines modifications apportées à la molécule TTF de base, des progrès importants vont être réalisés permettant en 1980 d'accéder, avec le sel d'ion radical $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$, au premier supraconducteur organique avec une $T_c = 0,9\text{K}$ sous une pression de 12KBar. ^[5,6]

De là, va suivre la synthèse de nombreux autres supraconducteurs organiques présentant pour certains une nette progression de la température critique d'apparition de l'état supraconducteur. Le tableau I-1 suivant rappelle les découvertes les plus marquantes dans ce domaine des conducteurs et supraconducteurs organiques des dérivés du TTF.

CHAPITRE I

Généralité sur les matériaux organiques conducteurs

Tableau I-1 : les principales découvertes dans le domaine des conducteurs et supraconducteurs organiques

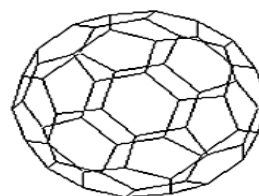
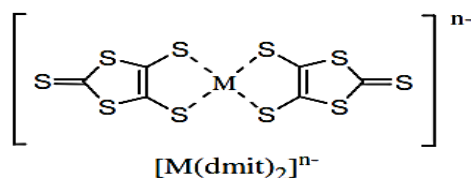
Donneur π	Matériau
	1973 TTF-TCNQ ^[4] Premier conducteur organique de type métallique $\sigma_{RT} = 500 \text{ S.cm}^{-1}$ et $T_{M-I} = 58 \text{ K}$
	1974 TSF-TCNQ ^[7] L'analogue sélénié du TTF permet la stabilisation de l'état métallique jusqu'à 28 K
	1980 (TMTSF) ₂ PF ₆ ^[5,6] Premier supraconducteur organique $T_c = 0,9 \text{ K}$ sous 12kbar
	1981 (TMTSF) ₂ ClO ₄ ^[8] Premier supraconducteur organique à pression ambiante $T_c = 1,4 \text{ K}$
	1987 (DMET) ₂ AuCl ₂ ^[9] Premier supraconducteur issu d'un donneur π dissymétrique $T_c = 0,83 \text{ K}$
	1983 (BEDT-TTF) ₂ ReO ₄ ^[10] Premier supraconducteur basé sur un TTF ne contenant que du soufre $T_c = 2 \text{ K}$ sous 4,5 kbar
	1990 (BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]Cl ^[11] Record actuel sous pression $T_c = 12,8 \text{ K}$ sous 0,3kbar (BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br ^[12] Record actuel sous pression atm. $T_c = 11,6 \text{ K}$

En plus des matériaux organiques apparentés au TTF, on peut également citer les complexes dithiolènes de métaux de transition de type $[M(\text{dmit})_2]^{2-}$ (avec $M = \text{Ni}, \text{Pd}, \dots$) dont plusieurs sont supraconducteurs comme $\text{Me}_4\text{N}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ ^[13] avec $T_c = 5 \text{ K}$ sous 7kbar et $\beta\text{-Me}_4\text{N}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ ^[14] avec $T_c = 6,2 \text{ K}$ sous 6,5kbar.

CHAPITRE I

Généralité sur les matériaux organiques conducteurs

Enfin, la supraconductivité a été observée dans certains sels alcalins du fullerène à des températures considérablement plus élevées, comme l'illustre l'exemple du sel $Rb_xTl_yC_{60}$.^[15]



Fullerène C₆₀

I-3-Les différents types des matériaux organiques

Finalement, il existe plusieurs familles de conducteurs organiques dont les trois essentielles sont :

I-3-1-Les polymères conducteurs

Les principales classes des polymères conducteurs :

- Les polymères conjugués dopés comme le poly-acétylène, le poly-thiophène, le Poly-phénylène, le poly-pyrrole,....^[16]
- Les polymères de type (SN)_x.^[17]
- Les polymères organométalliques.^[18]

I-3-2-Les dérivés du fullerène

On peut citer les sels alcalins du fullerène de formule A_3C_{60} (A = K, Rb, Cs, ...) à l'origine de conducteurs et supraconducteurs tridimensionnels.^[19]

I-3-3-Les matériaux organiques cristallins

Suivant la nature de l'accepteur associé au TTF, on distingue deux types de composé à savoir les complexes de transfert de charge (CTC) et les sels d'ions radicaux (SIR).

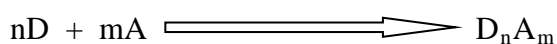
I-3-3-1-Les complexes de transfert de charge (CTC)

Sont les systèmes stables qui résultent le transfert de charge entre un donneur **D** riche en électron π , tel que le TTF, et un accepteur **A** pauvre en électrons π , tel que le TCNQ.

La réaction d'oxydo-réduction entre D et A qui génère le complexe peut être représentée par l'équation suivante :

CHAPITRE I

Généralité sur les matériaux organiques conducteurs



Les principales grandes familles de donneurs et d'accepteurs d'électrons π sont mentionnées dans les tableaux I-2 et I-3 :

Tableau I-2 : grandes familles de donneurs d'électrons- π

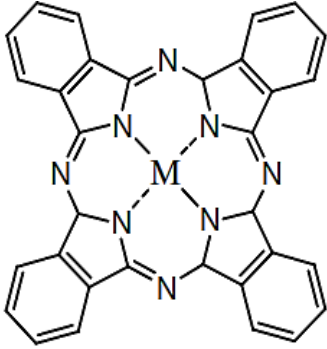
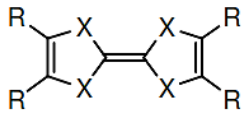
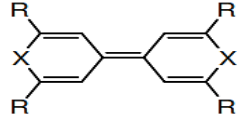
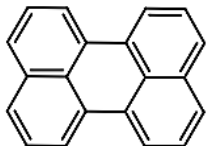
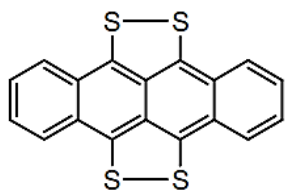
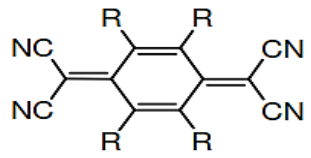
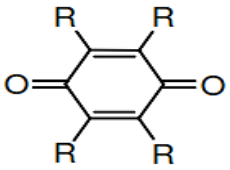
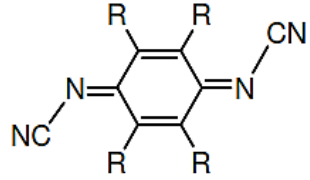
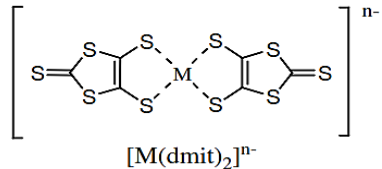
Espèces iso électroniques de l'heptafulvalène		Espèces organométalliques  phtalocyanines
		
Tétrachalcogènofulvalène	Bis-(chalcogènopyranylidène)	
Arènes condensés et polythioarènes		
		
Pérylène	tétrathiatétracène	

Tableau I-3 : grandes familles d'accepteur d'électrons- π

Tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) et ses dérivés	Quinones et ses dérivés
	
Dicyanoquinonediimine (DCNQI) et ses dérivés	Espèces organométalliques type complexes dithiolènes
	 $[M(dmit)_2]^{n-}$

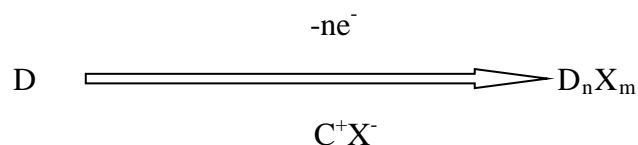
I-3-3-2-Les sels d'ions radicaux (SIR)

Ce sont également des entités stables à l'état solide en particulier résultant de l'interaction entre un cation radical de l'espèce donneur d'électron π de type TTF et un contre ion généralement inorganique qui assure la neutralité électronique du système.

CHAPITRE I

Généralité sur les matériaux organiques conducteurs

La réaction d'oxydation menant au sel d'ion radical est représentée par l'équation suivante :



Le tableau I-4 rassemble les différents types d'anions utilisés dans les SIR.

Tableau I-4 : différentes catégories de contre-ions (anions) rencontrées dans des SIR

Anions monovalents (avec différentes géométries)		Anions métalliques (à valence variable)	
Géométrie	Exemples	Valence	Exemples
Sphérique	Br ⁻ , Cl ⁻ , ...	Monovalent	Au(X) ₂ ⁻ , X = I, Br, CN, ...
Octaédrique	PF ₆ ⁻ , AsF ₆ ⁻ , ...		M(SCN) ₂ ⁻ , M = Ag, Cu, ... MnCl ₃ ⁻ , ...
Tétraédrique	BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , ReO ₄ ⁻ , ...	Divalent	MCl ₄ ²⁻ , M = Mn, Co, ...
Planaire	NO ₃ ⁻ , ...		Hg(X) ₈ ²⁻ , X = Br, Cl, ...
Linéaire	SCN ⁻ , AuBr ₂ ⁻ , ...	Trivalent	M ₆ O ₁₉ ²⁻ , M = Mo, W, ... NbCl ₁₈ ³⁻ , ...

I-4-Conductivité

I-4-1-Notion relative à la conductivité électrique

La conductivité des matériaux organiques s'explique car un déplacement des électrons libre le long des chaînes de donneur et accepteur.

I-4-2-Echelle de conductivité

En fonction de la valeur de la conductivité électrique mesuré à température ambiante (σ_{RT}) exprimée en ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ou en $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ avec $\Omega = \text{ohm}$; $\text{S} = \text{Siemens}$), les matériaux solides sont classées en trois catégories ;

- ✚ Conducteurs : $1 < \sigma < 10^6$: cas de cuivre, mercure, métaux précieux, etc.....
- ✚ Semi-conducteurs : $10^{-5} < \sigma < 1$: cas de silicium, germanium, etc.....
- ✚ Isolants : $\sigma < 10^{-5}$: cas de soufre, téflon, anthracène, etc.....

I-4-3-Evolution de la conductivité en fonction de la température

La conductivité électrique mesurée à température ambiante est insuffisante pour caractériser un matériau sur le plan électrique, en effet une autre notion importante concerne l'évolution de sa conductivité avec la température^[20]. On peut observer trois cas :

✚ Le comportement métallique :

Celui pour lequel la conductivité croît ou augmente avec la diminution de la température le matériau présente un comportement métallique (conducteur).

✚ Le comportement semi-conducteur :

Lorsque la conductivité décroît avec la température le matériau présente un comportement semi-conducteur.

- ✚ Lorsqu'on abaisse la température, certains métaux ne suivent pas une loi de croissance régulière, leur résistivité devient brusquement nul ou descend d'une température (T_c) appelée température critique le matériau présente alors l'état supraconducteur.

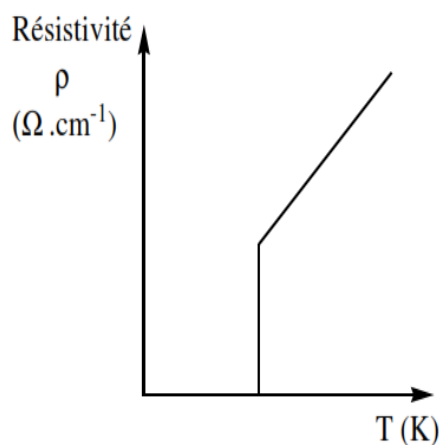


Figure I-2 : supraconducteur à la température T_c pour un matériau donné

I-5-Facteurs responsables de la conductivité des matériaux organiques

Grace aux recherches effectuées depuis plusieurs années dans le domaine des conducteurs organiques de type TTF des facteurs d'ordre structurale et électronique doivent être requis pour exalter les performances électriques de ces matériaux.

I-5-1-Facteur structural

I-5-1-1-Complexes de transfert de charge (CTC)

L'étude structurale par diffraction des rayons X des complexes de transfert de charge de type TTF-TCNQ montre qu'il existe deux types d'empilements possibles pour les composés.

✚ Un empilement colonnaire alterné :

Impliquent au sein de même colonne des molécules des donneurs et des accepteurs dans une disposition de type sandwich (Schéma I-1)

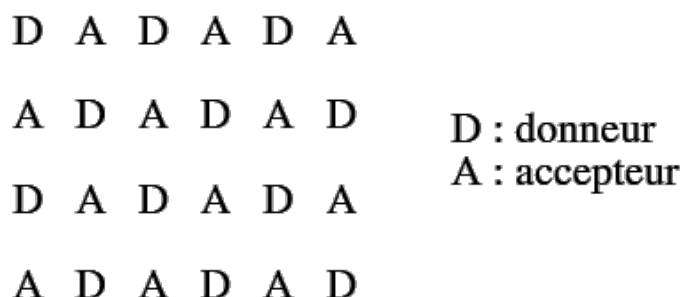


Schéma I-1: Empilement colonnaire de type alterné

Ce type d'empilement grand la délocalisation des électrons impossible conduit à des composés isolant, c'est le cas du complexe l'Héxaméthylènetétrasélénafulvalène-Tétracyanoquinodiméthane (HMTSF-TCNQ) qui présente un caractère isolant. Un exemple typique est celui de. [21]

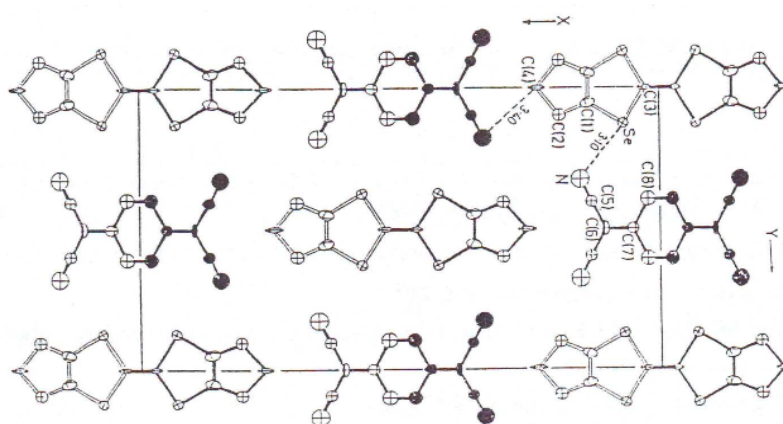


Figure I-3 : Structure cristalline de type alterné du HMTSF-TCNQ

✚ Un empilement colonnaire séparé :

Constitué de deux colonnes de donneurs séparément des colonnes d'accepteurs (Schéma I-2).



Schéma I-2 : Empilement colonnaire de type séparé.

Ce type d'empilement permet le plus souvent un recouvrement orbitalaire intra-colonnaire efficace. Lorsqu'un tel arrangement structural est associé à un transfert de charge partiel, la délocalisation des électrons libres le long des colonnes est alors possible. Elle génère des complexes conducteurs comme l'illustre le TTF-TCNQ [22] et d'autres CTC conducteurs de cette famille (figure I-4).

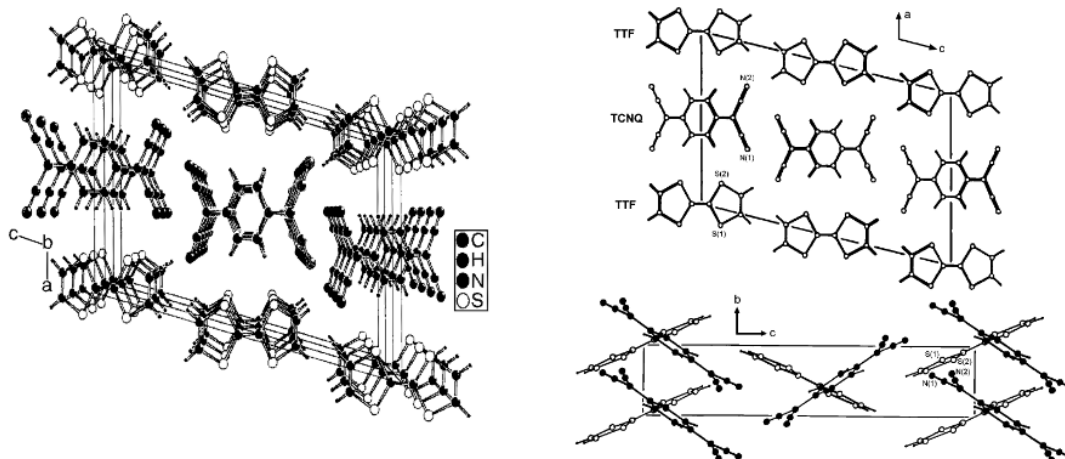


Figure I-4 : Structure cristalline de type séparé du complexe conducteur TTF-TCNQ

Il est important de noter qu'à l'image du TTF-TCNQ, l'ensemble des complexes de transfert de charge conducteurs de cette famille présente une structure en colonnes séparées D et A. Cette caractéristique semble donc essentielle à la conductivité de ces systèmes.

I-5-1-2-Sels d'ions radicaux (SIR)

Dans le cas des sels d'ions radicaux, le seul type d'empilement est celui de type séparé, la variation de la conductivité électrique dans ce cas est liée à la régularité des empilements des donneurs. Les contre ions inorganiques viennent quant à eux se placer entre les colonnes des molécules organiques (Schéma I-3).

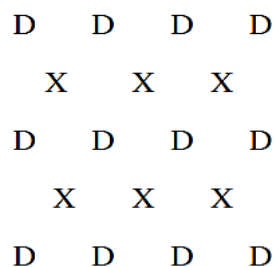


Schéma I-3 : Empilement colonnaire séparé

Ce type d'empilement est parfaitement bien illustré par la structure cristalline de sel supraconducteur $(TMTSF)_2ClO_4$ et $(TMTSF)_2PF_6$ (figure I-5).

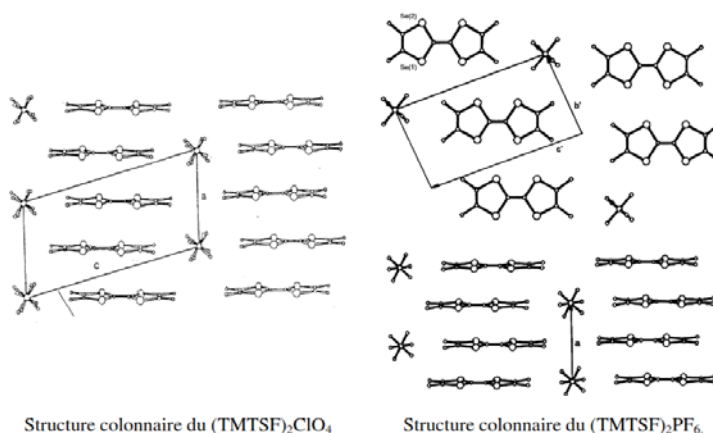


Figure I-5: Structure colonnaire du $(TMTSF)_2ClO_4$ et du $(TMTSF)_2PF_6$

I-5-1-3-Choix des molécules constituant le système

Les molécules donneuses et accepteuses doivent répondre à certaines caractéristiques pour favoriser dans le complexe une configuration structurale de type séparé.

✚ Le donneur π :

Il devra être de préférence de forme plane, présentant un faible encombrement stérique afin de permettre l'empilement régulier de type séparé recherché.

✚ L'accepteur :

Il devra respecter les mêmes critères que le donneur, c'est-à-dire planéité et faible encombrement stérique afin là encore de favoriser l'empilement des molécules plan contre plan, constituant ainsi des chaînes régulières.

✚ Le contre-ion :

Dans les sels d'ions radicaux, il peut, en fonction de son volume et de sa géométrie influencer la régularité et même le type d'empilement des donneurs TTF.

Cependant, même s'il apparaît que le mode d'empilement des molécules d'un matériau exerce une influence déterminante sur sa conductivité, une structure colonnaire de type séparé n'est pas suffisante pour conférer à un système un caractère conducteur.

Ceci est clairement mis en évidence par l'exemple du CTC formé par action d'un oxydant fort : le TCNQF₄ et l'HMTTF (Hexaméthylènetetrathiafulvalène) qui est isolant en dépit d'une structure favorable faite d'empilements moléculaires de type séparé. Ce résultat indique qu'un autre facteur très important doit être pris en considération à côté de l'aspect structural du complexe, c'est le caractère électronique.

I-5-2-Facteur électronique

La conductivité électrique s'explique dans tous matériaux par un déplacement d'électrons libre. Dans les matériaux de type TTF, la présence d'électrons libre et leur déplacement dépendent du taux de transfert de charge (τ) dans le cas des complexes de transferts de charge et l'état de valence mixte pour les sels d'ion radicaux.

I-5-2-1-Complexes de transfert de charge

Au sein, du complexe, le déplacement des électrons libres résultent d'un transfert de charge entre le donneur D et l'accepteur A. Ce transfert de charge est caractérisé par un transfert de charge (ρ) dont la valeur peut varier de 0 à 1.

- $\rho = 0$ (nulle) : Complexe moléculaire conduit à des matériaux isolant. [23,24]
- $\rho = 1$ (complète) : Complexe ionique conduit à des matériaux isolant ou au moins semi-conducteur. [23,24]
- $0 < \rho < 1$ (partiel) : Complexe conducteur. [25]

I-5-2-2-Sels d'ions radicaux

Les sels d'ions radicaux de la famille TTF peuvent être représentés par la formule D_nX_m . en effet comme pour les complexes de transfert de charge, les sels d'ions radicaux posséder un état de valence mixte pour prétendre être conducteur.

Cela implique donc la règle de stœchiométrie $n > m$. l'exemple le typique est le sel $(TMTSF)_2ClO_4$ qui a un caractère supraconducteur.

Le sel $(TTF)_1Cl_1$ ($n=m=1$), ne présente pas de valence mixte. Pour respecter la neutralité électrique, cette stœchiométrie impose à chaque unité TTF d'être sous la forme de cation radical TTF^+ . Nous trouvons donc dans le même cas d'un complexe de transfert de charge qui possède le taux de transfert de charge total ($\sigma=1$) se sel est donc isolant [26].

I-5-2-3 -Choix du système donneur – accepteur

Pour éviter l'oxydation totale ou nulle du donneur d'un CTC et favoriser un transfert de charge partiel, le groupe de Wheland a proposé qui ont proposé que la différence entre le premier potentiel d'oxydation du donneur [$E^1_{1/2}(D)$], et le premier potentiel de réduction de l'accepteur [$E^1_{1/2}(A)$], ne s'écarte pas d'une valeur voisine ou inférieure à 0,25 Volt. [27]

$$E^1_{1/2}(A) - E^1_{1/2}(D) < 0.25V$$

Avec :

$$0.1V < E^1_{1/2}(D) < 0.4 V$$

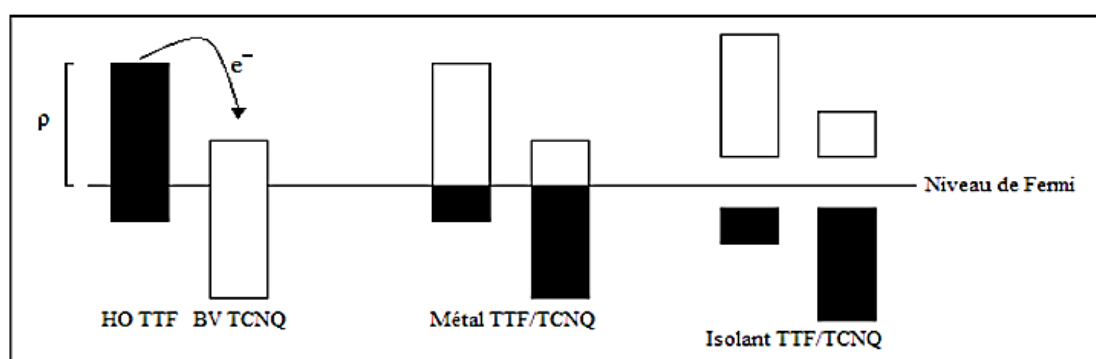
$$-0.02 < E^1_{1/2}(A) < 0.35 V$$

I-6-Dimensionnalité

La dimensionnalité jouant un rôle majeur sur les propriétés électrique des matériaux, son augmentation est une des préoccupations essentielles des recherches actuelles sur les métaux organique.

En effet, le caractère monodimensionnel observé dans un bon nombre de matériaux organique conducteurs présente le sérieux inconvénient d'induire, au-dessous d'une température donnée, une transition Métal-Isolant (T_{M-I}) qui fait perdre au matériau son caractère métallique à cause de la distorsion de Peierls. [28]

Pour éviter cette transition, il est donc nécessaire d'ajouter aux contacts intra chaînes déjà existants des interactions inter-chaînes aussi forte que possible afin de garantir la stabilité du réseau cristallin et celle de l'état métallique à basse température. En une d'accroître la dimensionnalité, plusieurs stratégies ont été développées généralement utilisées, l'une physique et l'autre chimique.



I-6-1-Méthode physique

La distorsion de Peierls peut être supprimée par l'application de haute pression sur le matériau monodimensionnel. Ainsi le $(TMTSF)_2PF_6$ qui subit une transition métal-isolant vers 12K à la pression atmosphérique, devient supraconducteur sous une pression de 12Kbar avec une $T_c=0.9K$.

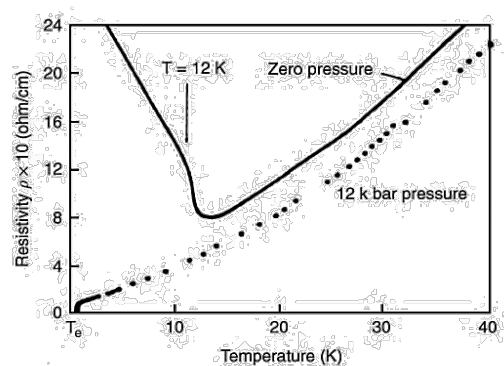


Figure I-6: Résistivité en fonction de la température du sel $(TMTSF)_2PF_6$

I-6-2-Méthode chimique

Pour accéder à la bidimensionnalité, de nombreuses modifications chimiques ont été apportées au TTF de base :

✚ Remplacement des atomes de soufre par d'autres chalcogènes :

La substitution des atomes de soufre de TTF par des chalcogènes Se, Te a orbitale plus volumineuse est la première stratégie qui a été utilisée pour permettre l'amélioration des contacts inter chaîne entre les donneurs comme la montré l'examen de la structure colonnaire et anion cation de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ en note la présence d'interaction inter colonne, intra colonne et des interaction cation-anion dans sel.

✚ La multiplication des hétéroatomes de le donneur π

L'utilisation des donneurs polysulfure voire polyséliné a été également développée pour accroître les contacts intermoléculaire, intra et inter colonnaire. L'exemple le plus typique reste celui du bis Ethylènedithiotétrathiafulvalène (BEDT-TTF), qui contient huit atomes de soufre, est à l'origine de nombreux matériaux bidimensionnel conducteur ou supraconducteur tel que l'exemple de $(\text{BEDT-TTF})_2\text{RuO}_4$.^[29]

✚ L'utilisation des TTF dissymétrique

On effet de nombreux TTF répondant à cette approche one été synthétisés, ainsi le $(\text{CP-DM-TSF})_2\text{PF}_6$ ne présente pas la transition métal-isolant. Cette stabilisation métallique à basse température a été associée au caractère bidimensionnel de la structure colonnaire de ce sel.

I-7-Le tétrathiafulvalène (TTF)

I-7-1-présentation du motif TTF

Le Tétrathiafulvalène, généralement abrégé TTF, est un composé chimique hétérocyclique contenant du soufre de formule brute $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_4$.

C'est une unité redox très remarquable qui a connu des développements importants dans le domaine de la chimie supramoléculaire^[30] et en particulier pour la conception de récepteurs électro actifs. L'intérêt principal de cette molécule réside dans sa capacité à céder un ou deux électrons d'une manière réversible à de faibles potentiels (figure I-7). En effet, le radical

cation et dication obtenus sont stables grâce à la délocalisation de la charge sur l'ensemble de la molécule assurée par sa structure plane.

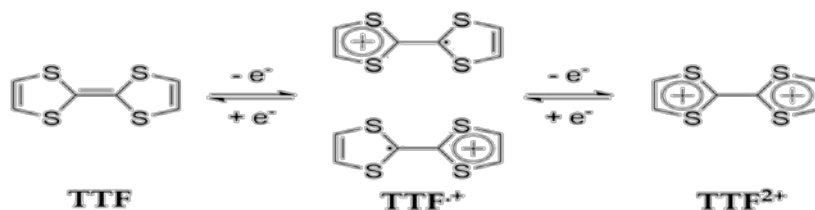


Figure I-7: Les trois états d'oxydation du TTF

Ces diverses caractéristiques font du TTF un excellent donneur d'électrons et donc un bon précurseur de conducteurs organiques dont les propriétés redox peuvent être modulées. [31]

I-7-2-Applications

Le noyau de TTF et ses dérivés grâce à leurs propriétés, notamment leur stabilité et caractère redox réversible ont trouvés un nombre important d'applications dans la chimie des matériaux [32], tels que les matériaux conducteurs [33] et supraconducteurs [34], complexe avec le C60 [35], les polymères conducteurs [36], les matériaux en optique non linéaire [37], éponges cations [38], des aimants organiques ferromagnétiques [39], les cristaux liquides [40], et dendrimères [41], commutateurs moléculaires rotaxanes et caténanes [42].

I-7-3-Caractéristiques du TTF

- Le TTF est un excellent donneur d'électrons qui s'oxyde réversiblement en cation radical puis en dication a des potentiels accessibles.
- Les espèces oxydées sont très stable grâce à l'aromaticité du cation 1,3-dithiolium.
- Les potentiels d'oxydations peuvent être modulés par substitution des hydrogènes éthyléniques par des groupements électrodonneurs ou électroattracteurs.
- Les dérivés du TTF forment facilement des dimères, des empilements très fortement ordonnés ou des feuillets bidimensionnels qui sont stabilisés par des interactions π - π et soufre-soufre intermoléculaire. [43]

CHAPITRE I

Généralité sur les matériaux organiques conducteurs

Dans notre travail on s'est intéressé par les trois molécules bis[(pyridyl)éthényl]-Tétrathiapentalène et le changement des positions ortho, méta, para de pyridine et l'influence sur la stabilité des molécules. ^[44]

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsugana, *Nature*, **1954**, 173, 168.
- [2] H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsugana, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1956**, 29, 213.
- [3] H. Inokuchi, H. Akamatu, *Solid State Physics, Academi Press*, **1961**, 12, 93.
- [4] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. V. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 948.
- [5] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgard, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **1980**, t290, B-27.
- [6] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgard, *J. Phys. Lett.*, **1980**, 41, L95.
- [7] E. M. Engler, V. V. Patel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 7376.
- [8] K. Bechgaard, K. Carnerio, F. B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rindorf, C. S. Jacobsen, H. J. Pedersen, J. C. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 2440.
- [9] K. Kikuchi, K. Murata, Y. Honda, T. Namiki, K. Saito, H. Anzai, K. Kobayashi, T. Ishiguro, I. Ikemoto, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1987**, 56, 4241.
- [10] S. S. P. Parkin, E. M. Engler, R. R. Schumaker, R. Lagier, V. Y. Lee, J. C. Jacobsen, H. J. Pedersen, J. C. Scott, *Phys. Rev. Lett.*, **1983**, 50, 270.
- [11] J. M. Williams, A. M. Kini, H. H. Wang, K. D. Carlson, U. Geiser, L. K. Montgomery, G. J. Pyrka, D. M. Watkins, J. M. Kommers, S. J. Boryschuk, A. V. S. Crouch, W. K. Kwok, J. E. Schirber, D. L. Overmyer, D. Jung, M. H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 3272.
- [12] A. M. Kini, U. Geiser, K. D. Carlson, J. M. Williams, W. K. Kwok, K. G. Vandervoort, J. E. Thompson, D. L. Stupka, D. Jung, M. H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 2555.
- [13] A. Kobayashi, H. Kim, Y. Sasaki, R. Kato, H. Kobayashi, S. Moriyama, Y. Nishio, K. Kajita, W. Sasaki, *Chem. Lett.*, 1987, 931.
- [14] A. Kobayashi, H. Kobayashi, A. Miyamoto, R. Kato, R. A. Clark, A. E. Underhill, *Chem. Lett.*, 1991, 2163.
- [15] Z. Iqbal, R. H. Baughman, B. L. Ramakrishna, S. Khare, N. S. Murthy, H. J. Bornemann, D. E. Morris, *Science*, 1991, 254, 826.
- [16] F. Garnier, *La Recherche*, 1987, 28, 513.
- [17] M. M. Labes, P. Love, L. F. Nichols, *Chemical Reviews*, 1979, 79, 3.
- [18] H. S. Nalwa, *Applied Organometallic Chem.*, 1990, 4, 91.

CHAPITRE I

Généralité sur les matériaux organiques conducteurs

- [19] Revue sur le fullerène et ses dérivés : Acc. Chem. Res., 1992, 25(3).
- [20] J. S. Miller, Annals New-York Academy of Sciences, 1978, 313, 25.
- [21] T. E. Phillips, T. J. Kistenmacher, A. N. Bloch, D. O. Cowan, J. P. Ferraris, Acta Crysta., 1977, B33,422.
- [22] T. E. Phillips, T. J. Kistenmacher, A. N. Bloch, D. O. Cowan, J. P. Ferraris, J. Chem. Soc., Chem. Commun.,1973, 471.
- [23] K. Bechgaard, J.R.Andersen, Physics and chemistry of low dimensional solids.1980, 247,267.
- [24] J.M. Fabre, E. Torreilles, M. Vigroux, L. Giral., J. Chem. Res. 1980, 4564.
- [25] L. Kaboub, S. Fradj et A.K. Gouasmia , Molecules 2006, 11, 776 ,785.
- [26] B. A. Scott, S. J. Laplaca, J. H Torrance, B. D. Silverman, B. Wolber, J. Am.Chem. Soc., 1977, 99, 6631.
- [27] R.C. Wheland, J. Amer. Chem. Soc., 1976, 39, 26.
- [28] R. E. Peierls, "Quantum Theory of Solid" Oxford University Press, London, 1955, 108.
- [29] J. M. Williams, K. Carneiro, Adv. In Inorg. Chem. and Radiochem., 1985, 29, 249.
- [30] D. Canevet, M. Salle', G. Zhang, D. Zhang and D. Zhu., Chem. Commun. 2009, 2245–2269.
- [31] F. Wudl, G. M. Smith, E. J. Hufnagel Chem. Commun. 1970, 1453-1454.
- [32] M.R .Bryce, J. Mater. Chem., 2000, 10, 589, 598.
- [33] E .Laukhina, J .Vidal-Gancedo, V. Laukhin,J. Veciana, I. Chuev, V. Tkacheva, K.Wurst, C. Rovira,,J. Am. Chem. , Soc. 2003, 125, 3948,3953.
- [34] 34-H. [Nishikawa, A. Machida, T.Morimoto, K. Kikuchi, T. Kodama, I. Ikemoto, J.I. Yamada, H. Yoshino, K. Murata, Chem. Commun. ,2003.494, 495.
- [35] 35-N. Martin,L. Sanchez, D.M. Guldi, , Chem. Commun. , 2000, 113,114.
- [36] 36-J. Roncali, J. Mater. Chem. 1997, 7, 2307, 2321.
- [37] 37-C. Farren, C.A.Christensen, S.Fitzgerald, M.R. Bryce, A. Beeby, J. Org. Chem., 2002, 67, 9130, 9139.
- [38] 38-T.K. Hansen, T. Jorgensen, P.C. Stein, J. Becher, J. Org. Chem. , 1992, 57, 6403,6409.
- [39] E. Coronado, J.R. Galan-Mascaros, C. Gimenez-Saiz, C.J. Gomez-Garcia, C. RuisPerez, J.Inorg.Chem.2003,2290,2298.

CHAPITRE I

Généralité sur les matériaux organiques conducteurs

- [40] H. Bengs, M. Ebert, O. Karthaus, B. Kohne, K. Praefcke, H. Ringsdorf, J.H Wendorff, R. Wustefeld, *Adv. Mater.*, 1990, 2, 141,144.
- [41] M.R. Bryce, W. Devonport, L.M. Goldenberg, C. Wang, *Chem. Commun.* , 1998, 9, 945, 952.
- [42] M. Asakawa, P.R.Ashton, V. Balzani, A. Credi, C. Hamers, G. Mattersteig, M. Montalti, A.N. Shipway, N. Spencer, J.F Stoddart, A chemically and electrochemically switchable [2] catenane incorporating a tetrathiafulvalene unit. *Angew. Chem. Int. Engl.* 1998, 37, 333,337.
- [43] BELARIBI Amina, Mémoire de master, Université Laarbi Tébessi, Tebessa, 2014.
- [44] M. Boumadjout, A. Bendjeddou, T. Abbaz, S. Tiaouianine, L. Kaboub, A. Gouasmia, D.Villemin, *Oriental journal of chemistry*, 31-4, (2015) ,1887-1895.

CHAPITRE II

*Aspect théorique de la
Modélisation moléculaire*

II-1-Introduction

L'ordinateur intervient actuellement dans le domaine de la chimie, c'est ce qu'on appelle : la chimie assistée par ordinateur (computational chemistry : en anglais) les applications de l'ordinateur peuvent être de différentes natures tel que l'élucidation et analyse des structures chimiques, traitement des informations chimiques ou encore la chimie théorique. La chimie théorique possède des multiples domaines on cite: La chimie quantique, Mécanique moléculaire, dynamique moléculaire ou encore représentation moléculaire.

La modélisation moléculaire renferme en trois catégories : ^[1]

- Les méthodes quantiques
- La mécanique moléculaire
- La dynamique moléculaire

L'une des méthodes les plus utilisées ces dernières années c'est la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (*Density Functional Theory*), ça permet le calcul de la structure électronique et la prédiction des propriétés physicochimiques de l'atome, des molécules et même des solides. ^[2-3]

La DFT est devenu rapidement très compétitive comparée aux méthodes ab-initio plus traditionnelles de type Hartree-fock et post-Hartree-fock car cette méthode n'est pas une méthode de résolution des équations de Schrödinger, seulement les méthodes HF malgré une précision quantitative meilleure, elles sont connues d'être très coûteuses en temps de calculs CPU et en mémoire. ^[4] De plus, elles ne sont applicables que sur des systèmes petits. Les méthodes DFT ; Contrairement aux méthodes HF; permettent de traiter des systèmes de taille importante (plusieurs dizaines d'atomes), Grâce à l'utilisation dans l'étude théorique de gros complexes inorganiques et organométalliques, elle est devenue l'outil principal des quantochimistes et des théoriciens en général. ^[5-6]

II-2-La relation entre la chimie et l'informatique

La modélisation moléculaire est une application des méthodes théoriques et des méthodes de calcul pour résoudre des problèmes impliquant la structure moléculaire et la réactivité chimique. ^[7] Ces méthodes peuvent être relativement simples et utilisables rapidement ou au contraire elles peuvent être extrêmement complexes et demande des

centaines d'heures de temps d'ordinateur, même sur un super-ordinateur. En plus, ces méthodes utilisent souvent des moyens infographiques très sophistiqués qui facilitent grandement la transformation des quantités impressionnantes de nombres en quelques représentations graphiques facilement interprétables. ^[8]

La chimie a cette particularité, avec l'informatique, de réunir sous un même vocable à la fois une activité scientifique et une activité industrielle de grande ampleur, visible et clairement identifiée dans l'opinion publique. Ce n'est le cas ni des mathématiques, ni de la physique, de la biologie ou de l'archéologie égyptienne, pour ne prendre que quelques exemples. Même si certaines des branches de ces disciplines comme l'électronique ou le génie génétique ont aussi, mais de façon clairement moins marquée dans l'esprit du public, cette double identité scientifique et industrielle. ^[9]

En chimie théorique, les chimistes, les physiciens et les mathématiciens développent des algorithmes et des codes afin de prédire des propriétés atomiques, moléculaires ou autres, et éventuellement des chemins de réactions chimiques. Les chimistes numériques, peuvent appliquer simplement les codes et méthodologies existants pour des problématiques chimiques spécifiques. Il existe deux aspects distincts de la chimie numérique :

- Les études menées pour trouver un point de départ pour une synthèse de laboratoire, ou pour expliciter des résultats expérimentaux, comme la position et la source des pics spectroscopiques.
- Les études menées pour prédire la possibilité d'existence pour des systèmes inconnus ou d'explorer des mécanismes réactionnels qui ne peuvent être étudiés par des moyens expérimentaux.

La chimie numérique se place donc à la fois en amont (moyen de prédiction et de prospection) et en aval (moyen d'explication) de l'expérience. Plusieurs secteurs majeurs de la chimie numérique peuvent être distingués :

- La prédiction des structures moléculaires, cristallines, ou autres états stables ou métastables de systèmes physico-chimiques par la détermination des forces appliquées afin de trouver les points stationnaires de l'hyper surface d'énergie lorsque la position des noyaux (ou ions) varie par exemple, ou lorsque les états d'excitation électroniques sont relaxés.

- L'accumulation et la recherche de données sur des systèmes chimiques (base de données chimiques).
- L'identification des corrélations entre structure chimique et propriétés démontrées par le système étudié (QSPR / QSAR).
- Les approches numériques d'aide à la synthèse de différents composés.
- Les approches numériques à la conception de systèmes chimiques interagissant de manière spécifique avec d'autres systèmes (comme la conception des médicaments).^[4]

II-3-Généralités

L'équation de Schrödinger pour des états stationnaires d'un système polyélectronique moléculaire s'écrit :

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Où H est l'hamiltonien, Ψ la fonction d'onde et E l'énergie totale du système.

Pour un système de n électrons et M noyaux, l'hamiltonien moléculaire non relativiste en unités atomiques a la forme suivante :

$$H = - \sum_{K=1}^M \frac{\nabla_K^2}{2M_K} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{R_{i,K}} + \sum_{i=2}^n \sum_{j<i} \frac{1}{r_{i,j}} + \sum_{K=2}^M \sum_{L<K} \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}} \quad (2)$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique des M noyaux de masse M_K . Le second désigne l'énergie cinétique des n électrons. Le troisième terme décrit l'attraction coulombienne noyaux électrons, $\sum_{i=2}^n \sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}}$ représente la répulsion coulombienne électron-électron. Le dernier terme est la répulsion coulombienne noyau-noyau.

La fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger est donc une fonction de $3(n+M)$ variables. Si on note \mathbf{R} l'ensemble des coordonnées nucléaires et \mathbf{r} l'ensemble des coordonnées électroniques, on a :

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer^[10] est basée sur le fait que les électrons, dont la masse est beaucoup plus faible que celle des noyaux, se déplacent beaucoup plus

rapidement que ces derniers. On considère alors les noyaux comme fixes dans l'étude du mouvement des électrons de la molécule.

Dans cette approximation, le premier terme de l'équation (2), l'énergie cinétique des noyaux, peut être négligé, et la répulsion coulombienne noyau-noyau peut être considérée comme une constante. Les termes restants de l'équation (2) représentent l'hamiltonien électronique, décrivant le mouvement de n électrons dans un champ des M noyaux fixes:

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{R_{i,K}} + \sum_{i=2}^n \sum_{j<i}^n \frac{1}{r_{i,j}} \quad (3)$$

La solution de l'équation de Schrödinger concernant l'hamiltonien électronique H_e :

$$H_e(r, R) \Psi_e(r, R) = E(R) \Psi_e(r, R)$$

est la fonction d'onde électronique $\Psi_e(r,R)$ qui décrit le mouvement des électrons. Les coordonnées nucléaires R sont des paramètres fixes.

Une fois le problème électronique résolu, il est possible de résoudre l'équation de Schrödinger décrivant le mouvement des noyaux et d'atteindre notamment le spectre vibrationnel de la molécule. ^[11]

II-4-La méthode Hartree-Fock

II-4-1-La méthode du champ « self-consistent » de Hartree

En 1927, Hartree proposa une méthode approche de résolution de l'équation de Schrödinger pour les atomes polyélectroniques. C'est la méthode du champ auto-cohérent (SCF : self-consistent Field). ^[12]

L'appellation de champ self consistant ^[13] renvoie spécifiquement au modèle qui est censé régir le mouvement de chacun des électrons d'un atome, soumis d'une part à l'attraction du noyau et d'autre part à la distribution des charges étendues dans l'espace qui représente les autres électrons.

Par l'application de la méthode variationnelle à une fonction d'onde de départ (est le produit des OA des électrons indépendants contenant des coefficients susceptible d'être variés), on calcule les énergies potentielles moyennes des équations de Hartree (F). Un tel calcul doit nécessairement se faire de façon itérative jusqu'à ce que les orbitales calculées soient identiques étape en étape.

II-4-1-1-L'expression de l'énergie de l'atome

L'expression de l'énergie est donnée par cette équation :

$$E = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N J_{ij} \quad (4)$$

$$H_i = \int \Psi_i^*(i) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \frac{Z_e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] \Psi_i(i) dV_i \quad (5)$$

H_i : La somme de l'énergie cinétique de l'électron i dans l'orbitale ψ potentielle de son attraction par le noyau.

J_{ij} : est appelée intégrale coulombienne. C'est l'énergie moyenne de répulsion électrostatique des électrons i et j occupant les orbitales ψ_i et ψ_j

L'introduction des multiplicateurs de Lagrange ϵ_{ij} à la fonctionnelle F des ψ_i pour trouver le minimum pour E .

$$F(\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_N) = E(\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_N) - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \int \Psi_i^*(i) \Psi_j(j) d_i \quad (6)$$

L'expression de l'énergie totale peut s'écrire :

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N J_{ij} \quad (7)$$

$$\epsilon_i = H_i + \sum_{j \neq i}^N J_{ij} \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

II-4-2-La méthode Hartree-Fock

En 1930 Fock ^[14-15] a introduit les spins dans la méthode de Hartree, en tenant compte de l'antisymétrie ^[16,17] des fonctions d'onde totales.

En remplaçant la méthode de Hartree les produits d'orbitales par les produits de spin-orbitales, on tient alors en compte des spins. Il faut aussi tenir en compte de l'indiscernabilité des électrons et du principe de Pauli. On remplace donc les produits de spin-orbitales par des déterminants de Slater. ^[18,19]

II-4-2-1-L'expression de l'énergie totale E

L'expression de l'énergie est donnée par la relation

$$E = E_1 + E_2 \quad (8)$$

E_1 : ne dépendra que des opérateurs K_{coeur}

$$E = \int \Psi^* \sum_{i=1}^{2n} K_{coeur}(i) \Psi dV_1 \dots dV_{2n} d\sigma_1 \dots d\sigma_{2n} \quad (9)$$

σ : L'intégral sur le spin.

$$E_1 = \int \Psi^* (1) K_{coeur}(1) \Psi_i(1) dV_1 \quad (10)$$

$$K_{coeur}(i) = \left[-\frac{\hbar}{2m} \Delta_i + \frac{Z_e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right]$$

$$E_1 = 2 \sum_{i=1}^n H_i \quad (11)$$

E_2 : ne dépendra que des termes d'interactions entre paires d'électrons i et j

Donc l'énergie E s'écrit :

$$E = 2 \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n H_{ij} + \sum_{i=1}^n J_{ij} + \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (12)$$

K_{ij} : Appelé intégrale d'échange, il n'apparaissant pas dans le modèle de Hartree.

Physiquement, corrige l'interaction coulombienne (principe de Pauli).

II-5-Méthode de Hückel simple et Hückel étendue

La méthode de Hückel simple est essentiellement une méthode topologique dans le sens où elle permet d'exprimer rapidement la forme des OM d'un système. Bien qu'elle fasse intervenir des approximations très grossières, elle conduit à des résultats étonnamment pertinents qui permettent d'obtenir, au moyen de calculs triviaux, des informations importantes sur la réactivité des molécules conjuguées. Cette méthode, aussi rustique soit-elle, permet de rationaliser un grand nombre de réactions et d'observations spectroscopiques en raisonnant exclusivement sur la forme des OM et sur les poids respectif des OA qui les composent ainsi que sur leurs énergies correspondantes. La découverte de cette approche de Hückel a véritablement constitué une petite révolution dans le monde de la chimie et a véritablement servi de détonateur au développement de la chimie quantique.

La méthode de Hückel étendue qui a été développée à partir de 1962 par R. Hoffmann ^[20] fait appel à moins d'approximations et permet de traiter des cas assez complexes. Même si elle ne donne pas des résultats très satisfaisants concernant les énergies

des OM, comparativement aux méthodes ab-initio, elle est néanmoins très complète et a été paramétrée pour presque tous les éléments existants.

La méthode de calcul de type Hückel simple est identique à celle exposée précédemment dans le cas des molécules diatomiques homo et hétéronucléaires. Après avoir déterminé les orbitales atomiques qui participent au système et le nombre d'électrons avec le quel chaque atome contribue.

La méthode de Hückel étendue permet d'aborder très vite les schémas orbitaux, même les plus sophistiqués, avec un concept simple. Elle a trouvé de nombreuses applications en chimie organique ainsi qu'en chimie du solide ; Elle a aussi été adaptée pour l'étude des spectres photo électroniques de molécules contenant des métaux de transition. Elle est toujours très utilisée en chimie organométallique.

II-6-La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

La méthode DFT (*Density Functionnal Theory*), développées depuis une dizaine d'années, tendent à concurrencer les méthodes HF et poste HF. Elles sont fondées sur des équations différentes dans lesquelles l'énergie est exprimée en fonction de la densité électronique totale. L'avantage principal est d'inclure dans une seule étape le calcul de l'énergie de corrélation.

II-6-1-Le modèle de Thomas et Fermi

Le modèle de Thomas ^[21] et Fermi ^[22] est une méthode moins précise que celle de Hartree-Fock, mais beaucoup plus simple, qui permet d'estimer le potentiel électrique (donc l'énergie potentielle) et la densité de charge dans un atome en assimilant l'ensemble des électrons à un gaz ^[23]. Elle est très utile comme première approximation et donne directement des valeurs du potentiel dans l'atome. Cette méthode est plus facile à utiliser pour les atomes lourds, avec lesquels elle donne d'ailleurs les meilleurs résultats.

On peut ensuite trouver les fonctions d'onde d'un électron satisfaisant l'équation de Schrödinger avec une énergie potentielle de Thomas-Fermi.

Soit $v(r)$ le potentiel électrostatique en un point intérieur à l'atome, supposé à symétrie sphérique. L'énergie potentielle d'un électron i à la distance r_i du noyau est:

$$-eV(r_i) = E_{peff} \quad (13)$$

Cette énergie potentielle correspond à l'énergie potentielle effective des équations de Hartree, qui est :

$$-\frac{Z_e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j(\neq i)=1}^N \int \frac{|\Psi_j|^2}{r_{ij}} dV_j \quad (14)$$

Supposons qu'il y ait des électrons au point r avec toutes les valeurs possibles de l'énergie cinétique de zéro à $ev(r)$, de telle sorte que les électrons d'énergie cinétique maximum ont une énergie totale nulle et sont juste encore liés à l'atome (car $v(r)$ n'est vraiment nul que lorsque r tend vers ∞). Thomas et Fermi ont supposé en 1927 que la densité de charge des électrons à la distance r du noyau est déterminée à partir de cette énergie cinétique maximum $ev(r)$ comme elle le serait dans un gaz d'électron libres n'est pas décrit par la statistique qui décrit les gaz ordinaires (statistique de Maxwell-Boltzmann), mais par la statistique de Fermi-Dirac, qui donne pour le nombre d'électrons par unité de volume du gaz électronique ayant une énergie inférieure à E :

$$\frac{8\pi(2mE)^{3/2}}{3h^3}$$

La densité de charge de ces électrons est leur nombre par unité de volume multiplié par $-e$:

$$\rho = -e \frac{8\pi(2mE)^{3/2}}{3h^3} \quad (15)$$

Thomas et Fermi ont donc pris l'expression :

$$\rho = -e \frac{8\pi(2mev(r))^{3/2}}{3h^3} \quad (16)$$

Pour la densité de charge de l'ensemble des électrons d'énergie cinétique inférieure à $ev(r)$. C'est la densité de charge négative. Quant à la charge positive dans l'atome, elle est concentrée au noyau et vaut Ze .

Par ailleurs, le potentiel électrique en présence de charges est déterminé par l'équation de Poisson (où Δ est l'opérateur laplacien) :

$$\Delta v(r) = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (17)$$

Donc, l'équation de Thomas-Fermi s'écrit :

$$\Delta v(r) = -e \frac{8\pi(2mev(r))^{3/2}}{3\epsilon_0 h^3} \quad (18)$$

La fonction inconnue est le potentiel $v(r)$.

Cette équation ne peut être résolue analytiquement. On la met sous une forme commode pour la résolution numérique. Pour cela, on pose :

$$v(r) \equiv \frac{Z_{eff}(r)e}{4\pi\epsilon_0} \quad (19)$$

Où Z_{eff} est un numéro atomique effectif, comparable à celui que nous avons utilisé dans le modèle de Slater. Z_{eff} tend vers Z lorsque r tend vers 0, et tend vers 0 lorsque r tend vers l'infini.

On pose également :

$$f \equiv \frac{Z_{eff}(r)}{Z} \qquad x \equiv \frac{r}{(a_0/4)(9\pi^2/2Z)^{1/3}}$$

x est la distance au noyau exprimée en une nouvelle unité. En effectuant ces substitutions compliquées, l'équation de Thomas-Fermi prend la forme :

$$\frac{d^2f}{dx^2} = f^{3/2}x^{-1/2} \quad (20)$$

II-6-2- Le modèle de Kohn et Sham

Le premier pas fut fait dès 1965 par Kohn et Sham ^[24] qui proposèrent de reconstruire de la densité électronique ρ à partir d'un jeu de N fonctions mono-électroniques égal au nombre d'électrons, ils ressuscitaient ainsi la notion de fonctions d'onde absente des théories statistiques, et du même coup le modèle orbital pour les systèmes à N électrons.

L'application ultérieure du procédé aux molécules conduisit par voie de conséquence à réintroduire l'approximation des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques LCAO, étape presque obligatoire si l'on veut que les propriétés topologiques du modèle à noyaux fixes de Born-Oppenheimer puissent être prises en compte, quelle que soit la géométrie de l'édifice moléculaire. Enfin, il a fallu améliorer les diverses fonctionnelles léguées par la théorie statistique, notamment sur le plan des corrections liées à l'inhomogénéité du gaz d'électrons.

Moyennant tous ces développements, les techniques de fonctionnelles de densité ont donné naissance à une méthode de calcul aux aspects multiples, la DFT, dont les applications à l'étude des structures chimiques se sont multipliées à une vitesse incroyable.

Un tel succès est dû à ce que la DFT permet en principe de réaliser des calculs incluant une bonne part de la corrélation à peu près au même prix que les méthodes SCF à électrons indépendant pour des édifices moléculaires de plus en plus gros.

Etant donné le manque d'informations sur la forme réelle de la fonctionnelle $E[\rho]$, Kohn et Sham font au départ l'hypothèse que la densité inconnue ρ correspond à une description orbitale idéalisée, celle qu'on se donne habituellement pour un état fondamental non dégénéré:

$$\rho(v) = \sum_{i=1}^N f_i |\Psi_i(v)|^2 \quad (21)$$

à savoir une sommation avec des coefficients f_i égaux à 1 pour les N spin orbitales ψ_i considérées comme les plus basses dans le système en question. Les fonctions monoélectroniques $\psi_i(v)$ sont choisies parmi les fonctions propres d'un Hamiltonien efficace:

$$h_{eff}(v) = T_{elec}(v) + V_{eff}(v) \quad (22)$$

Censé reproduire la densité exacte du système. On devrait dire plutôt « particules sans interactions mutuelles » qu'électrons « non-interagissant », en raison de la présence implicite d'un potentiel d'interaction moyen dans le modèle de Kohn et Sham.

Si l'on prend comme Hamiltonien électronique total la somme de ces opérateurs efficaces particuliers, la fonction d'onde totale, antisymétrisée, du système s'écrit immédiatement sous la forme d'un déterminant unique Φ_{KS} , tant que les nombres d'occupation f_i des spinorbitales ψ_i de Kohn et Sham sont bien égaux à l'unité. La séparation habituelle des fonctions ψ en partie d'espace $\varphi(v)$ et partie de spin $\Theta(v)$ de la forme α et β , reste possible en l'absence d'effets relativistes ; on a donc :

$$\rho = \sum_{i=1}^{N/2} 2|\varphi_i|^2 \quad (23)$$

Pour un système à couches complètes obtenu par double occupation du jeu unique d'orbitales φ_i contenues dans les fonctions ψ . Bien évidemment, le mode de construction précédent peut être conservé pour des déterminants Φ_{KS} qui seraient formés à l'aide de spinorbitales ψ_i différentes selon le spin de l'électron associé ; la densité ρ utilisée dans les

calculs DFT prend alors la forme d'une somme où il est possible de distinguer les contributions des deux familles de spinorbitales :

$$\rho = \sum_{i \in \alpha} |\Psi_i|^2 + \sum_{i \in \beta} |\Psi_i|^2 = \rho_\alpha + \rho_\beta \quad (24)$$

Tandis que la différence $(\rho_\alpha - \rho_\beta)$, en général non nulle, constitue la densité de spin proprement dite, quantité bien connue pour son rôle en spectroscopie de résonance paramagnétique. ^[25]

II-7-Formes approximatives utilisés en DFT

Il existe de nombreuses formes approximatives de la fonctionnelle d'échange-corrélation. On peut les regrouper essentiellement en trois générations:

- Approximation de la densité locale LDA (LDA= local density approximation en Anglais).
- Approximation du gradient généralisé GGA (GGA= generalized gradient approximation en Anglais).
- Fonctionnelles hybrides.

II-7-1-Approximation de la densité locale(LDA)

La première génération est celle de l'approximation de la densité locale (LDA), elle consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogènes (la densité électronique est localement uniforme), alors la fonctionnelle d'échange-corrélation est définie par l'expression suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (25)$$

Ou :

$\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ est la densité d'énergie d'échange-corrélation par électron. En pratique, on divise le terme $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ en deux : la densité d'énergie d'échange $\varepsilon_x[\rho(r)]$ et la densité d'énergie de corrélation $\varepsilon_c[\rho(r)]$

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (26)$$

Le terme d'échange $\varepsilon_x[\rho(r)]$ formulé par Dirac et reprise par Slater est connu exactement :

$$\varepsilon_x^D[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} (\rho(r))^{1/3} \quad (27)$$

Le terme d'énergie de corrélation $\varepsilon_c[\rho(r)]$ ne peut être exprimé de manière exacte. Pour cela, plusieurs approximations ont été proposées. Les plus élaborées sont celles de Perdew et Zinger ^[26] et Perdew et Wang(PW) ^[27], mais la fonctionnelle approchée la plus utilisée est celle proposée par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) ^[28].

Elle est basée sur une interpolation des résultats de calculs Monte Carlo quantiques très précis sur un gaz uniforme d'électrons effectués par D. M. Ceperley et B. J. Alder ^[29].

La généralisation de l'approximation de la densité locale(LDA) au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à l'approximation de la densité locale de spin LSDA (LSDA = local spin density approximation en Anglais). Dans ce cas, la fonctionnelle d'échange-corrélation distingue les densités de spin et sous la forme :

$$\varepsilon_{xc}^{LSDA} = [\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)] dr \quad (28)$$

La densité électronique dans cette approximation est localement uniforme (ρ varie lentement avec la position). Cependant, la densité électronique d'un système moléculaire est non seulement pas uniforme, mais peut même varier très rapidement dans l'espace (lorsqu'on passe d'une couche électronique à l'autre dans un atome, ou lorsqu'on passe d'un atome à l'autre dans une molécule).

II-7-2-Approximation du gradient généralisé (GGA)

La première amélioration que l'on puisse apporter à la méthode LDA consiste à introduire le gradient de la densité dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation. En effet, le gradient de la densité permet de prendre en compte la variation de la densité au voisinage de chaque point. Cette technique est appelée approximation de l'expansion du gradient GEA (GEA= gradient expansion approximation en Anglais).Cependant, les premiers résultats obtenus avec ces méthodes ne permettent pas d'apporter l'amélioration, au contraire : les résultats sont encore moins bons que ceux de LSDA.

Les raisons sont notamment reliées au fait qu'une fonctionnelle quelconque de type GEA ne vérifie pas les règles de somme, contrairement à la fonctionnelle LSDA. En revanche l'approximation du gradient généralisé GGA ^[30] qui introduit une combinaison entre les termes locaux et en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation. On écrit donc :

$$E_{xc}[\rho] \approx E_{xc}^{GGA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr \quad (29)$$

Les fonctionnelles les plus répandues sont celles de A. D. Becke(B) ^[31] pour l'échange, et celle de J. P. Perdew (P) ^[32] et de Lee-Yang-Parr(LYP) ^[33] pour la corrélation, ainsi que celles de Perdew et Wang (PW) ^[34], avec les variantes 86 et 91, d'où finalement les mots-clés BLYP, BPW86 et BPW91. Avec ces méthodes, les résultats sont meilleurs qu'avec LSDA, notamment la surestimation des énergies de liaisons est fortement réduite.

II-7-3-Fonctionnelles hybrides

La troisième génération des fonctionnelles est celle des fonctionnelles hybrides basées sur la méthode de la connexion adiabatique ^[35]. Cette dernière consiste à ajouter à la fonctionnelle d'échange-corrélation de Kohn et Sham un terme d'échange non local provenant de la méthode Hartree-Fock. La première fonctionnelle de type hybride inclure trois paramètres a proposé par Becke, en 1993 ^[36]:

$$E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} + a_0(E_x^{exact} - E_x^{LSDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c E_c^{PW91} \quad (30)$$

Où :

E_{xc}^{LSDA} : est l'énergie d'échange-corrélation de type densité locale de spin (LSDA).

E_x^{exact} : est l'énergie d'échange exacte (échange Hartree-Fock) définit par la même formule utilisée pour l'énergie d'échange dans le cadre de la méthode de HartreeFock en remplaçant les orbitales de Hartree-Fock par les orbitales de Kohn et Sham:

$$E_x = -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \theta_i^{KS}(1) \theta_j^{KS}(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \theta_j^{KS}(1) \theta_i^{KS}(2) \rangle \quad (31)$$

E_x^{LSDA} : est l'énergie d'échange de type densité locale de spin (LSDA).

E_x^{B88} : est l'énergie d'échange, aussi de type gradient corrigé(GGA) de Becke 1988[36]. E_c^{PW91} est la fonctionnelle de corrélation de type gradient corrigé (GGA) de Perdew-Wang ^[34]. Les trois paramètres $a_0=0.20$, $a_x= 0.72$ et $a_c=0.81$ déterminés par ajustement par rapport à des données expérimentales.

La fonctionnelle la plus utilisée actuellement est nommée B3LYP où la fonctionnelle de Perdew-Wang, introduite dans la fonctionnelle Becke (Eq.30) est remplacée par la fonctionnelle de Lee-Yang-Parr ^[37,33] pour la partie de corrélation :

La fonctionnelle la plus utilisée actuellement est nommée B3LYP où la fonctionnelle de Perdew-Wang, introduite dans la fonctionnelle Becke est remplacée par la fonctionnelle de Lee-Yang-Parr^[37,33] pour la partie de corrélation :

$$E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} + a_0(E_x^{exact} - E_x^{LSDA}) + a_x E_x^{B88} + a_c(E_c^{LYP} - E_c^{VWN}) \quad (32)$$

Où :

E_c^{VWN} est la fonctionnelle de corrélation de Vosko, Wilk et Nusair(VWN)^[28].

Il faut noter que la fonctionnelle hybride BVP86 est une combinaison de la fonctionnelle d'échange de A. D. Becke(B)^[31], la fonctionnelle de corrélation de type densité locale de spin de Vosko(V)^[29] et la fonctionnelle de corrélation de type gradient corrigé de J. P. Perdew (P), en 1986^[32].

II-8-Logiciel utilisés

Les calculs effectués dans ce travail ont été réalisés sur les logiciels Gaussian 09w^[38] et Gaussian 5.0.^[39] Le logiciel Cambridge software Chemoffice 3D Ultra (version 6.0) pour les dessins des structures de départ de bis[(pyridyl)éthényl]-Tétrathiapentalène qui est optimisé avec logiciel gaussien 09. Nous nous sommes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (en anglais DFT : *Density Functional Theory*) avec la fonctionnelle B3LYP en utilisant la base 6-31G.

Tous les calculs sont effectués dans une Station (HP Micro-processeur Intel ® core™ i3-4500 U CPU @ 1.70 GHz 1.70 GHz, 4 Go de RAM).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D. Liotta, *Advances in Molecular Modeling*, 1, Ed. JAI Press, 1988.
- [2] C. Corminboeuf, F. Tran, J. Weber, *Journal of Molecular Structure: Theochem.* 762, 2006.
- [3] Chris-Kriton. Skylaris, thèse de doctorat, *The Computing Modelling of Heavy Atom Chemistry*, université de Cambridge, (1999).
- [4] Mémoire de master en chimie fondamentale et appliquée, *Etude théorique et modélisation des quelques molécules biologiques actives*, université de Biskra, 2014
- [5] H. Chermette, *Coordination Chemistry Reviews* 178-180, 1998, 699.
- [6] M. Roger, L. Belkhir, P. Thuéry, Thérèse. Arliguie, M. Fourmigué, A. Boucekkine, M. Ephritikhine *Organometallics*. 24, 2005, 4941.
- [7] D. Liotta, *Advances in Molecular Modeling*, 1, JAI Press, Grenwic., 1988.
- [8] C. S. Tsai, *An Introduction to Computational Biochemistry*, Wiley-Liss, New York, 2002.
- [9] Pour un dialogue confiant entre la chimie et la société. Bernard Bigot, Président de la Fondation de la Maison de la Chimie Discours du 16 juillet 2007 prononcé à la Maison de la Chimie, à l'occasion des journées SFC 07 : *Chimie du Futur, Futur de la Chimie*, 2007.
- [10] M. Born and J.R. Oppenheimer. *Ann. Physik*, 84 :457, 1927.
- [11] V. Fock. *Z. Physik*, 61 :126, 1930.
- [12] D.R. Hartree, *PROC. Camb. Phil. Soc.*, 24(1928)89-110 et 111-132
- [13] G. BERTHIER. «Nécessaire de chimie théorique » ,2009
- [14] Hartree, D.R. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 1928, 244, 89
- [15] Fock, V. *Z. Phys.*, 31, 126 (1930)
- [16] Pauli, W. *Phys. Rev.*, 58, 716 (1940)
- [17] Pauli, W. Jr. *Z. Phys*, 31, 765, (1925)
- [18] Slater, J. C. *Phys. Rev.*, 35, 210 (1930)
- [19] Slater, J.C. *Phys. Rev.*, 34, 1293, (1929)
- [20] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev*, 1965, 140, 1133.
- [21] L.H. Thomas, *Proc, Camb. Phil. Soc.*, 23, 542 (1927)
- [22] E. Fermi, *Atti Accad. Lincei (Ser6)* 6, 602 (1927)
- [23] M. GUYMONT, « structure de la matière » , 2003
- [24] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* 4A 1133 (1965)

- [25] S.H.Vosko ,L.Wilk, M.Nusaire,Cam.J.Phys,58,1200(1980)
- [26] J. P. Perdew, A. Zinger, Phys. Rev. B, 1981, 23, 5048.
- [27] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev., 1992, 45, 13244.
- [28] S. J. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Can. J. Phys., 1980, 58, 1200.
- [29] D. M. Ceperley et B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. , 1980, 45, 566.
- [30] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. , 1996,7, 3865.
- [31] A. D. Becke, Phys. Rev. , 1988,38, 3098.
- [32] J. P. Perdew, Phys. Rev. 1986, 33, 8822.
- [33] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, Phys. Rev, B., 1988, 37, 785.
- [34] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, Phys. Rev. B, 1996, 54, 16533.
- [35] J. Harris, Phys. Rev. A., 1984, 29, 1648. 1372.
- [36] A. D. Becke, J. Chem. Phys., 1993, 98 1372.
- [37] A. D. Becke, J. Chem. Phys., 1993, 98, 5648.
- [38] 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, 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, 2009.
- [39] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, Gaussview Version5, Semichem. Inc., Shawnee Missions KS, 2009.

CHAPITRE III

Partie de calcul

III-1-Introduction

L'une des questions fondamentales de la chimie est de comprendre l'action d'un substituant sur un substrat donné. Le fait de remplacer un atome d'hydrogène par un autre atome ou par un groupement d'atomes va en effet induire de nombreux changements pour le substrat considéré : sur la géométrie d'équilibre (longueur de liaisons, paramètres angulaires, conformations...), sur la structure électronique, sur les propriétés physico-chimiques (thermodynamiques, spectroscopiques...) et sur la réactivité (constante de vitesse ou d'équilibre, énergie d'activation...) de la molécule. [1]

L'objectif de notre travail est d'investiguer l'effet de substituant ; la pyridine sur la stabilité de la molécule bis[(pyridin)éthényl]-Tétrathiapentalèn. En effet, on s'intéresse aux trois conformations selon la position du noyau pyridine : ortho, méta, para.

III-2-le modèle moléculaire

Les calculs effectués dans ce travail ont été réalisés sur des ordinateurs « corps duo » et en utilisant les logiciels Gaussian 09 [2]. Le logiciel Cambridge software Chemoffice 3D Ultra (version 6.0) a été utilisé pour la construction des structures de départ de ortho, méta, para TTP qui sont optimisées ensuite avec plusieurs méthodes de calculs théoriques.

Les molécules étudiées sont synthétisées dans le laboratoire des matériaux organiques et hétérochimie à l'université de Tébessa par Mm Boumadjout Mariem qui sont présentés dans les figures (III-1, III-2, III-3). [3]

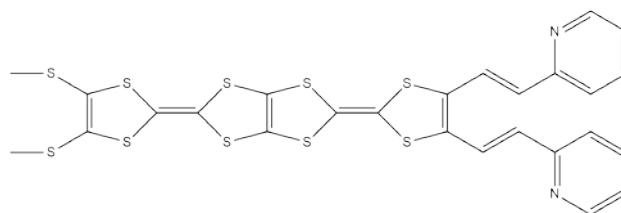


Figure III-1: bis[ethenyl(pyridine)]-tetrathiapentalene (Ortho)

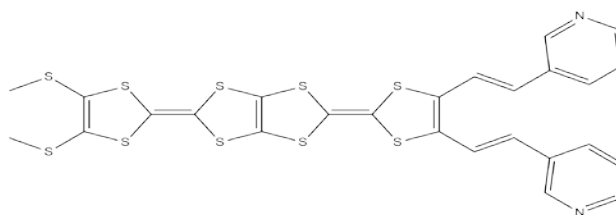


Figure III-2 : bis[ethenyl(pyridine)]-tetrathiapentalene (Méta)

CHAPITRE III
PARTIE DE CALCUL

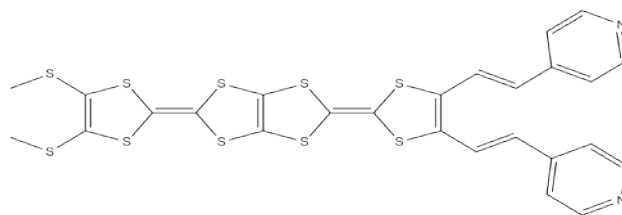


Figure III-3 : bis[ethenyl(pyridyne)]-tetrathiapentalene (Para)

À cause des problèmes d'encombrement stérique, on a remplacé le groupe pentyl C₅H₁₁ par le groupe méthyl CH₃ pour faciliter le calcul après.

III-3-discussion des résultats

Nous avons étudié l'effet de substituant pyridine sur le noyau de TTP et l'influence des positions ortho, méta para sur la stabilité des molécules, en utilisant la méthode DFT (B3LYP) avec la base 6-31G.

Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux, on a calculé l'énergie de stabilité, les charges atomiques et les niveaux énergétiques des orbitales frontières HOMO et LUMO.

	E (Kcal/mol)	HOMO (au)	LUMO (au)	ΔE	μ (Deby)
Ortho TTP	-3195445.069	-0.18486	-0.08366	0.1012	1.8858
Méta TTP	-3195433.855	-0.18836	-0.08807	0.10029	2.0115
Para TTP	-3195441.439	-0.19587	-0.10316	0.09271	4.1073

D'après les résultats mentionnés dans le tableau, on a constaté que la stabilité des molécules calculés par B3-LYP/ 6-31G se diminue respectivement de la façon suivante : ortho, para, méta avec une différence entre 3 et 10 Kcal/mol. De manière générale, on peut dire que les trois molécules ont une stabilité très voisine. Les structures obtenues sont présentées dans les figures ci-dessous, on constate que la forme géométrique n'est pas plane. Et ça s'accorde avec les données expérimentales ^[4], les TTF dans l'état fondamental ont une structure tordue et incliné.

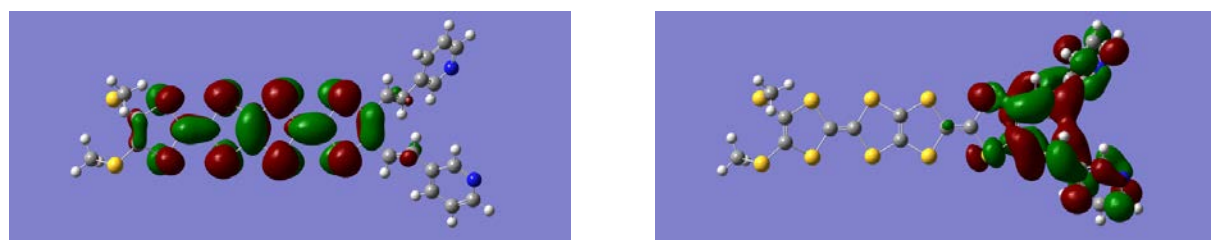
III-3-1-L'effet de pyridine sur la TTP

La pyridine a un effet inductif attracteur d'électron, ainsi que le TTP est un donneur d'électron. Dans notre travail, nous avons étudié l'effet de pyridine sur la réactivité de TTP. En comparant l'efficacité de propriété donneuse de TTP avec le changement de position de pyridine en ortho, méta et para. Dans ce cas, on a calculé les niveaux énergétiques HOMO et LUMO. On a remarqué que l'énergie d'HOMO et de LUMO se diminue respectivement d'ortho, méta puis para, avec la diminution de gap énergétique.

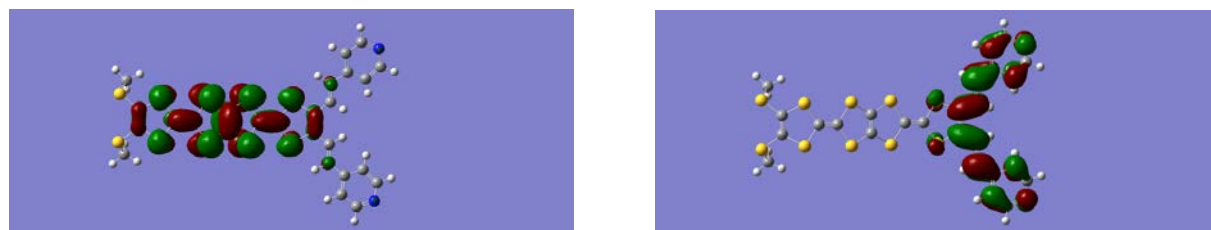
Les figures III-4, III-5 et III-6 montrent que les orbitales HOMO sont localisés sur le TTP, bien que les orbitales LUMO sont localisés sur le noyau de pyridine. Par conséquent, la pyridine a un effet perturbateur sur le TTP. Plus l'atome d'azote loin, plus la perturbation diminue et plus les HOMO se diminuent.



FigureIII-4: Représentation des orbitales moléculaires de Ortho-TTP (B3LYP/6-31G)



FigureIII-5: Représentation des orbitales moléculaires de Méta-TTP (B3LYP/6-31G)



FigureIII-6: Représentation des orbitales moléculaires de Méta-TTP (B3LYP/6-31G)

III-3-2-La réactivité des molécules

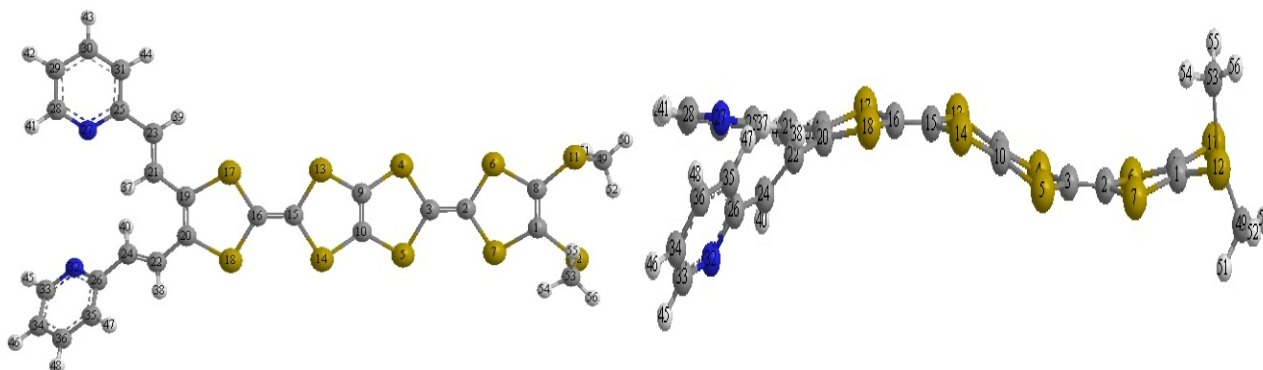
Quand l'écart énergétique HOMO-LUMO est élevé, l'écoulement des électrons à l'état d'énergie plus élevée est difficile, ce qui rend la molécule dur et moins réactif. D'autre part, le gap énergétique HOMO-LUMO plus faible, a pour conséquence un écoulement facile des électrons, ce qui rend la molécule molle, ceci gouverné par le principe de la théorie des orbitales moléculaires frontières (OMF) ^[5,6]. Donc, d'après les résultats précédentes, on conclut que la position para est la plus réactif.

L'énergie de la HOMO est directement liée au potentiel d'ionisation et qui caractérise la sensibilité de la molécule à l'attaque par des électrophiles et par conséquence, la position ortho est la plus donneuse des électrons.

III-3-3-Les charges atomiques

Tableau III-1: Résultats de calcul des charges atomique et les longueurs des liaisons de la molécule Ortho TTP

Ortho-TTP												
	C1-C8		C2-C3		C9-C10		C15-C16		C19-C20		N27-N32	
Charge	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
de	0.479	0.476	0.523	0.496	0.501	0.501	0.512	0.502	0.250	0.301	0.417	0.421
Millikan												
Distance												
entre les	1.34	1.339		1.335		1.34		1.364		5.463		
atomes												



FigureIII-7: La géométrie optimisée de la molécule Ortho TTP

CHAPITRE III
PARTIE DE CALCUL

Tableau III-2: Résultats de calcul des charges atomique et les longueurs des liaisons de la molécule Méta TTP

Méta-TTP												
	C7-C8		C1-C2		C9-C10		C15-C16		C19-C20		N27-N32	
Charge de Millikan	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Distance entre les atomes	0.480	0.475	0.522	0.496	0.501	0.501	0.510	0.498	0.260	0.269	0.362	0.362

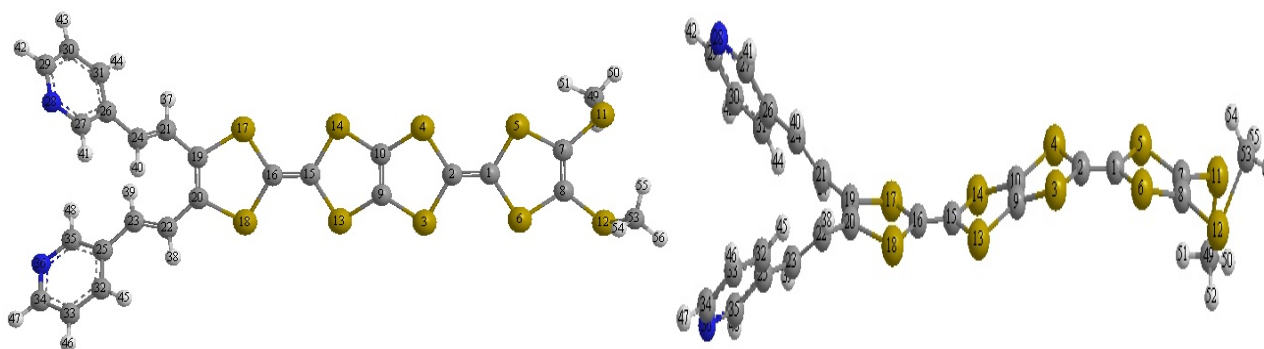
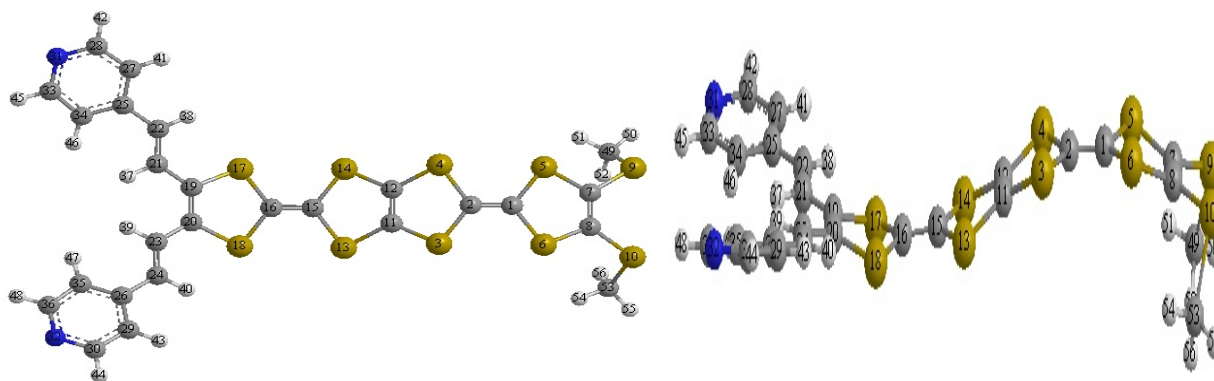


Figure III-8: La géométrie optimisée de la molécule Méta TTP

Tableau III-3: Résultats de calcul des charges atomique et les longueurs des liaisons de la molécule Para TTP

Para-TTP												
	C7-C8		C2-C3		C11-C12		C15-C16		C19-C20		N27-N32	
Charge de Millikan	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Distance entre les atomes	0.475	0.475	0.523	0.491	0.617	0.617	0.509	0.514	0.304	0.304	0.359	0.359

CHAPITRE III
PARTIE DE CALCUL



FigureIII-9: La géométrie optimisée de la molécule Para TTP

Les résultats présentés dans les tableaux ci-dessus montrent que la charge électronique se concentre au milieu de la molécule, au niveau de pyridine est moins importante. Ça confirme les résultats des calculs des orbitales HOMO et LUMO. D'un autre côté, la longueur de liaison C19-C20 et la distance entre N27-N32 s'élevées progressivement respectivement de ortho, méta, para, ce changement participe à la stabilité des molécules.

Les charges atomiques des atomes d'azote dans la forme para est inférieures à ceux de ortho et méta. Ce résultat s'adapte avec les valeurs de moment dipolaire où on a trouvé que la forme para est la plus polaire.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Thèse de doctorat en chimie informatique et pharmaceutique, Etude de la structure et des propriétés physico-chimiques associées, de quelques molécules bioactives à intérêt pharmaceutique, université mohamed Khider, Biskra, 2015.
- [2] 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, 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, 2009
- [3] M. Boumadjout, A. Bendjeddou, T. Abbaz, S. Tiaouianine, L. Kaboub, A. Gouasmia, D. Villemin, *Oriental journal of chemistry*, 31-4, (2015), 1887-1895.
- [4] Mémoire de master en chimie organique et matériaux organiques, étude théorique des molécules organiques, Université de Larbi Tébessi, Tébessa, 2016
- [5] K. Fukui; T. Yonezawa; H. Shingu, *The Journal of Chemical Physics*. 20 (1952) 722.
- [6] R.G. Pearson, *Journal of the American Chemical Society*. 85 (1963) 3533.

CONCLUSION

GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons présenté une étude computationnelle dans le champ d'application est a priori très étendu puisque les méthodes de la chimie théorique et informatique sont désormais capables de reproduire la plupart des grandeurs physicochimiques ou de la réactivité de manière satisfaisante. En utilisant la méthode DFT/B3LYP dans notre travail pour déterminer les paramètres structurales et électriques de bis[ethenyl(pyridine)]-Tetrathiapentalene. En effet, on s'intéresse aux trois conformations selon la position du noyau pyridine : ortho, méta, para.

Il ressort de l'analyse détaillé des orbitales frontières que : quand l'écart énergétique HOMO-LUMO est élevée, l'écoulement des électrons a l'état d'énergie plus élevée est difficile, ce qui rend la molécule dur et moins réactif. D'autre part, le gap énergétique HOMO-LUMO plus faible, a pour conséquence un écoulement facile des électrons, ce qui rend la molécule molle.

- ✓ Nous avons trouvé que la molécule para-TTP présente le gap énergétique le plus élevée entre HOMO-LUMO, cela traduit que cette molécule a un pouvoir électro-donneur inférieur, et la circulation électronique entre une orbitale HOMO et une orbitale LUMO sera difficile. Alors que la molécule ortho-TTP, elle présente l'orbitale HOMO la plus haute, ce qui laisse constater que cette molécule a un pouvoir électro-donneur supérieur.

Les orbitales HOMO consistent essentiellement, est principalement le facteur qui détermine le gap énergétique. Aussi les orbitales HOMO traduit le caractère électro-donneur (nucléophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est élevée plus la molécule cèdera facilement des électrons.

- ✓ Nous avons trouvé que la molécule ortho-TTP est la plus nucléophile de la série étudié. Nous avons remarqué que la molécule para-TTP présente une réactivité plus importante que l'ortho-TTP et méta-TTP.

A partir des valeurs des énergies des molécules étudiées auparavant, on note que :

- ✓ L'énergie de la HOMO est directement liée au potentiel d'ionisation et qui caractérise la sensibilité de la molécule à l'attaque par des électrophiles.