

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE

DEPARTEMENT DE CHIMIE  
Faculté des Sciences Exactes

**THESE**

Présentée par

**Lotfi FADEL**

Pour obtenir

Le diplôme de : **DOCTORAT D'ETAT**

**Mention** : chimie théorique

**Intitulée** :

*« Structure électronique de complexes inorganiques : Interprétation théorique  
de la structure moléculaire et des propriétés »*

Soutenue le 16 décembre 2006 devant la commission d'Examen :

Mr	S.E BOUAOUD	Professeur. Université de Constantine	Président
Mr	H. MEGHEZZI	Professeur. USTHB. Alger	Examineur
Mr	H. MERAZIG	Professeur .Université de Constantine	Examineur
Mme	S. KAHLAL	MC. Université de Rennes 1- France	Examineur
Mr	B. ZOUCOUNE	MC. C. U d'Oum el-Bouaghi	Examineur
Mr	J-Y. SAILLARD	Professeur. Université de Rennes 1	Rapporteur

## REMERCIEMENTS

*Je tiens particulièrement à remercier le Professeur J.-Y. SAILLARD, mon directeur de thèse, qu'il trouve ma profonde gratitude pour les encouragements, les précieux conseils et la disponibilité qui ont contribué à réaliser ce travail.*

*Mes remerciements vont aussi à Mme S. KAHLAL et Mr B. ZOUCOUNE pour leurs conseils et leurs aide à la réalisation de cette thèse, je les remercie aussi d'avoir acceptés de participer au jury.*

*Je remercie vivement les Professeurs S.E. BOUAOUD et H. MERAZIG, de l'Université de Constantine, et H. MEGHEZZI de l'USTHB Alger, d'avoir accepté de jugé ce travail.*

*Au cours du développement de ce travail de thèse, J'ai été amené à collaborer avec plusieurs chercheurs : J. F. Halet, A. BOUCEKKINE, K. COSTUAS, S. KAHLAL, S. FATHALLAH, S. BENDJABALLAH sans oublier les étudiants stagiaires et toute l'équipe de chimie théorique je les remercie pour leur patience et leur esprit de collaboration.*

*Je remercie également l'Université de Biskra et le programme CMEP de m'avoir fourni le financement nécessaire pour réaliser ce travail.*

*Enfin Je remercie toute ma famille, particulièrement, ma mère, mon père, et ma femme qui m'ont beaucoup soutenu et encouragé d'aller jusqu'au bout. J'aimerai tant dédier ce travail en hommage à ma regrettée grand-mère MIMI, qui aurait été très fière si elle était encore de ce monde.*

*Je remercie enfin toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

## SOMMAIRE

### **Chapitre I-A Introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité**

1.	Rappels. L'équation de Schrödinger.....	2
2.	Les méthodes Hartree-Fock et post-Hartree-Fock.....	4
3.	Les méthodes de la fonctionnelle de la densité.....	7
3.1.	Les bases modernes de la DFT.....	9
3.2.	La méthode de Kohn-Sham.....	10
3.3.	Trou d'échange-corrélation.....	13
3.4.	Les fonctionnelles d'échange et de corrélation.....	16
3.5.	Application de la fonctionnelle de la densité à l'étude théorique.....	18
	de complexes organométalliques	
3.5.1.	La densité électronique.....	19
3.5.2.	Les énergies de liaison.....	20
3.5.3.	Les structure moléculaires.....	20
3.5.4.	Les potentiels de la première ionisation.....	20
3.5.5.	Les spectres électroniques.....	20
3.5.6.	Les fréquences de vibration.....	21
	Références.....	22

### **Chapitre I-B Introduction aux relations entre structure et nombre d'électrons en chimie organométallique**

1.	Introduction.....	25
2.	Le principe de la couche fermée.....	25
3.	La règle des 18 électrons.....	27
	Références.....	30

### **Chapitre II Le ligand naphthalène en chimie organométallique : étude théorique de la versatilité de son mode de coordination**

1.	Introduction.....	32
----	-------------------	----

2.	Le ligand naphthalène.....	34
3.	Le formalisme de comptage des électrons.....	36
4.	Complexes $L_3M(C_{10}H_8)$ : ( $L_3 = Cp, (CO)_3$ ).....	36
	$[CpFe(C_{10}H_8)]^q$ ( $q = +1, 0, -1$ ) (NTE = 22, 23 et 24).....	36
	$[(CO)_3Cr(C_{10}H_8)]$ (NTE = 22).....	41
	$[CpV(C_{10}H_8)]$ (NTE = 20).....	43
	$[(CO)_3Co(C_{10}H_8)]$ (NTE = 25).....	44
	$[(CO)_3Ni(C_{10}H_8)]$ (NTE = 26).....	44
5.	Complexes $M(C_{10}H_8)_2$ .....	45
	$M = Ti, V$ .....	45
	$M = Cr, Mo, Fe$ et $Ni$ .....	47
6.	Complexes $[\{L_3M\}_2(C_{10}H_8)]$ ( $L_3 = Cp, (CO)_3$ ).....	51
	Complexes au NTE = 34.....	51
	Complexes aux NTEs > 34 (36, 38, 40, et 42).....	56
	Complexes aux NTEs < 34 (32, 30 et 28).....	61
	Syn- $[(CpM)]_2(C_{10}H_8)$ ( $M = Cr, V, Ti$ ).....	61
	Syn- $\{(CO)_3M\}_2(C_{10}H_8)$ ( $M = V, Ti, Sc$ ).....	68
7.	Complexes $M_2(C_{10}H_8)_2$ .....	72
7.1	Complexes au NTE = 34.....	75
7.2	Complexes au NTE = 36.....	79
7.3	Complexes au NTE = 28, 30 et 32.....	79
8.	Conclusion.....	81
	Références.....	82

## Chapitre III

### Etude théorique d'acétylures métalliques : reconnaissance d'anions inorganiques

1.	Introduction.....	85
2.	Conception de systèmes acétylures de ruthénium de type Donneur Transmetteur	
	Accepteur.....	87
2.1.	Choix du centre métallique.....	87
2.2.	Choix du groupement Accepteur.....	88
2.3.	Choix du transmetteur.....	89



## *Abréviations*

DFT	Density Functional Theory
ADF	Amsterdam Density Functional
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
HF	Hartree Fock
OA	Orbitale Atomique
OM	Orbitale Moléculaire
OF	Orbitale Frontière
SOMO	Singly Occupied Molecular Orbital

## **CHAPITRE I-A:**

### **Introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité**

Les résultats décrits dans ce manuscrit ont principalement fait appel à la méthode quantique basée sur la fonctionnelle de la densité électronique, connue sous son acronyme anglais DFT (Density Functionnal Theory). Cette méthode offre, pour la plupart des complexes des métaux de transition, une description cohérente et fiable des géométries moléculaires et des observables physiques associés. Le développement important tant au niveau théorique qu'au niveau logiciel, allié à l'accroissement des puissances de calcul des ordinateurs, permet d'obtenir à partir d'une telle méthode des résultats qualitatifs de plus en plus précis sur des systèmes relativement complexes. Son utilisation en chimie des complexes des métaux de transition a littéralement explosé ces dernières années au point qu'elle est en train de dépasser les méthodes classiques *ab initio* et Hartree-Fock et post-Hartree-Fock. Ceci est principalement dû au fait, qu'elle fournit d'une part des résultats aussi précis que les méthodes conventionnelles pour un coût de calcul moindre, et qu'elle est d'autre part plus facile d'emploi. Les fondements de la méthode de la fonctionnelle de la densité électronique sont très différents de ceux des méthodes conventionnelles *ab initio*. Cependant, comme nous allons le voir dans ce chapitre, ils peuvent néanmoins être exposés en leur faisant référence.<sup>[1]</sup>



## 1. Rappels. L'équation de Schrödinger.

La tâche fondamentale de toute méthode de chimie quantique est de tenter, dans le cas de problèmes stationnaires indépendants du temps, de résoudre l'équation de Schrödinger<sup>[2]</sup> :

$$\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (1)$$

qui permet d'accéder avec plus ou moins de précision aux distributions électroniques et aux informations associées. Pour des raisons pratiques, dans le cas où l'énergie E peut être exprimée directement en fonction de  $\psi$ , la résolution de l'équation (1) est avantageusement remplacée par la minimisation de  $E |\psi\rangle$  connue sous le nom du principe variationnel,<sup>[2],[3]</sup> conduisant à l'énergie de l'état fondamental  $E^0$  :

$$E^0 = \min_{\psi} E[\psi] \quad (2)$$

Dans le cas d'un système moléculaire constitué de m noyaux et de n électrons, l'opérateur hamiltonien électronique  $\hat{H}$  de l'équation (1) dans l'approximation des noyaux fixes de Born Oppenheimer<sup>[4]</sup> est de la forme (en unité atomique) :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^m \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^0 + \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (3)$$

C'est-à-dire la somme d'opérateurs correspondants à l'énergie cinétique des électrons (T), l'énergie potentielle d'attraction électron-noyau ( $V_{Ne}$ ) et l'énergie potentielle de répulsion électron-électron ( $V_{ee}$ ). L'équation (1) doit être résolue en respectant les conditions aux limites. Pour un système à n électrons de coordonnées spatiales  $r_i$  et de spin  $s_i$ , la fonction d'onde  $\psi$  doit être définie correctement en tout point et tendre vers zéro à l'infini. Elle doit aussi satisfaire le principe d'indiscernabilité des particules. Les électrons étant des fermions (particules de spin non entier),  $\psi$  doit également respecter le principe d'exclusion de Pauli,<sup>[5]</sup> c'est-à-dire être antisymétrique (changement de signe lors de la permutation des coordonnées de deux électrons).

Le carré de son module

$$|\psi(\mathbf{r}^n, \mathbf{s}^n)|^2 d\mathbf{r}^n \quad (\mathbf{r}^n = r^1, r^2, r^3 \text{ et } \mathbf{s}^n = s_1, s_2, s_3, \dots, s_n) \quad (4)$$

représente la probabilité de trouver les électrons dans les régions d'espace comprises entre  $\mathbf{r}^n$  et  $\mathbf{r}^n + d\mathbf{r}^n$  avec des coordonnées de spin  $\mathbf{s}^n$ . Ceci implique que  $\psi$  soit normée à l'unité :

$$\langle \psi | \psi \rangle = \iint \psi^*(\mathbf{x}'^n) \psi(\mathbf{x}^n) d\mathbf{x}'^n d\mathbf{x}^n = 1 \quad (\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \mathbf{s})) \quad (5)$$

La densité électronique  $\rho(r)$  du système est directement reliée à  $\psi$  par simple intégration :

$$\rho(r) = n \int \int \psi^*(x^n) \psi(x^n) ds_1 ds_2 \dots dx_n \quad (6)$$

Sa somme sur tout l'espace donne le nombre d'électrons  $n$  du système :

$$n = \int \rho(r) dr \quad (7)$$

L'équation (1) ne peut être résolue de manière exacte que pour les systèmes hydrogénoïdes. Au-delà, les solutions sont approximées et exclusivement abordées au travers de l'équation (2). Une approximation est celle des *électrons indépendants*.<sup>[5]</sup> Elle consiste à décomposer l'hamiltonien du système comme une somme d'hamiltoniens monoélectroniques effectifs  $\hat{h}^{\text{eff}}(r_i)$ . Les termes de répulsion électronique en  $1/r_{ij}$  présents dans l'hamiltonien total du système (voir équation (3)) ne sont donc pas traités explicitement. La distribution spatiale de l'électron  $i$  est décrite alors par la spin orbitale  $\phi_i$  telle que :

$$\hat{h}^{\text{eff}}(r_i) |\phi_i\rangle = \varepsilon_i |\phi_i\rangle \quad (8)$$

L'énergie électronique totale du système ( $E$ ) est alors égale à la somme des énergies monoélectroniques  $\varepsilon_i$  des spin-orbitales occupées :

$$E = \sum_i \varepsilon_i \quad (9)$$

Certaines méthodes semi-empiriques comme la méthode de Hückel étendue par exemple,<sup>[6]</sup> font souvent appel à cette approximation qui, à cause de sa sévérité, conduit à des résultats qualitatifs plutôt que quantitatifs. Toutefois, en raison de leur simplicité d'utilisation, l'emploi à bon escient de ces méthodes reste d'actualité, notamment comme point de départ d'études plus quantitatives.

Des résultats de meilleure qualité peuvent être obtenus à l'aide de méthodes qui s'appuient sur l'approximation orbitalaire qui consiste à poser qu'une solution approchée de la fonction d'onde est un produit de fonctions monoélectroniques: les spin-orbitales.

Dans les méthodes quantiques élaborées de type *ab initio* hartree-Fock par exemple, la fonction d'onde polyélectronique  $\psi$  s'exprime comme le produit antisymétrisé de spin-orbitales (atomiques ou moléculaires) qui prend la forme d'un déterminant de Slater<sup>[7]</sup> :

$$\psi(x^n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} |\phi_1(x_1) \phi_2(x_2) \dots \phi_n(x_n) | \quad (10)$$

## 2. Les méthodes hartree-Fock et post-Hartree-Fock.

L'approximation de Hartree-Fock<sup>[8]</sup> consiste à résoudre l'équation (1) associée à l'hamiltonien électronique  $\hat{H}$  (3) du système, dans l'espace des fonctions d'onde  $\psi(x^n)$  représentées par un déterminant de Slater analogue à celui donné dans l'équation (10). Pour obtenir la fonction d'onde Hartree-Fock exacte  $\psi^{HF}$ , on peut partir à priori de n'importe quel déterminant de Slater d'essai  $\tilde{\psi}$  exprimé sur la base de fonctions orthogonales monoélectroniques d'essai  $\tilde{\phi}_i(x_i)$  choisies arbitrairement. L'énergie Hartree-Fock associée à  $\tilde{\Psi}^{HF}$ ,  $E^{HF}[\tilde{\Psi}^{HF}]$ , est donnée par l'expression :

$$\begin{aligned} E^{HF}[\tilde{\Psi}^{HF}] &= \langle \tilde{\Psi}^{HF} | \hat{H} | \tilde{\Psi}^{HF} \rangle = \left\langle \tilde{\Psi}^{HF} \left| \sum_i \hat{h}^0(i) \right| \tilde{\Psi}^{HF} \right\rangle + \left\langle \tilde{\Psi}^{HF} \left| \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \right| \tilde{\Psi}^{HF} \right\rangle \quad (11) \\ &= \sum_i \langle \tilde{\phi}_i(x_i) | \hat{h}(1) | \tilde{\phi}_i(x_i) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle \tilde{\phi}_i(x_i) \tilde{\phi}_j(x_j) | \frac{1}{r_{12}} | \tilde{\phi}_i(x_i) \tilde{\phi}_j(x_j) \rangle - \langle \tilde{\phi}_i(x_i) \tilde{\phi}_j(x_j) | \frac{1}{r_{12}} | \tilde{\phi}_j(x_j) \tilde{\phi}_i(x_i) \rangle \\ &= \sum_i H^0(x_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij}) \end{aligned}$$

Les intégrales  $J_{ij}$  dites *coulombiennes* représentent les termes classiques (électrostatiques) de répulsion électronique entre les électrons  $i$  et  $j$ , tandis que les intégrales  $K_{ij}$  dites *d'échange* sont la conséquence directe de l'antisymétrie de la fonction d'onde  $\psi$ . Celles-ci n'ont pas d'interprétation en terme de concept de physique classique.

Le modèle HF est résolu à l'aide du principe variationnel de l'équation (2) :  $E^{HF}$  est minimisé sous la contrainte de la conservation de l'orthogonalité des orbitales  $\tilde{\phi}_i$  ( $\langle \tilde{\phi}_i | \tilde{\phi}_j \rangle - \delta_{ij} = 0$ ) qui est introduite à l'aide de la technique des multiplicateurs de Lagrange ( $\varepsilon_{ij}$ )<sup>[4],[9]</sup> :

$$\delta \left\{ [E^{HF}[\tilde{\Psi}^{HF}] - \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} (\langle \tilde{\phi}_i | \tilde{\phi}_j \rangle - \delta_{ij})] \right\} = 0 \quad (12)$$

Après calculs, il vient que l'équation (12) est équivalente à un système de  $n$  équations couplées :

$$\hat{F} | \tilde{\phi}_j(x_1) \rangle = \sum_i \varepsilon_{ij} | \tilde{\phi}_i(x_1) \rangle \quad (i = 1, n) \quad (13)$$

où  $\hat{F}$ , opérateur de Fock, a pour expression :

$$\hat{F} = \hat{h}^0(x_1) + \sum_i (J_i(x_1) - K_i(x_1)) \quad (i = 1, n) \quad (14)$$

Les opérateurs  $\hat{h}^0$ ,  $J_i$  et  $K_i$  sont respectivement les opérateurs monoélectroniques définis dans l'équation (3) et les opérateurs coulombien et d'échange (défini par son action sur une spin-orbitale  $\tilde{\phi}_j(x_1)$  tels que :

$$\begin{aligned} J_i(x_1) &= \int \tilde{\phi}_i^*(x_2) \frac{1}{r_{1,2}} \tilde{\phi}_i(x_2) dx_2 \\ K_i(x_1) \tilde{\phi}_j(x_1) &= \tilde{\phi}_i(x_1) \int \tilde{\phi}_i^*(x_2) \frac{1}{r_{1,2}} \tilde{\phi}_j(x_2) dx_2 \end{aligned} \quad (15)$$

La multiplication de chacun des membres de l'équation (14) par chacune des  $n$  fonctions  $\langle \tilde{\phi}_i |$  amène à la représentation matricielle  $(\varepsilon_{ij})$  de l'opérateur  $\hat{F}$  dans la base des fonctions  $\tilde{\phi}_i$ . La diagonalisation de la matrice  $(\varepsilon_{ij})$  conduit à substituer le jeu de fonctions  $\tilde{\phi}_i$  par un nouveau jeu de fonctions  $\tilde{\varphi}_i$ , combinaisons linéaires des fonctions  $\tilde{\phi}_i$ . Ces spin-orbitales  $\tilde{\varphi}_i$  sont les fonctions propres de l'opérateur  $\hat{F}$ , c'est-à-dire qu'elles sont solutions de l'équation :

$$\hat{F} |\tilde{\varphi}_i\rangle = \varepsilon_i |\tilde{\varphi}_i\rangle \quad (\varepsilon_i = \varepsilon_{ij}) \quad (16)$$

Ces équations ne permettent pas a priori de trouver la solution exacte  $\psi^{\text{HF}}$ . En effet, l'opérateur  $\hat{F}$  contient les opérateurs  $\hat{J}_i$  et  $\hat{K}_i$  qui sont déterminés seulement si les solutions de l'équation (16) sont connues. En pratique, ce problème est résolu par voie itérative selon la méthode du champ autocohérent (SCF) et aboutit aux fonctions  $\varphi_i$  qui sont les spin-orbitales canoniques HF.

La méthode HF n'est pas une méthode à électrons indépendants. Par conséquent l'énergie électronique totale du système  $E^{\text{HF}}$  n'est pas égale à la somme des énergies  $\varepsilon_i$  des  $n$  spin-orbitales occupées. En effet, une énergie  $\varepsilon_i$  fait intervenir l'interaction entre l'électron  $i$  et les  $n-1$  autres électrons. Si l'on considère l'interaction de l'électron  $i$  avec un autre électron  $j$ , la somme  $\varepsilon_i + \varepsilon_j$  contient deux fois la répulsion électronique  $i-j$ . En étendant cette remarque à l'ensemble des électrons il vient que :

$$E^{\text{HF}}[\psi^{\text{HF}}] = \sum_i \varepsilon_i - V_{ee} \quad (17)$$

où  $V_{ee}$  représente l'énergie de répulsion entre électrons :

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} [ \langle \varphi_i(x_1) | \hat{J}_j | \varphi_i(x_1) \rangle - \langle \varphi_i(x_1) | \hat{K}_j | \varphi_i(x_1) \rangle ] \quad (18)$$

La principale lacune de la méthode HF est l'absence du principe d'exclusion pour des électrons de spin opposé. En effet, si le choix d'un déterminant de Slater  $\psi^{\text{HF}}$  comme fonction d'onde assure le principe d'exclusion de Pauli en interdisant à deux électrons de même état de spin d'être localisés au même endroit de l'espace, il n'en est rien pour deux électrons de spin antiparallèle. Ceci introduit une erreur sur la fonction d'onde  $\psi^{\text{HF}}$  qui se répercute sur l'énergie électronique totale  $E^{\text{HF}}$ . Cette erreur dans l'énergie appelée énergie de *corrélacion* électronique  $E_c$ ,<sup>[11]</sup> est souvent définie par rapport à l'énergie exacte  $E^{\text{ex}}$  du système selon :

$$E^{\text{ex}} = E^{\text{HF}} + E_c = T + V_{\text{Ne}} + J - K + E_c \quad (19)$$

La méthode de Hartree-Fock sous-estimant les énergies, l'énergie de corrélation  $E_c$  est toujours définie négativement, c'est-à-dire qu'elle contribue comme l'échange  $K$ , à diminuer la répulsion électronique classique et donc à stabiliser l'énergie électronique totale du système.

Toutefois, comparée aux énergies d'interaction coulombienne  $J$  et d'échange  $K$ , l'énergie  $E_c$  reste généralement très faible, à titre d'exemple, elle est de moins d'un demi eV dans la molécule d'eau, alors que les énergies coulombienne et d'échange sont respectivement de l'ordre de 500 et -10 eV.<sup>[10]</sup> La corrélation électronique peut s'exprimer comme la somme de deux termes : la corrélation dynamique qui concerne les paires d'électrons localisées autour d'un même noyau (et dont le traitement est l'un des points forts des méthodes DFT)<sup>[1c]</sup> Et la corrélation non-dynamique qui concerne les paires d'électrons partagées par plusieurs noyaux.<sup>[11a]</sup>

L'absence de corrélation dans le modèle HF peut conduire dans certains cas à des résultats totalement incorrects. Un exemple classique concerne le problème du calcul de l'énergie de dissociation, comme par exemple celui de la liaison H-H dans la molécule d'hydrogène. La méthode HF favorise une distribution des électrons sur un noyau plutôt que sur les deux noyaux comme cela devrait être le cas.<sup>[10]</sup> En d'autres termes, même à une distance H-H très grande, la probabilité de trouver deux électrons sur le même noyau est beaucoup trop grande comparée à la probabilité de trouver un électron sur chacun des noyaux. C'est l'erreur dite de *quasi-dégénérescence*, conséquence directe de l'impossibilité des fonctions  $\psi^{\text{HF}}$  à empêcher deux électrons de spin opposé d'être au même endroit de l'espace.

L'erreur de corrélation peut être corrigée par la méthode d'interaction de configurations CI (Configuration Interaction),<sup>[11b]</sup> qui consiste à exprimer la fonction d'onde  $\psi$  non plus sous forme d'un seul déterminant de Slater, mais sur la base d'une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater :

$$|\Psi^{CI}\rangle = c_0|\Psi^0\rangle + \sum_{s>0} c_s|\Psi^s\rangle \quad (20)$$

où  $\psi^0$  est la solution exacte des équations de Hartree-Fock (état fondamental) et  $\psi$  un ensemble de fonctions d'onde dans lesquelles un ou plusieurs électrons de spin-orbitales occupées dans la fonction  $\psi^0$  sont promus dans des spin-orbitales vacantes (états excités).

Les coefficients  $c_s$  sont déterminés selon le principe variationnel de l'équation (2). Cette méthode a comme conséquence de créer une distribution électronique totale moins "compacte" que celle fournie par l'approximation monoconfigurationnelle c'est-à-dire de transférer une partie de la charge électronique attachée aux spin-orbitales occupées, vers des spin-orbitales vacantes. Lorsque l'espace  $\psi^{CI}$  est complet (c'est-à-dire lorsqu'une infinité de déterminants  $\psi^S$  est utilisée),  $\psi^{CI}$  s'identifie à la fonction d'onde exacte  $\psi^{ex}$  du système.

Bien qu'en pratique l'interaction de configuration soit tronquée à un certain nombre de déterminants judicieusement choisis, la convergence du processus SCF en fonction du nombre de configurations est très lente, et plusieurs centaines de milliers de configurations sont souvent nécessaires pour obtenir la majeure partie de l'énergie de corrélation. A titre d'exemple, le calcul de l'énergie de la molécule  $N_2$  à 1 Kcal/mol près nécessite d'utiliser une expansion de  $10^8$  déterminant.<sup>[12]</sup> Des méthodes comme MCSCF (Multiconfiguration Self Consistent Field) ou CASSCF (Comple Active Space Self Consistent Field), souvent plus rapides que la méthode CI, sont utilisées lorsque les orbitales  $\phi_i^{HF}$  sont mal adaptées à la description du système.<sup>[11]</sup> Ces méthodes autocohérentes qui ont recours à une fonction d'onde multiconfigurationnelle dès la première étape du calcul, s'appuient elles aussi sur le principe de minimisation de l'équation (2), mais à l'inverse des méthodes CI, les coefficients  $c_s$  et les déterminants  $\psi^S$  sont simultanément optimisés. Une alternative à l'interaction de configurations consiste à introduire une partie de l'énergie de corrélation à l'aide de la technique des perturbations.<sup>[11]</sup> Ces méthodes appelées Moller-Plesset (MPn), sont moins coûteuses mais aussi généralement moins performantes.

### 3. Les méthodes de la fonctionnelle de la densité.

Une fonctionnelle  $F(f)$  est une fonction qui a pour variable de base la fonction  $f$ , c'est-à-dire qu'une fonctionnelle fait correspondre un scalaire à une fonction. Un exemple de fonctionnelle est donné par  $E^{HF}[\psi^{HF}]$  dans l'équation (17) qui donne l'expression de l'énergie  $E^{HF}$  à partir de la fonction d'onde  $\psi^{HF}$ . Une fonctionnelle est dite *locale* si elle dépend exclusivement de  $f$  et *non locale* si elle dépend en plus de  $f$  d'autres grandeurs telles que par exemple le gradient ( $\nabla$ ) ou le laplacien ( $\Delta$ ) de  $f$ .

L'idée centrale de la fonctionnelle de la densité électronique est d'exprimer toutes les caractéristiques d'un système quantique non plus à l'aide de la fonction  $\psi(x^n)$  ( $4n$  variables), mais plutôt de la seule fonction densité électronique  $\rho(x)$  (4 variables).<sup>[13]</sup> En particulier, l'énergie électronique totale d'un système peut être écrite sous la forme d'une somme de fonctionnelles :

$$E = F[\rho(r)] = T[\rho] + E_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (21)$$

où  $T[\rho]$  est la fonctionnelle énergie cinétique,  $E_{Ne}[\rho]$  est la fonctionnelle énergie d'attraction électron-noyau :

$$E_{Ne}[\rho] = \int v(r) \rho(r) dr \quad (22)$$

et  $V_{ee}$  est la fonctionnelle énergie de répulsion électron-électron. Elle est elle-même décomposée en deux fonctionnelles :

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

où  $J[\rho]$  est la fonctionnelle *coulombienne* des interactions classiques électron-électron telle que :

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \rho(r_1) \rho(r_2) 1/r_{1,2} dr_1 dr_2 \quad (23)$$

et  $E_{xc}[\rho]$  est la fonctionnelle *d'échange et de corrélation* qui contient toutes les interactions électron-électron non classiques. Cette dernière s'écrit généralement comme la somme d'une fonctionnelle d'échange ( $E_x[\rho]$ ) et d'une fonctionnelle de corrélation ( $E_c[\rho]$ ) :

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (24)$$

Les premiers travaux sur la DFT datent d'avant les années 1930, avec Thomas et Fermi (1927) qui eurent l'idée de traiter les électrons du système par un gaz homogène d'électrons libres *non interagissant*, conduisant à une forme analytique de l'énergie.<sup>[14]</sup> Dans leur modèle, l'interaction électronique  $V_{ee}$  est limitée à la seule répulsion coulombienne classique  $J[\rho]$ . Toujours à partir du modèle d'un gaz d'électrons libres, Dirac y ajoute quelques années plus tard (1930) une fonctionnelle d'échange, elle aussi calculée analytiquement.<sup>[15]</sup> Le problème majeur de ces modèles réside dans leur incapacité à reproduire la structure électronique en couche des atomes et à traiter la liaison chimique.<sup>[16]</sup> En effet, ces modèles prédisent systématiquement que la molécule est moins stable que les atomes.<sup>[16]</sup> En 1935, von Weizsäcker a l'intuition qu'il est important de prendre en compte l'hétérogénéité de la distribution électronique dans la molécule.<sup>[17]</sup>

En s'appuyant sur des travaux de Wigner (1932),<sup>[18]</sup> il propose d'ajouter à la fonctionnelle énergie cinétique, un terme non local dépendant directement du gradient de la

densité électronique. Il est en effet important de calculer le plus précisément l'énergie cinétique  $T$ , puisque celle-ci étant très grande devant les autres composantes de l'énergie électronique du système, toute approximation de  $T$  a des répercussions dramatiques sur l'énergie totale. Si elle autorise la liaison chimique, cette nouvelle fonctionnelle de von Weisacker, présente pourtant encore de grosses carences parmi lesquelles, l'impossibilité d'avoir des ions chargés négativement du fait de l'absence de la corrélation.<sup>[13]</sup> Un peu plus tard (1951), Slater introduit la méthode  $X_\alpha$ , faisant intervenir les équations obtenues à l'époque par approximation des équations de Hartree-Fock dans lesquelles le potentiel d'échange et de corrélation est une fonctionnelle de la densité identique à un scalaire près à celui donné précédemment par Dirac.<sup>[19]</sup>

### 3.1 Les bases modernes de DFT

En 1964, Hohenberg et Kohn démontrent que l'énergie d'un système ne dépend que de sa densité électronique.<sup>[20]</sup> Ce premier théorème établit la correspondance univoque entre le potentiel externe  $v(r)$  de l'équation (22) et la densité  $\rho(r)$ . Puisque la densité électronique  $\rho(r)$  détermine  $n$  au travers l'équation (7), elle détermine également la fonction d'onde de l'état fondamental  $\Psi^0$  et les propriétés électroniques associées. Ainsi :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int v(r)\rho(r)dr = F^{HK}[\rho] + \int v(r)\rho(r)dr \quad (25)$$

où  $F^{HK}$  est la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn, définie indépendamment du potentiel externe  $v(r)$ , c'est-à-dire pour n'importe quel type de champ externe (pas nécessairement coulombien).

Le second théorème proposé par Hohenberg et Kohn justifie l'utilisation du principe variationnel dans l'espace des densités électroniques  $\rho(r)$ .<sup>[20]</sup> il s'écrit de la même manière que celui de l'équation (2) qui opère dans l'espace des fonctions d'onde :

$$E^0 = E_v[\rho^0] = \min_{\rho} E_v[\rho] = \min_{\rho} F^{HK}[\rho(r)] + \int v(r)\rho(r)dr \quad (26)$$

L'indice  $v$  dans  $E_v$  est là pour souligner que le principe variationnel exprimé dans l'équation (26) s'applique exclusivement à des densités  $v$ -représentables, c'est-à-dire à des densités qui correspondent bien à un potentiel externe  $v(r)$  au travers du premier théorème de Hohenberg et Kohn. Malheureusement, les conditions pour qu'une densité soit  $v$ -représentable sont inconnues.<sup>[13]</sup>

Par conséquent, l'utilisation telle quelle du principe de minimisation de l'équation (26) est impossible, puisqu'il peut conduire sans contrainte de  $v$ -représentabilité à des densités qui ne sont plus  $v$ -représentables, c'est à dire dépourvues de sens physique.



La difficulté peut être contournée si la densité  $\rho^0$  est seulement n-représentable, c'est-à-dire positive ou nulle en tout point de l'espace et obtenue à partir d'une fonction d'onde antisymétrique  $\Psi^0$ . [13],[21]

Levy [22] a montré en 1979 que parmi l'infinité de fonctions d'onde  $\Psi$  qui s'intègrent en  $\rho^0$ , la fonction d'onde  $\Psi^0$  de l'état fondamental est celle qui minimise la quantité  $\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle$  telle que:

$$F[\rho^0] = F^{HK}[\rho^0] = \langle \Psi^0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi^0 \rangle = \min_{\Psi \rightarrow \rho^0} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (27)$$

où le potentiel externe n'intervient pas. L'équation de minimisation de l'énergie (27) peut alors se réécrire en faisant disparaître la contrainte de v-représentabilité au profit de la seule contrainte de n-représentabilité de la façon suivante :

$$\begin{aligned} E^0 &= \min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum v(r_i) | \Psi \rangle = \min_{\rho} \left\{ \min_{\Psi \rightarrow \rho^0} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum v(r_i) | \Psi \rangle \right\} \\ &= \min_{\rho} \left\{ \min_{\Psi \rightarrow \rho^0} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \int v(r) \rho(r) dr \right\} \\ &= \min_{\rho} \left\{ F[\rho] + \int v(r) \rho(r) dr \right\} \\ &= \min_{\rho} E[\rho] \end{aligned} \quad (28)$$

Dans le même esprit que pour le modèle HF (voir équation (12)), l'état fondamental du système doit satisfaire le principe stationnaire :

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \left[ \int \rho(r) dr - n \right] \right\} = 0 \quad (29)$$

Conduisant aux équations d'Euler-Lagrange :

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(r)} = v(r) + \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (30)$$

où  $\mu$  est multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte de n-représentabilité ( $\int \rho(r) dr - n = 0$ ). Cependant, les fonctionnelles  $T[\rho]$  et  $V_{ee}[\rho]$  contenues dans  $F[\rho]$  n'étant pas connues explicitement, l'énergie  $F$  ne peut être calculée de façon exacte.

### 3.2 La méthode de Kohn-Sham

Si la densité électronique d'un système est définie à partir de spin-orbitales  $\phi_i$  d'occupation  $n_i$  ( $0 \leq n_i \leq 1$ ), elle s'exprime de la façon suivante :

$$\rho(r) = \sum_i n_i \sum_s |\phi_i(r, s)|^2 \quad (0 \leq n_i \leq 1) \quad (31)$$

Les spin-orbitales  $\phi_i$  sont les fonctions propres de l'hamiltonien contenant le terme  $V_{ee}$  défini dans l'équation (3). Dans ce cas, l'énergie cinétique du système est :

$$T = \sum_i n_i \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta \right| \phi_i \right\rangle \quad (0 \leq n_i \leq 1) \quad (32)$$

En 1965, Kohn et Sham<sup>[23]</sup> proposent de calculer l'énergie cinétique  $T$  à partir de spin-orbitales  $\phi_i$  représentant un système d'électrons sans interaction, ayant la même densité  $\rho$  que le système étudié telle que :

$$\rho(r) = \sum_i \sum_s |\phi_i(r, s)|^2 \quad (n_i = 0, 1) \quad (33)$$

Pour un tel système dont l'hamiltonien  $\hat{h}_s$  ne contient plus de terme  $V_{ee}$ ,

$$\hat{h}_s = \left[ -\frac{1}{2} \Delta_i + \sum_i v_s(r_i) \right] \quad (34)$$

La fonction d'onde  $\Psi^s$  de l'état fondamental est alors un simple déterminant de Slater du même type que celui de l'équation (10). Les spins-orbitales  $\phi_i$  sont les  $n$  plus basses orbitales de l'hamiltonien monoélectronique  $\hat{h}_s$  :

$$\hat{h}_s \phi_i = \left[ -\frac{1}{2} \Delta_i + \sum_i v_s(r_i) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (35)$$

Pour un tel système, l'énergie cinétique  $T_s$  est de la forme :

$$T_s[\rho] = \sum_i \left\langle \Psi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta \right| \Psi_i \right\rangle \quad (36)$$

Cette définition de l'énergie cinétique  $T_s$  fait malheureusement réapparaître la contrainte de  $v$ -représentabilité de la densité puisque celle-ci s'appuie sur les spin-orbitales  $\phi_i$  obtenues à partir de l'équation (34), dans laquelle figure le potentiel externe  $v(r)$ . la contrainte de  $v$ -représentabilité de la densité peut être supprimée de façon analogue à celle développée par Levy dans le cadre de l'approximation de Hohenberg et Kohn.

Selon le modèle de Kohn et Sham, la fonctionnelle énergie du système s'écrit :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int v(r) \rho(r) dr \quad (37)$$

L'énergie cinétique  $T_s$  ne s'identifiant pas à la véritable énergie cinétique  $T$  du système (les équations (21) et (37) sont différentes), la fonctionnelle d'échange et de corrélation  $E_{xc}$  s'écrit alors :

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (38)$$

Les équations d'Euler-Lagrange précédemment établies pour le cas général dans l'équation (32), peuvent maintenant s'écrire :

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(r)} = v_{\text{eff}}(r) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (39)$$

où  $v_{\text{eff}}$ , potentiel effectif de Kohn-Sham, est égal à :

$$v_{\text{eff}} = v(r) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta [\rho]} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} = v(r) + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + v_{xc}(r) \quad (40)$$

Le modèle de Kohn-Sham se résume alors à résoudre un ensemble d'équations couplées :

$$\hat{h}^{\text{eff}} |\phi_i\rangle = \varepsilon_i |\phi_i\rangle \quad (41)$$

par une méthode autocohérente, en pratique, on procède comme pour le modèle HF en partant de spin-orbitales d'essai  $\tilde{\phi}_i$ . L'écriture du principe variationnel sous la contrainte

d'orthogonalité des  $\tilde{\phi}_i$  conduit aux équations couplées de Kohn-Sham :

$$\hat{h}^{\text{eff}} |\tilde{\phi}_i\rangle = \sum_j \varepsilon_{ij} |\tilde{\phi}_j\rangle \quad (42)$$

La diagonalisation de la matrice des multiplicateurs de Lagrange ( $\varepsilon_{ij}$ ) par une transformation unitaire assure le passage entre fonctions d'essai non orthogonales  $\tilde{\phi}_i$  aux fonctions orthogonales  $\tilde{\phi}_i$ . Ces équations sont résolues par technique SCF (voir Annexe A) conduisant à des spin-orbitales  $\phi_i$  qui sont les spin-orbitales canoniques de Kohn-Sham définies dans l'équation (41).

Du fait que le modèle de Kohn-Sham ne soit pas un modèle à électrons indépendants à l'instar du modèle HF, l'énergie électronique totale du système  $E^{\text{KS}}$  n'est pas la somme des énergies  $\varepsilon_i$  des  $n$  spin-orbitales  $\phi_i$  occupées. En fait :

$$\begin{aligned} E^{\text{KS}}[\rho] &= \sum_i \langle \phi_i | \hat{h}^{\text{eff}} | \phi_i \rangle - J[\rho] + E_{xc} - \int v_{xc}(r) \rho(r) dr \\ &= T_s[\rho] + T[\rho] + V_{Ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc} \end{aligned} \quad (43)$$

Même si les équations de Kohn-Sham (42) ont la même forme que les équations HF (16), en ce sens qu'elles mettent en jeu des opérateurs monoélectroniques dont les fonctions propres sont des spin-orbitales, elles sont en réalité sans véritable point commun ; En effet, la théorie KS est par principe exacte puisque l'échange et la corrélation sont intégralement pris en compte au travers du potentiel  $v_{xc}$ , tandis que la corrélation est absente de la théorie HF.

Cependant, le véritable défi dans l'utilisation de la méthode KS (ou des méthodes DFT en générale) consiste à trouver une bonne approximation de la fonctionnelle  $E_{xc}$  qui, bien qu'universelle, est inconnue ; On sait simplement qu'elle dépend du «trou d'échange corrélation»  $\rho_{xc}(r_1, r_2)$ .

### 3.3 Trou d'échange-corrélation

Dans le modèle KS, la fonctionnelle d'échange et de corrélation doit incorporer tous les effets non classiques des interactions électron-électron et la partie non classique de l'énergie cinétique  $T[\rho]$ , c'est-à-dire la partie corrélation contenue dans  $T[\rho]$ .

Une approche possible consiste à définir et à calculer l'échange et la corrélation électronique à partir de l'interaction d'électron de référence avec son trou d'échange et de corrélation  $\rho_{cx}(r_1, r_2)$ . Ce dernier qui est homogène à une densité électronique, n'est autre que la zone de déplétion créée autour de l'électron par un autre électron pour les électrons de même spin (échange électronique) et de la répulsion pour les électrons de spin opposé (corrélation électronique) qui empêchent deux électrons de se trouver au même endroit.<sup>[24]</sup>

Introduisant les matrices densité réduites d'ordre un ( $\rho_1$ ) et d'ordre deux ( $\rho_2$ )<sup>[13]</sup> :

$$\begin{aligned} \rho_1(r_1', r_1) &= n \int \Psi(x_1', x_2, x_3, \dots, x_n) \Psi^*(x_1', x_2, x_3, \dots, x_n) ds_1 ds_1' ds_2 \dots dx_n \\ \rho_2(r_1' r_2', r_1 r_2) &= \\ \frac{n(n-1)}{2} \int \int \Psi(x_1', x_2, x_3, \dots, x_n) \Psi^*(x_1', x_2, x_3, \dots, x_n) ds_1 ds_1' ds_2 \dots dx \end{aligned} \quad (44)$$

avec comme notation des termes diagonaux :

$$\rho_1(r_1, r_2) = \rho_1(r_1 r_2, r_1 r_2), \quad \rho_1(r_1) = \rho_1(r_1', r_1), \rho_1(r_1, r_1) \quad (45)$$

A partir de ces matrices densité, l'interaction électronique totale  $V_{ee}[\rho]$  s'exprime de la façon suivante :

$$V_{ee}[\rho] = \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_2(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \quad (46)$$

La répulsion coulombienne classique  $J[\rho]$  s'écrit alors simplement :

$$J[\rho] = 1/2 \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_1(r_1) \rho_1(r_2) dr_1 dr_2 \quad (47)$$

Si l'on écrit :

$$\rho_2(r_1, r_2) = \rho_1(r_1) [\rho_2(r_1) + \rho_{xc}(r_1, r_2)] \quad (48)$$

il vient pour l'expression de  $V_{ee}$

$$V_{ee} = J[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_1(r_1) \rho_{xc}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \quad (49)$$

C'est-à-dire une somme dont le premier terme traite exclusivement de la répulsion électron-électron classique et dont le second contient tous les effets non classiques. La densité  $\rho_2(r_1, r_2)$  représente la probabilité de trouver les électrons 1 et 2 respectivement en  $r_1$  et  $r_2$ . Il est intéressant de remarquer qu'elle s'écrit dans l'équation (48) comme la probabilité

inconditionnelle ( $\rho_1(r_1)\rho_1(r_2)$ ) de trouver l'électron 1 en  $r_1$  quand l'électron 2 est en  $r_2$  quels que soient  $r_1$  et  $r_2$ , corrigée par une probabilité conditionnelle  $\rho_1(r_1)\rho_{xc}(r_1, r_2)$  qui dépend explicitement des positions des électrons 1 et 2. Il s'en suit d'après l'équation (49) que la probabilité conditionnelle est un terme correctif toujours négatif, c'est-à-dire que le trou d'échange-corrélation est homogène à une densité de charge de signe opposée à la densité électronique. On peut montrer que son intégration sur tout l'espace est:

$$\int \rho_{xc}(r_1, r_2) dr_2 = -1 \quad (50)$$

C'est-à-dire que le trou d'échange et de corrélation contient une charge de signe opposée à celle de l'électron. Il est souvent exprimé comme la somme de deux trous distincts : le trou d'échange (dit trou de Fermi)  $\rho_x$  et le trou de corrélation (dit trou de Coulomb)  $\rho_c$ , qui s'intègrent respectivement en -1 et 0. En d'autres termes, si l'on décompose la fonctionnelle d'échange-corrélation comme une somme d'une fonctionnelle d'échange  $E_x$  et d'une fonctionnelle de corrélation  $E_c$ , on peut écrire :

$$\begin{aligned} E_x[\rho] &= \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_1(r_1) \rho_x(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \\ E_c[\rho] &= \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_1(r_1) \rho_c(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \end{aligned} \quad (51)$$

Les énergies d'échange et de corrélation sont donc respectivement décrites par des interactions électrostatiques classiques entre la distribution de charge  $\rho_1$  du système, et les distributions de charges  $\rho_x$  et  $\rho_c$ .

L'équation (51) montre que l'énergie d'échange est directement liée à la topologie du trou de Fermi; Plus la densité  $\rho_x$  est localisée autour de l'électron situé en  $r_1$ , plus l'interaction coulombienne ( $\rho_1(r_1)\rho_x(r_1, r_2)dr/r_{12}$ ) devient forte. Dans l'approximation HF, le trou de Fermi est trop diffus et trop délocalisée, tandis que dans l'approximation locale LDA (Local Density Approximation) de la DFT, il est au contraire trop localisé et trop compact.<sup>[25], [26]</sup> Cette surestimation dans le modèle LDA et cette sous-estimation dans le modèle HF expliquent pourquoi ces deux méthodes surestiment et sous-estiment respectivement les énergies d'échange et par voie de conséquence l'énergie électronique totale.

A titre d'exemple, les trous d'échange, de corrélation et total (échange + corrélation) de l'hydrogène calculés dans le cadre HF, sont présentés sur la Figure 1 pour un électron de référence 1 placé au voisinage d'un des deux noyaux.<sup>10</sup> Les deux électrons 1 et 2 étant de spin opposé, les interactions d'échange ne favorisent aucune localisation particulière de l'électron 2. Le trou de Fermi est par conséquent équitablement réparti sur les deux noyaux. Ceci n'est pas physiquement acceptable puisque l'électron 1 étant au voisinage d'un des noyaux, l'électron 2 devrait se trouver au voisinage de l'autre noyau, et explique pourquoi le modèle HF n'est pas satisfaisant pour décrire les phénomènes de dissociation. La corrélation prend en compte des interactions entre électrons de spin opposé et permet de corriger ce défaut en introduisant une corrélation dite *gauche-droite* (voir Figure 1), qui est parfaitement mise en évidence par la dissymétrie de la densité  $\rho_c$  obtenue ici par un calcul CI. La somme  $\rho_{xc}$  est donc très majoritairement localisée autour du noyau où est placé l'électron 1.

En pratique, les trous de Fermi et de Coulomb sont rarement utilisés tels quels. On leur préfère leur moyenne sphérique (notée  $\bar{\rho}_{xc}$ ) qui est souvent plus simple à manipuler et qui s'accorde davantage aux trous vrais.<sup>13, 25</sup> La fonctionnelle  $E_{xc}$  prend alors la forme d'une somme:

$$E_{xc}[\rho] = -\frac{4\pi}{2} \iint \frac{\rho(r_1)}{|r_1 - r_2|} \bar{\rho}_{xc}(r_1|r_1 - r_2) dr_1 (|r_1 - r_2|)^2 d(|r_1 - r_2|) \quad (52)$$

Pour laquelle il reste à déterminer la meilleure approximation possible de la densité  $\bar{\rho}_{xc}$ .

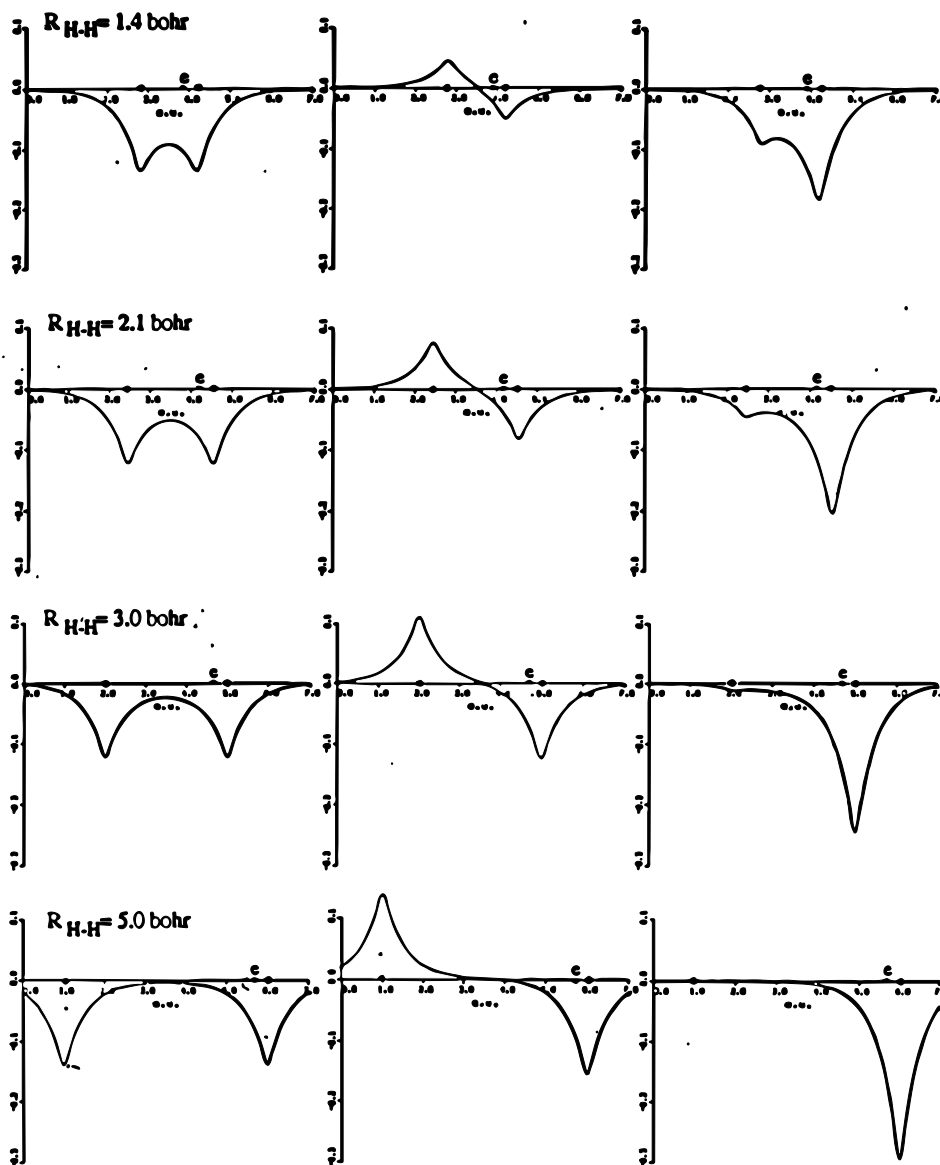


Figure 1: Trou de Fermi, trou de Coulomb et trou total pour le modèle  $H_2$ .<sup>[10]</sup>

### 3.4 les fonctionnelle d'échange et de corrélation

Trois grandes familles de fonctionnelles Exc sont généralement utilisées en DFT. La première est celle des fonctionnelles LDA qui dépendent seulement de la densité électronique (notée LSDA ou LSD (Local Spin Density Approximation) dans le cas de calculs en spin polarisé) s'exprime de la manière suivante <sup>[13]</sup> :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad \varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c \quad (53)$$

où  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz d'électrons homogène. Cette énergie peut directement se calculer à partir du trou d'échange-corrélation <sup>[13]</sup> :

$$\varepsilon_{xc}(\rho(r_1)) = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_{xc}^{LDA}(r_1, r_2) dr_2 \quad (54)$$

dans laquelle  $\rho_{xc}^{LDA}$  est la moyenne sphérique  $\bar{\rho}_{xc}$ .

En pratique, l'énergie d'échange est donnée par la fonctionnelle de Dirac (ou à une fonctionnelle égale à celle de Dirac à un scalaire près) dont une forme analytique exacte est connue <sup>[15]</sup> :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = C_x \int \rho(r)^{4/3} dr \quad (55)$$

En revanche, aucune forme analytique exacte n'est connue pour la fonctionnelle d'énergie de corrélation. La fonctionnelle approchée proposée par Vosko et Nusair (VWN) est la plus utilisée. <sup>[26]</sup> Elle est obtenue par interpolation numérique sur une base de données d'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons issue de calculs Monte-Carlo quantiques. L'approximation LDA surestime de 3 à 10% l'énergie d'échange puisque comme nous l'avons vu précédemment, la densité  $\rho_x$  est trop localisée autour de l'électron de référence placé en  $r_1$ . <sup>[25]</sup> C'est la conséquence directe du choix d'un gaz d'électrons homogène comme approximation de la densité  $\rho$  du système. En effet, dans un gaz libre la densité  $\rho_x$  est parfaitement centrée en  $r_1$  alors qu'elle présente son maximum pour une distance  $r_{12}$  nettement différente de zéro dans le cas d'une densité non homogène. Pour les mêmes raisons, les méthodes LDA surestiment d'environ 100% l'énergie de corrélation. <sup>[25]</sup>

Dans la seconde famille de fonctionnelles utilisées, l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}$  dépend à la fois de la densité  $\rho(r)$  et d'autres grandeurs telles que son gradient  $\nabla(\rho)$  généralement au travers du terme suivant :

$$|\nabla(\rho)| / \rho^{4/3} \quad (56)$$

Ce sont des fonctionnelles dites non locales (NLD (Non-Local Density) ou Generalized Gradient Approximation)(GGA). <sup>[13]</sup> Le plus souvent, sont utilisées comme



termes correctifs aux fonctionnelles locales, c'est-à-dire que la fonctionnelle  $E_{xc}$  est généralement décomposée en une contribution locale et une contribution non locale :

$$E_{xc}[\rho] = E_x^{LDA}[\rho] + E_c^{LDA}[\rho] + E_x^{NLD}[\rho] + E_c^{NLD}[\rho] \quad (57)$$

Dans le milieu des années 1980, il a été montré que ces fonctionnelles doivent satisfaire à tout un ensemble de propriétés mathématiques.<sup>[24]</sup> Becke propose une fonctionnelle d'échange  $E_x^{NLD}$  (B88), construite de sorte à respecter le comportement asymptotique en  $1/r$  que doit satisfaire la densité d'énergie d'échange à longue distance.<sup>[27]</sup> Le seul paramètre qu'elle contient a été déterminé en cherchant à reproduire au mieux les énergies d'échange du modèle HF. La fonctionnelle de corrélation  $E_c^{NLD}$  proposée par Perdew (P86) est dérivée de la fonctionnelle non locale due à Langreth et Mehl modifiée pour mieux prendre en compte l'influence de la non-homogénéité de la distribution électronique.<sup>[28]</sup> Elle a été mise au point par comparaison avec des données expérimentales et théoriques et ne contient qu'un seul paramètre. L'approximation NLD (ou NLSL dans le cas de calculs en spin polarisé) donne l'énergie d'échange à 1% près de l'énergie de corrélation à 10% près.<sup>[25]</sup> L'utilisation de fonctionnelles non locales améliorent donc très nettement le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation.

La dernière famille de fonctionnelle d'échange et de corrélation est celle des fonctionnelles hybrides introduites par Becke en 1993.<sup>[29]</sup> Elles font intervenir à la fois la fonctionnelle d'échange calculée dans la méthode HF et les fonctionnelles locales et non locales d'échange et de corrélation de la DFT au travers de la combinaison linéaire suivante :

$$E_{xc}[\rho] = aE_x^{HF} + bE_x^{LDA}[\rho] + cE_c^{LDA}[\rho] + dE_x^{NLD}[\rho] + eE_c^{NLD}[\rho] \quad (58)$$

Dans cette équation, les coefficients doivent satisfaire les conditions  $a + b = 1$  et  $d = e$ . Ces paramètres ont été ajustés par Becke de façon à reproduire au mieux les énergies de liaisons d'une série de molécules de référence. Différentes fonctionnelles comme les fonctionnelles B3LYP, B3P86 et B3PW91 sont utilisées dans le logiciel GAUSSIAN 98.<sup>[30]</sup>

### 3.5 Applications de la fonctionnelle de la densité à l'étude théorique de complexes organométalliques.

Donnant des résultats comparables à ceux obtenus au moyen des méthodes HF et post-HF à un coût en temps de calcul nettement moindre (dans un rapport de 1 à 5 en moyenne), les méthodes DFT sont de plus en plus utilisées.

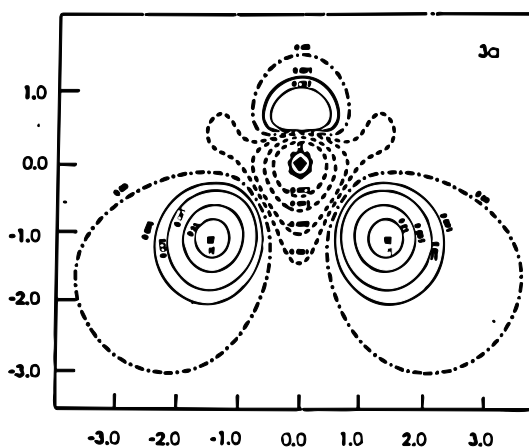
De nombreux codes de chimie quantique offrent maintenant la possibilité d'effectuer ce genre de calcul. C'est le cas du logiciel ADF que nous avons utilisé au cours de ce travail

(Voir Annexe), mais aussi de programmes comme Demon, DMOL, DGauss, NUMOL, G94/DFT.

Comme dit précédemment, ces méthodes offrent maintenant pour la plupart des complexes des métaux de transition, une description satisfaisante et cohérente des systèmes moléculaires et de leurs observables physiques associés.<sup>[25],[31]</sup> Quelques exemples sont données ci-dessous.

### 3.5.1 La densité électronique

La densité électronique d'un atome de carbone par exemple, déterminée dans le cadre d'approximation locale est, comparée à l'expérience, trop faible dans la zone de cœur ( $r < 0,1$  Å) et dans la zone de queue de valence ( $r > 0,4$  Å). Les corrections non locales permettent de rétablir la situation en transférant une partie de la densité électronique de la zone de valence intermédiaire ( $0,1 < r < 0,4$  Å) vers les zones de cœur et de queue de valence.<sup>[32]</sup> Cette remarque peut être étendue aux atomes dans une molécule, comme on peut le voir sur la Figure 2 dans le cas de la molécule d'eau.<sup>[32]</sup> Précisons que l'ordre de grandeur du changement de la densité atomique consécutif à des corrections non locales est de 2 à 3 fois plus faible que celui consécutif à la formation de liaison chimique. La surestimation de la densité de queue de valence dans le modèle HF et sa sous-estimation dans les modèles LDA conduisent au fait que HF sous-estime les énergies de liaisons tandis que le modèle LDA les surestime.<sup>[24]</sup>



**Figure 2 :** *Changement de la densité électronique induite par des corrections non locales pour la molécule d'eau.*<sup>[32]</sup>

### 3.5.2 Les énergies de liaison

A l'inverse des méthodes HF ou post-HF qui sous-estiment les énergies de liaison, les méthodes DFT locales conduisent généralement à une surestimation de l'ordre de 100%.<sup>[32]</sup> Les corrections non locales permettent d'améliorer les résultats LDA et d'obtenir des valeurs qui s'accordent à l'expérience à environ 5 Kcal/mol près.<sup>[33]</sup>

### 3.5.3 Les structures moléculaires

Les résultats obtenus en DFT sont souvent de meilleure qualité que ceux obtenus dans le cadre de HF. Comparées à l'expérience, les longueurs de liaisons prédites par des fonctionnelles locales sont systématiquement trop courtes. Les corrections non locales qui allongent les distances métal-non-métal et non-métal-non-métal respectivement de 0,05 et 0,01 Å, corrigent cette erreur.<sup>[32]</sup> Typiquement, l'écart à l'expérience n'excède plus alors les 0,02 Å, et les erreurs maximum sur les angles de liaison et de torsion sont respectivement d'environ 1° et 3°.<sup>[34]</sup>

### 3.5.4 Les potentiels de première ionisation

Dans le cas d'une fonctionnelle exacte le potentiel de première ionisation ( $I_1$ ) est donné au signe près par l'énergie de la HOMO. En pratique, différentes méthodes peuvent être utilisées pour les calculer. L'une d'entre elles est la méthode dite  $\Delta$ SCF, qui consiste à effectuer la simple différence d'énergie de la molécule M et de son dérivé monocation  $M^+$  :  $I_1 = E(M) - E(M^+)$ .<sup>[34]</sup> Une autre méthode également très répandue, est celle qui s'appuie sur les états de transitions de Slater et qui identifie le potentiel  $I_1$  à l'énergie de la HOMO de la molécule M privée d'un demi-électron.<sup>[13]</sup> On remarquera que cette situation est nettement différente de celle utilisée dans l'approximation HF qui considère qu'une bonne valeur approchée du potentiel  $I_1$  est donnée par l'énergie de la HOMO de la molécule (théorème de Koopmans).<sup>[35]</sup> Pour des molécules à couches complètes, la DFT sous-estime généralement les potentiels de première ionisation.<sup>[25]</sup> Les corrections non locales améliorent sensiblement les résultats.

### 3.5.5 Les spectres électroniques

Plusieurs approches ont été proposées dans la littérature pour le calcul des transitions électroniques. L'une d'entre elles, la méthode SCF mentionnée plus haut, consiste à effectuer les différences d'énergies entre la molécule dans ses différents états spectroscopiques.<sup>[36]</sup>

Une alternative est d'utiliser une extension des états de transitions de Slater.<sup>[5]</sup> Supposons une transition électronique d'une spin-orbitale occupée  $\phi_i$  vers une spin-orbitale  $\phi_j$  vacante.

L'écart énergétique entre les spin-orbitales  $\phi_i$  et  $\phi_j$  à demi-occupée est identifiée de la transition électronique :  $E_{i-j} = \Delta E (\phi_i^{0,5} - \phi_j^{0,5})$  ; L'accord entre expérience et DFT est réputé assez bon, mais il n'existe pas encore suffisamment de travaux pour pouvoir proposer une erreur systématique, ni évaluer l'influence des corrections de gradient sur la qualité des résultats.

### 3.5.6 Les fréquences de vibration

Les fréquences de vibration sont généralement bien reproduites en DFT, tout particulièrement pour les complexes organométalliques. Une revue de Wong,<sup>[37]</sup> montre que les calculs DFT sont de meilleure qualité que les calculs HF ou post-HF. Une statistique réalisée sur 122 systèmes moléculaires établit que les déviations moyennes à l'expérience sont de  $64 \text{ cm}^{-1}$  pour les résultats post-HF(MP2), mais seulement de 34 à  $38 \text{ cm}^{-1}$  pour les calculs DFT de type local. En terme de pourcentage, les fonctionnelles locales commettent une erreur de l'ordre de 2% qui est ramenée à 1% par l'utilisation de corrections de gradient. L'erreur HF est généralement supérieure à 10%.

## Références :

- [1] Voir par exemple : (a) N. C. Handy, dans *Lectures Notes in Quantum Chemistry II, European Summer School in Quantum Chemistry* ; O. B. Roos., éd., Springer-Verlag : Berlin, 1994, p. 91. (b) W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr. *J. Chem. Phys.* **1996**, *100*, 12974. (c) E. J. Baerends, O. V. Gritsenko. *J. Chem. Phys.* **1997**, *A101*, 5384.
- [2] E. Shrödinger. *Ann. Physik*, **1926**, *79*, 361 ; **1926**, *79*, 489.
- [3] T. Epstein. *The variation method in Quantum Chemistry*, Academic Press: New-York, **1974**.
- [4] M. Born, J. R. Oppenheimer. *Ann. Physik*, **1927**, *84*, 457.
- [5] J. L. Rivail. *Eléments de chimie quantiques à l'usage des chimistes* ; Inter Editions/Editions du CNRS : Paris **1989**.
- [6] R. Hoffmann. *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397.
- [7] J. C. Slater. *Phys. Rev.* **1929**, *34*, 1293.
- [8] D. R. Hartree. *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1928**, *24*, 89. (b) V. Z. Fock. *Physik.* **1930**, *24*, 89.
- [9] M. B. Einhorn R. Blankenbecler. *Ann. Physik*, **1971**, *67*, 480.
- [10] M. A. Buisje. *Thèse*, Université Libre d'Amsterdam. 1991.
- [11] A. Sinanoglu, K. A. Brueckner. *Three Approaches to Electron Correlation in Atoms*; New Haven, Conn; Yale-University Press **1970**.
- [12] H. J. Werner, P. Knowles. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 1264.
- [13] R. G. Parr, W. Yang. *Density Functional Theory of atoms and Molecules* ; Oxford University Press : Oxford, **1982**.
- [14] (a) E. Fermi. *Rend. Accad. Linci* **1927**, *6*, 602. (b) L. H. Thomas. *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1927**, *23*, 542. (c) N. H. March. *Self-Consistent Field in Atoms* ; Pergamon : Oxford, **1975**.
- [15] P. A. M. Dirac. . *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1930**, *26*, 376.
- [16] E. H. Lieb. *Rev. Mod. Phys.* **1981**, *53*, 603.
- [17] C. F. Z. von Weisacker. **1935**, *96*, 431.
- [18] E. Wigner. *Phys. Rev.* **1932**, *40*, 749.
- [19] (a) J. C. Slater. *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 385. (b) J. C. Slater. *Quantum Theory of atoms and Molecules; McGraw-Hill: New-York*. Vol 4, **1974**. (c) H. Chermette. *New. J. Chem.* **1992**, *16*, 1081.

- [20] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.
- [21] (a) T. L. Gilbert. *Phys. Rev.* **1975**, *12*, B2111. (b) E. H. Lieb. *J. Quantum. Chem.* **1983**, *24*, 243.
- [22] (a) M. Levy. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **1975**, *12*. B2111 (b) M. Levy. *Phys. Rev.* **1982**, *A26*, 625. (c) M. Levy. dans *Density Functional Theory, Lectures Notes in Physics*, J. Keller, J. L. Gasquez. éd. Springer-Verlag: Berlin, **1983**, *vol 187*, p.9.
- [23] W. Kohn, L. Sham. *J. Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1113.
- [24] Voir par exemple : (a) H. Chermette. *L'Actualité Chim.* **1996**, *7*, 10. (b) M. A. Buisje, E. J. Baerends, *Density Functional Theory of Molecules, Clusters and Solids*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, **1991**, p1.
- [25] T. Ziegler. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 651.
- [26] S. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Chem.* **1990**, *58*, 1200.
- [27] (a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4524. (b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *84*, 4524.
- [28] (a) J. P. Perdew, *Phys. Rev.* **1986**, *B33*, 8882. (b) erratum J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406.
- [29] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
- [30] Gaussian 98, Revision B.1; M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheesman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al Laham, V. G. Zakrzewesky, J. V. Otiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzales, J. A. Pople, ( Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA, **1995**).
- [31] T. Ziegler. *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 743.
- [32] L. Fan, T. Ziegler. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6057.
- [33] D. Salahub. DFT95, **1995**, Paris.
- [34] J. E. McGrady, T. Lovell, R. Stranger, M. G. Humphrey. *Organometallics*, **1997**, 4004.
- [35] T. Koopmans. *Physica.* **1933**, *1*, 104.
- [36] Voir par exemple : R. Stranger, J. E. McGrady, D. P. Arnold, I. Lane, G. A Health . *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7791.
- [37] M. W. Wong. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*. 391.

## **CHAPITRE I-B :**

**Introduction aux relations entre structure et nombre d'électrons en chimie organométallique**

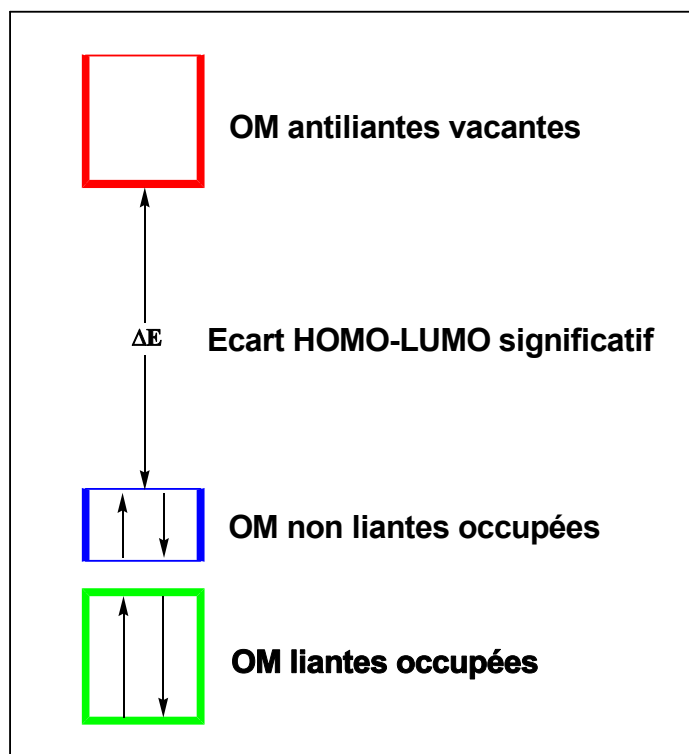
## 1. Introduction

Les travaux décrits dans ce mémoire portent sur l'interprétation théorique de la structure moléculaire des complexes organométalliques sandwichs ou demi-sandwichs. Certains de ces complexes sont connus, d'autres sont hypothétiques. En chimie covalente, la structure d'une molécule est très fortement corrélée à son nombre d'électrons de valence. Ces relations structure/nombre d'électrons sont généralement connues. La plus simple est sans doute la règle de la configuration des gaz rares ou règle EAN (de l'anglais « Effective Atomic Number ») dont la règle de l'octet pour les éléments principaux et la règle des 18 électrons pour les éléments de transition en sont deux variantes.<sup>[1]-[3]</sup> Nous rappelons brièvement ci-dessous l'origine de ces règles de décompte électronique, leur domaine d'application et leurs exceptions.

## 2. Le principe de la couche fermée (en anglais :« closed-shell requirement principle »)

Toutes les règles de décomptage électronique découlent d'une règle générale de stabilité qui stipule que la stabilité d'une molécule est atteinte lorsque toutes les orbitales moléculaires (OM) liantes et non liantes sont occupées, que toutes les OM antiliantes sont vacantes et que l'écart HOMO-LUMO est suffisamment grand. Cette règle, illustrée sur la Figure 1, se comprend aisément dans la mesure où occuper des OM antiliantes est déstabilisant sur le plan thermodynamique, alors qu'occuper des OM liantes est favorable.





**Figure 1:** Diagramme d'OM général d'une molécule stable selon le principe «Closed Shell».

Occuper ou non des OM non liantes peut paraître à priori thermodynamiquement neutre. Cependant une non occupation complète ou partielle des OM non liantes conduit généralement à un faible écart HOMO-LUMO, et donc à une instabilité de type Jahn-Teller. Celle-ci est souvent dite de premier ordre si cet écart est nul et de second ordre (ou pseudo Jahn-Teller) si cet écart est faible. Or l'instabilité Jahn-Teller n'est autre que de l'instabilité thermodynamique. Un écart HOMO-LUMO significatif est donc nécessaire pour garantir la stabilité thermodynamique de la molécule. Cette condition est généralement atteinte lorsque toutes les OM non liantes sont occupées.

La stabilité cinétique (réactivité minimale) est aussi généralement atteinte dans la situation décrite par la Figure 1. Ainsi l'occupation d'OM antiliantes rend la molécule réductrice (les OM en question sont alors des orbitales frontières très donneuses). A l'inverse la non occupation d'OM non liantes rend la plupart du temps la molécule oxydante (les OM en question sont alors généralement des orbitales frontières très acceptrices).

Partant d'une molécule stable dans la situation décrite dans la Figure 1, toute modification de son nombre d'électrons entraîne une violation de la règle de stabilité et donc une instabilité qui contraint la molécule à modifier sa structure moléculaire afin d'ajuster son nombre d'OM liantes et non liantes à son nouveau nombre d'électrons. Il en résulte que, d'une façon générale, à un nombre d'électrons donné correspond une structure donnée et réciproquement.

Bien entendu, les choses ne sont pas aussi simples et il existe des exceptions à cette règle de stabilité. Elle n'en est pas moins très générale, et comme nous l'avons dit ci-dessus, elle est à la base de toutes les règles de décompte électronique qui relient la structure d'une molécule stable à son nombre d'électrons de valence.

### 3. La règle des 18 électrons

Soit un complexe  $ML_n$  ( $n \leq 9$ ) où L est un ligand à 2 électrons, c'est-à-dire qu'il possède une orbitale frontière (OF) occupée de type  $\sigma$ , c'est-à-dire de symétrie de révolution par rapport à l'axe M-L. Dans un premier temps on ne considérera que les interactions M-L de type  $\sigma$ , les effets  $\pi$  étant négligés. Le diagramme d'OM du complexe  $ML_n$  est représenté sur la Figure 2. L'atome de métal possède 9 orbitales atomiques (OA) de valence : cinq OA d, une OA s et trois OA p. Le fragment  $(L)_n$ , polyèdre ou polygone constitué des n ligands, possède donc n OF occupées, combinaisons linéaires des OF de chaque ligand.

On fait alors l'hypothèse d'un mode de liaison « localisé », c'est-à-dire que les liaisons sont toutes à 2 centres et 2 électrons, en d'autres termes le complexe peut être décrit par un simple schéma de Lewis. Cette description implique que chaque centre atomique fournisse une orbitale par liaison localisée. Ceci justifie que n ne soit pas supérieur à 9, nombre total d'OA métalliques. Dans ce cas les n orbitales du fragment  $(L)_n$  interagissent avec le même nombre n d'orbitales atomiques (ou des combinaisons linéaires) du métal, pour former n combinaisons liantes et n combinaisons antiliantes. L'atome de métal possédant 9 OA, il reste  $(9-n)$  OA métalliques qui n'interagissent pas avec les ligands et demeurent donc non liantes.

Selon le principe de la couche fermée, le compte électronique qui confère à un édifice moléculaire sa plus grande stabilité est celui pour lequel les OM liantes et non liantes sont occupées et les OM antiliantes sont vacantes. Il y a n OM liantes et  $(9-n)$  OM non liantes, soit donc un total de 9 orbitales moléculaires occupées, ce qui conduit par conséquent à un compte favorable de 18 électrons occupant des orbitales ayant une localisation significative sur l'atome de métal.



métalliques, augmentant l'écart HOMO-LUMO et la stabilité thermodynamique du complexe pour son compte favorable 18 électrons. En principe, ajouter deux électrons supplémentaires à un système  $ML_n$  en possédant 18 a pour conséquence la décoordination de l'un des ligands L, de telle sorte que l'entité stable  $ML_{n-1}$  résultante respecte elle aussi la règle des 18 électrons. Le nombre de coordination dépend donc du nombre total d'électrons.

A première vue, on comprend donc mal l'existence de complexes organométalliques à 19 (voire 20) électrons <sup>[4]</sup> pour lesquels l'occupation d'une orbitale significativement antiliante devrait signifier instabilité. Pour ce qui est des espèces à moins de 18 électrons, le diagramme de la Figure 1 laisse suggérer une instabilité de type Jahn-Teller en raison du faible écart énergétique généralement attendu entre les orbitales métalliques non liantes. Il y a cependant des exceptions bien connues de complexes diamagnétiques thermodynamiquement stables à 18 électrons, comme par exemple les complexes plans à 16 électrons qui présentent un écart HOMO-LUMO significatif <sup>[1],[2]</sup>. Ces systèmes respectent en fait le principe de la couche fermée bien que certaines OM non liantes soient vacantes. Pour des raisons particulières, ces dernières sont placées à haute énergie et l'écart HOMO-LUMO du complexe est significatif.

Plus récemment, une chimie de complexes à moins de 18 électrons et à couche ouverte ou faible écart HOMO-LUMO s'est développée, <sup>[5]</sup> ce qui montre que les règles simples de décompte électronique ne doivent être utilisées qu'avec une certaine prudence et que des études théoriques sont souvent nécessaires pour mieux interpréter la structure et la stabilité des molécules. C'est ce que nous nous efforçons à faire dans ce manuscrit.

## Références

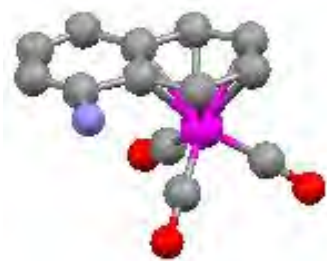
- [1] N. V. Sidwick, *The Electronic Theory of Valence*, Cornell University Press: Ithaca, 1927.
- [2] T.A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, John Wiley and Sons: New York, 1985.
- [3] Y. Jean, *Les Orbitales moléculaires dans les complexes*. Cours et exercices corrigés, Les Editions de l'Ecole Polytechnique : Palaiseau, 2003.
- [4] D. Astruc, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1189.
- [5] R. Poli, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2135.

## **CHAPITRE II**

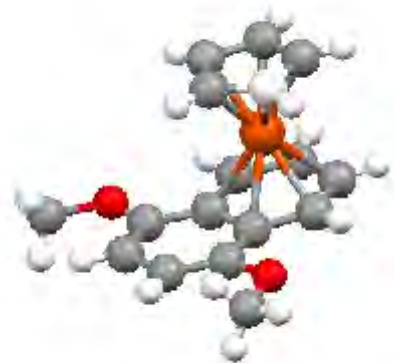
**Le ligand naphthalène en chimie organométallique :  
Etude théorique de la versatilité de son mode de coordination**

## 1. Introduction

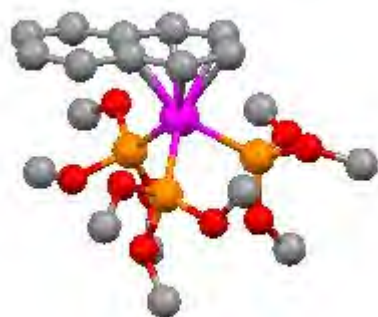
Le naphthalène de formule (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) est un composé aromatique stable donneur potentiel de 10 électrons  $\pi$ .<sup>[1]-[3]</sup> Il est isoélectronique du dianion du pentalène.<sup>[4],[5]</sup> Contrairement à la chimie organométallique du pentalène qui est extrêmement riche on en connaît un peu moins de complexes du ligand naphthalène synthétisés à ce jour. Les composés reportés dans la littérature sont montrés sur la Figure 1. On en cite par exemple les complexes suivant: [(CpFe)(1,4-(OMe)-(C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>))] <sup>[6]</sup>, *anti*-(CpV)<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>),<sup>[7]</sup> (Cr(CO)<sub>3</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>)NH<sub>2</sub>)<sup>[8]</sup> ainsi que les composés M(naphtalène)<sub>2</sub> (M=V, Cr).<sup>[9]</sup> Les complexes en sandwich bis( $\eta^6$ -naphtalène)Molybdène, ont été synthétisé par condensation des atomes de Mo avec les ligands naphtalène. Le complexe Mo( $\eta^6$ -naphtalène){P(OMe)<sub>3</sub>} et son hydrure Mo(H)( $\eta^6$ -naphtalène){P(OMe)<sub>3</sub>}[BF<sub>4</sub>], sont les premiers complexes du Molybdène isolés et caractérisés structuralement par diffraction des rayons X.<sup>[10]</sup> A notre connaissance quelques complexes [M(L)<sub>3</sub>( $\eta$ -arène)] ont été bien étudiés, tels que : arène =  $\eta^4$ -naphtalène M = Fe,<sup>[11]</sup> Ru,<sup>[12]</sup> Ta<sup>[13]</sup> ou Mn<sup>[14]</sup> ; arène =  $\eta^6$ -naphtalène, M = Cr<sup>[15]</sup> ou Ru,<sup>[16]</sup>



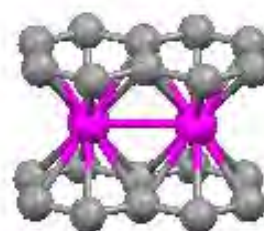
$(\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{C}_{10}\text{H}_7)\text{NH}_2)$   
NTE = 22



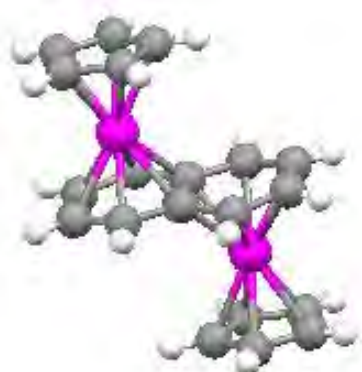
$[(\text{CpFe})(1,4\text{-(OMe)-(C}_{10}\text{H}_6))]^+$   
NTE = 22



$(\text{Mo}(\eta^6\text{-(C}_{10}\text{H}_8)\{\text{P}(\text{OMe})_3\})$   
NTE = 22



$(\text{Cr}(\text{C}_{10}\text{H}_8)_2)$   
NTE = 26



*anti*- $[(\text{CpV})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8)]$   
NTE = 30

**Figure 1** : Structures expérimentales de complexes du naphthalène



Notons qu'aucune investigation théorique générale et systématique n'a été entreprise sur la chimie de coordination du naphthalène. Nous avons donc, voulu pallier à ce manque en réalisant une série de calculs en méthode DFT sur des séries de complexes réels<sup>[6]-[9]</sup> et hypothétiques de type (naphthalène)MCp, (naphthalène)M(CO)<sub>3</sub>, M(naphthalène)<sub>2</sub>, (CpM)<sub>2</sub>(naphthalène), {(CO)<sub>3</sub>M}<sub>2</sub>(naphthalène) et M<sub>2</sub>(naphthalène)<sub>2</sub>, pour différents métaux. Les calculs ont été effectués à l'aide du programme ADF en méthode DFT avec la fonctionnelle non locale BP, comme décrit dans l'annexe de ce mémoire. La plupart des géométries optimisées ont été caractérisées comme étant des minimums de l'hypersurface d'énergie potentielle à l'aide d'un calcul de fréquences des modes normaux de vibration (voir annexe).

## 2. Le ligand naphthalène

La structure moléculaire et électronique du naphthalène est connue.<sup>[1],[2]</sup> Afin de pouvoir la comparer aux distances optimisées sur les complexes, nous avons reportés sur le Schéma 1 les longueurs et angles de liaisons optimisés par la même méthode pour C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>. Elles sont très comparables aux valeurs expérimentales.<sup>[2]</sup> Les valeurs entre parenthèses correspondent aux charges nettes atomiques calculées. La Figure 2, représente le diagramme des OM  $\pi$  obtenu pour le naphthalène. Il présente 5 OM liantes occupées et 5 OM antiliantes vacantes, l'écart HOMO-LUMO est de plus de 2 eV ce qui confère une bonne stabilité au composé. La HOMO  $\pi_5$  de symétrie a<sub>u</sub> est localisée essentiellement sur les atomes C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> et C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>, ce qui montre la préférence pour ces atomes de se coordiner plus fortement à un atome métallique.

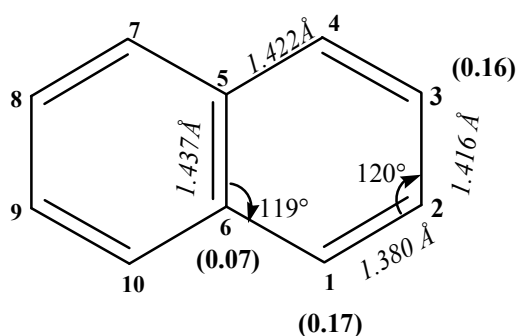


Schéma 1

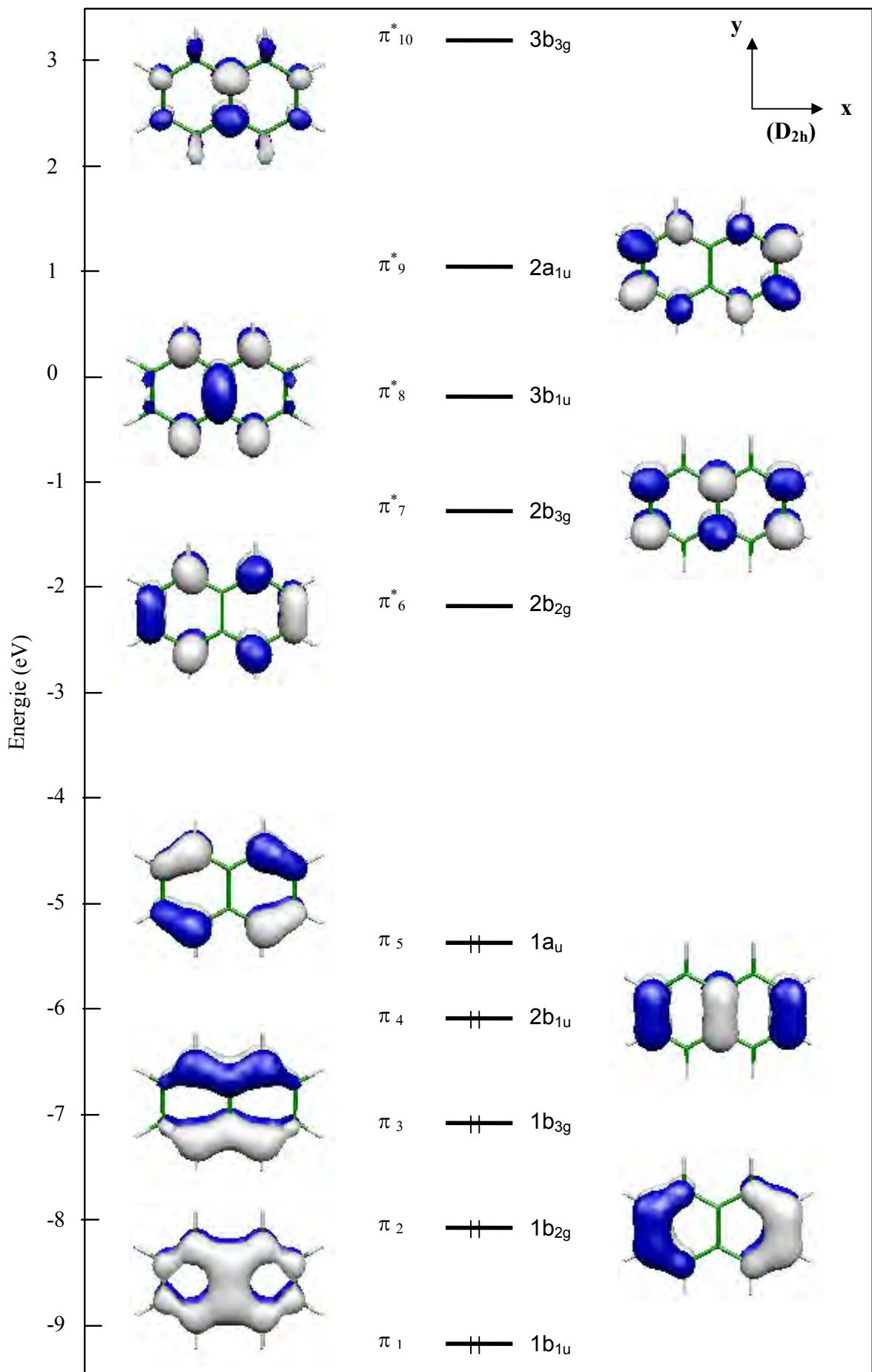


Figure 2: Diagramme d'OM  $\pi$  du naphthalène libre en symétrie  $D_{2h}$

### 3. Le formalisme du comptage des électrons

Comme il a été déjà mentionné, le ligand naphthalène est donneur potentiel de 10 électrons  $\pi$ . Cependant, le nombre d'électrons donnés au métal dépend de l'haptacité du naphthalène, il est généralement inférieur à 10. On peut souvent rencontrer cette situation avec le monoanion cyclopentadiényle donneur potentiel de six électrons, Alors, on va définir deux comptages d'électrons différents pour les composés étudiés.

1) Le nombre total d'électrons (NTE), qui est la somme de tous les électrons  $\pi$  qui peuvent être potentiellement donnés par le naphthalène et l'anion cyclopentadiényle, les électrons de valence du métal, et les électrons des ligands terminaux. On illustre cela à l'aide d'un exemple du modèle  $[(CO)_3M]_2(C_{10}H_8)$  :

Le (NTE) =  $10 + 2 \times n + 2 \times 6$ , où 10 est le nombre total d'électrons  $\pi$  du naphthalène et  $n$  est le nombre d'électrons de valence dans  $M^0$ . De la même façon pour le complexe  $[CpM]_2(C_{10}H_8)$  son NTE =  $10 + 2n' + 2 \times 6$ , où  $n'$  est le nombre d'électrons de valence dans  $M^I$ .

2) Le nombre d'électrons de valence du métal (EVM), qui correspond au nombre d'électrons appartenant réellement à la sphère métallique c'est à dire au voisinage du métal. Ce nombre dépend de l'haptacité des ligands naphthalène et cyclopentadiényle. Il est souvent égal ou proche de 18 mais toujours inférieur ou égal au NTE.

### 4. Complexes $[L_3M(\text{naphthalène})]$ : ( $L_3 = Cp, (CO)_3$ )

$[CpFe(C_{10}H_8)]^q$  ( $q = +1, 0, -1$ ), (NTE : 22, 23 et 24) :

Les complexes cationiques (arène)(cyclopentadiényle)-Fer ont été isolés pour la première fois par réaction de  $CpFe(CO)_2Cl$  avec les arènes en présence de  $AlCl_3$ .<sup>[17]</sup> Plus tard, Nesmeyanov et al,<sup>[18]</sup> ont développé la voie de synthèse du ferrocène, qui pour la plupart des arènes est plus commode et efficace, elle est devenu la synthèse standard pour cette classe de composés.

Nous commencerons notre analyse par le composé  $[(CpFe)(1,4-(OMe)-(C_{10}H_6))]^+$  synthétisé et structurellement caractérisé par Kündig et *al.* pour lequel une structure moléculaire expérimentale a aussi été publiée.<sup>[6]</sup> Pour des raisons de pratique nous avons remplacé les groupements OMe par des atomes d'hydrogènes et nous avons effectués des calculs en symétrie  $C_s$  sur le composé simplifié  $[CpFe(C_{10}H_8)]^+$ , le plan de symétrie étant celui passant par le centre des liaisons  $C_1-C_2$  et  $C_8-C_9$ . Une vue de la géométrie optimisée du monocation est donnée sur la Figure 3.



**Tableau 1** : Principales données calculées pour les complexes  $CpM(C_{10}H_8)$  et  $(CO)_3M(C_{10}H_8)$  aux NTE 20- 22- 24 et 26. Les valeurs expérimentales sont données entre parenthèses d'après les références 6 et 8.

	$[CpV(C_{10}H_8)]$	$[(CO)_3Cr(C_{10}H_8)]$	$[CpFe(C_{10}H_8)]^+$	$[CpFe(C_{10}H_8)]$	$[CpFe(C_8H_6)]^-$	$[(CO)_3Co(C_{10}H_8)]$	$[(CO)_3Ni(C_{10}H_8)]$
	$C_s (S=1)$	$C_s (S=0)$	$C_s (S=0)$	$C_s (S=1/2)$	$C_s (S=0)$	$C_1$	$C_1 (S=0)$
NTE	20	22	22	23	24	25	26
Ecart HOMO-LUMO (eV)	-	2.09	2.07	0.91	1.52	-	2.91
M-C <sub>1</sub> (Å)	2.195	2.256 (2.186)	2.121 (2.068)	2.120	2.113	2.274	2.571
M-C <sub>2</sub> (Å)	2.275	2.244 (2.228)	2.118 (2.066)	2.059	2.010	2.155	2.536
M-C <sub>5</sub> (Å)	2.349	2.389 ( 2.302)	2.219 (2.134)	2.502	2.887	3.631	4.112
$\delta$ [%] <sup>a</sup>	3	6 (3)	5 (3)	21	43	68	69
M-C(Cp) or M-C(CO) (Å)							
Moyenne	2.300	1.853 (1.760)	2.096 (2.016)	2.128	2.106	1.822	1.838
Intervalle	2.289-2.316	1.842-1864 (1.683-1.833)	2.088-2.102 (2.006-2.025)	2.111-2.145	2.085-2.141	1.798-1.844	1.834-1.842
C-C(naphtalène) (Å)							
Moyenne	1.421	1.415 (1.419)	1.421 (1.401)	1.421	1.426	1.413	1.408
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.433	1.403 (1.427)	1.413 (1.385)	1.424	1.451	1.414	1.391
C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	1.455	1.443 (1.446)	1.435 (1.422)	1.450	1.470	1.449	1.431
C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub>	1.422	1.425 (1.491)	1.433 (1.429)	1.411	1.401	1.409	1.418
C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub>	1.384	1.377 (1.347)	1.372 (1.334)	1.396	1.412	1.390	1.381
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1.447	1.442 (1.427)	1.450 (1.445)	1.440	1.427	1.430	1.433
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.403	1.403 (1.412)	1.422 (1.370)	1.423	1.426	1.431	1.425
C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub>	1.408	1.418 (1.384)	1.428 (1.422)	1.404	1.395	1.408	1.414
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>						1.380	1.374
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>						1.432	1.427
C <sub>5</sub> -C <sub>7</sub>						1.414	1.420
C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>						1.387	1.381
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> (°)	175	178 ( 179)	177 (175)	175	176	179	178

$$^a \delta = [(M-C_5) - (M-C_2)] / (M-C_2).$$

L'écart HOMO-LUMO calculé de 2,07 eV, voir le diagramme d'OM de la Figure 4, est suffisamment important pour conférer une stabilité thermodynamique au composé qui a été calculé plus stable dans son état fondamental singulet.

La LUMO (4a'), représentée sur la Figure 5a, peut être décrite en première approximation comme une combinaison antiliante entre l'OA métallique  $d_{xz}$  et une OM issue d'un mélange entre les OM  $\pi_6^*$  et  $\pi_8^*$  du ligand naphthalène. Elle présente un caractère métallique important (48%) et une localisation presque égale sur les ligands (30% naphthalène et 22% Cp). Notons que le complexe  $[(Cp)Fe(\eta^6\text{-naphthalène})]^+$ , est isoélectronique au complexe du pentalène  $[(Cp)Fe(\eta^5\text{-pentalène})]^-$  ayant fait l'objet d'une étude préalable.<sup>[21]</sup> Ils présentent ainsi des propriétés structurales et électroniques voisines. Nous avons voulu évaluer l'effet causé par la réduction de  $[CpFe(C_{10}H_8)]^+$  sur la géométrie et la structure électronique. En général l'ajout d'électrons supplémentaires à un complexe à 18 électrons conduit à la décoordination partielle ou totale de ligands de façon à ne pas dépasser le compte idéal de 18 électrons. De ce fait l'optimisation de géométrie du modèle  $[CpFe(C_{10}H_8)]$  (NTE = 23), en symétrie  $C_s$  conduit à un mode de coordination  $\eta^4$  du ligand naphthalène, qui présente une légère augmentation de l'angle de pliage  $177^\circ$  (monocation) à  $175^\circ$  (espèce neutre), (Figure 3). Les distances métal-carbone (Tableau 1) montrent que cette coordination n'est pas symétrique mais que l'atome de métal est excentré en direction du centre de la liaison  $C_2-C_3$ . Dans un tel mode de coordination  $\eta^4$ , le ligand  $C_{10}H_8$  est donneur de 4 électrons,  $[CpFe(C_{10}H_8)]$  peut être vu comme un complexe de Fe(I) stable à 17 électrons plutôt qu'une espèce à 19 électrons. L'état fondamental calculé est un doublet avec un électron célibataire occupant l'OM (4a'). Celle-ci est située au milieu d'un important écart énergétique séparant les niveaux occupés des autres vacants (Figure 4). Cela suggère que cette architecture moléculaire pourrait être stable avec un électron de moins, soit  $M = d^6$ , qui favoriserait qu'on soit dans le cas précédent c'est-à-dire le monocation plutôt que dans le cas du complexe neutre.

Pour passer du complexe neutre au monoanion on ajoute un électron supplémentaire dans l'OM 4a'. L'optimisation de géométrie du modèle  $[CpFe(C_{10}H_8)]^-$  (NTE = 24), conduit à un complexe de symétrie  $C_s$ , présentant un même mode de coordination  $\eta^4$  que précédemment, mais avec un excentrage plus marqué de l'atome métallique en direction du centre de la liaison  $C_2-C_3$ , engendrant ainsi un pliage de  $38^\circ$  d'un des deux cycles  $C_6$  du naphthalène, et un raccourcissement des liaisons Fe- $C_1$  et Fe- $C_2$  de l'ordre de 1.

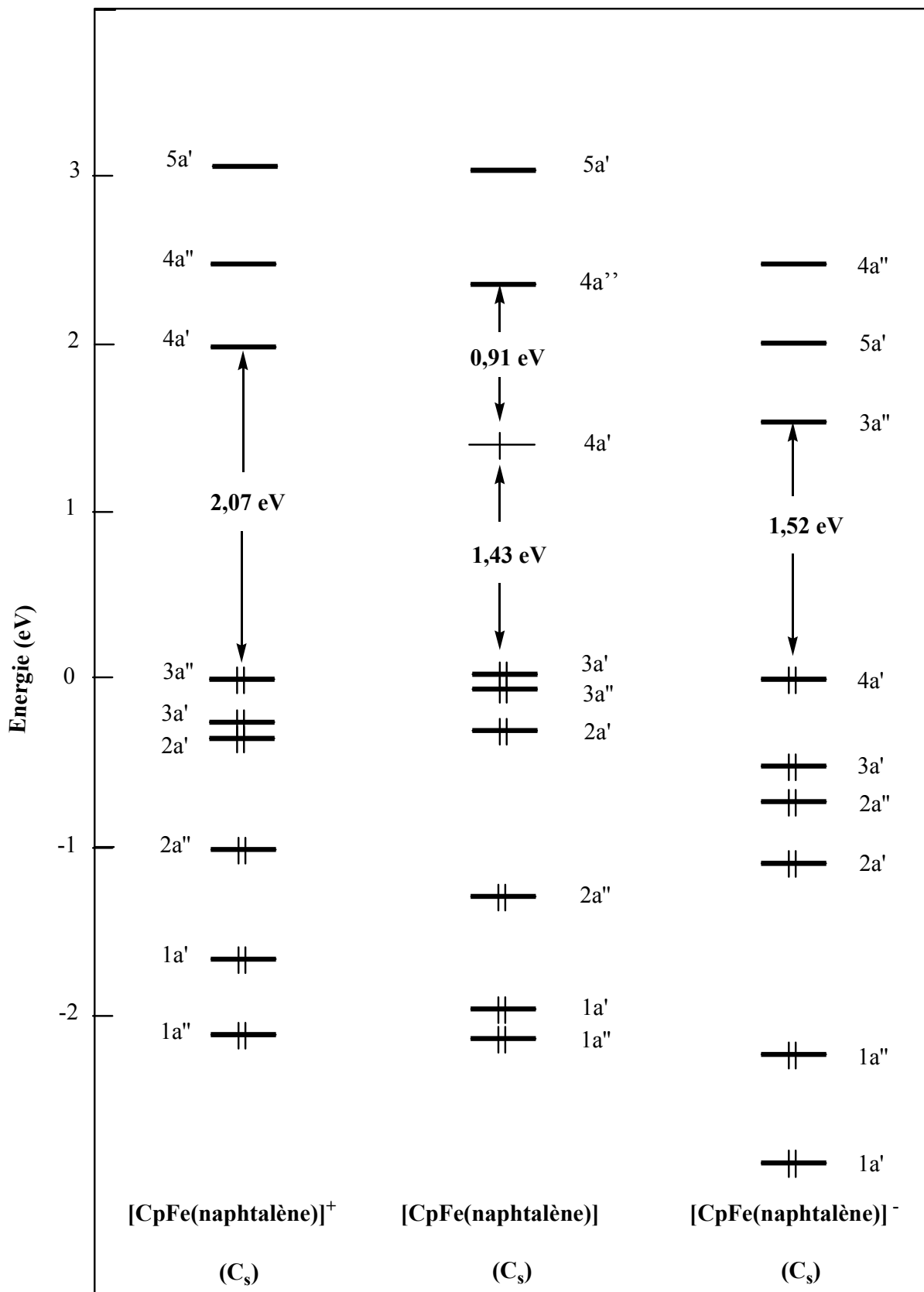


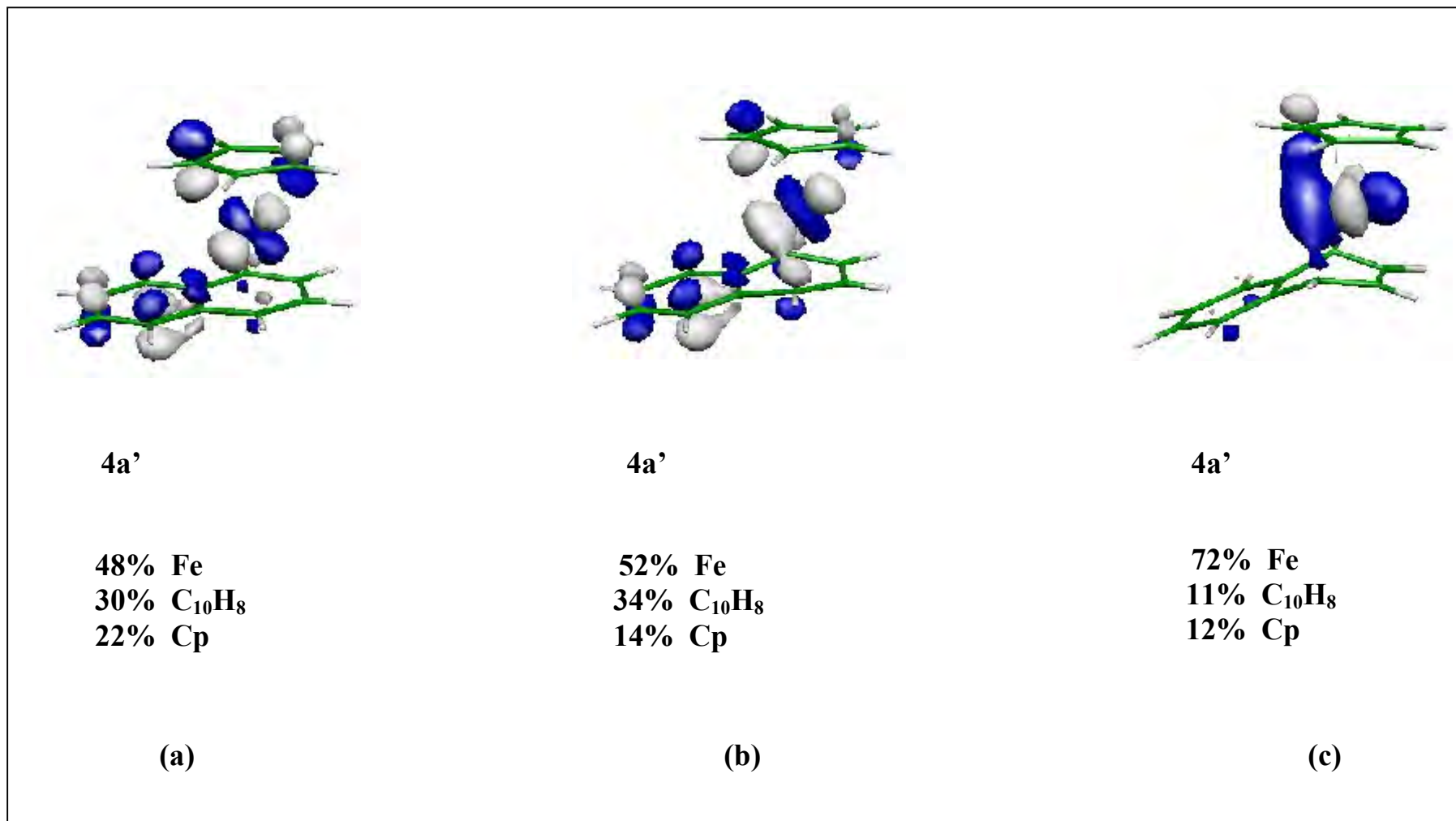
Figure 4 : Diagrammes d'OM de  $[\text{CpFe}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]^q$  ( $q = +1, 0, -1$ )

La donation d'électrons du Métal vers le ligand, est bien confirmée par un rallongement des distances C-C du naphthalène, ainsi que par les valeurs des charges nettes calculées sur l'atome métallique et les atomes de carbone du ligand naphthalène. En effet la charge nette sur l'atome Fe augmente en passant de -0,07 dans le monocation à 0,17 pour le monoanion, contrairement à celles sur les atomes de carbone du naphthalène qui diminuent à l'exemple de l'atome C<sub>1</sub> dont la charge nette passe de 0,23 à 0,01. D'autre part l'état fondamental calculé pour [CpFe(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)]<sup>-</sup> est un singulet, avec un important écart HOMO-LUMO de 1,52 eV. Enfin lors du passage du monocation au monoanion, on remarque que le pourcentage de l'OM 4a' en métal augmente de 48% dans [CpFe(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)]<sup>+</sup> à 72% dans [CpFe(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)]<sup>-</sup>, synonyme de sa stabilisation et de son appartenance au groupe « t<sub>2g</sub> », soit un niveau à fort caractère 3d (Fe), comme l'on devait s'attendre (Figure 5). Le calcul des fréquences des modes normaux de vibration conduit pour le complexe [CpFe(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)]<sup>-</sup> à une fréquence imaginaire ( 42i cm<sup>-1</sup>). Cette valeur est négligeable et n'affecte pas la stabilité du complexe dans sa symétrie C<sub>s</sub>, d'autant plus que le minimum énergétique, caractérisé par un calcul de fréquences, est trouvé pour la même conformation de symétrie C<sub>s</sub>. Ces résultats indiquent que les complexes de ce type avec un NTE = 24, sont suffisamment stables pour être isolés.

#### **[(CO)<sub>3</sub>Cr(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)] (NTE = 22):**

Le complexe [(Cr(CO)<sub>3</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>)NH<sub>2</sub>)] est connu et a été isolé et caractérisé structuralement par diffraction des RX.<sup>[8]</sup> Nous avons remplacé le groupement NH<sub>2</sub> par un H pour des raisons de simplification. Le modèle [(CO)<sub>3</sub>Cr(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)]<sup>+</sup>, est isoélectronique au complexe [CpFe(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)]<sup>+</sup>, sa structure moléculaire optimisée en symétrie C<sub>s</sub> est montrée sur la Figure 6a, les principales distances optimisées sont reportés dans le Tableau 1, les valeurs expérimentales sont données entre parenthèses pour comparaison. On remarque qu'il y a un bon accord entre les structures optimisée et expérimentale. Cependant les distances optimisées sont légèrement plus longues que les distances expérimentales de 1%, comme il a été déjà expliqué précédemment.<sup>[19]</sup> Le mode de coordination est du type η<sup>6</sup>, on est donc en présence d'un complexe à 18 électrons de type ML<sub>6</sub> (M = d<sup>6</sup>) octaédrique. Les complexes [(CO)<sub>3</sub>Cr(η<sup>6</sup>-naphthalène)] et [(Cp)Fe(η<sup>6</sup>-naphthalène)]<sup>+</sup>, sont donc isoélectroniques et isostructuraux et présentent les mêmes caractéristiques structurales.

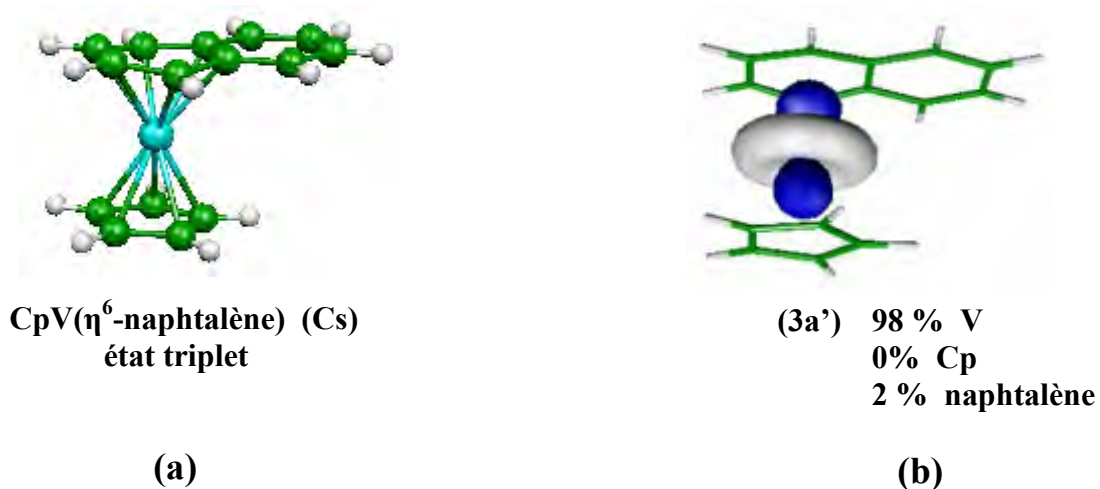




**Figure 5:** LUMO de  $[\text{CpFe}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]^+$  (a), SOMO de  $[\text{CpFe}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]$  (b), et HOMO de  $[\text{CpFe}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]^-$  (c)

### $[(Cp)V(C_{10}H_8)] : (NTE = 20)$

Si on enlève deux électrons au complexe cationique  $[CpFe(C_{10}H_8)]^+$ , on obtient un NTE = 20. A défaut de complexes isolés avec ce compte électronique, nous nous sommes contenté d'analyser le complexe hypothétique  $[(Cp)V(C_{10}H_8)]$ . La structure moléculaire de ce complexe optimisé en symétrie  $C_s$ , est représentée sur la Figure 6a. Les principales données structurales correspondantes sont reportées dans le Tableau 1. L'état fondamental a été calculé plus stable pour le triplet, l'optimisation de géométrie à l'état singulet n'ayant pas convergée et n'a donnée qu'un état excité. Le mode de coordination pour ce complexe est  $\eta^6$ , avec un faible excentrage de l'atome métallique en direction du centre de la liaison  $C_2-C_3$  ( $\delta = 3\%$ ),  $\delta$  est évalué comme étant la différence relative entre la plus courte distance (V- $C_2$ ) et la plus longue (V- $C_5$ ). On peut considérer ce complexe comme un complexe à 16 électrons pseudo-octaédrique (formellement du V(+IV)), sa HOMO de représentation irréductible ( $3a'$ ) à caractère ( $dz^2$ ) est une composante du groupe dit «  $t_{2g}$  », elle est quasi totalement localisée sur l'atome métallique (98 %) comme on peut voir sur la (Figure 6b). Notons que le complexe  $[(Cp)V(\eta^6\text{-naphtalène})]$  est isoélectronique et isostructural au modèles  $[(Cp)V(\eta^5\text{-pentalène})]^{2-}$  et  $[(Cp)Mn(\eta^5\text{-pentalène})]$  ayant fait l'objet d'une étude détaillée préalable.<sup>[21]</sup> On constate qu'ils ont des propriétés structurales et électroniques comparables.



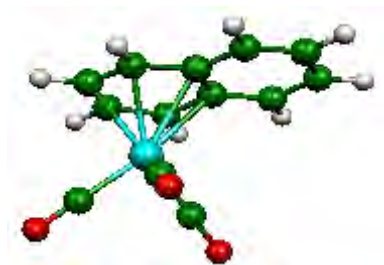
**Figure 6:** Géométrie optimisée de (a) HOMO (b) de  $CpV(\eta^6\text{-naphtalène})$

### **$[(CO)_3Co(C_{10}H_8)] : (NTE = 25)$**

Le complexe hypothétique  $[(CO)_3Co(C_{10}H_8)]$ , a été optimisé en symétrie  $C_1$ , la géométrie optimisée est représentée sur la Figure 7b. Les principales données structurales correspondantes sont regroupées dans le Tableau 1. Dans ce cas, le métal coordine de façon dissymétrique une liaison du ligand naphthalénique (liaison  $C_1-C_2$ ). L'excentrage de l'atome métallique en direction du centre de la liaison  $C_1-C_2$  de ( $\delta = 68\%$ ). On se trouve dans le cas où le métal à 17 électrons  $d^9$  (Co(0) est en mode de coordination de type  $ML_4$  pseudotétraédrique, lié de façon  $\eta^2$  à un ligand  $C_{10}H_8$  neutre. L'état fondamental calculé est un doublet puisque on est dans le cas où une OM de symétrie (4a) est partiellement occupée. Cette SOMO est la combinaison de l'OM  $\pi^*_6$  du naphthalène et de l'OA  $d_{xz}$  du métal.

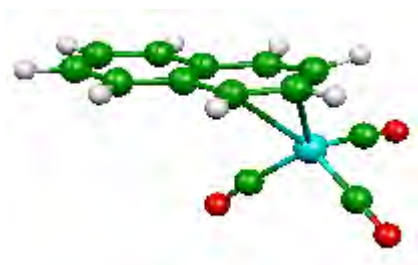
### **$[(CO)_3Ni(C_{10}H_8)] : (NTE = 26)$**

La structure moléculaire du complexe hypothétique  $[(CO)_3Ni(C_{10}H_8)]$ , a été optimisée en symétrie  $C_1$ , elle est représenté sur la Figure 7c. Les principales données structurales correspondantes sont reportées dans le Tableau 1. L'écart HOMO-LUMO est conséquent (2,91 eV) pour pouvoir affirmer que l'état fondamental est un singulet. L'optimisation de géométrie du modèle  $[(CO)_3Ni(C_{10}H_8)]$  a montré un important excentrage de l'atome métallique en direction du centre de la liaison  $C_1-C_2$ , ( $\delta = 69\%$ ). Cependant cette valeur est légèrement supérieure à celle calculée pour le complexe  $[(CO)_3Co(C_{10}H_8)]$  qui est de ( $\delta = 68\%$ ). Ceci est essentiellement dû au fait qu'en ajoutant un électron supplémentaire dans la SOMO du complexe  $[(CO)_3Co(C_{10}H_8)]$ , on décoordine plus. Cette dernière devient la HOMO du complexe  $[(CO)_3Ni(C_{10}H_8)]$ . Elle a une localisation de (50 %) sur le métal et de 35 % sur le ligand naphthalène majoritairement sur les atomes  $C_1$ ,  $C_4$ ,  $C_7$  et  $C_{10}$ , avec une participation de 15% sur les carbonyles. Dans le cas de  $[(CO)_3Ni(C_{10}H_8)]$ , on est en présence d'un métal  $d^{10}$  Ni(0) en mode de coordination de type  $ML_4$  tétraédrique (EVM =18), lié de façon  $\eta^2$  au ligand  $C_{10}H_8$  neutre. Le calcul de fréquences des modes normaux de vibration pour ce complexe n'a donné aucune valeur imaginaire, donc le minimum énergétique est bien de symétrie  $C_1$ . Enfin on suggère que des composés avec le même compte électronique peuvent être isolés dorénavant.



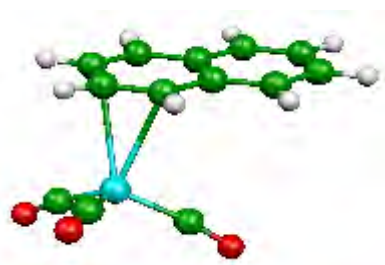
$\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-naphthalène})$  ( $\text{C}_s$ )  
NTE = 22

(a)



$\text{Co}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-naphthalène})$  ( $\text{C}_1$ )  
NTE = 25

(b)



$\text{Ni}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-naphthalène})$  ( $\text{C}_1$ )  
NTE = 26

(c)

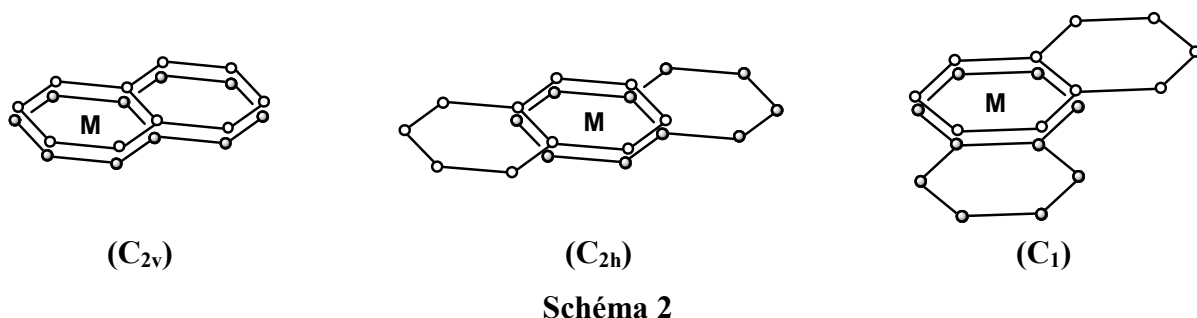
**Figure 7:** Géométries optimisées de  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-naphthalène})$  (a)  $\text{Co}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-naphthalène})$  (b) et  $\text{Ni}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-naphthalène})$  (c).

## 5. Complexes $\text{M}(\text{naphthalène})_2$

$M = \text{Ti}, \text{V}$

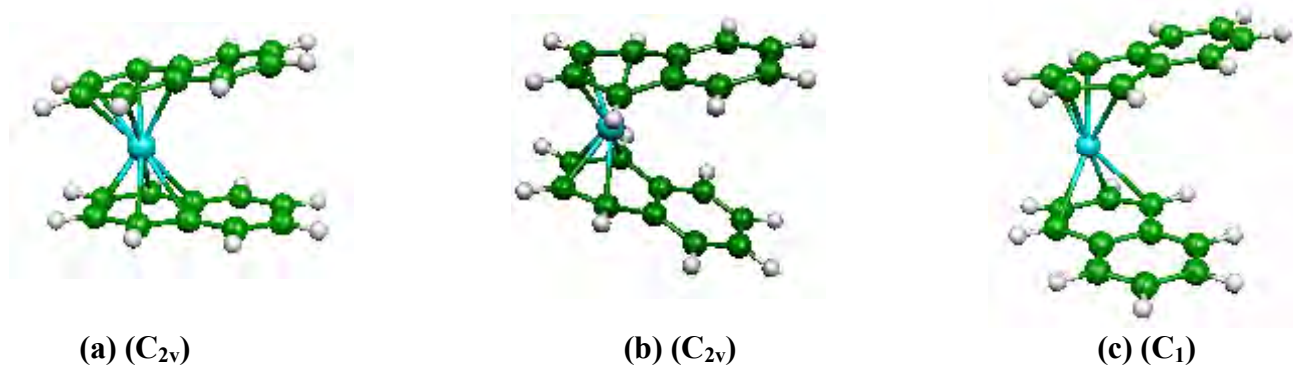
Dans les années 60 Fischer et *al.* ont rapporté la première synthèse des espèces (naphthalène)-métal de transition. Le complexe  $[\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8)_2]^{2+}$ , a été isolé comme sel de  $\text{PF}_6^-$ .<sup>[22]</sup> Ce composé a été obtenu par la synthèse classique de Fischer-hafner des modèles bis(arène)métal,<sup>[23]</sup> il est resté le seul exemple de la famille bis(naphthalène)métal préparé par cette méthode. Plus tard en 1977 le complexe diamagnétique  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)_2]$  a été isolé par interaction des atomes de chrome avec un excès de naphthalène.<sup>[24]</sup> Le complexe  $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)_2]$ , a été isolé par Kündig et Timms,<sup>[25]</sup> sa structure a été caractérisée par diffraction des RX par Britton.<sup>[24]</sup> Le complexe  $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)_2]$  a aussi été isolé,<sup>[10]</sup> il a été prouvé qu'il possède une structure moléculaire très similaire à celles des complexes au chrome et au vanadium, On notera aussi l'existence du complexe très réactif bis( $\eta^6$ -naphthalène)Ti.<sup>[26]</sup>

Il est utile de mentionner qu'aucun calcul postérieur n'a été effectué sur ce type de complexes. Nous avons alors voulu pallier à ce manque en réalisant des calculs en méthode DFT sur ces complexes, réels soient ils ou hypothétiques. Nous commencerons notre analyse par le composé  $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)_2]$  (NTE =24), dont on a effectué une étude conformationnelle en optimisant sa structure en symétries  $C_{2v}$ ,  $C_{2h}$  et  $C_1$  (Schéma 2).



La structure optimisée de plus basse énergie correspond à la symétrie  $C_{2v}$ , la différence d'énergie relative entre les trois conformations est négligeable (0,06 eV) par rapport à  $C_{2h}$  et (0,05 eV) à  $C_1$ , ce qui explique peut être le fait qu'en solution le complexe en question cristallise en symétrie  $C_{2h}$ .<sup>[26]</sup>

Seuls les résultats relatifs à la conformation  $C_{2v}$  sont reportés dans le Tableau 2, la structure optimisée en  $C_{2v}$ , est montrée sur la Figure 8a. En raison du fait qu'un complexe bis(naphtalène) pour un métal  $d^4$  (Ti) est un modèle stable à 16 électrons, l'OM métallique  $dz^2$  de symétrie  $2a_1$  est vacante (Figure 9).



**Figure 8 :** Géométries optimisées de  $M(\eta^6\text{-naphtalène})_2$  ( $M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mo}$ ) **(a)**  $M(\eta^4\text{-naphtalène})_2$  ( $M = \text{Fe}$ ) **(b)** et de  $M(\eta^4\text{-naphtalène})_2$  ( $M = \text{Ni}$ ) **(c)**

Ceci est confirmé par le faible écart HOMO-LUMO calculé de 0,28 eV, qui ne permet pas l'occupation de cette OM. L'état triplet a été calculé en conséquence plus stable que l'état singulet de 0,13 eV. Le mode de coordination pour ce complexe est du type  $\eta^6$ . Le calcul des fréquences des modes normaux de vibration n'a donné aucune valeur imaginaire, le minimum énergétique est bien caractérisé par la symétrie  $C_{2v}$ .

Le complexe  $[V(\eta^6-C_{10}H_8)_2]$  (NTE = 25), compte un électron de plus que le complexe au Ti, cet électron célibataire va être logé dans l'OM  $2a_1$ . La LUMO de  $[Ti(\eta^6-C_{10}H_8)_2]$  devient la SOMO de  $[V(\eta^6-C_{10}H_8)_2]$ . Ce composé au vanadium été optimisé en symétries  $C_{2v}$ ,  $C_{2h}$  et  $C_1$ . Le calcul a montré que la conformation  $C_{2v}$  est plus stable. La différence d'énergie par rapport aux deux autres isomères est de 0,05 eV. Ce résultats est en bon accord avec l'expérience puisque le complexe cristallise en symétrie  $C_{2v}$  [24] avec une possibilité de coexistence de la conformation  $C_{2h}$ , d'où la faible différence d'énergie entre les deux conformations. Les résultats de calculs reportés dans le Tableau 2, correspondent à la symétrie la plus stable  $C_{2v}$ . La structure optimisée est montrée sur la Figure 8a, les principales distances optimisées sont comparables avec les distances expérimentales données entre parenthèses. L'état fondamental calculé est un état doublet ( $S = \frac{1}{2}$ ),  $[V(\eta^6-C_{10}H_8)_2]$  est un système stable à 17 électrons.

### ***M = Cr, Mo, Fe et Ni***

Les complexes  $[M(\eta^6-C_{10}H_8)_2]$  (NTE = 26), ( $M = Cr, Mo$ ) présentent des propriétés structurales presque identiques à celle du complexe  $[V(\eta^6-C_{10}H_8)_2]$ . [9] Leurs structures ont été optimisées en symétries  $C_{2v}$ ,  $C_{2h}$  et  $C_1$ . Les deux complexes adoptent plutôt la symétrie  $C_{2v}$  avec des différences d'énergies négligeables entre les isomères (0,08 eV et 0,02 eV), (0,09 eV et 0,05 eV) pour le Cr et le Mo, respectivement par rapport aux conformations  $C_{2h}$  et  $C_1$ . La présence implicite d'un centre d'inversion est causée par un désordre qui consiste en l'occupation statistique par les atomes de chrome de deux sites équivalents, entre les cycles  $C_6$  des deux ligands parallèles du naphthalène. [24] L'écart HOMO-LUMO est assez important pour chaque complexe (0,88 eV et 0,95 eV respectivement pour le Cr et le Mo), pour pouvoir dire que l'état fondamental de chacun des composés est un singulet. Les HOMO's respectives sont localisées majoritairement sur l'atome métallique (85% Cr et 80% Mo). Les géométries optimisées en  $C_{2v}$  sont montrées sur la Figure 8a et les principales distances calculées sont aussi reportées dans le Tableau 2.

**Tableau 2:** Principales données calculées pour les complexes  $M(C_{10}H_8)_2$  aux NTEs = 20\_26. Les valeurs expérimentales sont données entre parenthèses.

	[Ti(C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>2</sub> ]	[V(C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>2</sub> ]	[Cr(C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>2</sub> ]	[Mo(C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>2</sub> ]	[Fe(C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>2</sub> ]	[Ni(C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>2</sub> ]
	C <sub>2v</sub> (S=1)	C <sub>2v</sub> (S=1/2)	C <sub>2v</sub> (S=0)	C <sub>2v</sub> (S=0)	C <sub>2v</sub> (S=0)	C <sub>1</sub> (S=0)
NTE	24	25	26	26	28	30
Ecart HOMO-LUMO (eV)	-	0,90	0,88	0,95	1,40	1,82
M-C <sub>1</sub> (Å)	2,350	2,242(2,187)	2,191	2,343	2,134	2,389
M-C <sub>2</sub> (Å)	2,376	2,208(2,181)	2,162	2,312	2,066	2,073
M-C <sub>3</sub> (Å)	-	-	-	-	-	2,082
M-C <sub>4</sub> (Å)	-	-	-	-	-	2,398
M-C <sub>5</sub> (Å)	2,439	2,318(2,276)	2,281	2,410	2,602	2,877
M-C <sub>6</sub> (Å)						2,877
M-C' <sub>1</sub> (Å)						2,410
M-C' <sub>2</sub> (Å)						2,089
M-C' <sub>3</sub> (Å)						2,067
M-C' <sub>4</sub> (Å)						2,374
M-C' <sub>5</sub> (Å)						2,867
M-C' <sub>6</sub> (Å)						2,879
δ [%] <sup>a</sup> , δ [%] <sup>a</sup>	3	5 (4)	6	4	26	39% , 37%
C-C(naphtalène) haut [bas] (Å)						
Moyenne	1,421	1,425	1,422	1,424	1,419	1,416 [1,415]
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> [C' <sub>1</sub> -C' <sub>2</sub> ]	1,418	1,420(1,368)	1,415	1,417	1,421	1,405 [1,402]
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> [C' <sub>2</sub> -C' <sub>3</sub> ]	1,414	1,430(1,389)	1,425	1,429	1,421	1,434 [1,434]
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> [C' <sub>3</sub> -C' <sub>4</sub> ]	-	-	-	-	-	1,402 [1,405]
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> [C' <sub>4</sub> -C' <sub>5</sub> ]	1,442	1,434(1,448)	1,432	1,432	1,458	1,438 [1,437]
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> [C' <sub>5</sub> -C' <sub>6</sub> ]	1,450	1,461(1,452)	1,454	1,456	1,432	1,437 [1,438]
C <sub>5</sub> -C <sub>7</sub> [C' <sub>5</sub> -C' <sub>7</sub> ]	1,425	1,434(1,417)	1,434	1,434	1,406	1,413 [1,413]
C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub> [C' <sub>7</sub> -C' <sub>8</sub> ]	1,382	1,373(1,353)	1,372	1,373	1,396	1,388 [1,489]
C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> [C' <sub>8</sub> -C' <sub>9</sub> ]	1,416	1,428(1,418)	1,428	1,427	1,402	1,409 [1,409]
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> (°)	176	178	178	178	175	178
<b>Charges atomiques nettes de Mulliken</b>						
M	0,24	0,12	-0,04	0,81	-0,01	0,06
Naphtalène	-0,24	-0,12	0,04	-0,81	0,01	-0,06

$$^a \delta = [(M-C_5) - (M-C_2)] / (M-C_2).$$

$$^a \delta' = [(M-C'_5) - (M-C'_2)] / (M-C'_2).$$

Prenant l'exemple de  $(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)$  où les deux ligands naphthalène sont donneurs de 12 électrons, et où le métal Mo(0) est un  $d^6$ , on est donc en présence d'une espèce à 18 électrons. Ce complexe est isoélectronique à  $(\text{CO})_3\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_{10}\text{H}_8)$  qui ne présente pas le même mode de coordination étant donné que le Ni(0)  $d^{10}$  reçoit 6 électrons des 3(CO) et deux autres du ligand naphthalène, pour avoir un EVM =18. Nous avons envisagé la possibilité d'existence de complexes du type  $\text{M}(\text{naphthalène})_2$  plus riches en électrons, soit  $\text{M} = \text{Fe}$  ou Ni. Les principaux résultats des calculs sont regroupés dans le Tableau 2, les structures moléculaires sont données sur la Figure 8b,c. Le complexe  $\text{Fe}(\text{naphthalène})_2$  (NTE = 28), présente un écart HOMO-LUMO de 1,40 eV l'état fondamental calculé est donc un état singulet. Lorsqu'on passe du chrome au Fer on ajoute deux électrons supplémentaires dans l'OM de symétrie  $(1b_1)$  ( $eg^*$ ) qui est assez haute en énergie et présente un caractère antiliant M-L (Figure 10a). L'occupation de cette OM provoque une décooordination partielle du ligand naphthalène, avec un pliage d'un cycle  $\text{C}_6$  du naphthalène. Le métal (Fe) est donc coordonné d'une façon  $\eta^4$ , on est en présence d'un complexe à 16 électrons du type  $\text{ML}_4$  plan carré, On voit bien que la LUMO de  $\text{Cr}(\eta^6\text{-naphthalène})_2$  a été stabilisée, elle est devenue la HOMO de  $\text{Fe}(\eta^4\text{-naphthalène})_2$ , plutôt liante M-L.

Le modèle  $\text{Ni}(\text{naphthalène})_2$  (NTE = 30), contrairement aux autres complexes a été calculé plus stable dans la symétrie  $\text{C}_1$ . La différence d'énergie avec l'isomère  $\text{C}_{2v}$  est de 0,07 eV tandis que celle avec l'isomère  $\text{C}_{2h}$  est de 0,38 eV. L'écart HOMO-LUMO est de 1,82 eV, valeur qui nous permet largement de conclure que l'état fondamental est un singulet. Les principales distances optimisées sont regroupées dans le Tableau 2, les valeurs entre parenthèses représentent les distances C-C d'un des ligands naphthalène par rapport au deuxième (Schéma 3).

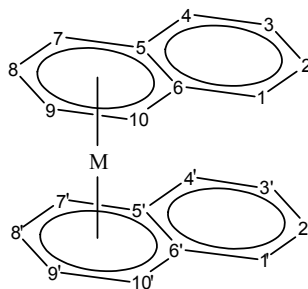
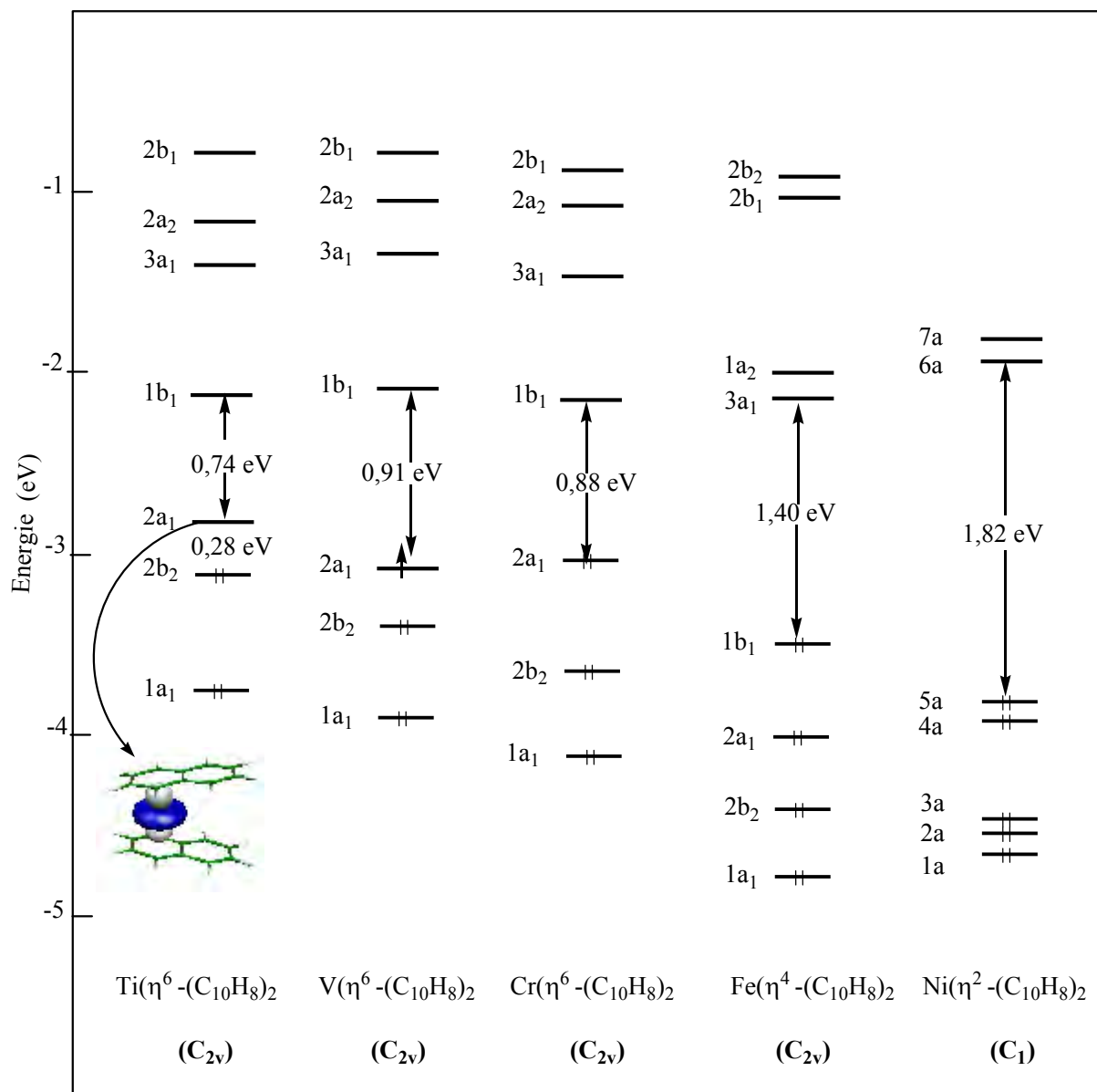


Schéma 3



La structure moléculaire optimisée est montrée sur la Figure 8. On constate que l'excentrage de l'atome métallique en direction des centres des liaisons C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> d'une part et C'<sub>2</sub>-C'<sub>3</sub> d'autre part est nettement marqué ce qui engendre un léger pliage des deux ligands naphthalène 178° [177°]. Le Ni(0) d<sup>10</sup> est coordonné d'une façon η<sup>4</sup> avec les deux ligands naphthaléniques. On est en présence d'un complexe stable à 18 électrons de type ML<sub>4</sub> tétraédrique.



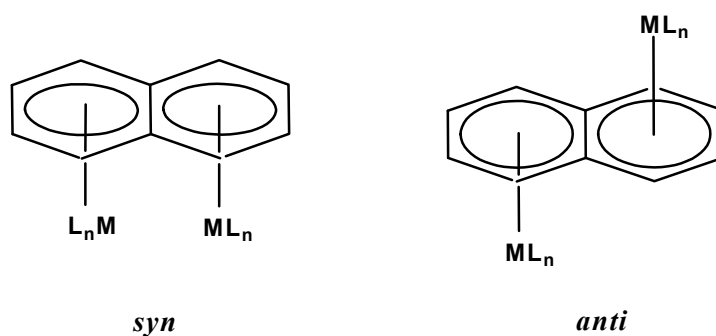
**Figure 9** : Diagramme d'OM de  $M(\text{naphthalène})_2$   $M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}$  et  $\text{Ni}$ .



**Figure 10 :** (a) LUMO de  $Cr(\eta^6-C_{10}H_8)_2$  et (b) HOMO de  $Fe(\eta^4-C_{10}H_8)_2$ .

## 6. Complexes $[(CpM)_2(\text{naphtalène})]$ et $[\{(CO)_3M\}_2(\text{naphtalène})]$ :

Il existe plus d'exemples de complexes monométalliques structuralement caractérisés du naphtalène, que de complexes bimétalliques.<sup>[6]-[10]</sup> Lorsque les deux cycles du naphtalène sont complexés, les atomes métalliques peuvent se mettre soit du même côté du ligand (Configuration *syn*) ou bien sur les côtés opposés (Configuration *anti*), La configuration *syn* est stériquement plus encombrée, mais donne la possibilité d'une liaison métal-métal, Nous commençons notre analyse par l'étude des complexes à 34 électrons, qui vont nous servir comme référence pour les autres comptes électroniques,

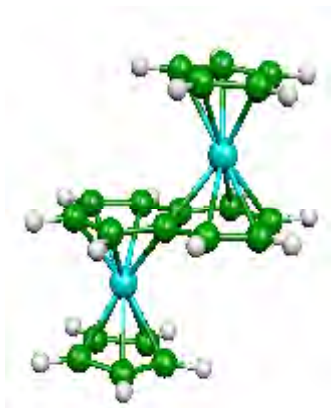


**Schéma 4**

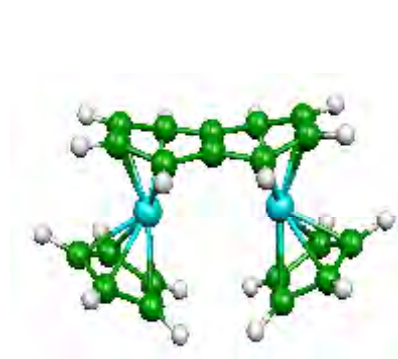
### 6.1 Complexes au NTE = 34

Le composé *anti*- $\{(\eta^6\text{-benzene})Cr\}_2(\eta^6, \eta^6, \text{naphtalène})$ ,<sup>[27]</sup> est un composé connu depuis assez longtemps, cependant aucun complexe isoélectronique n'a été caractérisé depuis.

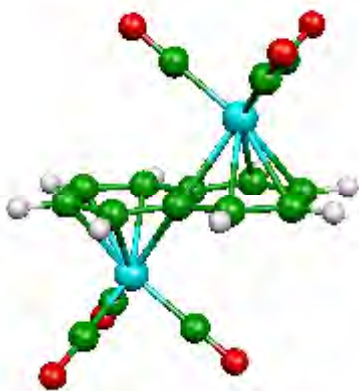
Nous nous sommes alors contenté d'étudier des exemples de complexes hypothétiques soient  $(\text{CpMn})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8)$  et  $\{(\text{CO})_3\text{Cr}\}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8)$  dans leurs configurations *syn* et *anti*. Ils sont respectivement de symétrie  $\text{C}_{2v}$  et  $\text{C}_{2h}$ . Les principales données calculées sont données dans le Tableau 3. Les structures optimisées des modèles  $(\text{CpMn})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8)$  et  $\{(\text{CO})_3\text{Cr}\}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8)$  sont représentées sur la Figure 11.



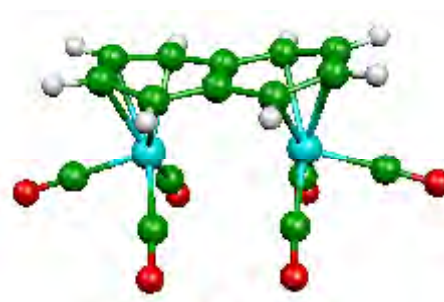
*anti* - $[(\text{CpMn})_2(\eta^6, \eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)] (\text{C}_{2h})$   
NTE = 34



*syn* - $(\text{CpMn})_2(\eta^{6/4}, \eta^{6/4}\text{-C}_{10}\text{H}_8)] (\text{C}_{2v})$   
NTE = 34



*anti* - $\{[(\text{CO})_3\text{Cr}]_2(\eta^6, \eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)] (\text{C}_{2h})$   
NTE = 34



*syn* - $\{[(\text{CO})_3\text{Cr}]_2(\eta^{6/4}, \eta^{6/4}\text{-C}_{10}\text{H}_8)] (\text{C}_{2v})$   
NTE = 34

**Figure 11** : Géométries optimisées des complexes  $(\text{CpMn})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8)$  et  $\{(\text{CO})_3\text{Cr}\}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8)$   
NTE = 34 ( $\eta^{6/4}$  indique une hapticité intermédiaire entre  $\eta^6$  et  $\eta^4$ ).

**Tableau 3 :** Principales données calculées pour les isomères *syn*- et *anti*- de  $[\text{CpMn}]_2(\text{C}_{10}\text{H}_8)$ ,  $[(\text{CO})_3\text{Cr}]_2(\text{C}_{10}\text{H}_8)$ .

Composé	$(\text{CpMn})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8)$		$[(\text{CO})_3\text{Cr}]_2(\text{C}_{10}\text{H}_8)$	
	<i>syn</i> C <sub>2v</sub>	<i>anti</i> C <sub>2h</sub>	<i>syn</i> C <sub>2v</sub>	<i>anti</i> C <sub>2h</sub>
<i>NTE</i>	<b>34</b>	<b>34</b>	<b>34</b>	<b>34</b>
Ecart (HOMO-LUMO) (eV)	1,21	1,49	2,10	1,84
Energie relative (eV)	0,69	0	0,16	0
M-C <sub>1</sub> (Å)	2,138	2,096	2,279	2,250
M-C <sub>2</sub> (Å)	2,084	2,108	2,216	2,241
M-C <sub>5</sub> (Å)	2,467	2,210	2,559	2,372
$\delta^a$	18%	5%	15%	6%
M-C(Cp) or M-C(CO) (Å)				
Moyenne	2,149	2,137	1,855	1,842
Intervalle	2,145-2,153	2,112-2,158	1,837-1,874	1,840-1,847
C-C(naphtalène) (Å)				
Moyenne	1,434	1,444	1,429	1,432
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,422	1,422	1,409	1,403
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1,420	1,424	1,422	1,426
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1,440	1,442	1,439	1,444
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1,456	1,488	1,446	1,458
M-M (Å)	3,552	-	3,454	-
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> (°)	177	180	178	180

$$^a \delta = [(\text{M}-\text{C}_5) - (\text{M}-\text{C}_2)] / (\text{M}-\text{C}_2).$$

L'analyse du diagramme d'OM du composé *anti*- $[(\text{CpMn})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8)]$ , basée sur les interactions entre les orbitales frontières de  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  et le fragment  $(\text{CpMn} \cdots \text{MnCp})$ , a été reportée dans une étude déjà faite sur le complexe isolélectronique *anti*- $[(\text{CpFe})_2(\text{C}_8\text{H}_6)]$ ,<sup>[28]</sup> Ce diagramme est représenté à gauche de la Figure 12. Les cinq orbitales occupées du type  $\pi$  de  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  interagissent d'une façon liante avec cinq des six combinaisons hybrides vacantes du fragment dinucléaire  $[\text{CpMn}]$ . La sixième OM hybride de symétrie  $a_g$  (Figure 13a), reste largement non liante, elle est située au milieu d'un important écart énergétique séparant les niveaux liants occupés et les niveaux antiliants vacants. La règle des 18-électrons exige l'occupation de cette orbitale métallique non liante.<sup>[29]</sup>

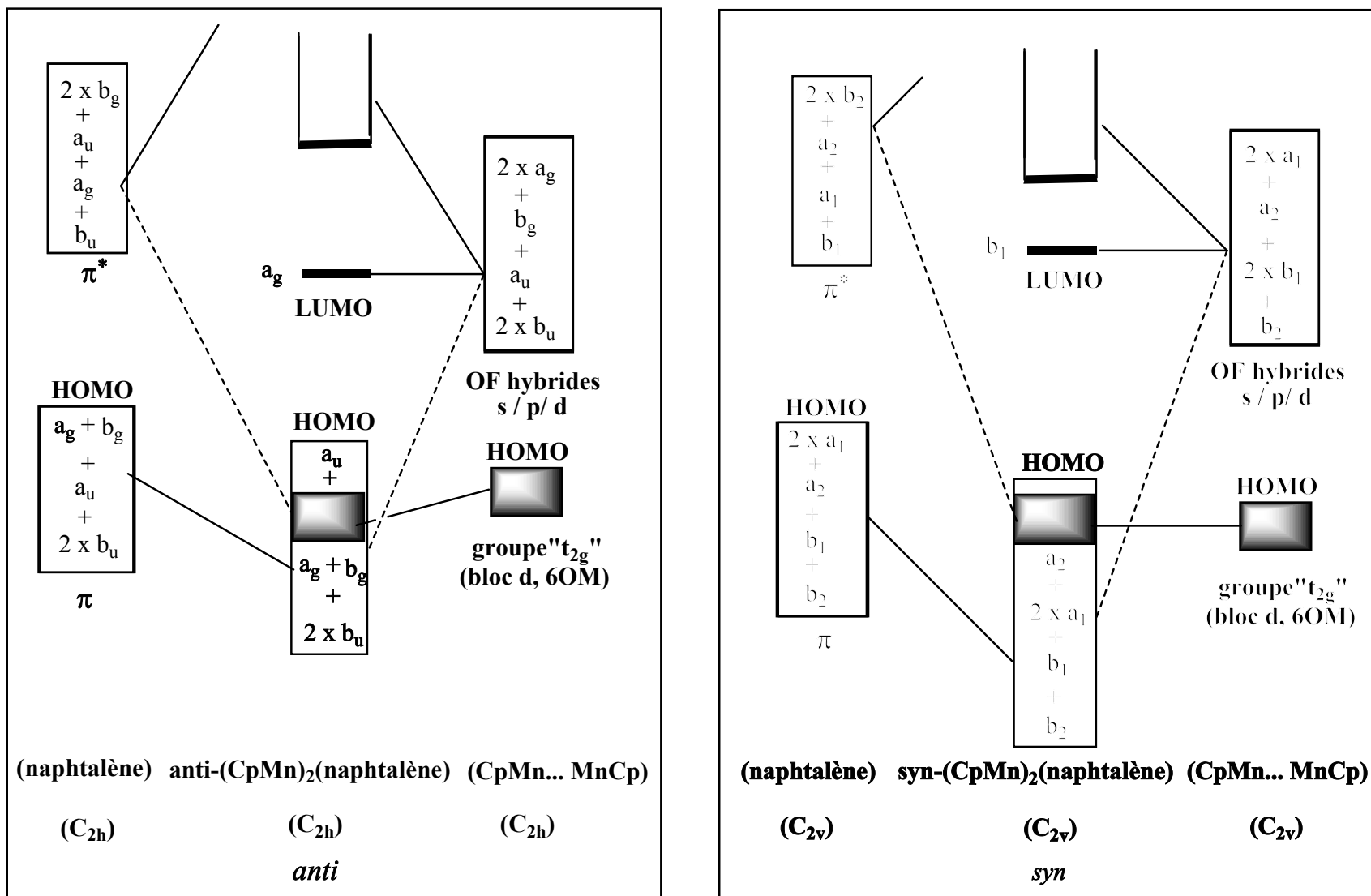
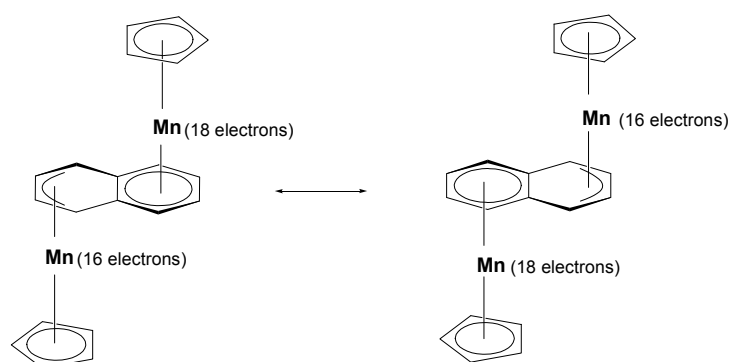


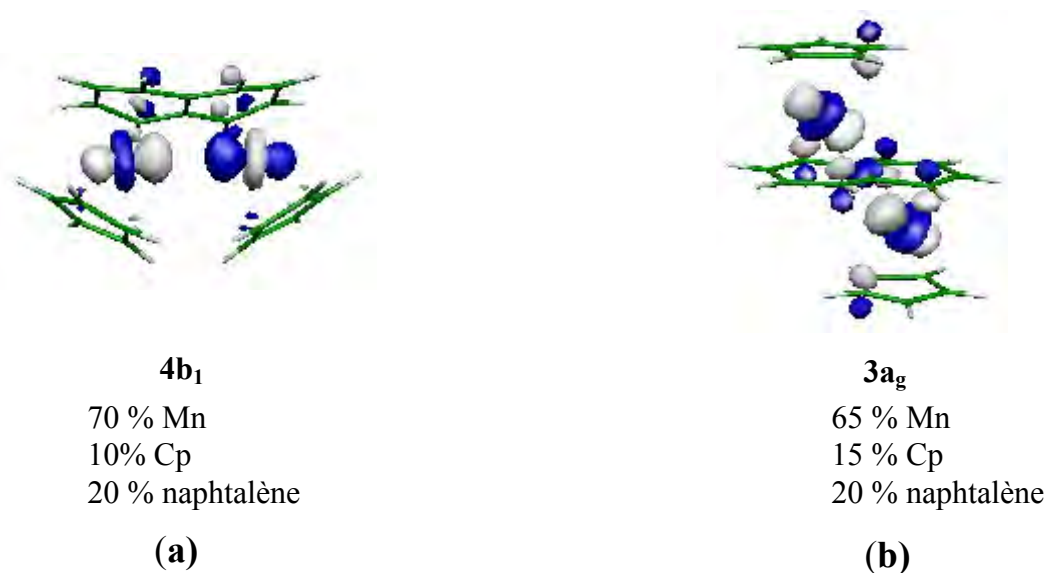
Figure 12 : Diagramme d'OM qualitatif des configurations anti (gauche) et syn (droite) du complexe  $[(\text{CpMn})_2(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)]$ .

Cependant, son occupation est interdite car elle est située à relativement haute énergie (caractère hybride). Comme elle n'est cependant pas antiliante, elle est située à une énergie significativement plus basse que celle des autres OM vacantes et par conséquent elle est la LUMO énergétiquement isolée de  $[(\text{CpMn})_2(\eta^6, \eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)]$ . En conséquence le complexe *anti*- $[(\text{CpMn})_2(\eta^6, \eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)]$  est déficient de deux électrons. Etant donné que la déficience est délocalisée d'une façon équitable sur les deux atomes métalliques, ces derniers doivent être considérés comme des centres ayant des EVM de 18-/16- (non pas des EVM de 17), comme illustré par la formule canonique de Lewis montrée sur le Schéma 5.



**Schéma 5**

L'écart HOMO-LUMO de l'*anti*- $[(\text{CpMn})_2(\eta^6, \eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)]$  est significatif (1,49 eV), synonyme de la stabilité de ce type de complexe. L'excentrage de l'atome de Mn en direction du centre de la liaison C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> est faible ( $\delta = 5\%$ ), synonyme d'un mode de coordination symétrique  $\eta^6$  pour les deux cycles. Le diagramme d'interaction d'OM qualitatif de *syn*- $[(\text{CpMn})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8)]$  est presque similaire à son homologue *anti* (Figure 12b). Cependant, quelques différences deviennent apparentes à partir des résultats de calculs. La LUMO b<sub>1</sub> (Figure 13b), possède un caractère  $\sigma^*(\text{Mn-Mn})$  est plus haute en énergie que la LUMO a<sub>g</sub> de l'isomère *anti*. Encore plus, la répulsion due à l'encombrement stérique entre les deux Cp est tellement grande que les ligands Cp ne restent pas parallèles au plan du naphthalène et l'on note un important excentrage des atomes de manganèse en direction des centres des liaisons C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> et C<sub>8</sub>-C<sub>9</sub> ( $\delta = 18\%$ ), le naphthalène est dans ce cas coordonné d'une façon  $\eta^6$ . Il en découle que la configuration *syn* est moins stable que son homologue *anti* de 0,69 eV.



**Figure 13 :** LUMO de *syn*-(CpMn)<sub>2</sub>(naphtalène) **(a)** LUMO de *anti*-(CpMn)<sub>2</sub>(naphtalène) **(b)**,

Le composé  $\{(\text{CO})_3\text{Cr}\}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8)$  (Figure 11), dans ses deux conformations *syn* et *anti* est électroniquement apparenté à son homologue  $[(\text{CpMn})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8)]$ . Il existe cependant quelques différences. En effet, les unités  $[\text{M}(\text{CO})_3]$  sont moins encombrant et plus flexibles que les ligands Cp. Dans les configurations *syn* ils tournent autour d'axes verticaux ternaires de telle façon qu'ils évitent de se toucher mutuellement, cela permet de réduire considérablement la répulsion stérique. En conséquence la différence d'énergie entre les deux conformations est moins importante que dans le cas du ligand Cp (Tableau 3). La conformation *anti* est plus stable de 0,16 eV pour (M = Cr). Notons que l'exentrage des atomes métalliques en direction des liaisons C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> et C<sub>8</sub>-C<sub>9</sub> est plus modéré pour la conformation *anti* ( $\delta = 6\%$ ) contre ( $\delta = 15\%$ ) pour l'isomère *syn* dont la coordination est du type  $\eta^4$  après optimisation. La distance M-M optimisée (3,454 Å), indique l'absence d'une liaison métal-métal dans le cas de l'isomère *syn*, tout comme la valeur de population de recouvrement correspondante, calculée de 0,018, valeur pas du tout significative.

## 6.2 Complexes aux NTEs > 34 (36, 38, 40 et 42)

Des calculs d'optimisation de géométries ont été effectués sur la série de composés hypothétiques *anti*- $[(\text{CpM})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8)]$  (M = Fe, Co et Ni), et la série isoélectronique  $\{(\text{CO})_3\text{M}\}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8)$  (M = Mn, Fe, Co, et Ni). L'optimisation du composé *anti*-(CpFe)<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) en symétrie C<sub>2h</sub>, conduit à un mode de coordination  $\eta^6$  pour lequel l'état fondamental calculé est un singulet avec un écart HOMO/ LUMO de 1,16 eV. Dans le cas où (M = Co), on est en présence d'un mode de coordination  $\eta^4$ , l'état fondamental est un triplet calculé plus stable

que le singulet de 0,08 eV. Enfin pour (M = Ni) dont l'optimisation de géométrie a été effectuée en symétrie  $C_i$ , le mode de coordination est du type  $\eta^3$ , l'état fondamental est un triplet calculé plus stable de 0,78 eV que le singulet. Notons que pour les composés  $[(CpM)_2(C_{10}H_8)]$  (M = Fe, Co) la conformation *anti* est plus stable que la conformation *syn*, (respectivement de 0,64 et de 0,21 eV) contrairement au cas où (M = Ni) où la conformation *syn* est légèrement plus stable que son homologue *anti* de 0,03 eV. Les principales données calculées sont regroupées dans le Tableau 4. Les structures optimisées et le diagramme d'OM correspondant sont donnés respectivement sur les Figures 14 et 15.

Pour la série  $\{(CO)_3M\}_2(C_{10}H_8)$  (M= Mn, Fe, Co), avec des NTEs respectifs de 36, 38 et 40, les composés ont été modélisés dans les deux configurations *syn* et *anti*. L'isomère *anti* a été calculé plus stable que le *syn* de (0,59, 0,16 et 0,13 eV) pour (M= Mn, Fe et Co) respectivement. Seuls les résultats obtenus pour les conformations *anti* sont donc discutés, les données calculées sont reportées dans le Tableau 5 et les structures optimisées sont représentées sur les Figures 14 et 15. Les entités *anti*- $\{(CO)_3M\}_2(C_{10}H_8)$  (M= Mn, Fe et Co) montrent un exentrage du métal en direction de la liaison C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> similaire à celui dans de la série isoélectronique métal-cyclopentadiényle. Le composé  $\{(CO)_3Mn\}_2(C_{10}H_8)$ , adopte un mode de coordination  $\eta^4$  ( $\delta= 25\%$ ),  $\{(CO)_3Fe\}_2(C_{10}H_8)$ , est coordonné d'une façon  $\eta^4$  ( $\delta= 42\%$ ), enfin  $[\{(CO)_3Co\}_2(C_{10}H_8)]$ , est coordonné  $\eta^2$  ( $\delta= 55\%$ ).



*anti*-(CpFe)<sub>2</sub>( $\eta^{6/4}, \eta^{6/4}$ -C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) (C<sub>2h</sub>)  
NTE = 36, EVM = 18



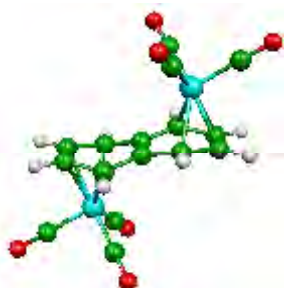
*anti*-(CpCo)<sub>2</sub>( $\eta^4, \eta^4$ -C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) (C<sub>2h</sub>)  
NTE = 38, EVM = 18

**Figure 14** : Géométries optimisées des complexes  $[(CpM)]_2(C_{10}H_8)$ . ( $\eta^{6/4}$ ) indique une hapticité intermédiaire entre  $\eta^6$  et  $\eta^4$  [

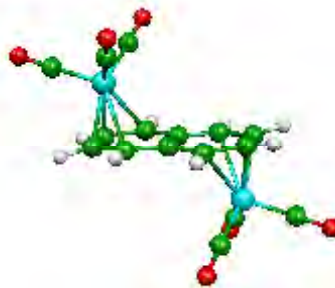
Pour le modèle  $\{(CO)_3Ni\}_2(C_{10}H_8)$  au NTE = 42, les atomes métalliques ont été trouvés coordonnés d'une façon  $\eta^2$  dans les deux configurations *syn* et *anti* comme le montre la Figure 15. L'isomère *anti* a été calculé plus stable que le *syn* de seulement 0,01 eV, l'état fondamental est un singulet. Seuls les données calculées pour l'isomère *anti* sont reportées



dans le Tableau 5. Le mode de liaison dans ce cas doit être vu comme étant le résultat de la coordination du naphthalène neutre à des atomes de Ni(0), coordination ML<sub>4</sub> tétraédrique (EVM = 18).



*anti*-{(CO)<sub>3</sub>Mn}<sub>2</sub>(η<sup>4</sup>,η<sup>4</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) (C<sub>2h</sub>)  
NTE = 36, EVM = 17



*anti*-{(CO)<sub>3</sub>Fe}<sub>2</sub>(η<sup>4</sup>,η<sup>4</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) (C<sub>2h</sub>)  
NTE = 38, EVM = 18



*anti*-{(CO)<sub>3</sub>Co}<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) (C<sub>2h</sub>)  
NTE = 40, EVM = 17



*anti*-(CpNi)<sub>2</sub>(η<sup>2/3</sup>,η<sup>2/3</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) (C<sub>i</sub>)  
NTE = 40, EVM = 17



*anti*-{(CO)<sub>3</sub>Ni}<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) (C<sub>i</sub>)  
NTE = 42, EVM = 18



*syn*-{(CO)<sub>3</sub>Ni}<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) (C<sub>2</sub>)  
NTE = 42, EVM = 18

**Figure 15** : Géométries optimisées des complexes [(CpM)]<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) et [(CO)<sub>3</sub>M]<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>). (η<sup>2/3</sup>) indique une hapticité intermédiaire entre η<sup>2</sup> et η<sup>3</sup>

**Tableau 4:** Principales données calculées pour les modèles anti-(CpM)<sub>2</sub>(naphtalène) (M = Fe, Co et Ni) et syn-[CpM]<sub>2</sub>(naphtalène) (M = Ni)

Composé	anti- [CpFe] <sub>2</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ) C <sub>2h</sub> (S=0)	anti- [CpCo] <sub>2</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ) C <sub>2h</sub>		anti- [CpNi] <sub>2</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ) C <sub>i</sub>		Syn- [CpNi] <sub>2</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ) C <sub>2v</sub> (S=0)
		(S=0)	(S=1)	(S=0)	(S=1)	
NTE	36	38	38	40	40	40
Ecart HOMO-LUMO (eV)	1,16	0,23	-	0,32	-	0,38
Energie relative (eV)	-	0,08	0,00	0,78	0,07	0,00
M-C <sub>1</sub> (Å)	2,136	2,328	2,272	2,033	2,036	2,478
M-C <sub>2</sub> (Å)	2,046	2,014	2,061	2,049	2,051	2,030
M-C <sub>5</sub> (Å)	2,537	2,776	2,612	3,153	3,156	3,074
δ%	24	38	27	54	47	51
M-C(Cp)						
Moyenne	2,109	2,135	2,177	2,211	2,212	2,218
Intervalle	2,095-2,118	2,123-2,151	2,146-2,194	2,162-2,266	2,163–2,264	2,180-2,267
C-C (naphtalene) (Å)						
Moyenne	1,429	1,437	1,433	1,424	1,424	1,428
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,432	1,427	1,418	1,427	1,426	1,423
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1,421	1,433	1,430	1,434	1,433	1,430
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1,438	1,415	1,426	1,428	1,427	1,417
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1,428	1,474	1,459	1,452	1,451	1,443
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>				1,382	1,384	
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> (°)	180°	180°	180°	180°	180°	
M-M (Å)	-	-	-	-	-	4,853
Charges nettes de Mülliken						
M	0,04	0,12	0,12	0,30	0,34	0,23
Naphtalène	0,09	0,06	0,11	0,04	0,02	0,07
Cp	-0,13	-0,18	-0,23	-0,34	-0,36	-0,30

<sup>a</sup>[δ]: (M-C<sub>5</sub>) – (M-C<sub>2</sub>) / (M-C<sub>2</sub>)

**Tableau 5** : Principales données calculées pour les modèles anti- $\{(CO)_3M\}_2(\text{naphtalène})$   
 $M = (Mn, Fe, Co \text{ et } Ni)$

Composé	anti- $\{(CO)_3Mn\}_2(C_{10}H_8)$ $C_{2h} (S=0)$	anti- $\{(CO)_3Fe\}_2(C_{10}H_8)$ $C_{2h} (S=0)$	anti- $\{(CO)_3Co\}_2(C_{10}H_8)$ $C_{2h} (S=0)$	anti- $\{(CO)_3Ni\}_2(C_{10}H_8)$ $C_i (S=0)$
<i>NTE</i>	<b>36</b>	<b>38</b>	<b>40</b>	<b>42</b>
Ecart HOMO-LUMO (eV)	1,29	0,75	0,45	2,78
M-C <sub>1</sub> (Å)	2,261	2,531	2,823	2,572
M-C <sub>2</sub> (Å)	2,179	2,108	2,193	2,530
M-C <sub>5</sub> (Å)	2,726	3,001	3,411	4,098
$\delta\%$	25	42	55	-
M-C(Cp)				
Moyenne	1,806	1,802	1,821	1,838
Intervalle	1,804– 1,808	1,778-1,827	1,809– 1,835	1,834-1,843
C-C (naphtalène) (Å)				
Moyenne	1,424	1,436	1,424	1,408
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,426	1,423	1,413	1,392
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1,414	1,438	1,431	1,423
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1,440	1,406	1,411	1,423
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1,417	1,480	1,441	1,429
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	-	-	-	1,376
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> (°)	180°	180°	180°	180°
Charges nettes de Mulliken				
M	-0,28	-0,45	-0,49	-0,23
Naphtalène	0,60	0,41	0,45	0,19
Cp	-0,32	0,04	0,04	0,04

$$^a[\delta]: (M-C_5) - (M-C_2) / (M-C_2)$$

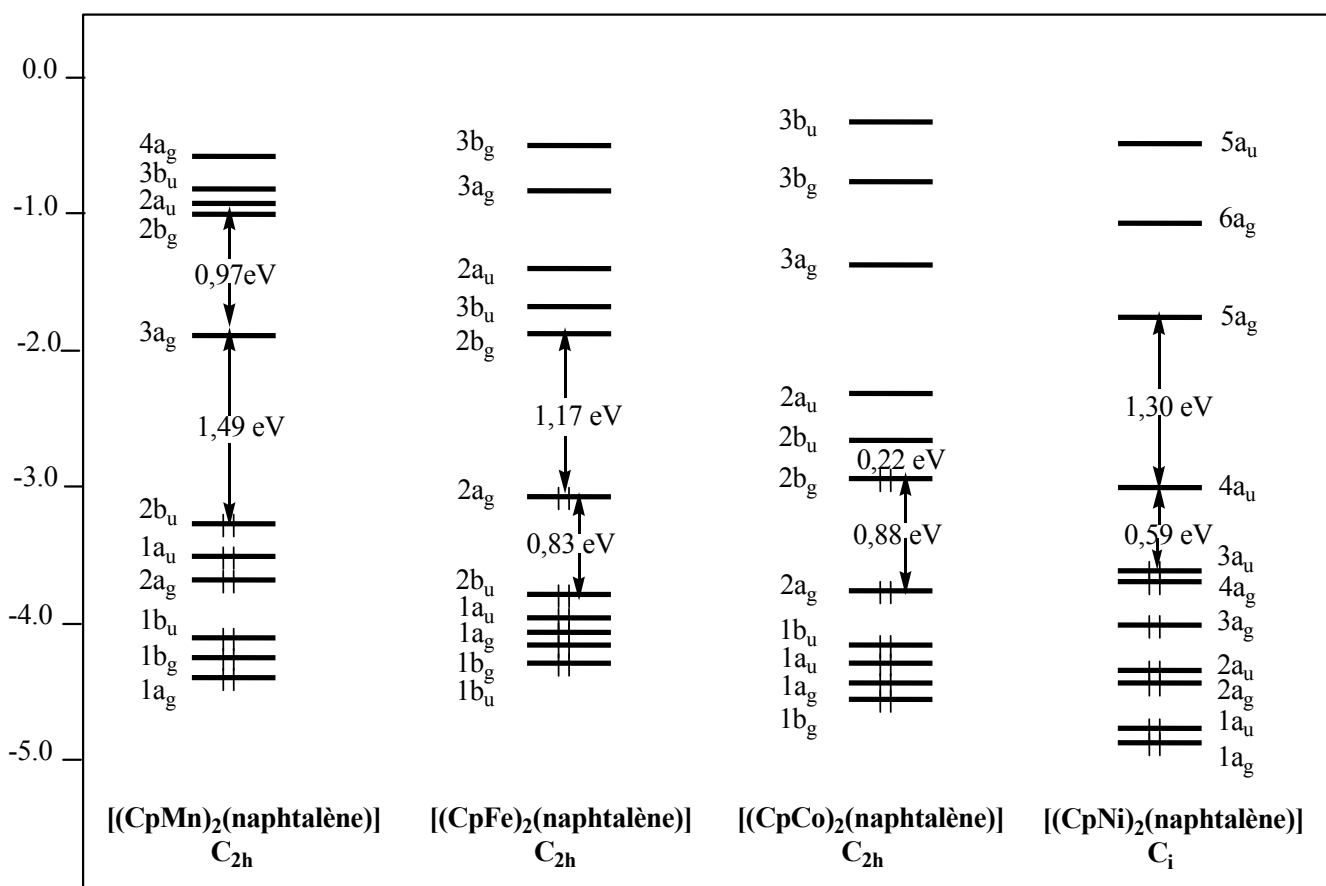


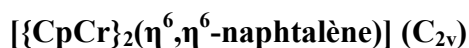
Figure 16 : Diagramme d'OM de *anti*-(CpM)<sub>2</sub>(naphtalène) M = (Mn, Fe, Co et Ni)

### 6.3 Composés au NTE < 34 ( 32, 30, et 28 ) :

#### 6.3.1. *Syn*-[(CpM)<sub>2</sub>(naphtalène)] : (M = Cr, V, Ti)

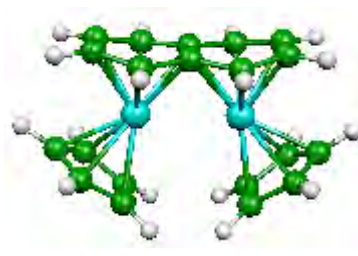
Afin d'explorer la possibilité de formation de liaisons M–M dans ces espèces pauvres en électrons, on part d'un complexe de conformation *syn* stable au NTE = 34 (Figure 11). Par dépeuplement d'OM métalliques du groupe "t<sub>2g</sub>", on peut envisager la création d'interactions liantes M-M. Paradoxalement le seul exemple type de ces composés caractérisé à ce jour est l'isomère à 30 électrons, l'*anti*-(CpV)<sub>2</sub>(η<sup>6</sup>,η<sup>6</sup>-(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>))<sup>[7]</sup>, ne présentant évidemment pas de liaison V-V, et dont une structure moléculaire a été caractérisé par diffraction de RX.<sup>[31]</sup>

Nous avons réalisé des calculs DFT sur les séries *syn*-[(CpM)<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)] (M= Cr, V, Ti) dont les NTEs respectifs sont 32, 30 et 28. Leurs structures optimisées de symétrie C<sub>2v</sub>, sont montrées sur la Figure 17.



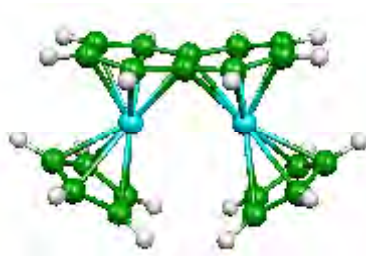
$$\text{NTE} = 32$$

(a)



$$\text{NTE} = 30$$

(b)



$$\text{NTE} = 28$$

(c)

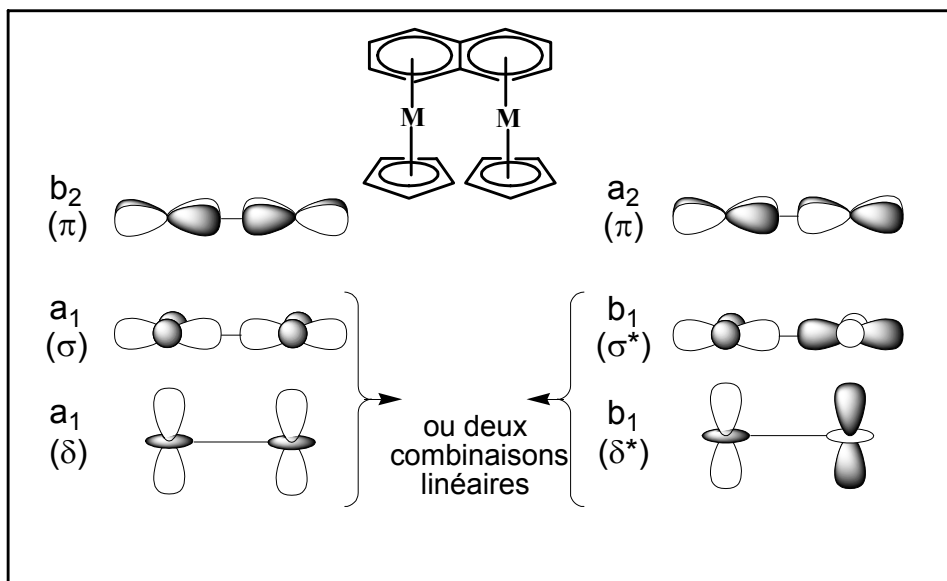
**Figure 17** : Géométries optimisées de (a) *syn*-[CpCr]<sub>2</sub>(η<sup>6</sup>,η<sup>6</sup>-naphtalène), (b) *syn*-[CpV]<sub>2</sub>(η<sup>6</sup>,η<sup>6</sup>-naphtalène) et (c) *syn*-[CpTi]<sub>2</sub>(η<sup>6</sup>,η<sup>6</sup>-naphtalène).

Les principales données calculées sont résumées dans les (Tableaux **6,7 et 8**). En démarrant d'un diagramme d'OM qualitatif d'un composé *syn* à 34 électrons (Figure **12b**), diminuer le compte électronique, correspond à un dépeuplement de quelques unes de ses OM du bloc d. Ces dernières sont composées de combinaisons liantes et antiliantes des orbitales du groupe "t<sub>2g</sub>" des unités MCp<sup>[30]</sup>, qui possèdent un caractère approximatif σ, π<sub>⊥</sub>, δ M–M respectivement, si l'on considère que les axes C<sub>5</sub> des MCp restent perpendiculaires au plan du naphthalène. Ces six combinaisons sont montrées sur le Schéma **6**.

**Tableau 6** : Principales données calculées pour les composés  $[(CpCr)_2(C_{10}H_8)]$  et  $[\{(CO)_3V\}_2(C_{10}H_8)]$  NTE = 32 dans les deux conformations syn et anti,

Composé	NTE = 32							
	$[(CpCr)_2(C_{10}H_8)]$				$[\{(CO)_3V\}_2(C_{10}H_8)]$			
Symétrie	Syn ( $C_{2v}$ )		Anti ( $C_{2h}$ )		Syn ( $C_{2v}$ )		Anti ( $C_{2h}$ )	
Etat de spin	(S=0)	(S=1)	(S=0)	(S=1)	(S=0)	(S=1)	(S=0)	(S=1)
Ecart HOMO-LUMO (eV)	0,14		0,31		0,11		0,41	
Energie relative (eV)	0,74	0,19	0,90	0,00	0,22	0,00	0,14	0,05
M-C <sub>1</sub> (Å)	2,169	2,169	2,134	2,137	2,233	2,320	2,352	2,321
M-C <sub>2</sub> (Å)	2,168	2,167	2,181	2,185	2,305	2,284	2,291	2,306
M-C <sub>5</sub> (Å)	2,382	2,404	2,200	2,208	2,520	2,552	2,415	2,392
$\delta$ [%] <sup>a</sup>	10	11	1	1	9	12	5	4
M-C(Cp) ou M-C(CO) (Å):								
Moyenne	2,231	2,236	2,183	2,223	1,964	1,965	1,946	1,964
Intervalle	2,196 -2,272	2,213 -2,264	2,110 -2,221	2,222-2,224	1,964 -1,965	1,955 -1,975	1,934 -1,958	1,964 -1,965
C-C(naphtalène) (Å)								
Moyenne	1,433	1,434	1,445	1,444	1,428	1,430	1,436	1,435
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,418	1,420	1,421	1,419	1,408	1,411	1,406	1,404
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1,415	1,416	1,422	1,420	1,416	1,419	1,425	1,424
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1,441	1,442	1,451	1,450	1,439	1,441	1,434	1,443
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1,461	1,459	1,489	1,487	1,450	1,452	1,479	1,469
M-M (Å)	3,139	3,216	-	-	3,133	3,308	-	-
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> (°)	177	177	180	180	179	179	180	180
Charges atomiques nettes de Mulliken								
M	-0,03	0,14	0,17	0,25	-0,23	-0,15	-0,11	-0,16
Naphtalène	0,11	0,00	-0,04	-0,10	0,41	0,35	0,46	0,43
Cp 3(CO)	-0,14	-0,14	-0,13	-0,15	-0,18	-0,20	-0,35	-0,27

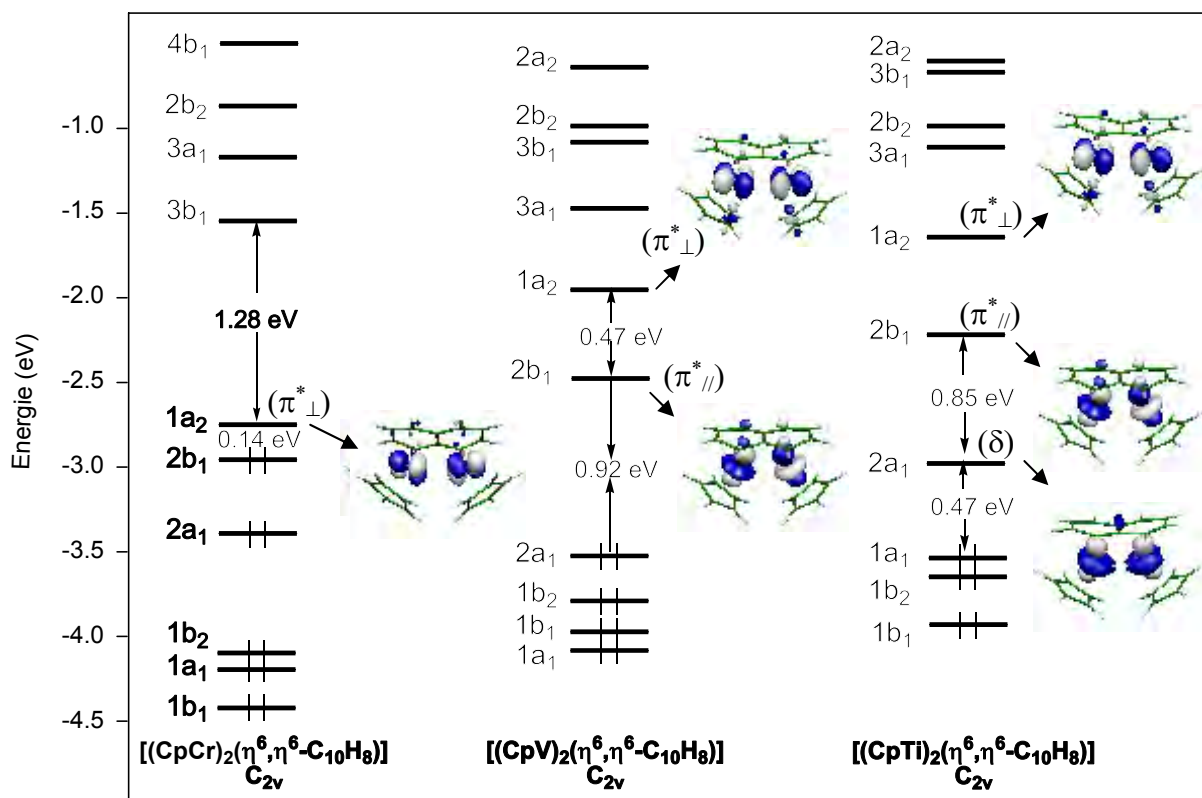
$$^a \delta = [(M-C_5) - (M-C_2)] / (M-C_2),$$



**Schéma 6:** Les combinaisons des OM «  $t_{2g}$  » des unités MCp dans  $syn-[(CpM)_2(C_{10}H_8)]$ . Les liantes (à gauche) les antiliantes (à droite). Les ligands Cp sont considérés être parallèles au plan du naphthalène.

Pour des raisons de simplicité, on assume d'abord que les cycles Cp sont parallèles au plan du naphthalène, une extrême situation qui négligera les effets d'empêchement stériques. On notera, que la symétrie  $C_{2v}$  permet le mélange  $\sigma$ - $\delta$ . Lorsque le NTE est inférieur à 34, des liaisons M-M peuvent en principe se former si des combinaisons antiliantes sont dépeuplées, comme le montre bien le diagramme d'OM de la série  $syn-[(CpM)_2(C_{10}H_8)]$  (M= Cr, V et Ti) dans leurs états singlet (Figure 18).

Dans le cas du modèle  $syn-[(CpCr)_2((\eta^6, \eta^6 C_{10}H_8))]$ , la configuration électronique associée au groupe «  $t_{2g}$  » peut s'écrire  $(\sigma^2)(\pi_{\perp}^2)(\delta^2)(\sigma^{*2})(\delta^{*1})(\pi_{\perp}^{*1})$ , car l'état fondamental est un triplet calculé plus stable que le singlet de 0,56 eV qui est en accord avec l'écart HOMO-LUMO faible de 0,14 eV. Bien que l'ordre de liaison calculé soit égal à 1, la longueur de liaison Cr-Cr est importante (3,216 Å) qui nous permet de conclure qu'il n'y a pas d'interaction Cr-Cr significative dans ce cas. Ceci est confirmé par le fait que l'homologue  $anti-[(CpCr)_2((\eta^6, \eta^6 C_{10}H_8))]$ , dans son état fondamental triplet, est calculé plus stable que le singlet de 0,19 eV (Tableau 6).



**Figure 18** : Diagramme d'OM de *syn*- $[(CpM)_2(C_{10}H_8)]$  ( $M = Cr, V, Ti$ ) à l'état singulet

Pour passer de  $M = Cr$  à  $M = V$ , on enlève deux électrons de deux OM différentes une de symétrie ( $b_1$ ) dont le caractère est soit  $\sigma^*$  soit  $\delta^*$ , ou un mélange des deux ( $\sigma^*/\delta^*$ ), l'autre est de symétrie ( $a_1$ ) (caractère  $\sigma$  ou  $\delta$ ). La configuration électronique s'écrit donc  $(\sigma^2)(\pi_{\perp}^2)(\delta^2)(\sigma^{*2})(\delta^{*0})(\pi_{\perp}^{*0})$ . L'ordre de liaison calculé de 2, ainsi que l'écart HOMO-LUMO, assez important de 0,92 eV indiquent que l'état fondamental est un singulet, même s'il n'a été calculé plus stable que le triplet que de 0,01 eV, une valeur qui n'est pas du tout significative. Ceci conforte le fait que la conformation *syn* est plus stable que l'*anti* de 0,20 eV, Cette configuration et l'assez courte distance V-V obtenue de 2,764 Å, indiquent l'existence d'une liaison du type  $\pi$  faible (Tableau 7). D'une façon surprenante c'est l'isomère *anti* qui est observé expérimentalement,<sup>[7]</sup> ceci n'empêche pas le fait que ce type de composé peut être aussi isolé dans sa conformation *syn*. Avec deux électrons de moins le composé *syn*- $[(CpTi)_2(\eta^6, \eta^6-C_{10}H_8)]$ , dans son état fondamental triplet possède trois OM antiliantes M-M vacantes de caractère  $\pi_{\perp}^*$ ,  $\pi_{//}^*$ , et  $\delta$ , (Figure 18), leurs description est plutôt  $\sigma/\pi/\delta$  que d'une liaison triple  $\pi_{\perp}/\pi_{//}/\delta$ .



**Tableau 7** : Principales données calculées pour les composés [(CpV)<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)] et [{(CO)<sub>3</sub>Ti}<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)] NTE = 30 dans les deux conformations syn et anti.

Composé	NTE = 30							
	[(CpV) <sub>2</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> )]				[{(CO) <sub>3</sub> Ti} <sub>2</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> )]			
Symétrie	Syn (C <sub>2v</sub> )		Anti (C <sub>2h</sub> )		Syn (C <sub>2v</sub> )		Anti (C <sub>2h</sub> )	
Etat de spin	(S=0)	(S=1)	(S=0)	(S=1)	(S=0)	(S=1)	(S=0)	(S=1)
Ecart HOMO-LUMO (eV)	0,96		0,36		0,31		0,03	
Energie relative (eV)	0,00	0,01	0,51	0,20	0,03	0,00	0,40	0,22
M-C <sub>1</sub> (Å)	2,168	2,223	2,150	2,188	2,373	2,436	2,408	2,414
M-C <sub>2</sub> (Å)	2,263	2,228	2,245	2,248	2,350	2,372	2,392	2,375
M-C <sub>5</sub> (Å)	2,303	2,378	2,181	2,219	2,553	2,642	2,375	2,430
δ [%] <sup>a</sup>	2	7	-3	-1	9	11	-1	2
M-C(Cp) ou M-C(CO) (Å):								
Moyenne	2,334	2,315	2,304	2,301	2,099	2,087	2,095	2,092
Intervalle	2,317-2,359	2,278 -2,362	2,286 -2,325	2,280 -2,327	2,098 -2,100	2,062 -2,112	2,080 -2,110	2,086-2,098
C-C(naphtalène) (Å)								
Moyenne	1,436	1,439	1,446	1,449	1,432	1,431	1,437	1,437
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,425	1,420	1,422	1,421	1,415	1,413	1,404	1,406
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1,408	1,416	1,420	1,420	1,417	1,417	1,422	1,424
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1,452	1,443	1,463	1,458	1,443	1,436	1,441	1,440
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1,460	1,478	1,480	1,498	1,456	1,459	1,484	1,480
M-M (Å)	2,764	3,031	-	-	3,116	3,202	-	-
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> (°)	173	179	180	180	179	178	180	180
Charges atomiques nettes de Mulliken								
M	0,28	0,36	0,52	0,61	0,15	0,19	0,28	0,32
Naphtalène	0,09	-0,10	-0,30	-0,34	0,15	0,,18	0,14	0,12
Cp 3(CO)	-0,19	-0,26	-0,22	-0,27	-0,30	-0,37	-0,42	-0,34

$$^a \delta = [(M-C_5) - (M-C_2)] / (M-C_2),$$

**Tableau 8 :** Principales données calculées pour les composés [(CpTi)<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)] et [(CO)<sub>3</sub>Sc]<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)] NTE = 28 dans les deux conformations syn et anti.

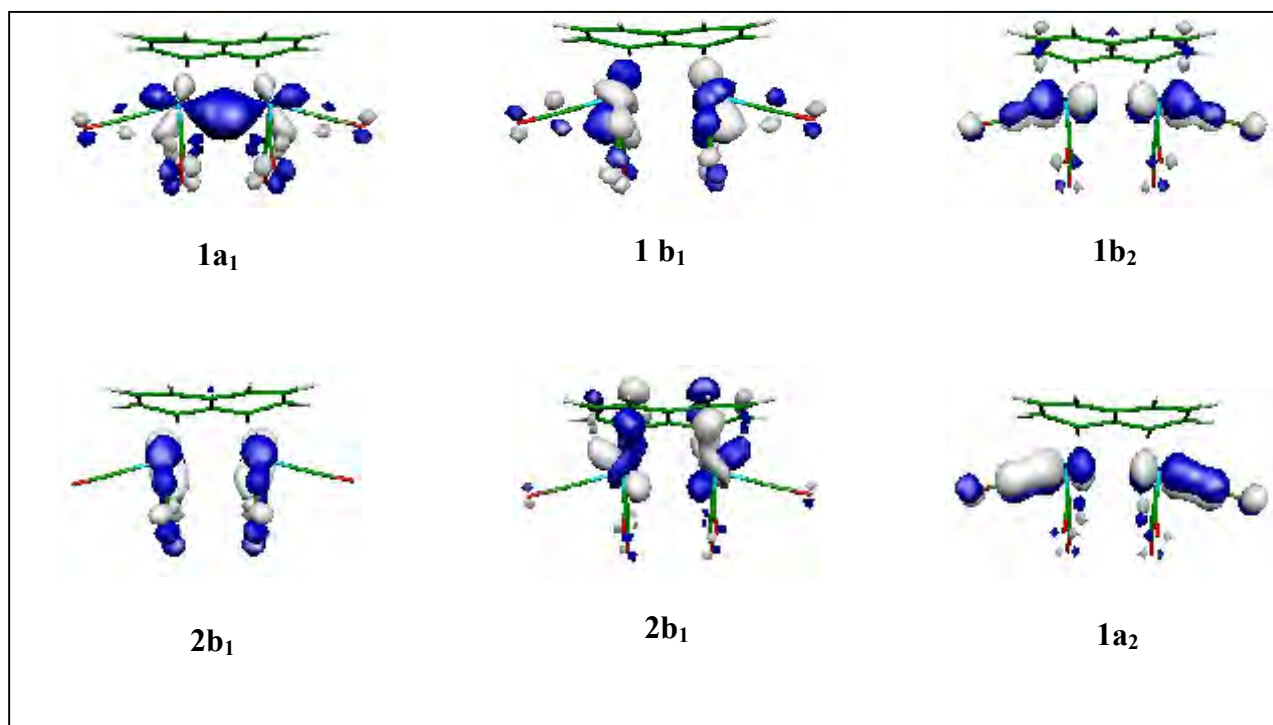
Composé	NTE = 28							
	[(CpTi) <sub>2</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> )]				[(CO) <sub>3</sub> Sc] <sub>2</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> )]			
Symétrie	Syn (C <sub>2v</sub> )		Anti (C <sub>2h</sub> )		Syn (C <sub>2v</sub> )		Anti (C <sub>2h</sub> )	
Etat de spin	(S=0)	(S=1)	(S=0)	(S=1)	(S=0)	(S=1)	(S=0)	(S=1)
Ecart HOMO-LUMO (eV)	0,48		0,61		0,06		0,14	
Energie relative (eV)	0,05	0,00	0,22	0,35	0,14	0,00	0,23	0,04
M-C <sub>1</sub> (Å)	2,250	2,320	2,161	2,323	2,542	2,557	2,506	2,518
M-C <sub>2</sub> (Å)	2,283	2,297	2,286	2,305	2,486	2,512	2,496	2,490
M-C <sub>5</sub> (Å)	2,385	2,474	2,251	2,308	2,685	2,668	2,430	2,474
δ [%] <sup>a</sup>	4	7	-2	0	8	6	-3	-1
M-C(Cp) ou M-C(CO) (Å):								
Moyenne	2,255	2,401	2,381	2,400	2,255	2,254	2,281	2,274
Intervalle	2,383-2,411	2,399 -2,404	2,356 -2,408	2,394 -2,406	2,230 -2,280	2,243 -2,265	2,280 -2,283	2,270-2,278
C-C(naphtalène) (Å)								
Moyenne	1,449	1,441	1,449	1,451	1,435	1,434	1,439	1,440
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,424	1,422	1,422	1,417	1,409	1,404	1,407	1,407
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1,420	1,417	1,425	1,429	1,423	1,426	1,427	1,428
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1,454	1,441	1,459	1,446	1,437	1,439	1,442	1,438
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1,499	1,486	1,491	1,515	1,471	1,468	1,483	1,489
M-M (Å)	3,018	3,009	-	-	3,215	3,123	-	-
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> (°)	172	179	180	180	174	173	180	180
Charges atomiques nettes de Mulliken								
M	0,64	0,47	0,98	0,82	0,62	0,53	0,44	0,42
Naphtalène	-0,31	-0,19	-0,65	-0,48	-0,11	0,01	-0,33	-0,26
Cp 3(CO)	-0,33	-0,28	-0,33	-0,34	-0,51	-0,54	-0,11	-0,16

$$^a \delta = [(M-C_5) - (M-C_2)] / (M-C_2)$$

L'écart HOMO-LUMO obtenu est de 0,47 eV et l'état singulet a été calculé moins stable de seulement 0,05 eV que le triplet. L'isomère *anti* a été trouvé moins stable que son homologue *syn* de 0,22 eV. On devrait s'attendre à ce qu'il ait formation d'une liaison triple Ti-Ti, mais la distance Ti-Ti optimisée est beaucoup plus importante (3,009 Å) pour confirmer le contraire (Tableau 8).

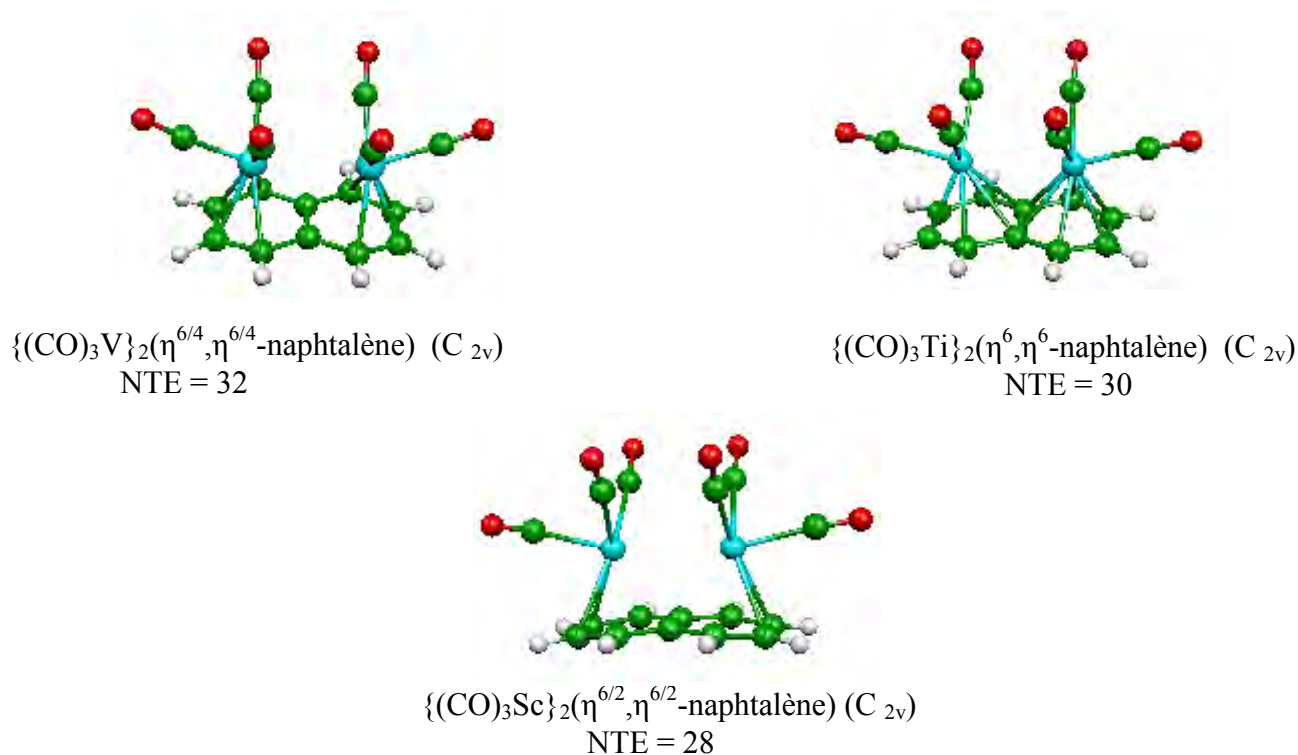
### 6.3.2. *Syn*- $\{(CO)_3M\}_2(\text{naphtalène})$ ( $M=V, Ti, Sc$ ):

Le raisonnement pour cette série de composés va être similaire à celui de la série isoélectronique apparentée  $[(CpM)_2(C_{10}H_8)]$ . Comme décrits précédemment les espèces de type  $(L_3M)_2(\text{naphtalène})$  à plus de 32 électrons, qui ne présentent pas de liaison métal-métal, peuvent exister dans les conformations *syn* et *anti*, cette dernière étant la plupart du temps favorisée pour des raisons stériques. L'étude de la série de modèles hypothétiques *syn*- $\{(CO)_3M\}_2(\text{naphtalène})$  ( $M=V, Ti, Sc$ ) à respectivement 32, 30 et 28 électrons va nous permettre de voir s'il y a une possibilité de créer des liaisons M-M dans ces composés dits pauvres en électrons, par dépeuplement des OM métalliques "t<sub>2g</sub>" d'un complexe de conformation *syn* stable à 34 électrons. Les six combinaisons du bloc "t<sub>2g</sub>" de *syn*- $\{(CO)_3Cr\}_2(\eta^6, \eta^6-C_{10}H_8)$  sont représentés sur la Figure 19.

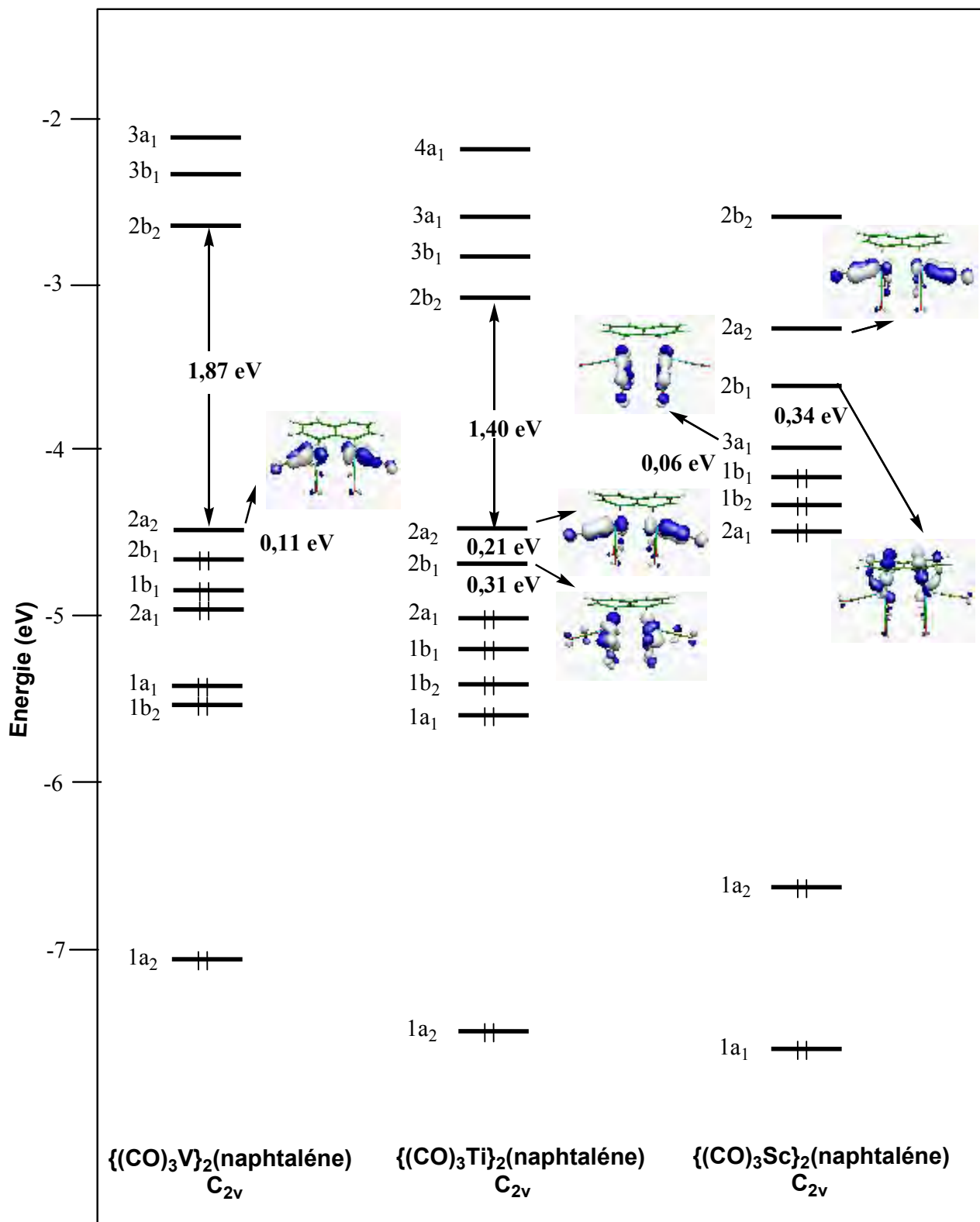


**Figure 19:** Les OM du bloc "t<sub>2g</sub>" de *syn*- $\{(CO)_3Cr\}_2(\eta^{6/4}, \eta^{6/4}-C_{10}H_8)$ .

Les deux combinaisons de symétrie  $a_1$  présentent un caractère liant de type  $\sigma$  et  $\delta$  (soit  $x^2-y^2$  et  $z^2$  si  $z$  est l'axe métal-naphtalène et  $x$  l'axe métal-métal) plus ou moins mélangé. Leurs homologues antiliants  $\sigma^*/\delta^*$  sont de symétrie  $b_1$ . Les combinaisons  $b_2$  et  $a_2$  ont un caractère respectivement  $\pi$  et  $\pi^*$  soit  $(xy)$ . Les principaux résultats obtenus pour la série *syn*- $\{(CO)_3M\}_2(\text{naphtalène})$  ( $M= V, Ti, Sc$ ) sont donnés dans les Tableaux 6, 7 et 8. Les structures optimisées sont représentées sur la Figure 20. Le diagramme d'OM des états singulet des composés de cette série montre que la nature et la symétrie des orbitales constituant le bloc " $t_{2g}$ " (Figure 21), n'est pas affectée si on passe du ligand MCp dans la série  $[(CpM)_2(C_{10}H_8)]$  au ligand  $M(CO)_3$  dans cette série. En effet la répulsion stérique entre les unités  $M(CO)_3$  est différente à celle observée entre les MCp, puisque dans le premier cas les unités  $M(CO)_3$  tournent autour de leurs axes  $C_3$  de façon à diminuer la répulsion qui dépend fermement de la distance M-M, tandis que dans le deuxième cas ils se penchent dans des directions opposées, (Figure 17). On notera que dans le cas où le NTE = 34 (pas de liaison M-M), le composé pour  $M = Cr$  est un minimum d'énergie pour la configuration *syn* (Tableau 3).

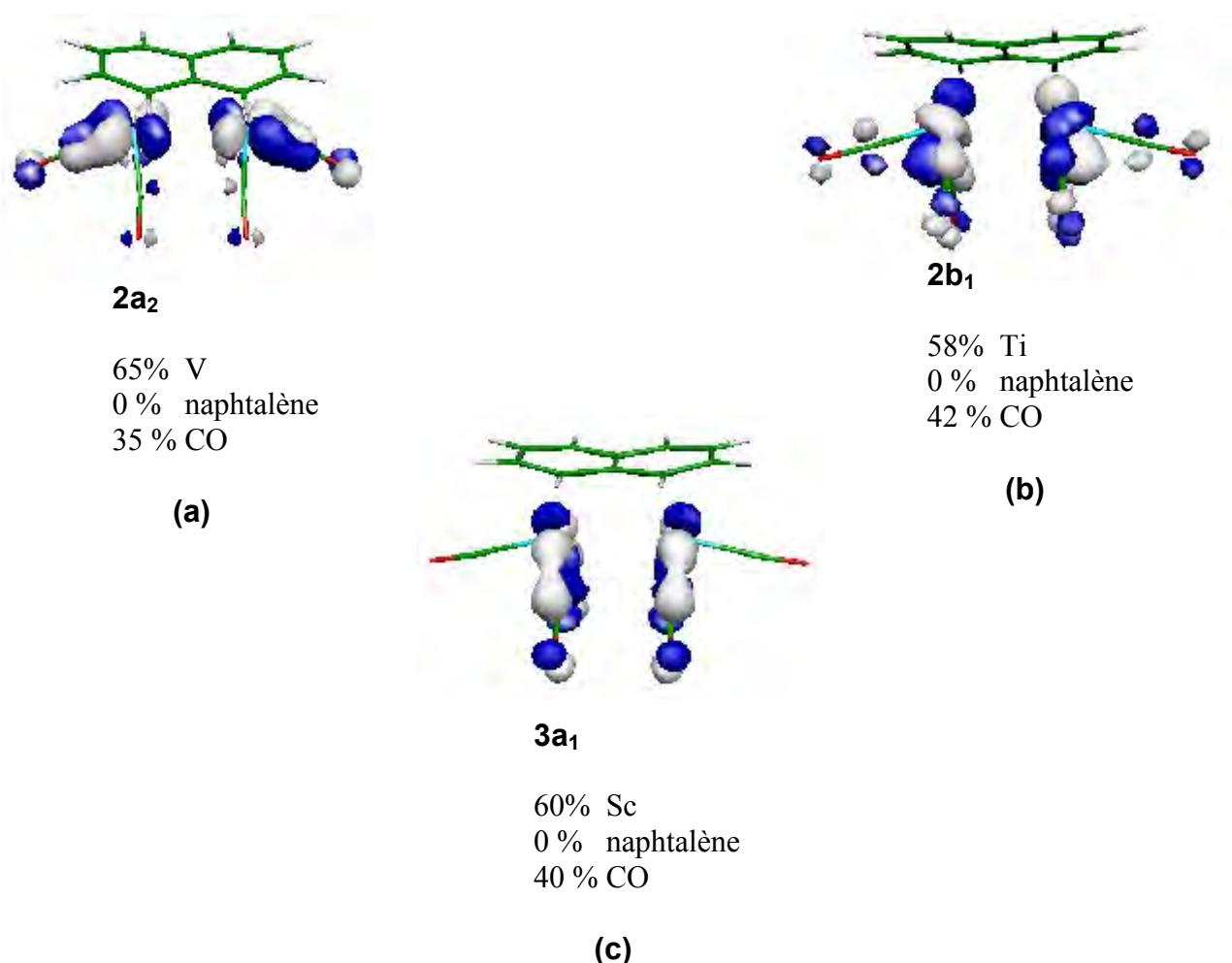


**Figure 20:** Géométries optimisées de *syn*- $\{(CO)_3V\}_2(\eta^{6/4}, \eta^{6/4}\text{-naphtalène})$  (a), *syn*- $\{(CO)_3Ti\}_2(\eta^6, \eta^6\text{-naphtalène})$  (b), et *syn*- $\{(CO)_3Sc\}_2(\eta^{6/2}, \eta^{6/2}\text{-naphtalène})$  (c).



**Figure 21:** Diagrammes d'OM des états singulets de syn- $\{(CO)_3M\}_2(\text{naphthalène})$  ( $M = V, Ti$  et  $Sc$ )

Dans le cas de  $\text{syn-}\{(\text{CO})_3\text{V}\}_2(\eta^{6/4}, \eta^{6/4}\text{-}(\text{C}_{10}\text{H}_8))$ , le métal est coordonné d'une façon intermédiaire entre  $\eta^6$  et  $\eta^4$ , la distance V-V optimisée à l'état triplet (3,308 Å) est tellement grande qu'elle ne peut suggérer l'existence d'une liaison métal-métal, même si l'ordre de liaison calculé à partir de la configuration électronique de l'état triplet  $(\sigma^2)(\pi_{\perp}^2)(\delta^2)(\sigma^{*2})(\delta^{*1})(\pi_{\perp}^{*1})$  est de 1. Le caractère  $\pi_{\perp}^*$  de la LUMO est clairement identifiable sur la Figure 22. Son caractère antiliant assez fort confirme qu'on ne peut pas évoquer l'existence de liaison V-V, l'écart HOMO-LUMO est faible (0,11 eV). Il en résulte que l'état triplet est calculé plus stable que l'état singulet de 0,22 eV. On notera que l'isomère *anti* est calculé moins stable de l'homologue *syn* que de 0,05 eV, valeur négligeable, ce qui approuve la théorie qu'une liaison V-V ne peut exister dans le cas de l'isomère *syn*.



**Figure 22:** LUMO des états singulets de  $\text{syn-}\{(\text{CO})_3\text{V}\}_2(\eta^{6/4}, \eta^{6/4}\text{-}(\text{naphthalène}))$  (a),  $\text{syn-}\{(\text{CO})_3\text{Ti}\}_2(\eta^6, \eta^6\text{-}(\text{naphthalène}))$  (b), et de  $\text{syn-}\{(\text{CO})_3\text{Sc}\}_2(\eta^{6/2}, \eta^{6/2}\text{-}(\text{naphthalène}))$  (c)

La configuration électronique associée aux niveaux issus du groupe “  $t_{2g}$  ” obtenue pour l’état triplet de  $syn\text{-}\{(CO)_3Ti\}_2(\eta^6, \eta^6\text{-}(C_{10}H_8))$  correspond à  $(\sigma^2)(\pi_{\perp}^2)(\delta^2)(\sigma^{*1})(\delta^{*1})(\pi_{\perp}^{*0})$ . Sa LUMO est représentée sur la Figure 22. La distance Ti-Ti optimisée (3,202 Å) est beaucoup plus longue pour pouvoir dire qu’il existe une liaison Ti-Ti. L’écart HOMO-LUMO étant faible (0,31 eV), donc l’état fondamental calculé est un triplet trouvé plus stable que le singulet d’uniquement 0,03 eV. Même si une liaison Ti-Ti est loin de pouvoir se former, on constate que l’isomère *anti* est calculé moins stable de 0,22 eV (Tableau 7). Ceci est peut être du au fait que dans la molécule du naphthalène libre, les centres des deux cycles  $C_6$  sont au assez loins l’un de l’autre d’environ (2,464 Å), donc toute distance M-M dépassant cette valeur ne favorisera pas la formation d’une liaison M-M. La différence d’énergie entre les deux conformations *syn* et *anti* est parcontre moins importante que dans le cas où le NTE  $\geq 34$  électrons.

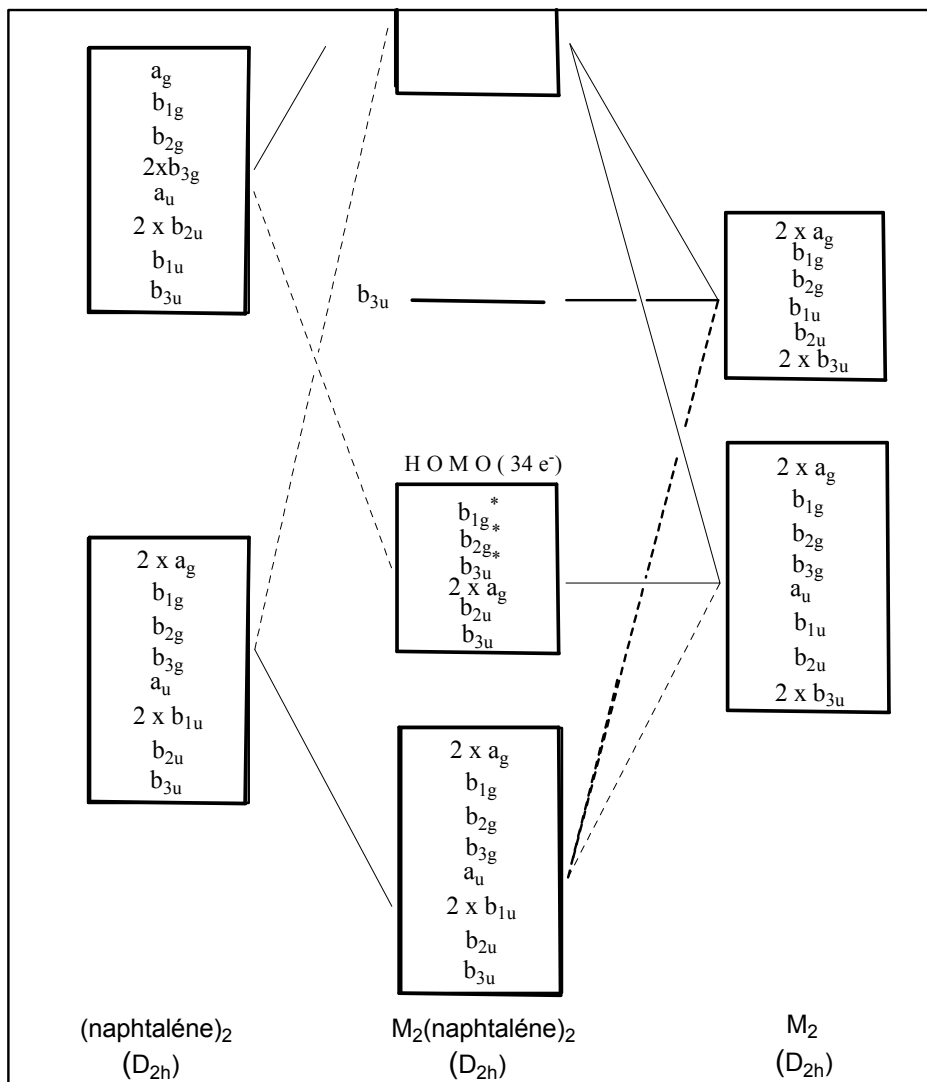
Avec deux électrons au moins, le composé  $syn\text{-}\{(CO)_3Sc\}_2(\eta^{6/2}, \eta^{6/2}\text{-}(C_{10}H_8))$  présente un mode de coordination intermédiaire entre  $\eta^6$  et  $\eta^2$  qui ne peut être que  $\eta^4$ . La configuration électronique associée aux niveaux issus du groupe “  $t_{2g}$  ” obtenue pour l’état triplet de ce composé, correspond à  $(\sigma^2)(\pi_{\perp}^2)(\delta^1)(\sigma^{*1})(\delta^{*0})(\pi_{\perp}^{*0})$ . Sa LUMO est représentée sur la Figure 22. La distance Sc-Sc optimisée (3,123 Å) ne suggère pas la formation d’une interaction Sc-Sc aussi faible soit elle. L’écart HOMO-LUMO est très faible (0,06 eV), donc l’état fondamental est un triplet calculé plus stable que le singulet de (0,14 eV).

Le calcul de fréquences des modes normaux de vibrations pour le complexe  $syn\text{-}\{(CO)_3Ti\}_2(\eta^4, \eta^4\text{-}(C_{10}H_8))$  a révélé l’existence d’une fréquence imaginaire (46i  $cm^{-1}$ ). Une étude plus poussée, a montré que celle-ci est due à la rotation des greffons  $M(CO)_3$  dans des directions opposées dont le but d’éviter un encombrement stérique.

## 7 Complexes $M_2(\text{naphthalène})_2$

Comme il a été déjà mentionné, peu de composés dinucléaires du naphthalène sont isolés, nous nous sommes donc contenté d’optimiser quelques structures de composés hypothétiques de la série  $[M_2(\text{naphthalène})_2]$ ,  $M = (Zr, Nb, Mo, Cr, Re, \text{ et } Ru)$ .

Il est possible de construire un diagramme d’OM simplifié d’un complexe en sandwich de type  $[M_2(\eta^6, \eta^6\text{-}(C_{10}H_8)_2)]$  de symétrie idéalisée  $D_{2h}$ , à partir d’un raisonnement basé sur la symétrie et sur la théorie des orbitales frontières, de la même façon que celui établi pour les complexes  $[ML_n(\eta^6, \eta^6\text{-}(C_{10}H_8)_2)]$  (Figure 12). Ce diagramme est représenté sur la Figure 23.



**Figure 23** : Diagramme d'OM qualitatif d'un complexe  $M_2(\text{naphthalène})_2$  ( $M = d^7$ )

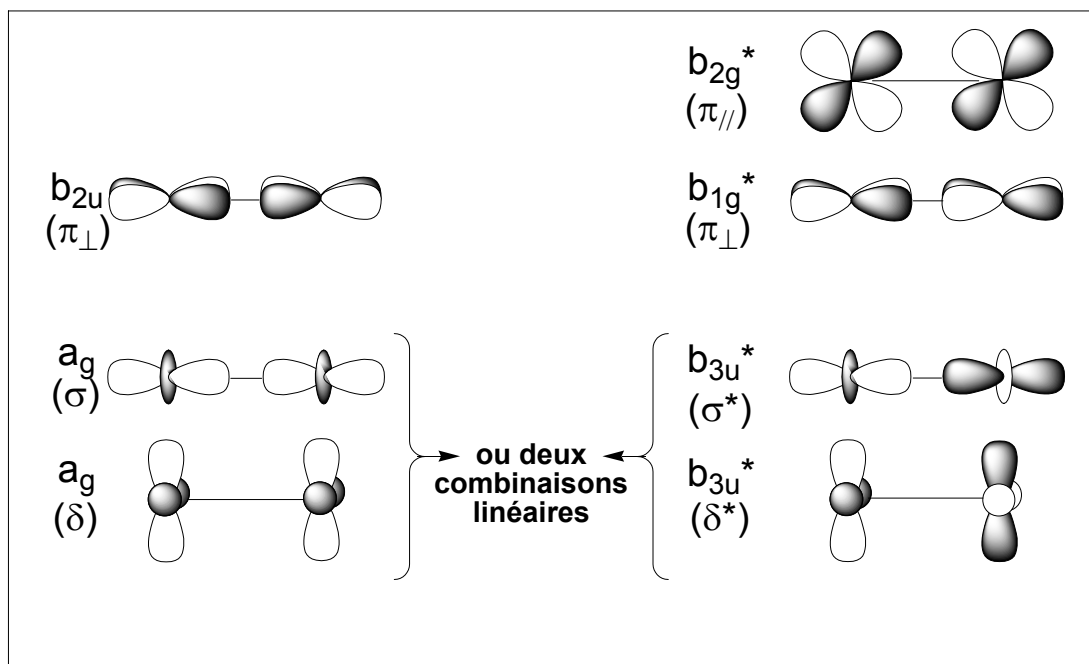
On s'attend à ce que les principales interactions liantes aient lieu entre les 10 combinaisons des OF  $\pi$  occupées des deux naphthalènes de représentations irréductibles ( $2 \times a_g + b_{1g} + b_{2g} + b_{3g} + a_u + 2 \times b_{1u} + b_{2u} + b_{3u}$ ) et les 10 combinaisons des OA métalliques de symétries ( $2 \times a_g + b_{1g} + b_{2g} + b_{3g} + a_u + b_{1u} + b_{2u} + 2 \times b_{3u}$ ). Il en résulte que huit des 18 combinaisons bimétalliques restent non liantes. Sachant que les OA métalliques de type s et p interagissent prioritairement avec les ligands, on peut donc conclure qu'une seule combinaison de ce type, de symétrie  $b_{3u}$  sera non liante, les 7 autres ont un caractère largement prépondérant et sont peu stabilisés par les combinaisons des OF  $\pi^*$  naphthaléniques.

De ce diagramme d'OM on s'attend à ce que ce compte NTE de 34 soit une couche fermée et présente un maximum de stabilité pour ce genre de composés  $[M_2(\text{naphthalène})_2]$  à



symétrie  $D_{2h}$ , il correspond en effet à deux entités ayant des EVM 18-/16 plutôt que 17-/17, similaires à l'anti-[(CpMn)( $\eta^6, \eta^6$ -(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)], qui possède le même NTE.

Avec un NTE supérieur à 34 on provoquerait une décoordination partielle du ligand naphthalène avec un exentrage des atomes métalliques en direction des centres des liaisons C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> et C<sub>8</sub>-C<sub>9</sub>.



**Schéma 7:** Les orbitales du type d présents dans les complexes binucléaires du naphthalène avec un NTE inférieure à 34.

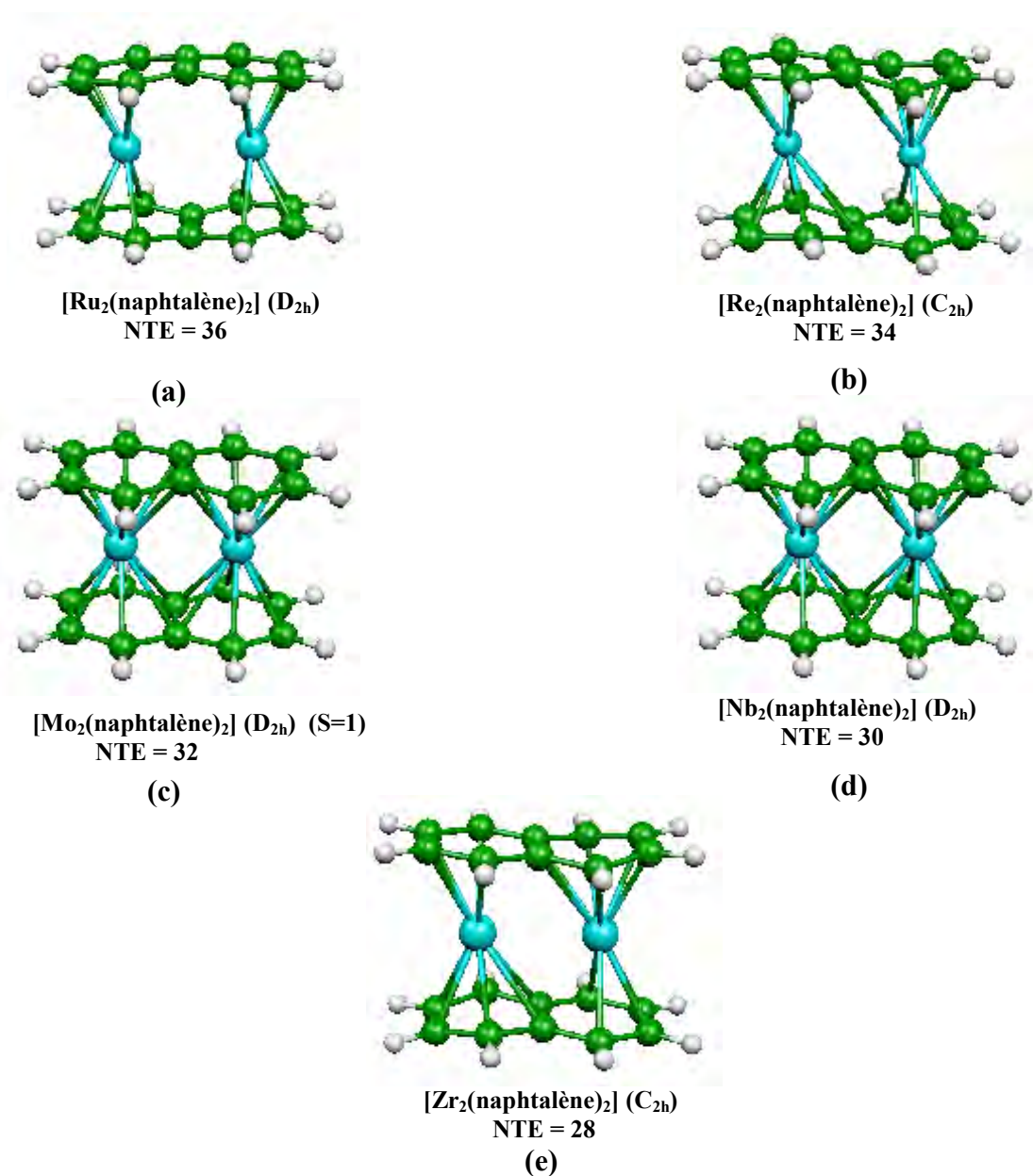
Pour des comptes inférieurs à 34 électrons on est en présence d'un dépeuplement des OM non liantes du bloc d qui entraînerait la création de liaisons métal-métal et/ou des situations à couches ouvertes. Ces orbitales de type d sont représentées sur le Schéma 7.

Trois d'entre elles ont un caractère liant soit  $\sigma$ ,  $\pi_{\perp}$  et  $\delta$  et possèdent leurs contreparties antiliantes au sein du bloc à 7 OM d soit,  $\sigma^*$ ,  $\pi_{\perp}^*$  et  $\delta^*$ . En effet la contrepartie liante de l'OM  $b_{2g}^* \pi_{//}^*$  est impliquée dans des liaisons métal naphthalène et n'est donc pas présente dans ce groupe.

Le dépeuplement des OM  $\sigma^*$ ,  $\pi_{\perp}^*$ , et  $\pi_{//}^*$  devrait créer des interactions liantes métal-métal significatives, donnant la possibilité aux interactions métal-naphthalène de permettre un rapprochement mutuel entre atomes métalliques.

Dans le but de tester ce modèle qualitatif, des optimisations de géométries ont été réalisées sur les séries  $[M_2(\text{naphthalène})_2]$  (M= Zr, Nb, Cr, Mo, Re, Ru). Quelques unes des structures

optimisées dans leur état fondamental sont montrées sur la Figure 24, les principales données calculées sont répertoriées dans le Tableau 9 et sur les Figures 25 et 26.



**Figure 24** : Géométries optimisées des composés  $[M_2(\text{naphthalène})_2]$  aux NTE de 28 à 36 dans leur plus bas spin.

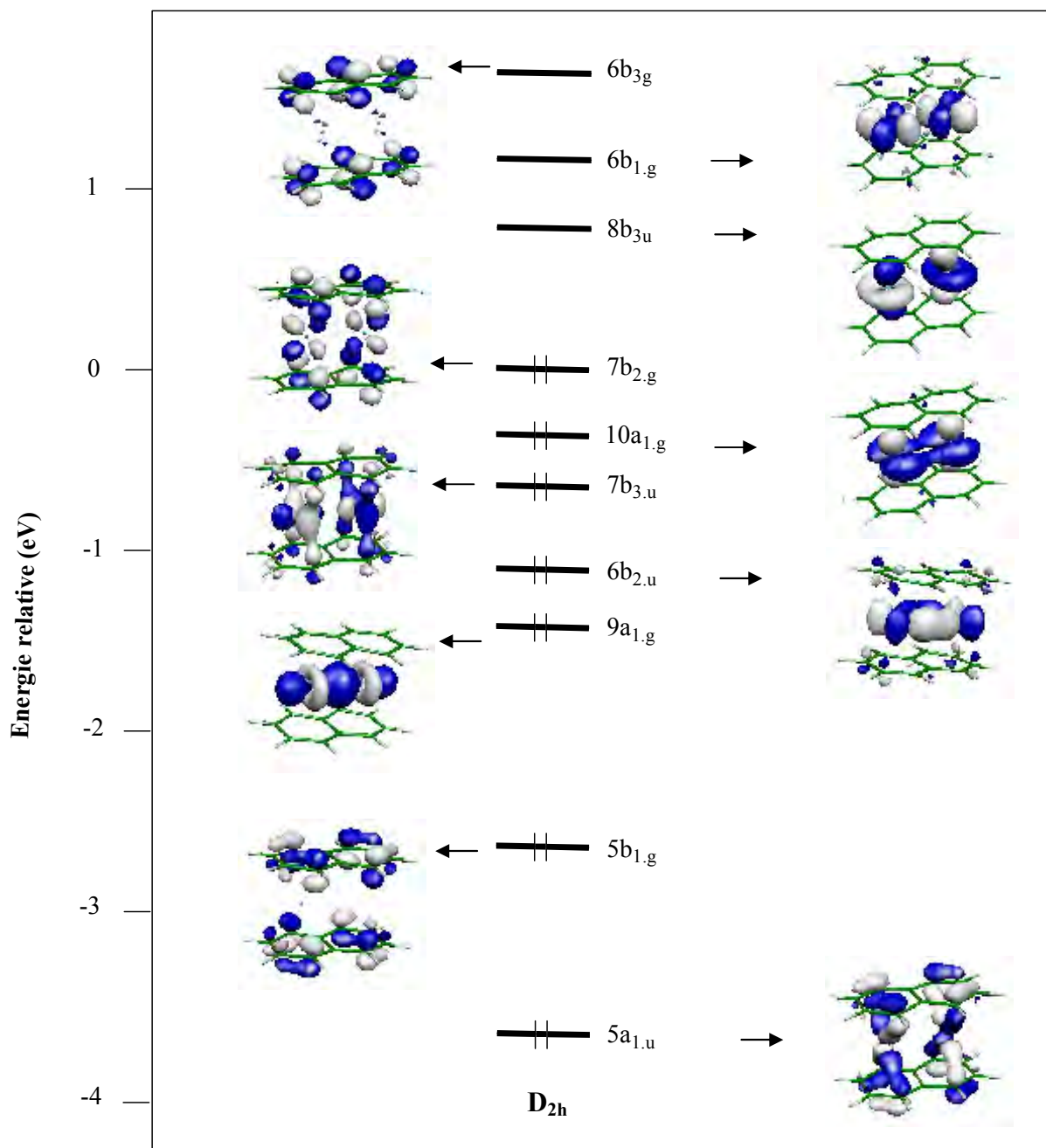
### 7.1 Complexes au NTE = 34

L'optimisation de géométrie du composé  $[\text{Re}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8)_2]$  avec les contraintes de symétrie  $D_{2h}$ , conduit à la structure électronique à couche fermée montrée sur la Figure 24. L'écart HOMO-LUMO calculé est de 1,14 eV avec un  $\delta = 13\%$ , le mode de coordination est  $\eta^4$ . D'une façon surprenante le calcul des fréquences des modes normaux de vibration a

**Tableau 9:** Principales données calculées pour  $M_2(C_{10}H_8)_2$ , ( $M = Zr, Nb, Mo, Cr, Re, et Ru$ ), dans leurs états fondamentaux

	$Zr_2(C_{10}H_8)_2$ $S = 0 \ C_{2h}$	$Nb_2(C_{10}H_8)_2$ $S = 0 \ D_{2h}$	$Mo_2(C_{10}H_8)_2$ $S = 1 \ D_{2h}$	$Cr_2(C_{10}H_8)_2$ $S = 1 \ D_{2h}$	$Re_2(C_{10}H_8)_2$ $S = 0 \ C_{2h}$	$Ru_2(C_{10}H_8)_2$ $S = 0 \ D_{2h}$
<b>NTE</b>	<b>28</b>	<b>30</b>	<b>32</b>	<b>32</b>	<b>34</b>	<b>36</b>
Ecart (HOMO-LUMO) (eV)	0,55	0,81	-	-	1,70	1,20
M-C <sub>1</sub> (Å)	2,456	2,416	2,357	2,211	2,308	2,394
M-C <sub>2</sub> (Å)	2,476	2,413	2,330	2,184	2,300	2,185
M-C <sub>5</sub> (Å)	2,679	2,565	2,552	2,388	2,778	2,656
M-C <sub>1'</sub> (Å)	2,542				2,333	
M-C <sub>2'</sub> (Å)	2,560				2,272	
M-C <sub>5'</sub> (Å)	2,557				2,340	
$\delta\%$	8 % ( $\eta^4$ ), 0 % ( $\eta^6$ )	6 %	10 %	9%	20 % ( $\eta^4$ ), 3 % ( $\eta^6$ )	22 %
C-C(naphtalène) (Å)						
Moyenne	1,433	1,433	1,434	1,433	1,437	1,444
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,437	1,427	1,427	1,425	1,432	1,427
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1,408	1,408	1,414	1,414	1,416	1,439
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1,466	1,446	1,443	1,441	1,468	1,419
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1,461	1,454	1,452	1,452	1,456	1,493
C <sub>5</sub> -C <sub>7</sub>	1,434				1,425	
C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub>	1,414				1,434	
C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub>	1,417				1,430	
M-M (Å)	2,872	2,778	2,896	2,765	2,954	3,086
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> (°)	178	173	171	170	169	168
Densité de spin du Métal	0,60	0,69	0,58	-0,05	0,42	0,48

montré que la géométrie  $D_{2h}$  est un état de transition pour ce composé, d'autres calculs ont révélé que l'énergie minimale a pour symétrie  $C_{2h}$  et que chaque atome métallique est coordonné d'une façon  $\eta^6$  à un cycle  $C_6$  ( $\delta = 3\%$ ) et d'une façon  $\eta^4$  à l'autre ( $\delta = 20\%$ ) Figure 24 et Tableau 9.



**Figure 25** : Diagramme d'OM de  $Nb_2(\text{naphtalène})_2$

La distorsion de  $[M_2(\eta^4, \eta^4-(C_{10}H_8)_2)]$  à  $[M_2(\eta^6, \eta^4-(C_{10}H_8)_2)]$ , ne modifie pas significativement le diagramme de la Figure 23 (pas de croisement de niveaux). Elle apporte

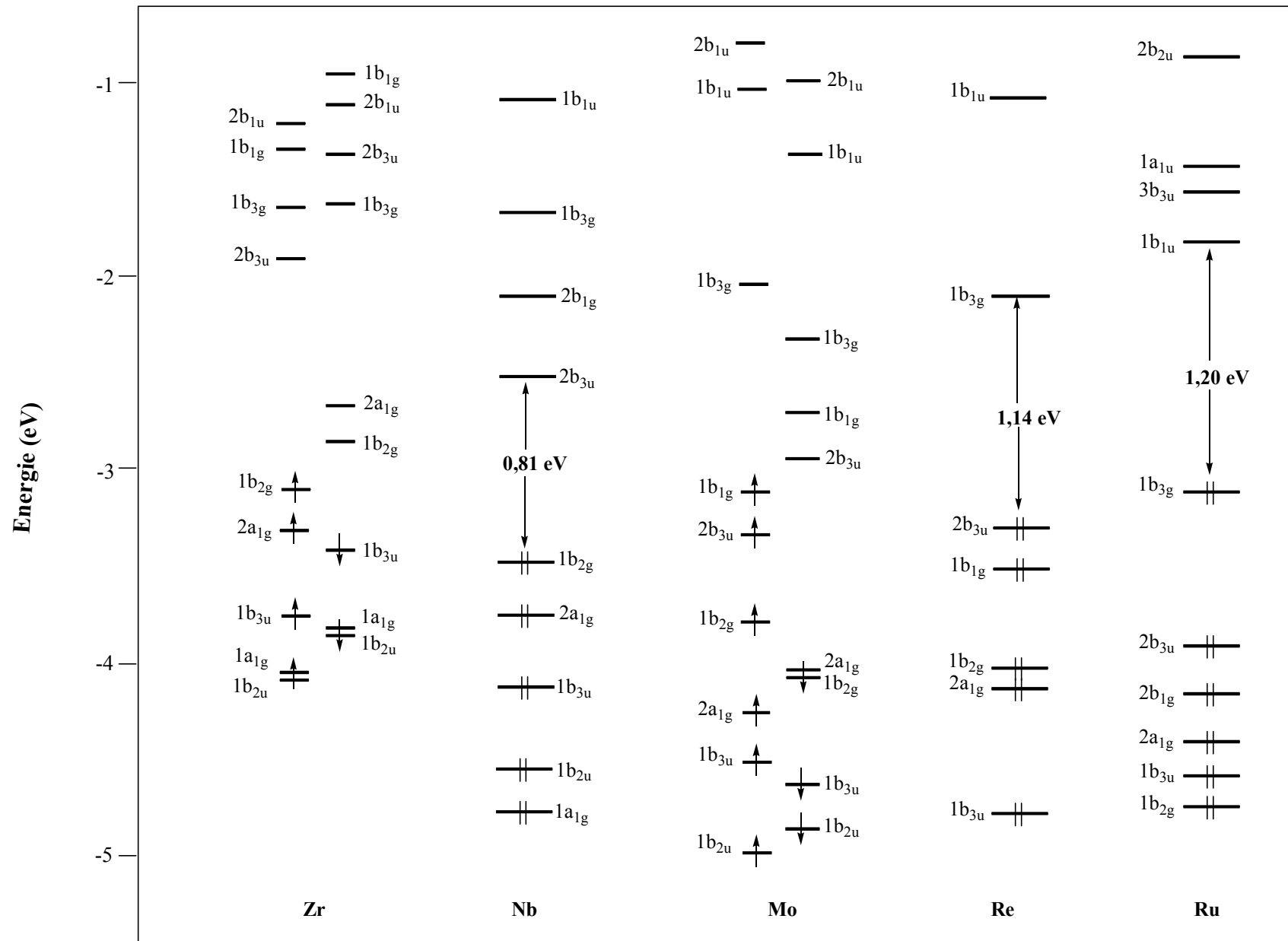


Figure 26 : Diagramme d'OM de  $M_2(\text{naphtalène})_2$  ;  $M = \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Re}$  et  $\text{Ru}$ , en symétrie  $D_{2h}$

une stabilisation additionnelle de 0,2 eV. Cette valeur représente la surface d'énergie potentielle associée au déplacement des atomes métalliques autour de leurs positions d'équilibre. L'architecture de  $[M_2(\eta^6, \eta^4-(C_{10}H_8)_2)]$  peut être décrite comme étant des entités ayant des EVM 18-/16-, formée de deux unités  $ML_5$  avec une absence d'interaction significative métal – métal. Ce compte électronique favorable à couche fermée et la stabilité du composé, laissent penser à une éventuelle caractérisation structurale de ce dernier.

## 7.2 Complexes au NTE = 36

Passer de  $M = Re$  à  $M = Ru$  revient à ajouter deux électrons supplémentaires dans la LUMO  $b_{3u}$ . Cependant, les calculs indiquent que le niveau rempli est de symétrie  $b_{3g}$ , ce croisement de niveaux résulte de la conjugaison  $\pi$  dans le ligand  $C_{10}H_8$ . L'optimisation de géométrie pour  $[Ru_2(C_{10}H_8)_2]$  montre que le mode de coordination est  $\eta^4$  l'écart HOMO-LUMO est de 1,20 eV ( $\delta = 22\%$ ). Les calculs de fréquences ont révélé que la géométrie  $D_{2h}$  est un état de transition, le minimum calculé correspond à la symétrie  $D_2$ . Celle-ci peut être moyennée à  $D_{2h}$ , la différence d'énergie  $D_2/D_{2h}$ , étant égale à 0,05 eV, valeur négligeable pas vraiment significative. Ce résultat montre la grande flexibilité géométrique de ces entités. Seuls les résultats correspondant à la structure  $D_{2h}$  sont reportés dans le Tableau 9.

## 7.3 Complexes au NTE = 28, 30, et 32

On commence notre analyse par le composé  $[Zr_2(C_{10}H_8)_2]$  au NTE = 28, son diagramme énergétique d'OM est dérivé du diagramme générale de la Figure 23. Par dépeuplement des trois OM du bloc **d** les plus hautes en énergie, soient  $b_{1g}^*$  ( $\pi_{\perp}^*$ ),  $b_{2g}^*$  ( $\pi_{//}^*$ ), et  $b_{3u}^*$  ( $\sigma^*$ ). La configuration électronique associée au bloc d en symétrie  $D_{2h}$  est :

$$(\sigma)^2(\pi_{\perp})^2(\delta)^2(\delta^*)^1(\pi_{//}^*)^1(\pi_{\perp}^*)^0(\sigma^*)^0.$$

Puisque la contrepartie liante de l'OM  $\pi_{//}^*$  ne fait pas partie du bloc d mais impliquée dans l'interaction liante métal-naphtalène (voir plus haut), on propose un ordre de liaison de  $2,5 + \alpha/2$  ( $\alpha < 1$ ) la distance Zr-Zr est de 2,872 Å (liaison multiple faible). Le calcul de fréquences a montré que le minimum est atteint quand le composé adopte la géométrie  $C_{2h}$ , dans laquelle chaque métal est coordonné d'une façon  $\eta^6$  à cycle  $C_6$  ( $\delta = 1\%$ ) et  $\eta^4$  à l'autre ( $\delta = 9\%$ ). L'écart HOMO-LUMO est modeste (0,55 eV), l'état singulet calculé est plus stable

de 0,05 eV que l'état triplet. La différence d'énergie entre l'état singulet en symétrie  $C_{2h}$  et le triplet en  $D_{2h}$  est aussi de 0,05 eV.

Avec deux électrons de plus  $[Nb_2(C_{10}H_8)_2]$  adopte la structure  $D_{2h}$  (Tableau 9), l'état fondamental dans ce cas est un état singulet calculé plus stable que le triplet de 0,63 eV. La configuration électronique du singulet est  $(\sigma)^2(\pi_{\perp})^2(\delta)^2(\delta^*)^2(\pi_{//})^2(\pi_{\perp}^*)^0(\sigma^*)^0$  qui correspond à un ordre de liaison formel de 2, la distance Nb-Nb est de 2,732 Å, (Figure 24).

Le composé à 32 électrons  $[Mo_2(C_{10}H_8)_2]$  adopte lui aussi la symétrie  $D_{2h}$ , l'état fondamental est un triplet calculé plus stable que le singulet de 0,22 eV, la configuration électronique associée aux OM du bloc d est :  $(\sigma)^2(\pi_{\perp})^2(\delta)^2(\delta^*)^2(\pi_{//})^2(\pi_{\perp}^*)^1(\sigma^*)^1$  ce qui correspond à un ordre de liaison de **1 (2 demi liaisons)**. La distance Mo-Mo est de 2,896 Å, cette valeur, ainsi que le fait que ce complexe soit une couche ouverte à l'état fondamental indiquent que la liaison Mo-Mo est relativement faible. Le composé isoélectronique  $[Cr_2(C_{10}H_8)_2]$  adopte lui aussi la symétrie  $D_{2h}$ , avec un état fondamental triplet calculé plus stable que le singulet de 1,17 eV. La séparation Cr-Cr de 2,765 Å, est synonyme d'une interaction faible. Notons enfin que pour un même nombre d'électrons les composés  $M_2(\text{naphtalène})_2$  sont isostructuraux à leurs homologues  $M_2(\text{pentalène})_2$ , et présentent donc les caractéristiques électroniques et structurales.<sup>[21]</sup>

## 8. Conclusion

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, les données de la littérature disponibles à ce jour montrent que la chimie structurale des complexes du naphthalène n'est pas aussi riche que celle du complexe isoélectronique, le dianion du pentalène. Notre étude théorique a particulièrement montré que le mode de coordination du naphthalène, avec des greffons  $ML_n$  riches en électrons, où M est un métal de transition, n'est pas aussi versatile comparé au dianion du pentalène. Le calcul sur ce dernier révèle des modes de coordinations originaux pas encore observés expérimentalement. Notamment dans la série des complexes mononucléaires où le métal peut être coordonné d'une façon  $\eta^8$ , c'est à dire que le dianion du pentalène peut donner jusqu'à 10 de ses électrons  $\pi$ . Cela engendre un important pliage du ligand après complexation. Dans le cas du naphthalène, les modes de coordination adoptés sont  $\eta^2$ ,  $\eta^4$  et  $\eta^6$  ou aussi des modes de coordination intermédiaires, selon le compte électronique et la nature du métal. Le ligand ne peut donc pas donner plus que 6 électrons, la conformation complexée est donc moins pliée. A part cette différence, on note que plusieurs cas de complexes du naphthalène, sont isoélectroniques et isostructuraux à leurs homologues du dianion du pentalène. Ils présentent ainsi les mêmes propriétés électroniques et structurales. Cependant le calcul a aussi montré que la chimie des complexes du naphthalène (mono et binuclaire) pouvait être plus riche. Dans le cas des composés mononucléaires le compte électronique à couche fermée le plus favorisé est celui avec un EVM de 18 et 16. Tandis que pour les complexes binucléaires, autorisant un grand nombre de comptes électroniques, avec ou sans liaison métal-métal, auxquels des propriétés magnétiques sont souvent associées, un compte avec un EVM de 34 est plus favorisé. Cette chimie du naphthalène serait encore plus riche si l'on arrivait dans le proche avenir à confirmer expérimentalement l'existence de certains des complexes, comme par exemple les modèles hypothétiques diamagnétiques du type ou isoélectroniques avec:  $[(CO)_3Cr(\text{naphthalène})]$ ,  $[(CO)_3Ni(\text{naphthalène})]$ ,  $[Fe(\text{naphthalène})_2]$ ,  $[(CpV)_2(\text{naphthalène})]$  ainsi que  $[Re_2(\text{naphthalène})_2]$  et  $[Ru_2(\text{naphthalène})_2]$ , que nous estimons suffisamment stables, pour être synthétisé.



## Références

- [1] H, J, Soscun Machado, A, Hinchliffe, *Electronic, Journal, Of Theoretical, Chem*, **1997**, 2, 49-55.
- [2] N, Ketkar, M, Fink, *J, Mol, Struct*, **77**, 139, **1981**.
- [3] C, P, Brock, J, D, Dunitz, **1982**, *Acta Cryst*, **B38** 2218-2228.
- [4] (a) H, J, Lindner, "Pentalene und Dihydropentalene" in Houben-Weyl; Georg thieme: Stuttgart, **1985**; Vol 5/2c, p 103 et suivantes; (b) J, J, Stezowski, D, Wilhelm, T, Clark, P.  
von Ragué Schleyer, *J, Chem, Soc, Chem, Comm*, **1985**, 1263-1264, (c) T, Bally, S, Chai.  
M, Neuenschwander, Z, Zhu, *J, Am, Chem, Soc*, **1997**, 119, 1869-1875, (d) F, Cloke, G, N, Kuchta, M, C, Harker, R, M, Hitchcock, P, B, Parry, J, S, *Organometallics*, **2000**, 5795-5798.
- [5] (a) T, J, Katz, M, Rosenberger, *J, Am, Chem, Soc*, **1962**, 84, 865-866; (b) T, J, Katz, M, Rosenberger, R, K, O'Hara, *J, Am, Chem, Soc*, **1964**, 86, 249-252; (c) T, K, Zywietz, H, Jiao, P, von Ragué Schleyer, *J, Org, Chem*, **1998**, 63, 3417-3422; (d) M, Nakano, S, Kiribayashi, S, Yamada, I, Shigemoto, K, Yamagushi, *Chem; Phys, Lett*, **1996**, 262, 66-73; (e) F, N, Cloke, C, Kuchta, R, M, Harker, P, B, Hitchcock, J, S, Parry, *Organometallics* **2000**, 19, 5795-5798.
- [6] E, P, Kündig et al, *Inorganica Chimica, Acta*, **2004**, 357, 1909-1919.
- [7] M, N, Bochkarev, I, L, Fedushkin, *J, Org, Chem*, 1991, 410, 321-326.
- [8] O, L, Carter, A, T, Mc Phail, G, A, Sim, *J, Chem, Soc,A*, **1968**, 1866.
- [9] M, k, Pomije, C, J, Kurth, J, E, Ellis, M, V, Barybin, *Organometallics*, **1997**, 16, 3582-3587.
- [10] N, P, Do Thi, S, Spichiger, P, Paglia, G, Bernardinelli, E, P, Kündig, P, Timms, *Helv, Chim, Acta*, **1992**, 75.
- [11] H, Schäufele, D, Hu, H, Pritzkow, U, Zenneck, *Organometallics*, **1989**, 8, 396,
- [12] J, W, Hull, W, L, Gladfelter, *Organometallics*, **1984**, 3, 605.
- [13] J, O, Albright, S, Datta, B, Dezube, J, K, Kouba, D, S, Marynick, S, S, Wreford, B, M, Foxman, *J, Am, Chem, Soc*, **1979**, 101, 611.
- [14] R, L, Thompson, S, Lee, A, L, Rheingold, N, J, Cooper, *Organometallics*, **1991**, 10, 1657.

- [15] V, Kunz, W, Nowacki, *Helv, Chem, Acta*, **1988**, *71*, 1328.
- [16] M, Crocker, M, Green, J, A, K, Howard, N, C, Norman, D, M, Thomas, *J, Chem, Soc., Dalton Trans*, **1990**, 2299.
- [17] (a) T, H, Coffield, V, Sandel, R, D, Closson, *J, Am, Chem, Soc*, **1957**, *79*, 5828; (b) M, L, H, Green, L, Pratt, G, Wilkinson, J, *Chem, Soc*, **1960**, 989.
- [18] (a) A, N, Nesmeyanov, N, A, Volkenau, I, N, Bolesova, *Dokl, Akad, Nauk, SSSR*, **1963**, *149*, 615; (b) A, N, Nesmeyanov, N, A, Volkenau, I, N, Bolesova, *Tetrahedron Lett*, **1963**, 1725, (c) A, N, Nesmeyanov, N, A, Volkenau, I, N, Bolesova, *Dokl, Akad, Nauk, SSSR*, **1966**, *166*, 607.
- [19] M, T, Garland, J,-F, Halet, J,-Y, Saillard, *Inorg, Chem*, **2001**, *40*, 3342-3350.
- [20] M,-D, Su, S,-Y, Chu, *Chem, Phys, Lett*, **1998**, *298*, 107-112.
- [21] S, Bendjaballah, S, Kahlal, K, Costuas, E, Bévillon, J,-Y, Saillard, *Chem, Eur, J*, **2006**, *12(7)* 2048-2065.
- [22] E, O, Fischer, C, Elschenbroich, C, G, Kreiter, *J, Organomet, Chem*, **1967**, *7*, 481.
- [23] C, Elschenbroich, A, Salzer, *Organometallics, A Concise Introduction*, 2<sup>nd</sup> ed.; VCH: Weinheim, Germany, **1982**; pp 343-352.
- [24] (a) C, Elschenbroich, R, Möckel, W, Massa, M, Birkhahn, U, Zenneck, *Chem, Ber*, **1982**, *115*, 334, (b) V, Desobry, E, P, Kündig, *Helv, Chim, Acta*, **1981**, *64*, 1288.
- [25] E, P, Kündig, P, L, Timms, *J, Chem, Soc., Chem, Commun*, **1977**, 912.
- [26] P, D, Morand, C, G, Francis, *Inorg, Chem*, **1985**, *24*, 56-61.
- [27] B, F, Bush, V, M, Lynch, J, J, Lagowski, *Organometallics*, **1987**, *6*, 1267.
- [28] (a) M, T, Garland, J,-Y, Saillard, I, Chavez, B, Oëlckers, J,-M, Manriquez, *J, Mol, Struct*, **1997**, *390*, 199-208; (b) K, Costuas, J,-Y, Saillard, *Chem, Commun*, **1998**, 2047-2048.
- [29] E, van lenthe, A, W, Ehlers, E, J, Baerends, *J, Chem, Phys*, **1999**, *110*, 8943.
- [30] T, A, Albright, J, K, Burdett, M,-H, Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, **1985**.
- [31] C, K, Johnson, Ortep, Report ORNL-3794, Oak Ridge National laboratory, Tennessee, 1965.

## **CHAPITRE III :**

**Etude théorique d'acétylures métalliques : Reconnaissance  
d'anions inorganiques**

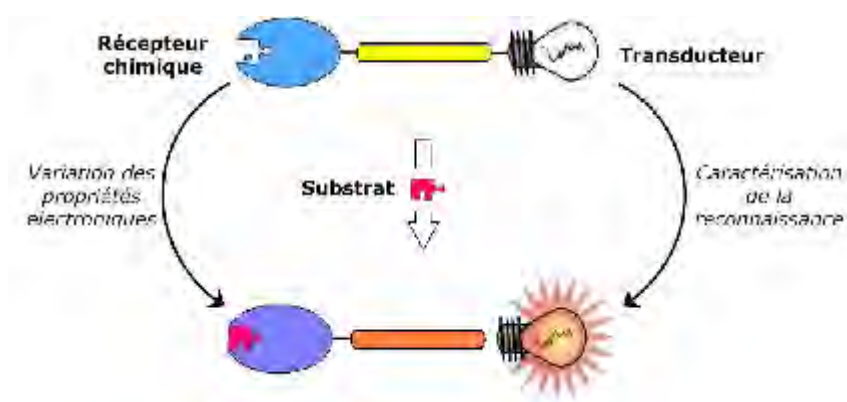
## **1. Introduction**

Des efforts considérables ont été faits pour désigner les détecteurs d'anions. La raison de ce grand intérêt est le rôle crucial que jouent ces derniers dans de nombreux processus biologiques, médecine, catalyse et dans les assemblages de molécules. Parmi les intérêts dans le domaine des anions biologiquement fonctionnels, le fluorure en est un, il est d'une importance particulière en raison de son rôle établi dans le soin dentaire, et le traitement de l'ostéoporose. D'autre part, son identification et sa détection sont d'un intérêt croissant car cela est associé aux gaz neurotoxiques et au traitement de l'uranium utilisé dans les usines de fabrication d'armes nucléaires. En conséquence il y a un besoin de développer de nouvelles méthodes sélectives et sensibles pour la détection de fluor. Une des approches les plus attrayantes dans ce domaine est basée sur la conception des chemosensors ou encore les capteurs chimiques. Les capteurs chimiques les plus élaborés relèvent du domaine du vivant: les organes olfactifs et gustatifs permettent de renseigner le cerveau sur les molécules se trouvant dans leur environnement. Plus banalement un capteur chimique est constitué d'un

élément de reconnaissance moléculaire et d'un transducteur physico-chimique chargé de convertir le signal de reconnaissance en une information quantifiable.

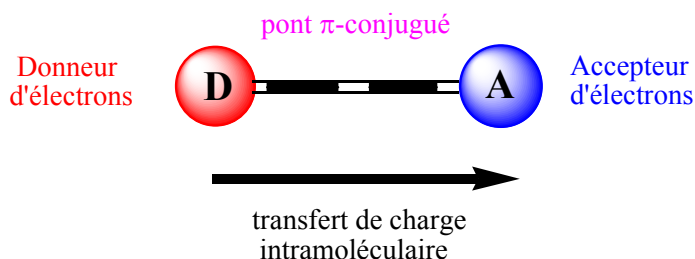
Un capteur chimique moléculaire est généralement constitué de trois entités:

- Le récepteur chimique, lieu de la reconnaissance moléculaire, détermine la sensibilité et la sélectivité du système vis-à-vis des substrats à détecter. La fixation d'un substrat entraîne une variation de densité électronique communiquée à l'ensemble du dispositif.
- Le transducteur est chargé de convertir le signal de reconnaissance en une information quantifiable. Il peut servir, de sonde optique pour des composés colorés ou missifs, ou électronique, lors de l'oxydation ou de la réduction par voie électrochimique. Le choix de transducteurs adaptés peut également conférer d'autres propriétés (luminescence, radioisotopie) au système. Ses propriétés sont affectées lors de la fixation d'un substrat sur le récepteur chimique, aboutissant à une caractérisation de la reconnaissance.
- Le transmetteur permet quant à lui la communication entre ces deux éléments. (Schéma 1)



**Schéma 1 :** Schématisation d'un capteur chimique moléculaire

La conception et l'étude de nouveaux capteurs chimiques moléculaires organométalliques, a été élaboré au préalable par l'équipe de Jean Luc Fillaut au laboratoire des sciences chimiques de Rennes<sup>1</sup>.<sup>[1]</sup> Ils se sont appuyés sur le principe des molécules de type *push-pull* associant un Donneur et un Accepteur d'électrons *via* un pont  $\pi$ -conjugué et possédant un transfert de charge intramoléculaire (Schéma 2).



**Schéma 2** : Schématisation d'une molécule de type push-pull

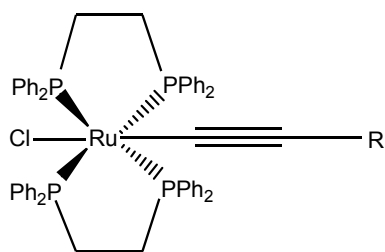
Le choix du fragment organométallique utilisé comme donneur et comme transducteur au sein de ces dispositifs de reconnaissance s'est porté sur un motif ruthénium- $\sigma$ -acétylure "Ru-C $\equiv$ C-". En effet ce système présente plusieurs propriétés intéressantes pour l'élaboration de tels systèmes: un centre redox stable, une bonne communication électronique entre le centre métallique et des groupements fonctionnels éloignés et la possibilité d'élaborer des composés colorés.

Nous allons dans ce chapitre présenter l'étude du phénomène de reconnaissance d'anions inorganiques par un complexe organométallique associant le motif ruthénium- $\sigma$ -acétylure, à l'acide barbiturique, via un pont conjugué phényl-méthylène. Ce phénomène de reconnaissance sera analysé d'une façon théorique, pour comprendre la sensibilité et la sélectivité de ce système vis-à-vis de divers anions.

## 2. Conception de systèmes acétylures de ruthénium de type Donneur-Transmetteur-Accepteur

### 2.1 Choix du centre métallique

Le fragment trans-RuCl (dppe)<sub>2</sub> (dppe = 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane) au sein duquel le métal est enrichi électroniquement grâce aux ligands diphosphines, a été largement utilisé, notamment pour l'obtention de complexes monométalliques à ligands carbonés insaturés de type acétylure, dont les principales caractéristiques réactionnelles,<sup>[2]</sup> et électroniques<sup>[3]</sup> ont été évaluées (Figure 1).



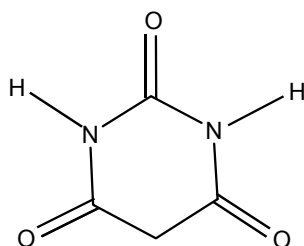
**Figure 1 :** Complexes organométalliques monométalliques du ruthénium comportant le fragment *trans*-RuCl (dppe)<sub>2</sub>

Au sein de ces acétylures de ruthénium *trans*-[RuCl (dppe)<sub>2</sub>(C≡C-R)], le métal est au nombre d'oxydation (II) et peut s'oxyder, de façon réversible, au nombre d'oxydation (III). Le potentiel d'oxydation correspondant dépend évidemment du substituant R puisqu'il y a communication électronique à travers le motif acétylure. Cette oxydation pourrait être utilisée pour la transduction du phénomène de reconnaissance.

En effet, la fixation d'un substrat sur le groupement R choisi comme récepteur chimique entraînerait une modification des propriétés électroniques du système et, donc une variation du potentiel d'oxydation. Pour l'ensemble de ces raisons, le fragment de la Figure 1, a été choisi comme groupement électrodonneur pour la conception du nouveau système détecteur chimique basé sur le principe des molécules *push-pull*.

## 2.2 *Choix d'un groupement organique électroattracteur susceptible d'interagir avec le milieu environnant : l'acide barbiturique*

L'acide barbiturique est surtout connu pour ses dérivés employés comme drogues hypnotiques, psycholeptiques, sédatives, anti-convulsives ou encore comme "sérum de vérité". Figure 2. En raison de son caractère fortement électroaccepteur et de ses propriétés amphiphiles de donneur et accepteur de liaisons hydrogène, l'acide barbiturique serait le



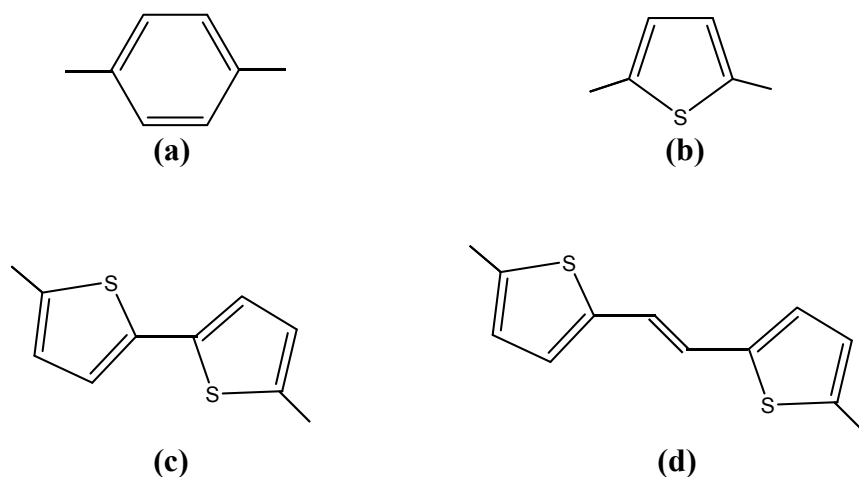
**Figure 2 :** Acide barbiturique

groupement idéal pour l'élaboration de systèmes organométalliques de type *push-pull* avec l'objectif d'utiliser ces systèmes comme détecteurs chimiques.

### 2.3 Choix du transmetteur

Il a été entrepris de synthétiser une série de complexes organométalliques du ruthénium comportant un ligand acétylure-pont  $\pi$ -conjugué-barbiturique en faisant varier la nature du pont conjugué. Nous désirions en effet déterminer l'incidence du caractère aromatique de l'espaceur sur la qualité du transfert de charge intramoléculaire, c'est-à-dire sur le transfert d'informations entre le récepteur chimique et le transducteur dans l'éventualité d'un phénomène de reconnaissance.

Le choix s'est porté sur l'utilisation de quatre systèmes  $\pi$ -conjugués: les groupements *p*-phényl **(a)**, 2,5-thiophényle **(b)**, 5,5'-[2,2']-bithiophényle **(c)** et 5,5'-[(*E*)-2-(thiophén-2-yl)-vinyl]-thiophényle **(d)**.

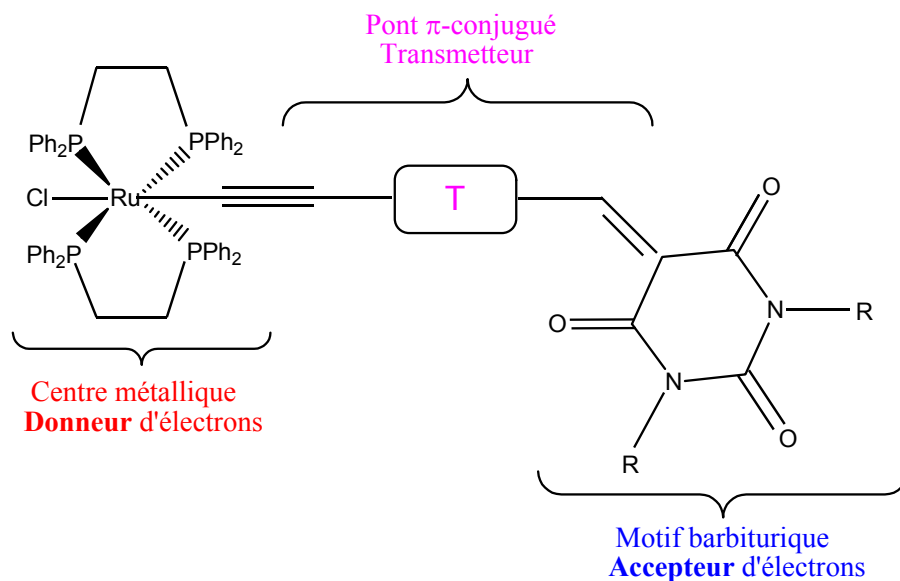


**Figure 3:** Les différents espaceurs  $\pi$ -conjugués utilisés

Les complexes synthétisés sont du type  $[(dppe)_2 ClRu(C\equiv C\text{-pont } \pi\text{-conjugué } CH=\text{barbiturique}, N'-R_2)]$  (Figure 4). Nous appellerons le complexe **4a** le complexe correspondant à  $R = H$  et un Transmetteur = phényle (Figure 3a). Il a été synthétisé, avec un rendement de 76% et obtenu sous forme de solide intensément coloré (bleu foncé).<sup>[4]</sup> Tous le long de ce chapitre nous allons nous intéresser à l'étude théorique de ce complexe, en tant que



capteur chimique pour la reconnaissance d'anions inorganiques et essayer de comprendre sa sélectivité vis-à-vis de l'ion fluorure.



**Figure 4:** *Systèmes organométalliques Donneur-Transmetteur-Accepteur synthétisés*

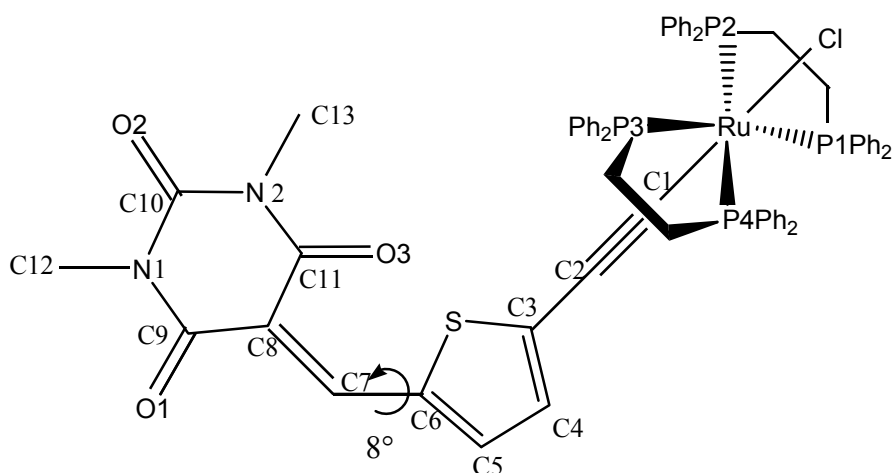
### 3. Description de la structure

Le complexe **4b** correspond à celui illustré sur la Figure 4, avec R = CH<sub>3</sub> et un Transmetteur = thiophényle (Figure 3b). La détermination structurale de ce complexe par diffraction des RX, a été élaborée par le Dr Loïc Toupet du groupe Matière Condensée et Matériaux-UMR 6626 CNRS- Université de Rennes1. Il est nécessaire de mentionner que la structure moléculaire du complexe **4a** est en bonne concordance avec celle obtenue par diffraction des RX pour le complexe **4b**. Les longueurs de liaisons et les angles observés autour du centre métallique sont du même ordre de grandeur que ceux observés dans le cas des systèmes similaires *trans*-bis(phosphine bidendate)ruthénium-acétylure décrits dans la littérature.<sup>[5]</sup>

Les données structurales montrent une coordination proche d'une bipyramide à base carrée autour de l'atome de ruthénium. Ce dernier est situé au milieu d'un rectangle formé par les quatre atomes de phosphore, les positions apicales sont occupées par l'atome de chlore et le ligand acétylure.

L'enchaînement Cl-Ru-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> est quasi linéaire et son axe coupe perpendiculairement le plan moyen défini par les quatre atomes de phosphore.

De plus, les motifs barbiturique et thiophényle ne sont pas coplanaires, il existe un angle dièdre entre leurs plans moyens respectifs, d'environ 8° (Figure 5). Cette torsion est néanmoins suffisamment faible pour ne pas interdire la communication électronique à travers le pont conjugué.<sup>[6]</sup>



**Figure 5 :** Structure du complexe 4b (R = Me)

Une sélection des longueurs et des angles de liaisons significatifs est présentée ci-après dans le Tableau 1.

**Tableau 1 :** Principales longueurs de liaisons du complexe 4b

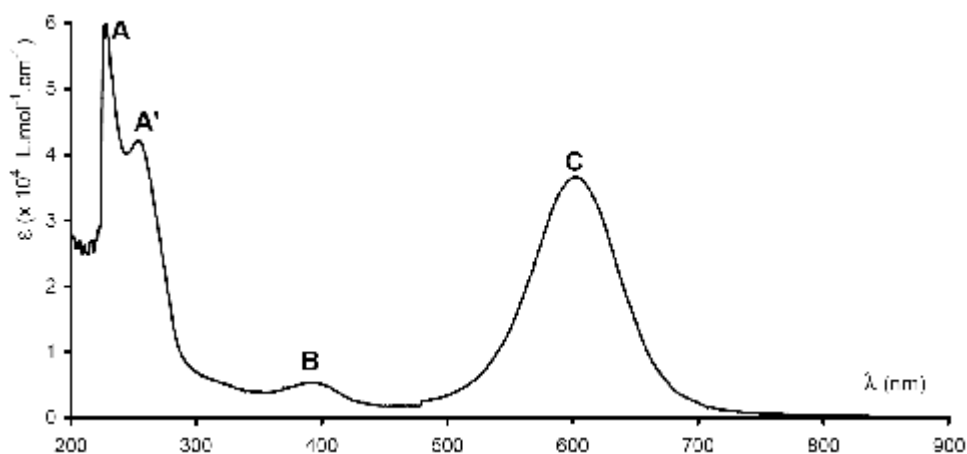
Liaison	Longueur (Å)	Liaison	Longueur (Å)	Liaison	Longueur (Å)
Ru-Cl	2,512	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1,397	C <sub>9</sub> -N <sub>1</sub>	1,399
Ru-P <sub>1</sub>	2,427	C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	1,411	C <sub>11</sub> -N <sub>2</sub>	1,403
Ru-C <sub>1</sub>	1,977	C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	1,374	C <sub>12</sub> -N <sub>1</sub>	1,469
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,204	C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub>	1,471	C <sub>13</sub> -N <sub>2</sub>	1,458
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1,406	C <sub>8</sub> -C <sub>11</sub>	1,443	C <sub>10</sub> -N <sub>1</sub>	1,374
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1,386	C <sub>6</sub> -S	1,740	C <sub>10</sub> -N <sub>2</sub>	1,378
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1,381	C <sub>9</sub> -O <sub>1</sub>	1,218	C <sub>10</sub> -O <sub>2</sub>	1,214
C <sub>3</sub> -S	1,736	C <sub>11</sub> -O <sub>3</sub>	1,214		

**Tableau 1 (suite) : Principaux angles de liaisons du complexe 4b**

Angle	Mesure (°)	Angle	Mesure (°)
P <sub>1</sub> -Ru-P <sub>2</sub>	81,82	P <sub>1</sub> -Ru-C <sub>1</sub>	92,87
P <sub>1</sub> -Ru-P <sub>4</sub>	101,13	Cl-Ru-C <sub>1</sub>	175,79
P <sub>1</sub> -Ru-P <sub>3</sub>	174,93	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	174,03
P <sub>1</sub> -Ru-Cl	82,94	Ru-C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	177,12
		C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	136,13

#### 4. Allure générale du spectre d'absorption du complexe 4a.

Le spectre d'absorption UV-visible du complexe **4a**, présente trois principales bandes d'absorbance.<sup>[7]</sup> Chacune de ces bandes peut être attribuée à une ou plusieurs transitions électroniques au sein du complexe.(Figure 6)



**Figure 6 :** Spectre d'absorption UV-visible type d'une solution, dans le dichlorométhane, d'un complexe 4a

Les bandes **A** et **A'**, situées dans le domaine du proche ultraviolet haut en énergie ont peu d'incidence sur la couleur du composé, elles ont été attribuées à des transitions électroniques au sein des groupements phényles des phosphines dppe.

La bande **B**, de plus faible coefficient d'extinction molaire, est attribuée à une transition du transfert de charge intraligand de l'acétylure  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ar}$ ) perturbée par le métal.

Enfin, la bande **C**, située à basse énergie, est attribuée à une transition  $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{C}\equiv\text{C-Ar})$  due au transfert de charge métal-ligand (MLCT) et détermine la couleur du composé **4a**.

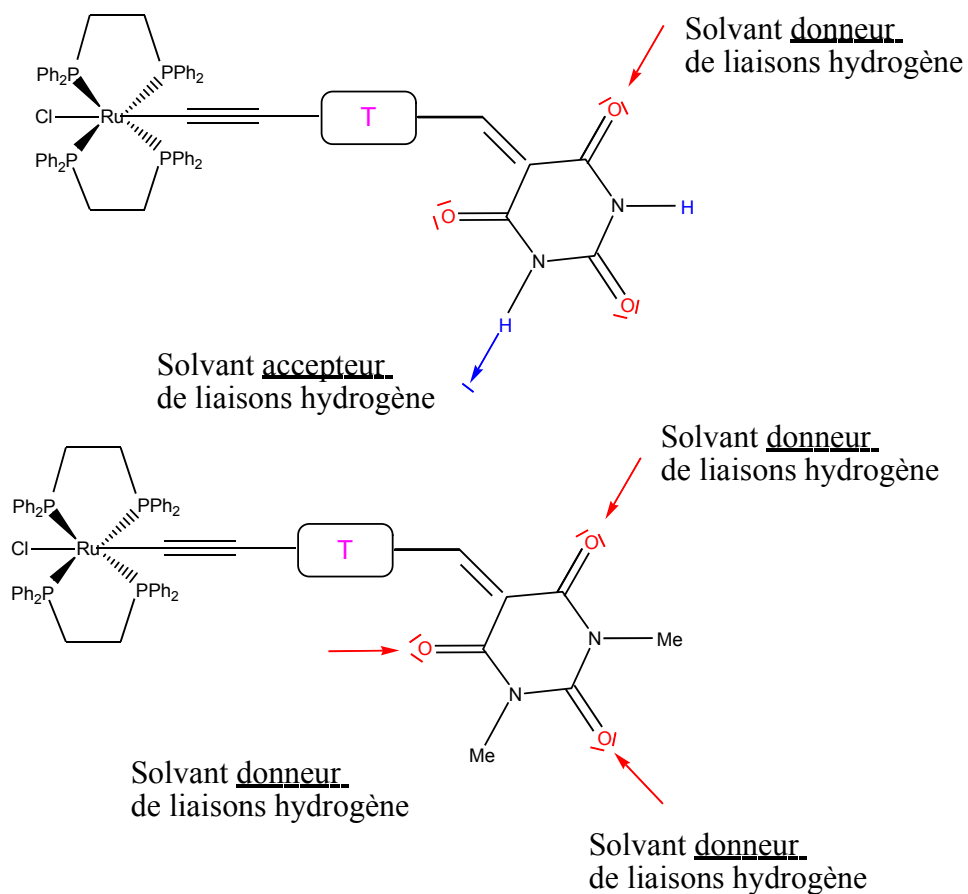
## 5. Comportement solvatochromique du complexe **4a**.

Jean-Luc Fillaut et *al.* ont montré que le complexe **4a**, à transmetteur phényle et accepteur barbiturique, présente des propriétés électroniques très modulables. En effet, ce complexe présente une grande sensibilité aux acides et aux bases.<sup>[4,8]</sup> Les modifications électroniques provoquées par la protonation et la déprotonation de ce complexe ont pu être évaluées par spectroscopie UV-Visible. Les propriétés optiques et électroniques du composé **4a**, peuvent être néanmoins modulé de manière plus douce, sans recourir à une réaction acido-basique. Jean-Luc et *al.* ont en effet remarqué que ce complexe possède un comportement solvatochromique très important: sa couleur en solution dépend fortement du solvant employé. Par exemple, la couleur du complexe varie du bleu dans le dichlorométhane au rose dans l'éther diéthylique.

Ce comportement peut être rationalisé en invoquant la formation de liaisons hydrogène. Comme il a été déjà dit, le motif barbiturique est amphiphile c'est-à-dire qu'il peut former des liaisons hydrogène en étant donneur et/ou accepteur de telles liaisons. La formation de ces interactions avec le solvant entraîne une modification des propriétés électroniques du motif barbiturique. Le complexe **4a**, possède un important transfert de charge métal-ligand qui est à l'origine de la coloration de ce composé. Une modification de la densité électronique au niveau de l'accepteur induit une variation du niveau d'énergie du MLTC et, intrinsèquement, une variation de la couleur (modification notable de  $\lambda_c$ ). Le changement de coloration peut donc être relié aux capacités du solvant à former des liaisons hydrogène, en étant donneur ou accepteur. Par ailleurs, ces propriétés n'auront pas la même incidence sur les composés à accepteur barbiturique amphiphile, et sur les composés à accepteur N,N'-diméthylbarbiturique, qui ne possèdent pas de groupement donneur de liaisons hydrogène. (Figure 7).

La formation de liaisons hydrogène entre les groupements NH du complexe **4a** et un solvant accepteur de telles liaisons doit entraîner un déplacement hypsochrome (vers les longueurs d'onde plus basses) de la bande **C**: ce type d'interactions entraîne une augmentation de la densité électronique du motif barbiturique, celui-ci devient moins électroattracteur, ce qui augmente l'énergie nécessaire à la transition  $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{C}\equiv\text{C-})$

Ar). La longueur d'onde  $\lambda_c$  étant inversement proportionnelle à cette énergie, sa valeur doit diminuer en présence d'accepteur de liaisons hydrogène. Pour des solvants peu donneurs ou accepteurs de liaisons hydrogène, la solution du complexe **4a** est bleue; Elle est violet-rose dans un solvant accepteur de liaisons hydrogène. Dans le cas du méthanol, à la fois donneur et accepteur de telles liaisons la solution est violet-foncé.



**Figure 7** : Interactions possibles, de type liaisons hydrogène, entre les complexes **4** et le solvant

Cette étude,<sup>[1]</sup> nous permet d'affirmer que le solvatochromisme du complexe **4a**, à transmetteur phényle et accepteur barbiturique est essentiellement lié à son caractère de donneur de liaison hydrogène.

## 6 Comportement du composé **4a** en présence d'anions inorganiques.

### 6.1 Introduction

Comme nous l'avons mentionné ci-dessus, les complexes organométalliques du ruthénium de type  $[\text{RuCl}(\text{dppe})_2(\text{C}\equiv\text{C-pont } \pi\text{-conjugué-méthylène-barbiturique})]$ , présentent un transfert de charge métal-ligand important lié à la présence contiguë d'un centre métallique électrodonneur et d'un motif barbiturique fortement accepteur. Ce transfert de charge donne lieu, en spectrométrie UV-visible, à une bande d'absorption correspondant à une transition  $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{C}\equiv\text{C-Ar})$ . Les propriétés spectrales de cette transition, en particulier sa longueur d'onde d'absorption maximale, dépendent non seulement de la nature du transmetteur et du motif barbiturique, mais également des interactions que peuvent former ces complexes avec leur environnement.

Au cours de l'étude du comportement solvatochromique de ces systèmes, il a été démontré,<sup>[1]</sup> que les systèmes à accepteur barbiturique non substitués au niveau des atomes d'azote sont essentiellement des donneurs de liaisons hydrogène. Ils sont donc très sensibles à la présence d'accepteurs de telles liaisons. Parmi ces complexes, le composé **4a** à transmetteur phényle présente les propriétés les plus intéressantes c'est à dire sa longueur d'onde d'absorption maximale au centre du domaine visible ( $540 < \lambda_{\text{max}} < 600$ ) selon le solvant, et une bande de largeur moyenne, ce qui permet d'observer très aisément les changements de couleurs à l'œil nu.

### 6.2 Reconnaissance moléculaire anionique

De telles constatations ont amenés Jean-Luc Fillaut et *al.*<sup>[1]</sup> à tester l'utilisation de ce composé en tant que sonde colorimétrique d'anions. C'est-à-dire étudier le comportement du complexe **4a** en présence de forts accepteurs de liaisons hydrogène que sont les anions inorganiques. Les anions inorganiques sont connus pour leur comportement accepteur de liaison hydrogène, ils étaient donc des candidats intéressants pour évaluer ce système Donneur-Transmetteur-Accepteur comme élément de base pour la conception de capteurs chimiques. Des tests préliminaires menés sur ce système en présence de divers anions dans le dichlorométhane ont montré des changements de couleurs visibles à l'œil nu, ce qui tendait à confirmer la pertinence de cette utilisation.

L'intérêt de cette étude est lié à l'importance et la grande diversité des espèces anioniques dans l'environnement (pollution des nappes phréatiques due à l'utilisation excessive de fertilisants à base de phosphates, de nitrates....), les systèmes biologiques (la fibrose cystique est une maladie due à un dérèglement du transport d'anions dans

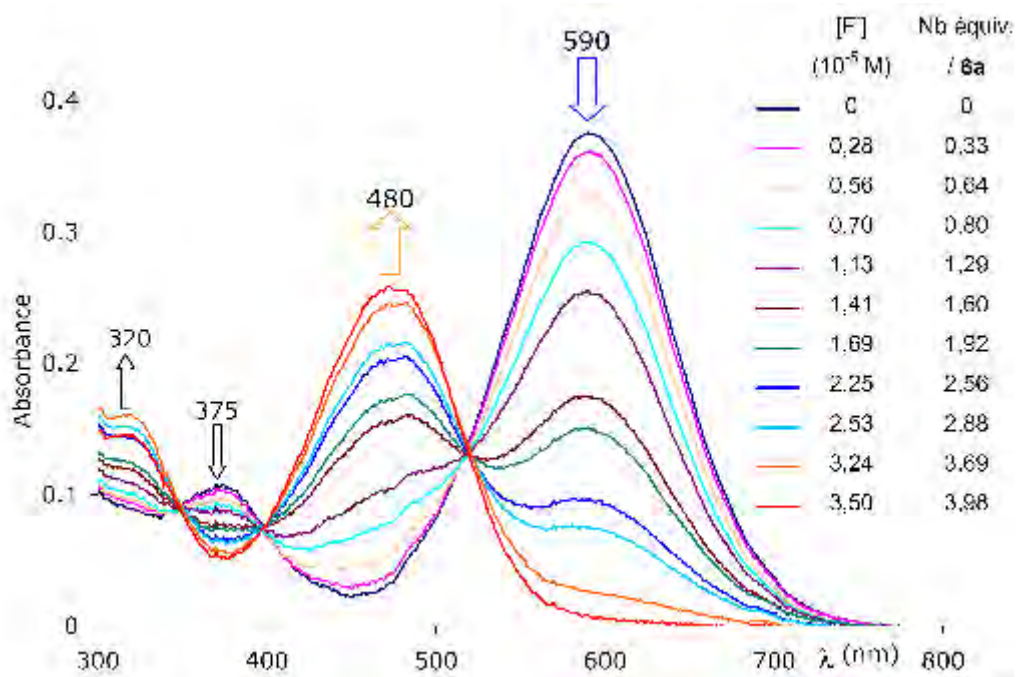
l'organisme) et le domaine hospitalier (la régulation de la concentration en ion sulfate lors d'une dialyse est un problème persistant). C'est pour toutes ces raisons qu'il est nécessaire d'élaborer des systèmes fiables, sensibles et sélectifs de détection des anions. De nombreux groupes de recherche travaillent sur ce sujet dont les principaux défis, reposent sur le faible rapport charge/rayon et la géométrie des anions ainsi que la sensibilité des récepteurs au pH et la nature du solvant utilisé. P. D. Beer et P. A. Gale ont consacré plusieurs revues aux divers systèmes élaborés pour cette reconnaissance particulière.<sup>[9]</sup>

### 6.3 Addition de fluorure

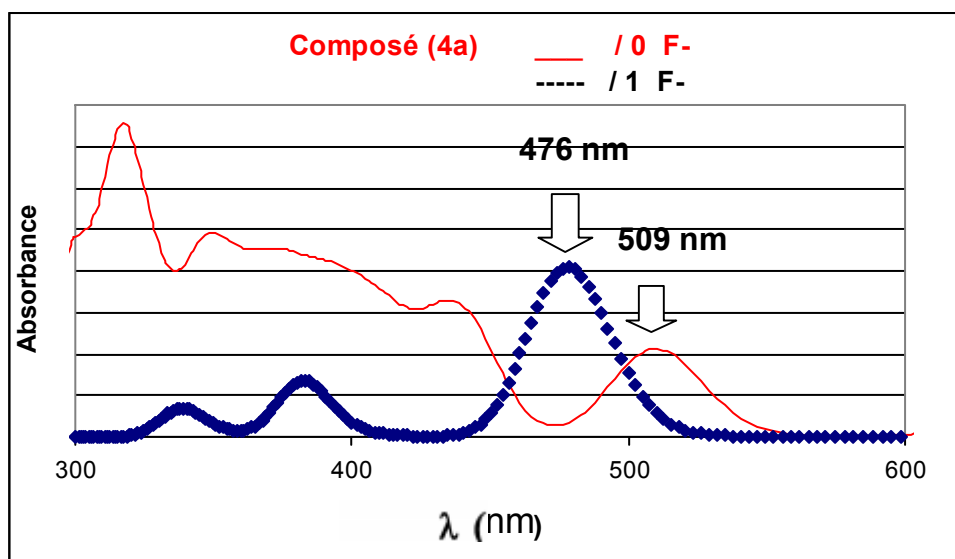
L'addition de certains anions, sous forme de sels de tétrabutylammonium  $n\text{Bu}_4\text{NX}$ , à une solution du complexe **4a** [ $\text{RuCl}(\text{dppe})_2(\text{C}\equiv\text{C}-p\text{-phényle}-\text{CH}=\text{barbiturique})$ ] dans le dichlorométhane entraîne un changement de couleur de la solution. Pour une addition de 10 équivalents d'anions, le changement de couleur le plus remarquable est obtenu avec l'anion fluorure  $\text{F}^-$  : du bleu au rose-orange. Une faible variation de couleur est observée pour l'anion acétate  $\text{AcO}^-$ , la solution prend un léger reflet violet. Aucun changement de couleur n'est observé pour les autres anions testés ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ) dans ces mêmes conditions.

Le spectre d'absorption du composé **4a** dans le dichlorométhane est fortement modifié par la présence de quantités croissantes de fluorure de tétrabutylammonium  $\text{Bu}_4\text{NF}$ . La bande d'absorption de longueur d'onde d'absorption maximale 590 nm, attribuée au transfert de charge métal  $\rightarrow$  acétylure, disparaît au profit d'une nouvelle à 480 nm, de plus faible intensité. Cette nouvelle bande est attribuée au transfert de charge analogue au sein de l'adduit formé entre le récepteur **4a** et un ou plusieurs anions fluorures. (Figure **8a**).

Parallèlement à ceci, la bande d'absorption aux environs de 375 nm (Figure **8a**) disparaît aussi pour laisser place à une autre bande, aux alentours de 320 nm. Ces bandes d'absorption sont attribuées au transfert de charge intraligand de l'acétylure  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ar}$ ) au sein du composé **4a** et du système de reconnaissance.



(a)



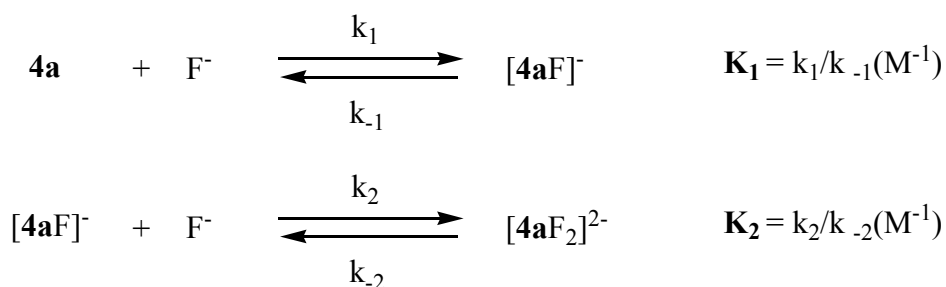
(b)

**Figure 8:** Variation du spectre d'absorption du composé **4a** en solution dans  $CH_2Cl_2$  en présence de quantités croissantes de  $Bu_4NF$ . Expérimental (a) par Simulation (b).



Cette substitution de bande prouve que l'interaction entre le complexe **4a** et l'anion fluorure est localisée sur le ligand acétylure. Les résultats montrés sur la Figure **8b** seront discutés ultérieurement dans la partie interprétation théorique (cf 7).

Afin de déterminer la stoechiométrie et les constantes d'association mises en jeu, un modèle prenant en compte une stoechiométrie  $\mathbf{4a}/\text{F}^- = 1:2$  a été appliqué, ce qui correspond à prendre les équilibres suivants:

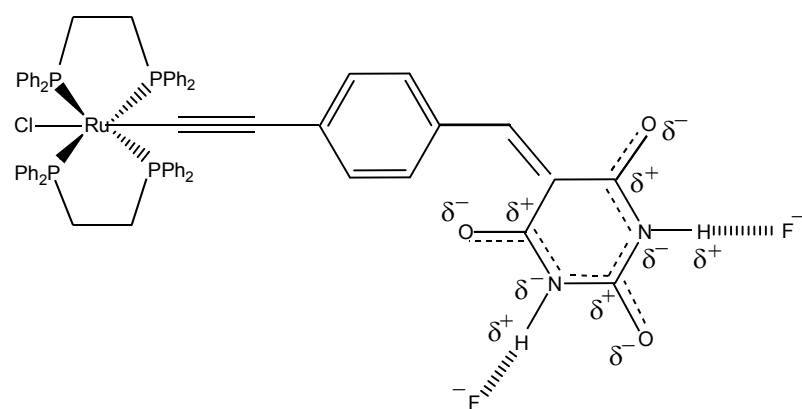
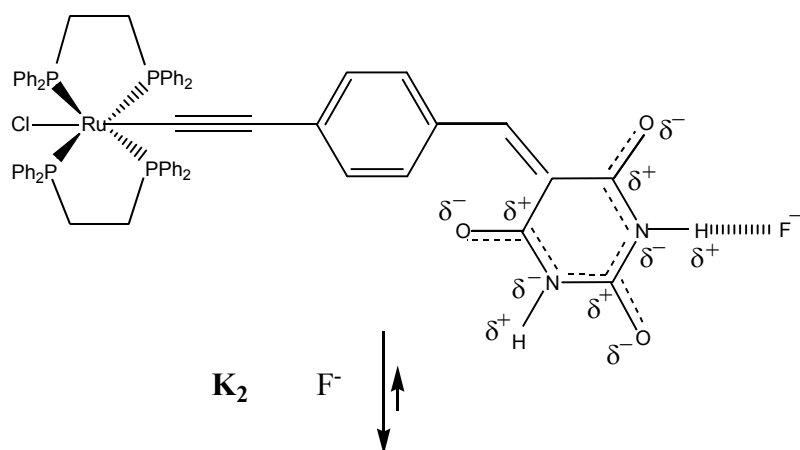
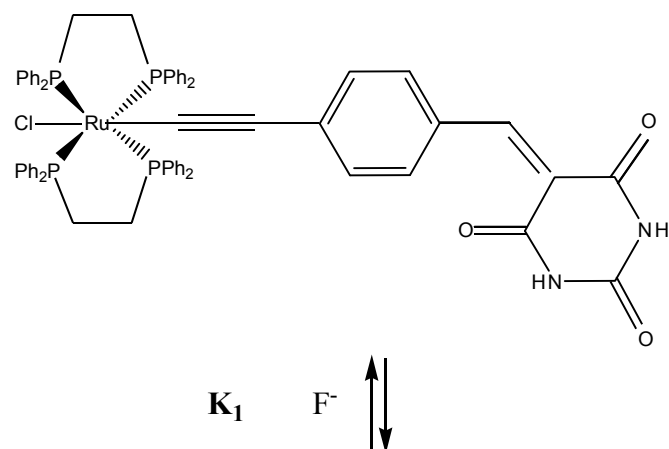


Il est important de noter que la valeur de  $\mathbf{K}_2$  est plus élevée que celle de  $\mathbf{K}_1$ . Cela veut dire que la coordination d'un premier anion fluorure par le récepteur **4a** ne défavorise pas la coordination du second. Il semble même y avoir une coordination coopérative des deux anions. On peut raisonnablement supposer que la formation d'une première liaison hydrogène entre un anion et un premier groupement NH de l'acide barbiturique modifie la densité électronique de ce motif, renforçant les charges partielles portées par les divers atomes de celui-ci et le caractère donneur de liaison hydrogène du second groupement NH. Ceci faciliterait la coordination du second fluorure (Figure **9**).

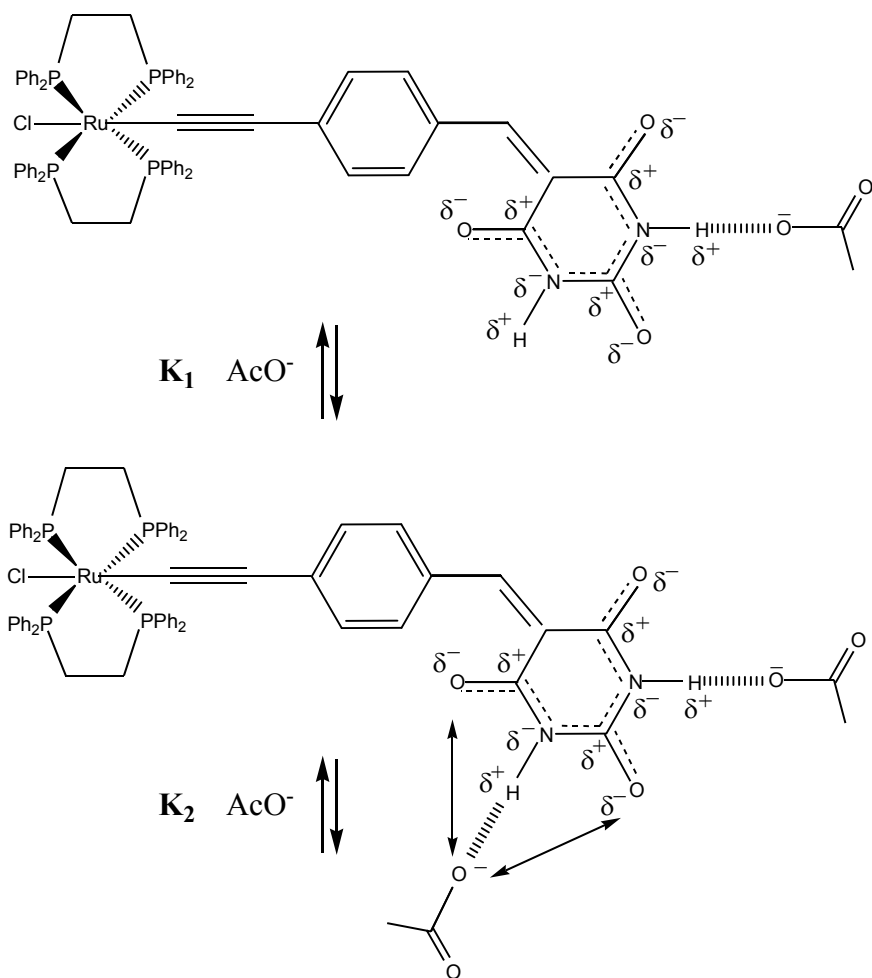
#### 6.4. Addition d'acétate

Le spectre d'absorption du composé **4a** dans le dichlorométhane est également modifié par la présence de quantités croissantes d'acétate de tétrabutylammonium  $\text{Bu}_4\text{NAcO}$ . L'évolution du spectre d'absorption du complexe **4a** lors d'additions successives de  $\text{Bu}_4\text{NAcO}$  est similaire à celle observée dans le cas d'additions de  $\text{Bu}_4\text{NF}$ .

Il est néanmoins important de noter que dans le cas de l'anion acétate la valeur de  $\mathbf{K}_2$  est plus faible que celle de  $\mathbf{K}_1$ . Contrairement à ce que nous avons supposé pour la détection du fluorure, il n'y a pas ici de coordination coopérative des deux anions. (Figure **10**).



**Figure 9 :** Formation supposée de l'adduit  $[4a.F_2]^{2-}$



**Figure 10 :** Formation supposée des adduits  $[4a.AcO]^-$  et  $[4a.(AcO)_2]^{2-}$ , répulsions s'opposant à l'établissement d'une seconde liaison hydrogène.

Il est envisageable que la formation d'une première liaison hydrogène entre un anion et un premier groupement NH de l'acide barbiturique modifie la densité électronique de ce motif, renforçant les charges partielles portées par les divers atomes de celui-ci et le caractère donneur de liaison hydrogène du second groupement NH.

Ceci pourrait faciliter la coordination du second acétate. Cependant, les répulsions exercées par les groupements carbonyles de l'acide barbiturique et la taille plus importante de l'anion acétate semblent s'opposer à la formation d'une seconde liaison hydrogène (Figure 10). Cette hypothèse pourrait expliquer les valeurs relatives des constantes d'association. Elle est aussi confirmée par les distances O-H et N-H calculées, qui sont respectivement de 1,07 Å et 1,52 Å lors de la première complexation par l'anion  $AcO^-$ . Ces distances, significatives sont

synonymes d'une bonne interaction entre l'atome d'oxygène de l'acétate et l'atome d'hydrogène du motif barbiturique. La coordination du premier anion acétate semble défavoriser la coordination du second anion puisque la distance O-H varie de 1,07 Å à 1,49 Å lors de la seconde complexation, la distance N-H correspondante varie systématiquement de 1,52 Å à 1,12 Å. Ce qui nous laisse dire qu'il n'y a pas de coordination coopérative pour l'anion acétate (Figure 11).

## 6.5. Addition d'hydrogénophosphate

Dans le cas de l'addition de l'anion hydrogénophosphate  $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ , on suppose que les répulsions exercées par les groupements carbonyles de l'acide barbiturique défavorisent la formation de liaisons hydrogène entre des groupements NH et l'anion hydrogénophosphate. Ces répulsions sont sans doute plus importantes que dans le cas des anions  $\text{F}^-$  et  $\text{AcO}^-$  du fait des quatre atomes d'oxygène présents au sein de cet anion et de sa taille. Cela peut s'expliquer que l'adduit  $[\mathbf{4a} \cdot (\text{H}_2\text{PO}_4)]^-$  se forme difficilement et que le composé  $[\mathbf{4a} \cdot (\text{H}_2\text{PO}_4)_2]^{2-}$  ne se forme pas (Figure 12). Nous pouvons aussi supposer qu'un trop grand nombre de substrat pour un seul récepteur chimique entraîne des répulsions inter-substrats qui s'ajoutent à celles exercées par les motifs carbonyles de l'acide barbiturique, défavorisant d'autant plus la formation du système de reconnaissance (phénomène de saturation).

Ces hypothèses sont en parfaite concordance avec les distances obtenues par optimisation du système constitué par le motif barbiturique à l'approche d'un anion  $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$  dans un premier temps et un second anion ensuite. En effet, les distances O-H et N-H lors de la première complexation ont respectivement été calculées de 1,38 Å et 1,13 Å, montrant que l'anion  $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$  est faiblement lié à l'atome d'hydrogène du cycle barbiturique. (Figure 13)

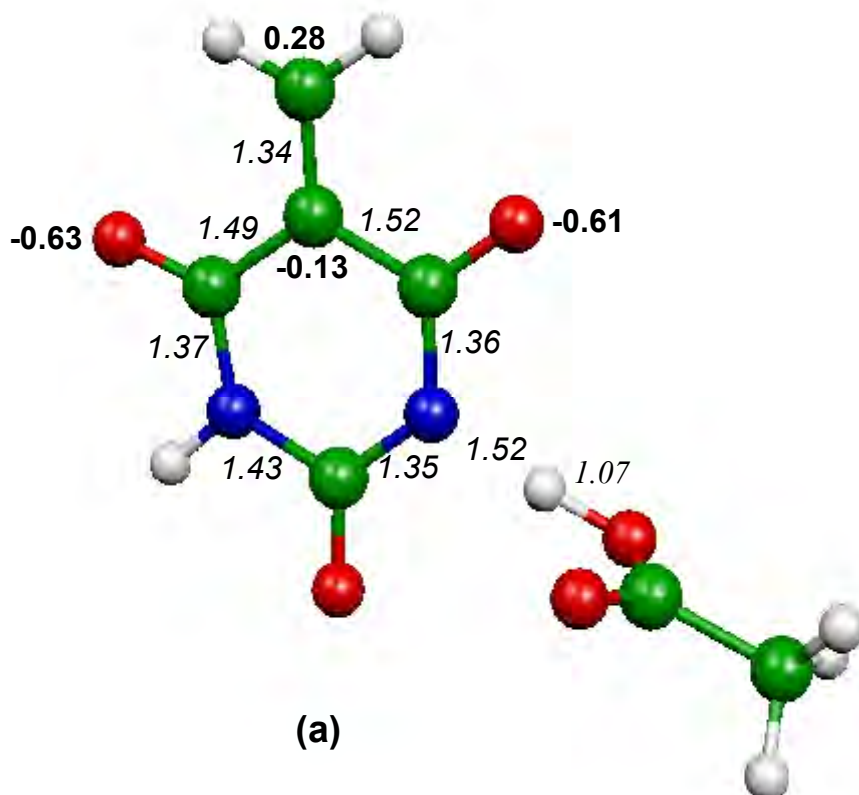
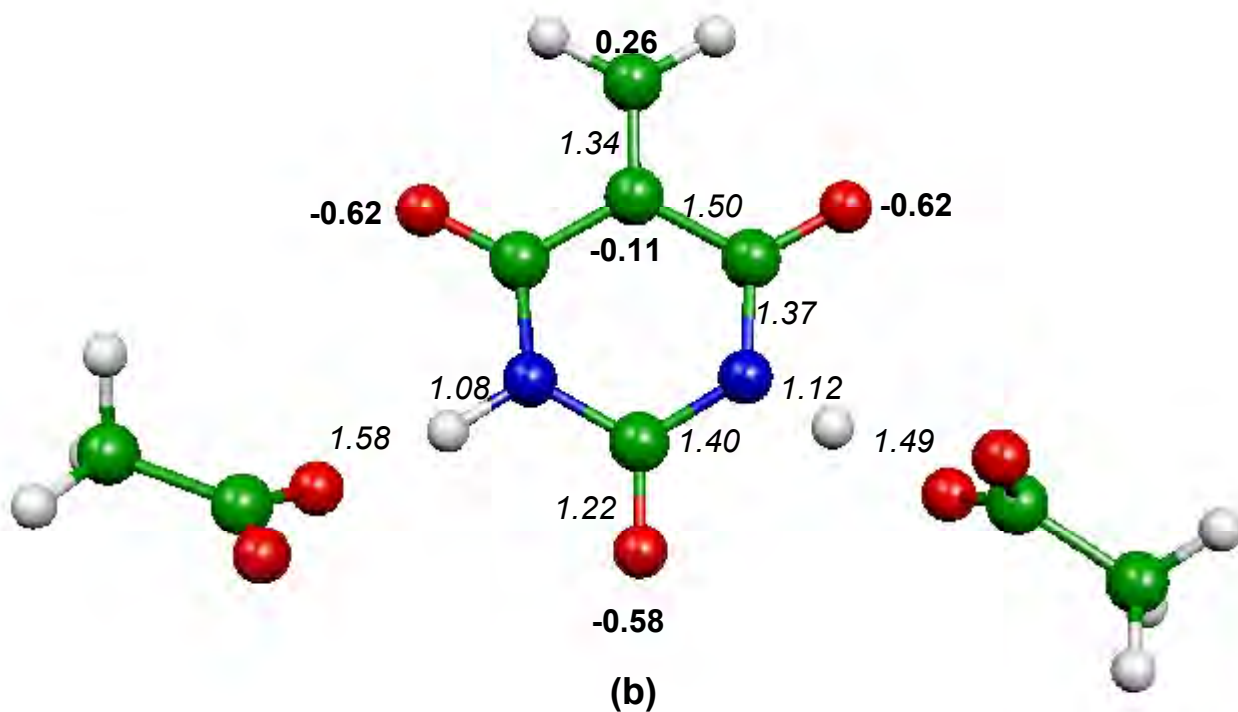
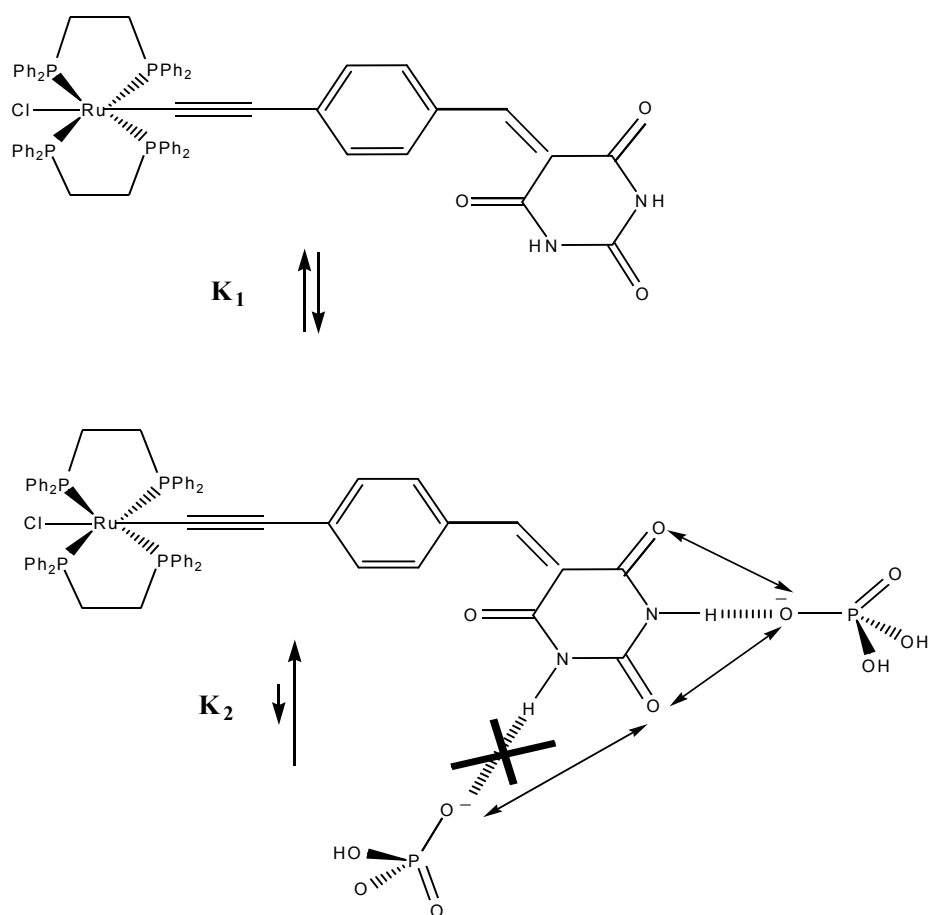


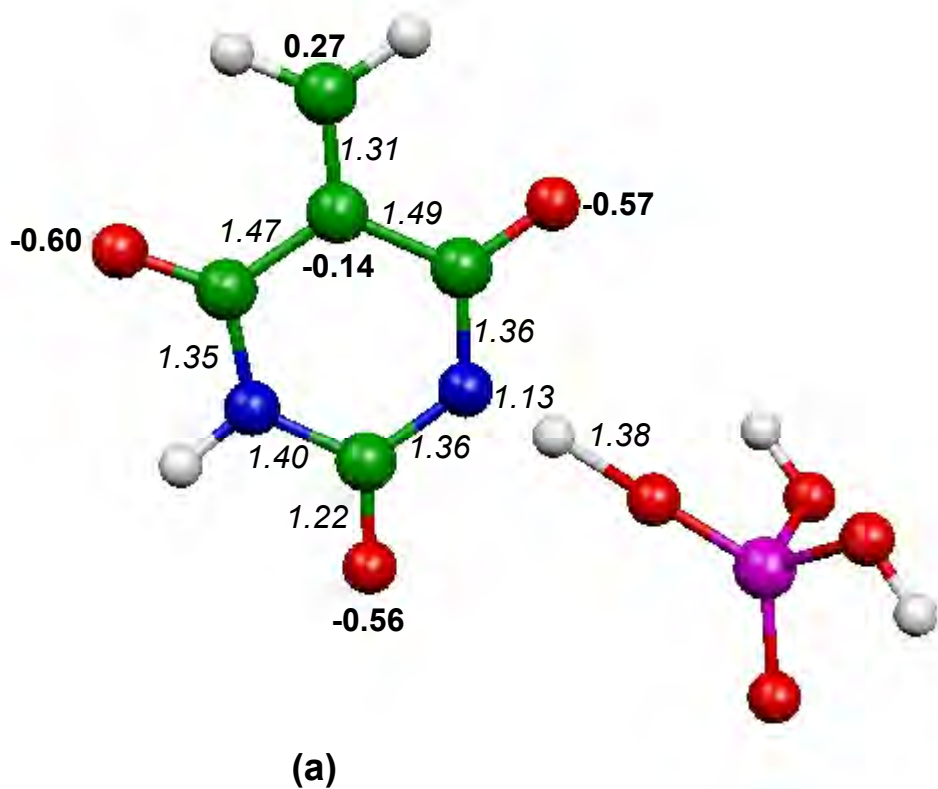
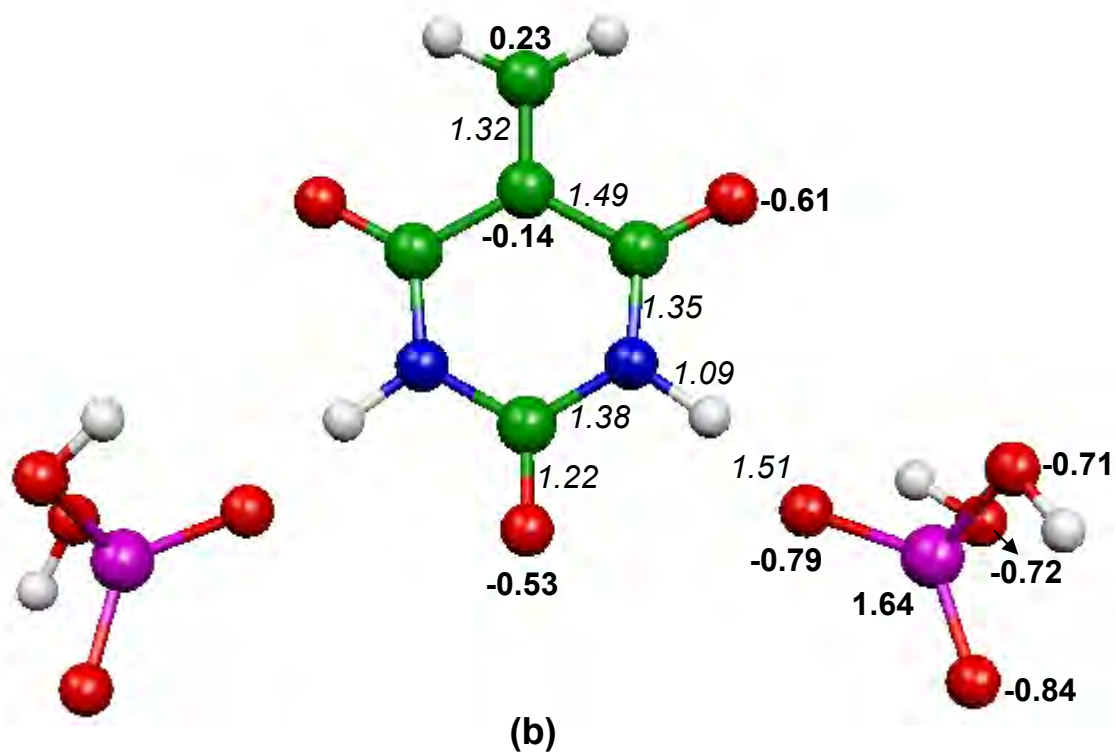
Figure 11 : Complexation de l'acide barbiturique par un anion  $AcO^-$  (a) un second  $AcO^-$  (b)

Ces distances varient respectivement lors de la seconde complexation à 1,51 Å et 1,09 Å valeurs allant dans des directions opposées puisque la première (O-H = 1,51 Å) est tellement importante qu'on ne peut parler de liaison hydrogène, surtout que la seconde (N-H = 1,09 Å) est relativement courte synonyme d'une forte liaison qui n'a pas été perturbée par l'approche du second (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sup>-</sup> (Figure 13).

Enfin nous estimons que la sélectivité observée pour un anion au dépend des autres, peut être reliée à la géométrie particulière du cycle barbiturique. De manière générale, l'affinité d'un substrat pour un récepteur est liée à des effets stériques et électrostatiques. Lors de la conception de capteurs chimiques, une méthode très employée pour obtenir une bonne sélectivité pour un substrat cible est l'adaptation de la géométrie du récepteur à celle de ce dernier. Dans le cas du complexe **4a**, les effets stériques doivent être relativement faibles car le cycle barbiturique est un récepteur ouvert, les groupements NH ne sont ni entourés de motifs à fort encombrement stérique ni au centre d'une cage de taille déterminée.



**Figure 12** : Formation supposée de l'adduit  $[4a.(H_2PO_4)]^-$ , répulsions empêchant la formation d'une seconde liaison hydrogène.



**Figure 13** : complexation de l'acide barbiturique par un anion ( $H_2PO_4^-$ ) (a) un second ( $H_2PO_4^-$ ) (b)

La géométrie particulière de l'acide barbiturique semble cependant jouer un rôle important, les liaisons groupements NH, avec lesquels les anions peuvent former des liaisons hydrogène, sont orientés vers l'extérieur du cycle, tout comme les groupements carbonyles C=O qui peuvent être à l'origine de répulsions électrostatiques entre le récepteur et les anions. Ces effets sont particulièrement prononcés dans le cas des anions  $\text{AcO}^-$  et  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  qui possèdent des groupements C=O et P=O. Alors qu'une urée, au sein de laquelle les liaisons NH et C=O pointent dans des directions diamétralement opposées, peut former aisément des liaisons hydrogène avec l'anion acétate, le complexe **4a** forme plus difficilement ce type d'interaction avec ce même anion en raison de la géométrie particulière du récepteur barbiturique.

## 7. Interprétation théorique

Nous venons de voir que l'existence de répulsions exercées par les groupements carbonyles est à l'origine de la sélectivité du complexe **4a** vis-à-vis de l'anion fluorure. Dans le but d'avoir une meilleure compréhension de l'interaction entre l'anion fluorure  $\text{F}^-$  et le composé **4a**, des calculs de type DFT ont été effectués sur un complexe simplifié qu'on notera **4a<sub>s</sub>** (l'indice s pour simplifié), dans lequel les ligands dppe ont été remplacés par les phosphines  $\text{tBu}_2\text{HP}-(\text{CH}_2)-\text{PH}_2$ . Des calculs sur les composés **4a<sub>s</sub>.F<sup>-</sup>** et **4a<sub>s</sub>.(F<sup>-</sup>)<sub>2</sub>** ont aussi été effectués. L'optimisation de géométries des complexes **4a<sub>s</sub>**, **4a<sub>s</sub>.F<sup>-</sup>**, et **4a<sub>s</sub>.(F<sup>-</sup>)<sub>2</sub>** conduit aux structures moléculaires montrées sur la Figure 14. Il est important de noter que la géométrie optimisée du complexe **4a<sub>s</sub>** (Figure 14a) est plutôt en bonne concordance avec celle obtenue par diffraction des RX pour le complexe **4b** (Figure 5).

Généralement, les longueurs de liaisons Ru-C et C≡C, ainsi que les angles de liaisons Ru-C≡C, calculés, se trouvent dans une gamme de valeurs classiques pour des complexes similaires.<sup>[10]-[12],[15]-[20]</sup> Pareillement, les paramètres métriques associés au motif méthylène-barbiturique sont comparables à ceux généralement observés dans les composés apparentés.<sup>[8],[13],[14]</sup>



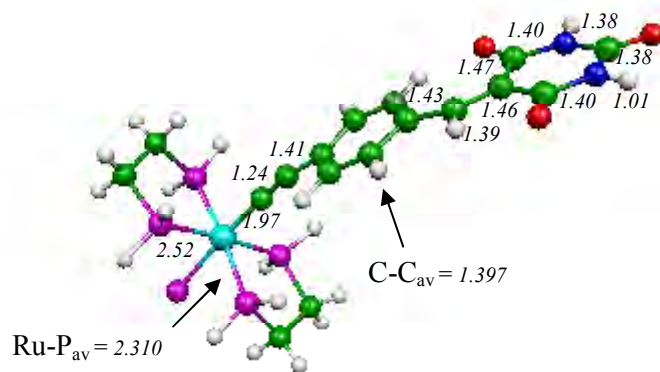
Comme attendu, le meilleur site pour la complexation de  $F^-$  a été trouvé sur un atome d'hydrogène du motif barbiturique (Figure **14b**). L'arrangement N-H-F est presque linéaire ( $177^\circ$ ). Curieusement, la distance H-F calculée est très courte (1,01 Å), légèrement plus longue que celle calculée dans le même contexte pour HF (0,92 Å). Systématiquement, la liaison N-H correspondante est considérablement affaiblie lors de la complexation, puisque sa distance passe de 1,01 Å dans le composé **4a<sub>s</sub>**, à 1,53 Å dans **4a<sub>s</sub>.F<sup>-</sup>**.

Cependant, il est important de mentionner qu'une déprotonation totale du motif barbiturique ne se produit pas au cours du processus de l'optimisation du complexe **4a<sub>s</sub>.F<sup>-</sup>**. L'énergie nécessaire à l'extraction de HF de **4a<sub>s</sub>.F<sup>-</sup>** a été calculée de 0,97 eV, valeur pas du tout négligeable. D'autre part, l'énergie de complexation de  $F^-$  sur le composé **4a<sub>s</sub>**, a été calculée de 2,45 eV. Cette complexation de  $F^-$  n'a pas seulement un effet local sur la géométrie, mais une action sur tout le composé, comme le montre par exemple le rallongement après complexation des longueurs des liaisons Ru-C et Ru-Cl (Figure **14a,c**).

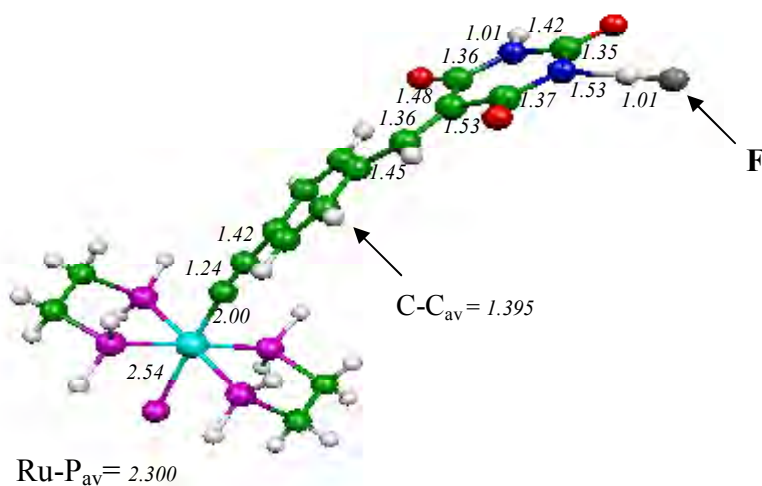
L'addition d'un second anion fluorure sur l'autre atome d'hydrogène du cycle barbiturique, a qualitativement un même effet que l'addition du premier (Figure **14c**). Cependant, les atomes de fluor dans le composé **4a<sub>s</sub>.(F<sup>-</sup>)<sub>2</sub>** sont moins fortement liés que ne l'est l'atome de fluor seul dans **4a<sub>s</sub>.(F<sup>-</sup>)**. La distance H-F varie de 1,01 Å dans **4a<sub>s</sub>.(F<sup>-</sup>)** à 1,09 Å dans **4a<sub>s</sub>.(F<sup>-</sup>)<sub>2</sub>**, tandis que la distance N-H correspondante est considérablement raccourci et passe de 1,53 Å à 1,36 Å. Systématiquement, l'énergie de complexation, calculée du second fluorure est inférieure comparée à celle du premier  $F^-$  (1,90 eV contre 2,45 eV). Ceci n'est pas surprenant en raison de l'accumulation de la charge négative (Figure **15**).

Le diagramme d'OM des composés **4a<sub>s</sub>**, et **4a<sub>s</sub>.(F<sup>-</sup>)** est représenté sur la Figure **16**, avec leurs pourcentage en participation d'atomes métalliques. Les dessins de la HOMO et la LUMO du complexe **4a<sub>s</sub>**, sont montrés sur la Figure **17**.

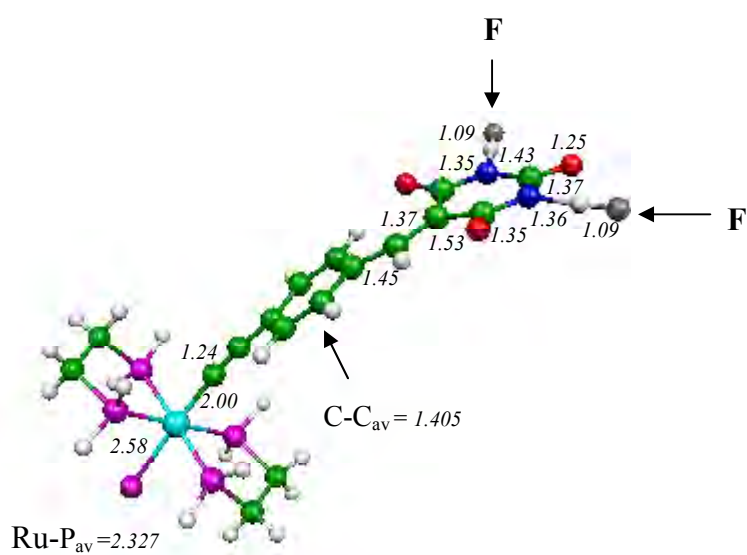
La HOMO est principalement localisée sur les atomes métalliques et n'a aucune contribution de la partie barbiturique. Elle peut être identifiée comme étant l'une des OM du groupe dit ( $t_{2g}$ ) composante du centre métallique Ru(II) coordiné d'une façon octaédrique. Elle est du type  $\sigma$  si l'on se réfère à la conjugaison « plane » de la partie organique de la molécule. Elle possède caractère antiliant Ru-C du type  $\sigma$  significatif, comme l'on peut usuellement observer pour les HOMOs des complexes métal-alcyne apparentés.<sup>[21]</sup>



(a)



(b)

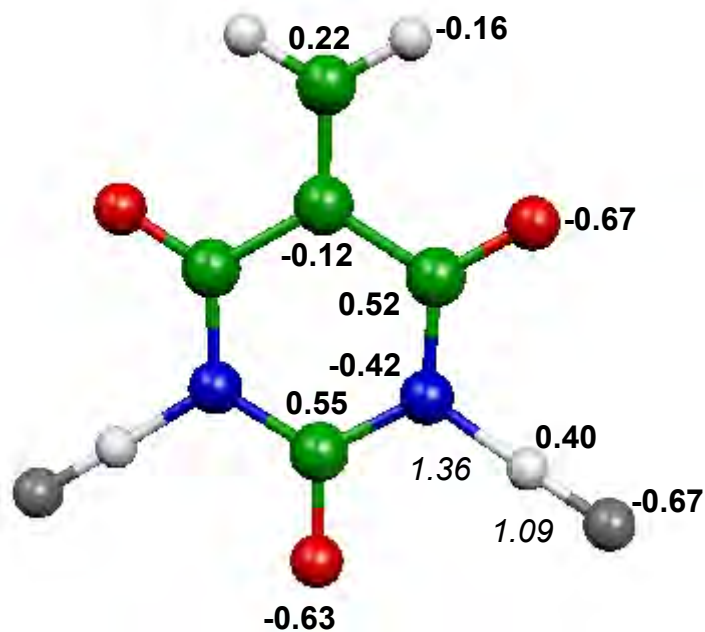


(c)

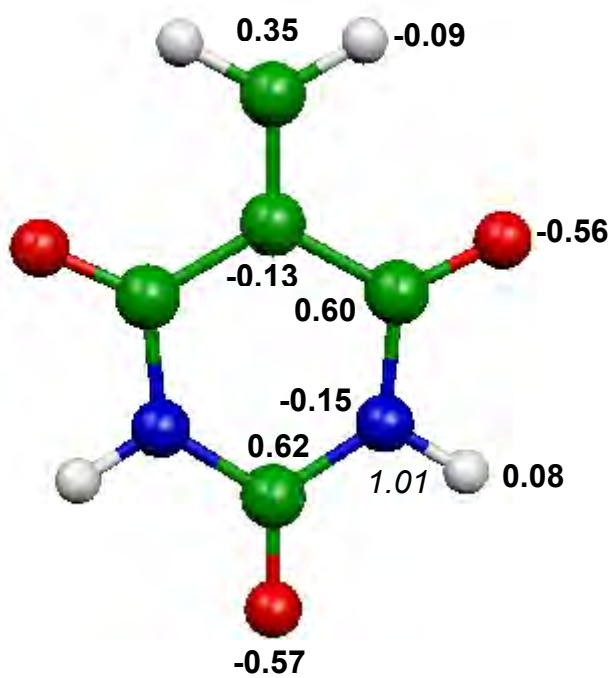
Figure 14: Géométries optimisées des complexes  $4a_s$  (a)  $4a_s.F$  (b) et  $4a_s.(F)_2$  (c)

La HOMO-1, située juste au dessous de la HOMO, est de type  $\pi$  par rapport à la conjugaison « plane » de la moitié barbiturique. Etant principalement localisée sur la partie organométallique du complexe (Cl : 7% ; Ru : 24% ; C<sub>2</sub> : 29%), elle possède une petite localisation sur la partie barbiturique du complexe.

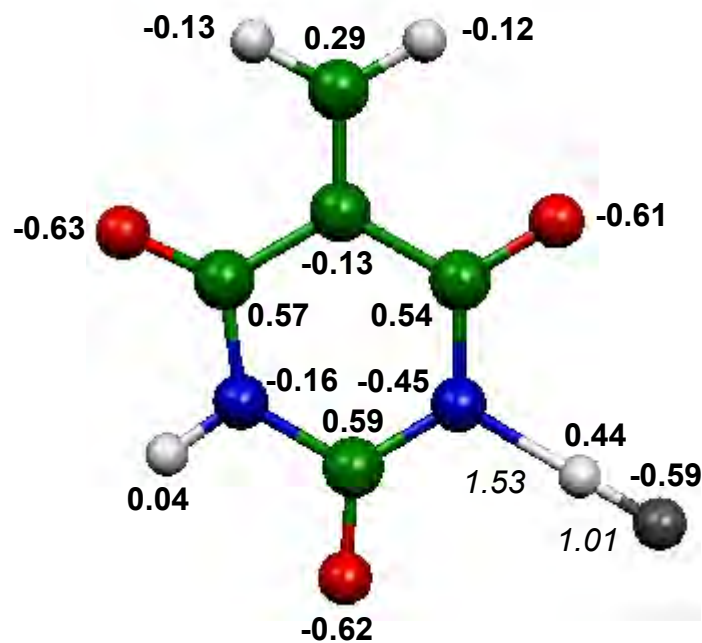
La HOMO-2 a la même symétrie de type  $\pi$  que la HOMO-1. Elle peut être identifiée comme étant une paire libre sur l'atome de chlore (Cl) avec de faibles participations sur Ru et C<sub>1</sub>. la LUMO du complexe **4a**, est située au milieu d'un important écart énergétique séparant les niveaux occupés de type t<sub>2g</sub> (HOMO) des niveaux antiliants métal-ligand du type d (généralement appelés e<sub>g</sub>\*). C'est une orbitale à caractère  $\pi$ , moyennement antiliante, localisée sur la partie organique de la molécule, majoritairement sur le cycle barbiturique.



(c)



(a)



(b)

**Figure 15 :** motif barbiturique (a) Complexation par un anion  $F^-$  (b) complexation par un second  $F^-$  (c)

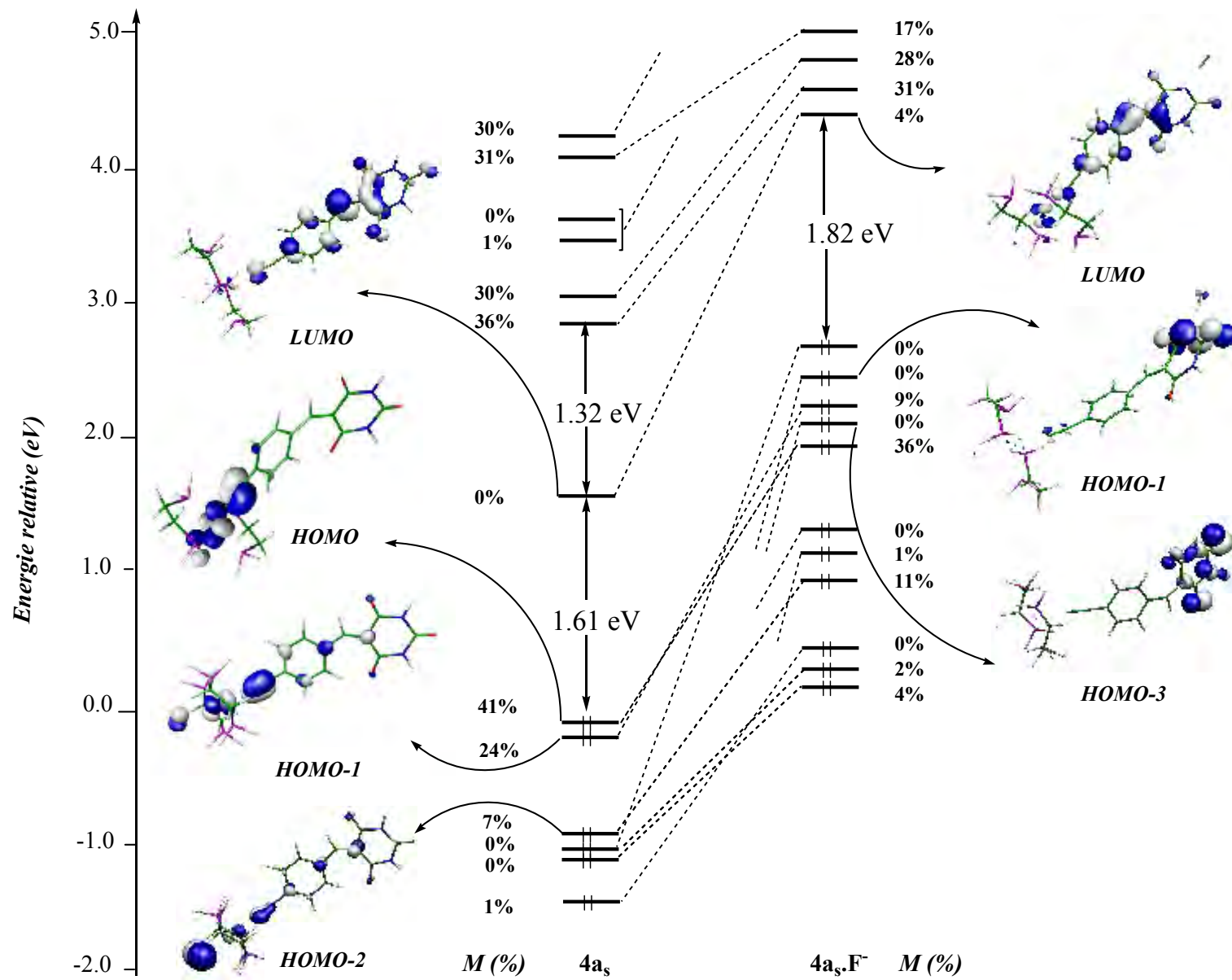
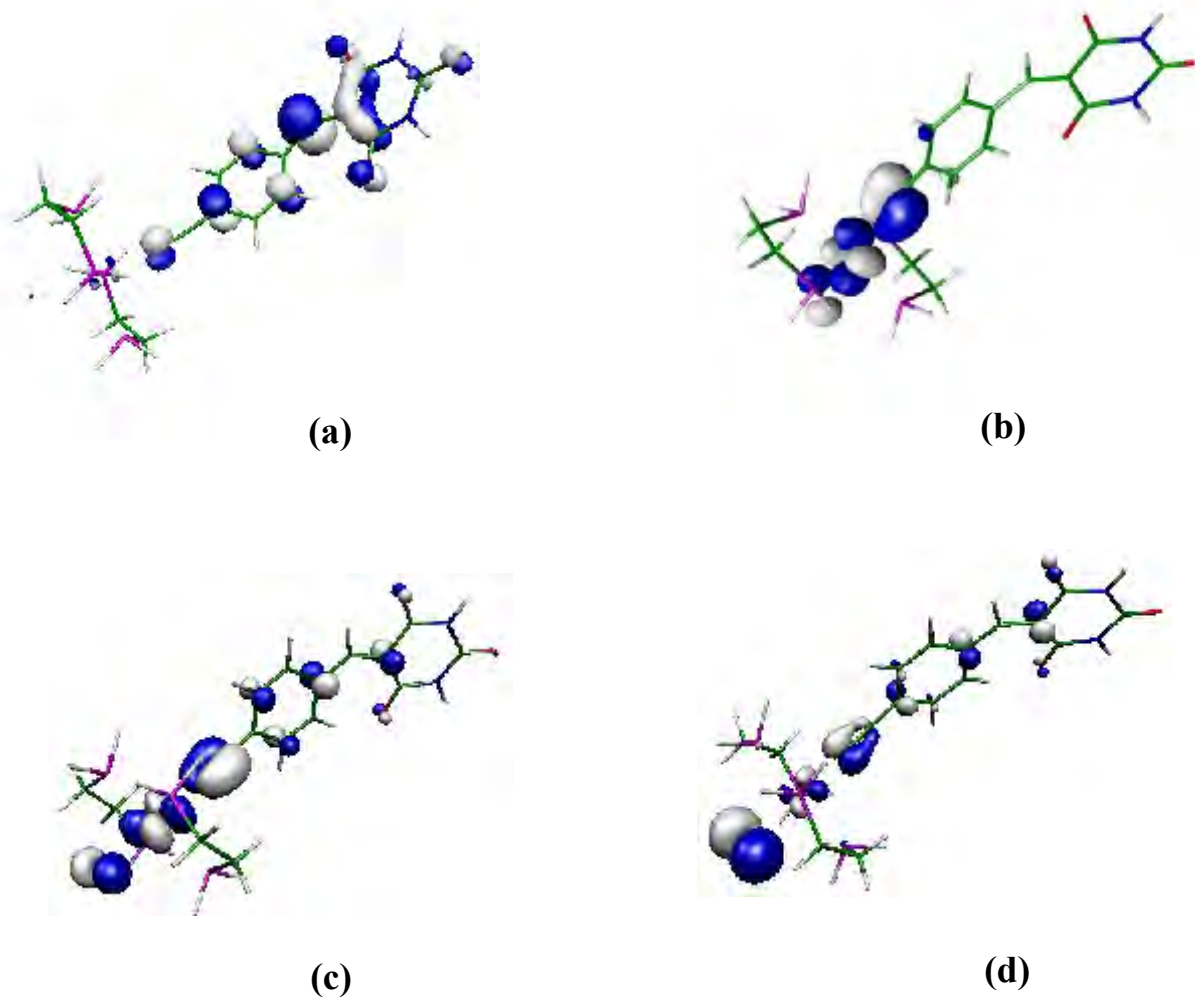


Figure 16: Diagrammes d'OM de  $4a_s$  et  $4a_s.F^-$

La complexation du composé **4a<sub>s</sub>**, par le premier anion fluorure F<sup>-</sup>, provoque une déstabilisation de toutes ses OM. La rationalisation de cet effet peut être approximativement expliqué par un effet de charge négative, qui est différent de celui associé au recouvrement et qui affecte seulement un couple d'orbitales de type  $\sigma$  N-H. Ce dernier est un effet localisé tandis que le premier agit sur des distances plus longues. Cependant, plus la distance est courte plus la déstabilisation due à l'effet de charge négative est importante. Par conséquent, la HOMO du complexe **4a<sub>s</sub>**, n'est pas aussi déstabilisée que la LUMO, étant donné que sa localisation est loin du cycle barbiturique où la complexation a lieu, contrairement à la LUMO qui est à une localisation significative sur le cycle barbiturique terminal du complexe. Il en résulte que l'écart énergétique séparant ces deux orbitales augmente considérablement (Figure 16). Il s'avère donc que la HOMO du complexe **4a<sub>s</sub>**, n'est plus la HOMO de **4a<sub>s</sub>**,(F<sup>-</sup>), car d'autres orbitales moléculaires de **4a<sub>s</sub>**, qui ont une plus grande localisation sur la partie organique de la molécule permettent une plus forte déstabilisation après la complexation par F<sup>-</sup>. Cependant l'écart HOMO-LUMO de **4a<sub>s</sub>**,(F<sup>-</sup>) est plus grand que celui de **4a<sub>s</sub>**, conséquence de la très grande déstabilisation de la LUMO de **4a<sub>s</sub>**.

De ces résultats on peut prévoir un déplacement après complexation, des transitions optiques mettant en jeu les orbitales frontières de F<sup>-</sup>. Un tel effet est cohérent avec le changement dans le spectre d'absorption visible du complexe **4a<sub>s</sub>**, après complexation par un anion fluorure.

Dans le but d'avoir une meilleure et précise vue sur ces propriétés optiques, nous avons effectués des calculs TDDFT sur les complexes **4a<sub>s</sub>**, et **4a<sub>s</sub>**,(F<sup>-</sup>) (voir annexe). Dans le cas du composé non complexé **4a<sub>s</sub>**, les deux transitions de plus basses énergies sont calculées pour  $\lambda = 662$  nm (force de l'oscillateur = 0,30) et  $\lambda = 509$  nm (force de l'oscillateur = 0,73). La différence avec les valeurs expérimentales correspondantes (588 nm et 375 nm) respectivement est significative et peut être attribuée à la précision intrinsèque de la méthode TDDFT, ainsi que les effets de solvant qui n'ont pas été pris en compte dans nos calculs TDDFT en raison de la taille des modèles calculés. Cependant une analyse qualitative de ces transitions et de leurs déplacements après complexation du complexe **4a<sub>s</sub>**, par F<sup>-</sup> est possible comme c'est décrit ci-après.



**Figure 17** : Orbitales Frontières du complexe  $4a_s$ , LUMO (a) HOMO (b) HOMO-1 (c) et HOMO-2 (d)

La longueur d'onde égale à 662 nm est associée à une transition de la HOMO-1 à la LUMO. Une contribution mineure de la HOMO-2 est aussi calculée. Donc cette transition peut être décrite comme correspondant à un transfert, de la partie organométallique à la moitié barbiturique terminale de la molécule. C'est une transition  $\pi$  (ligand + métal) à  $\pi$  (ligand).

La longueur d'onde égale à 509 nm est quant elle associé à la transition de la HOMO-2 à la LUMO. Une mineure contribution de la LUMO-1 est aussi calculée. Cette transition  $\pi$  (ligand) à  $\pi$  (ligand) est aussi associée à un transfert, de la partie organométallique à la moitié barbiturique terminale de la molécule.

Dans le cas du complexe **4a<sub>s</sub>(F<sup>-</sup>)**, les deux transitions de plus basses énergies sont calculées pour  $\lambda = 481$  nm (force de l'oscillateur = 0,23) et  $\lambda = 476$  nm (force de l'oscillateur = 0,46) (Tableau 2). La longueur d'onde égale à 481 nm est associée à une transition, d'une combinaison du type  $\pi$  des paires libres sur l'azote et l'oxygène du cycle barbiturique vers la LUMO. Cette transition de basse énergie n'est pas présente dans le composé **4a<sub>s</sub>**, non complexé. Elle apparaît dans **4a<sub>s</sub>(F<sup>-</sup>)** en raison de la grande déstabilisation des paires libres du barbiturique par la charge négative de F<sup>-</sup>. La longueur d'onde égale à 476 nm correspond à celle égale 662 nm dans le composé seul **4a<sub>s</sub>**. Elle est autant déplacée en raison d'une importante déstabilisation de la HOMO en connection avec le niveau occupé impliqué.

**Tableau 2:** Principales transitions calculées pour les complexes **4a<sub>s</sub>** et **4a<sub>s</sub>F<sup>-</sup>**.

Complexe <b>4a<sub>s</sub></b>				Complexe <b>4a<sub>s</sub>F<sup>-</sup></b>			
Energie (nm)	Force de l'Oscillateur	Composition (%)		Energie (nm)	Force de l'Oscillateur	Composition (%)	
662	0.30	76a→78a	62	481	0.23	78a→82a	58
662	0.30	75a→78a	36	481	0.23	80a→82a	23
509	0.73	75a→78a	56	481	0.23	77a→82a	12
509	0.73	76a→78a	32	476	0.46	80a→82a	57
509	0.73	70a→78a	6	476	0.46	78a→82a	17
375	0.35	70a→78a	35	476	0.46	77a→82a	13
375	0.35	76a→80a	29	476	0.46	76a→82a	7
375	0.35	68a→78a	11	382	0.20	76a→82a	32
375	0.35	69a→78a	11	382	0.20	74a→82a	20
318	0.78	75a→80a	65	382	0.20	72a→82a	13
318	0.78	62a→78a	21	382	0.20	75a→82a	10
318	0.78	64a→78a	6	382	0.20	71a→82a	8
				382	0.20	80a→82a	6
				338	0.53	72a→82a	27
				338	0.53	70a→82a	22
				338	0.53	81a→90a	19
				338	0.53	80a→88a	5



## Conclusion

Les complexes métalliques à ligand acétylure sont largement étudiés pour leur propriétés de transfert d'électrons au travers de la chaîne carbonée (fils moléculaires) et de polarisabilité (optique non linéaire). Au cours de ce chapitre le choix s'est orienté vers un autre domaine d'application : celui des capteurs chimiques moléculaires. Les expérimentateurs ont émis l'hypothèse selon laquelle les propriétés intrinsèques des complexes de type "M- C≡C-R" pourraient servir à la transcription, optique ou électrochimique, par le métal M de phénomènes de reconnaissance moléculaire survenant sur le groupement fonctionnel R. Un des objectifs des expérimentateurs a été atteint, qui consiste en l'élaboration de nouveaux complexes organométalliques de type ruthénium-acétylure capables d'effectuer la reconnaissance moléculaire d'anions en milieu organique.

Dans un premier temps ils ont réussi à synthétiser une série de nouveaux systèmes Donneur-Transmetteur-Accepteur associant *via* divers ponts  $\pi$ -conjugués, un centre métallique [RuCl(dppe)<sub>2</sub>(C≡C)] riche en électrons à des dérivées de l'acide barbiturique fortement électroattracteurs. Ces différents composés, intensément colorés en raison d'un fort transfert de charge métal → acétylure, présentent un comportement solvatochromique : leur coloration dépend très clairement de la capacité du solvant à donner ou à accepter une liaison hydrogène. L'étude de ce comportement par spectrophotométrie d'absorption UV-visible a permis de montrer que les systèmes à accepteur barbiturique sont essentiellement des donneurs de liaisons hydrogène, ils sont très sensibles aux accepteurs de telles interactions.

Nous nous sommes intéressé au comportement du complexe à Transmetteur phényle et Accepteur barbiturique en présence d'anions inorganiques. Ce composé se révèle particulièrement sensible à la présence de l'anion fluorure, ce qui se traduit par une modification du transfert de charge métal → acétylure et donc des propriétés optiques du système. Le motif barbiturique peut former des liaisons hydrogène avec des anions grâce à ses groupements NH, l'existence de répulsions exercées par les groupements carbonyles est à l'origine de la sélectivité originale de ce motif vis-à-vis de l'anion fluorure. L'analyse théorique détaillée élaborée au cours de ce chapitre a eu pour but d'élucider cette sélectivité de l'anion fluorure au dépend des autres anions.

## Références

- [1] J. Andriès, *Thèse de doctorat*, Université de Rennes 1, **2004**, n° 3079.
- [2] (a) D. Touchard, P. H. Dixneuf, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 409, 178-180. (b) D. Touchard, P. Haquette, S. Guesmi, L. Le Pichon, A. Daridor, L. Toupet, P. H. Dixneuf, *Organometallics* **1997**, 16, 3640. (c) D. Touchard, P. Haquette, A. Daridor, A. Romero, P. H. Dixneuf, *Organometallics* **1998**, 17, 3844.
- [3] (a) S. Rigaut, O. Maury, D. Touchard, P. H. Dixneuf, *Chem. Commun.* **2001**, 373. (b) N. Auger, D. Touchard, S. Rigaut, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, *Organometallics*. **2003**, 22, 1638.
- [4] J. Perruchon, *Thèse de doctorat*, Université de Rennes 1, **2003**, n° 2759.
- [5] (a) C. Lebreton, D. Touchard, L. Le Pichon, A. Daridor, L. Toupet, P. H. Dixneuf, *Inorg. Chim. Acta.* **1998**, 272, 188. (b) Y. Zhu, D. B. Millet, M. O. Wolf, S. Rettig, *J. Organometallics* **1999**, 18, 1930.
- [6] J. L. Brédas, G. B. Street, B. Thémans, J. M. André, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 1323.
- [7] C. E. Powell, M. P. Cifuentes, J. P. Morall, R. Stranger, M. G. Humphrey, M. Samoc, B. Luther-Davies, G. A. Heath, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 602.
- [8] J.-L. Fillaut, M. Price, A. L. Johnson, J. Perruchon, *Chem. Commun.* **2001**, 739.
- [9] J. F. Létard, R. Lapouyade, W. Rettig, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 1705.
- [10] (a) A.M. Mc Donagh, M.G. Humphrey, M.Samoc, B. Luther-davies, S. Houbrechts, T. Wada, H. Sasabe, A. Persoons, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1405. (b) A.M. Mc Donagh, M.G. Humphrey, M.Samoc, B. Luther-davies, *Organometallics* **1999**, 18, 5195. (c) S. Hurst, M.P. Cifuentes, J.P. Morrall, N.T. Lucas, I.R. Whittall, M.G. Humphrey, I. Asselberghs, A. Persoons, M.Samoc, B. Luther-davies, A.C. Willis, *Organometallics* **2001**, 20, 4664.
- [11] (a) C. Lebreton, D. Touchard, L. LePichon, A. Daridor, L. Toupet, P.H. Dixneuf, *Inorg. Chem. Acta.* **1998**, 272, 188. (b) Y. Zhu, D.B. Millet, M.O. Wolf, S. Rettig, *J. Organometallics*. **1999**, 18, 1930.
- [12] C.E. Powell, M.P. Cifuentes, J.P. Morrall, R. Stranger, M.G. Humphrey, M.Samoc, B. Luther-davies, G.A. Heath, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 602.
- [13] Y.Li, L.B. Snyder, D.R. Langley, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, 13, 3261.
- [14] R. Deans, A.O. Cuello, T.H. Gallow, M. Ober, V. M. Rotello, *J. Chem. Soc.; Perkin Trans.2* **2000**, 1309.
- [15] I.R. Whittall, M.P. Cifuentes, M. J. Costignan, M.G. Humphrey, S.C. Goh, B.W. Skelton, A.H. White, *J. Organometall. Chem.* **1994**, 471, 193.

- [16] R. Nast, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *47*, 89.
- [17] J. Manna, K.J. John, M.D. Hopkins, *Adv. Organometal. Chem.* **1995**, *38*, 79.
- [18] C.E. Powell, M.P. Cifuentes, A.M. Mc Donagh, S.K. Hurst, N.T. Lucas, C.D. Delfs, R. Stranger, M.G. Humphrey, S. Houbrechts, I. Asselberghs, A. Persoons, D.C.R. Hockless, *Inorg. Chem. Acta.* **2003**, *352*, 9.
- [19] R.H. Naulty, A.M. Mc Donagh, I.R. Whittall, M.P. Cifuentes, M.G. Humphrey, S. Houbrechts, J. Maes, A. Persoons, G.A. Heath, D.C.R. Hockless, *J. Organometal. Chem.* **1998**, *563*, 137
- [20] (a) D. Touchard, P. Haquette, A. Daridor, A. Romero, P.H. Dixneuf, *Organometallics* **1998**, *17*, 3844. (b) S. Rigaut, F. Monnier, F. Mousset, D. Touchard, P.H. Dixneuf, *Organometallics* **2002**, *21*, 2657. (c) R.F. Winter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2121. (d) S. Rigaut, O. Maury, D. Touchard, P.H. Dixneuf, *Chem, Commun.* **2001**, 373.
- [21] M.I. Bruce, P. J. Low, K. Costuas, J.-F. Halet, S.P. Best, G. A. heath, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122(9)*, 1949-1962.

## **CHAPITRE IV :**

**Structure électronique des complexes  $[\text{Fe}(t\text{-BuTp})_2]\text{PF}_6$   
et  $[\text{Fe}(t\text{-BuTp}^{\text{Me}})_2]\text{PF}_6$  : Interprétation théorique de leurs propriétés  
magnétiques.**

## 1. Introduction

Les complexes de métal, volatiles, contenant les poly (1-pyrazol-1-yl) borates comme ligands, forment une large classe de composés ayant un intérêt crucial en chimie de coordination.<sup>[1]</sup> Ces ligands, communément appelés ‘scorpionates’ à cause de la forme de leur structure, ont été introduit par Trofimenko à la fin des années 1960.<sup>[2]</sup> Ils sont aujourd’hui bien établis en tant que ligands en chimie de coordination.<sup>[3],[4]</sup> Trofimenko et al, ont reporté la préparation et la caractérisation d’une large variété de ces complexes de métaux de transitions contenant des ligands du type  $R_nB(pz)_{4-n}$  ( $R= H, CH_3, tBu$ ) où  $pz = 1$ -pyrazolyl ( $C_3N_2H_3$ ) ou un pyrazolyl substitué  $0 \leq n \leq 2$ . Les études par diffraction de RX ont montré que dans la plupart de ces complexes, les ligands sont tridentate ( $n = 0$  ou  $1$ ), monoanioniques donneurs de 6 électrons dans une coordination faciale avec un mode de liaison  $k^3$ . Les complexes dérivés peuvent être générés en variant les substituants, sur l’atome de bore ou sur l’une des positions des cycles pyrazolyles. Cela donne la possibilité d’existence d’un grand nombre de structures, permettant la conception de ligands appelés ‘scorpionates’ ayant des caractéristiques stériques et électroniques très spécifiques.<sup>[3],[4]</sup> Ces ligands sont versatiles, et facilement accessibles en chimie de coordination, ils peuvent avoir un large domaine d’application surtout en chimie analytique, la catalyse et enfin la chimie des matériaux.

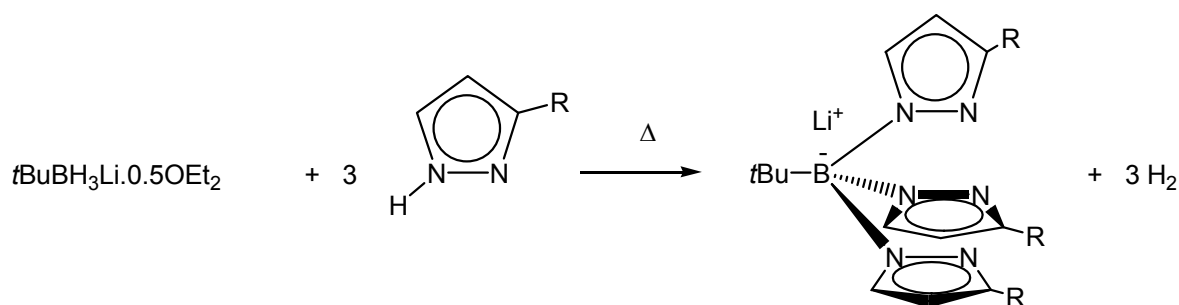
Les complexes poly (1-pyrazol-1-yl) borates possèdent des caractéristiques variées et uniques.<sup>[2b]</sup> Le premier complexe ayant été caractérisé par diffraction des RX est le composé  $[HB(C_3N_2H_3)_3]_2Co$ , dont la structure a été mise en évidence par le Dr C. T. Prewitt.<sup>[5]</sup> Parmi les complexes connus dans la littérature, les complexes avec l’ion Fe(II) Fertris(pyrazolyl)borate, qui forment une classe de composés d’un grand intérêt en raison de leur propriétés magnétiques intéressantes. Ces complexes possèdent des moments magnétiques typiques avec des états fondamentaux pouvant être de bas spin comme de haut spin. Ces caractéristiques dépendent à la fois de la nature des substituants à la périphérie de la molécule,<sup>[6]</sup> ainsi que de la température.<sup>[6],[7]</sup>

Au cours de ce chapitre nous allons nous intéresser à l’étude théorique des composés  $Fe[t-BuB(pz)_3]_2$  et  $Fe[t-BuB(3Mepz)_3]_2$ , comprendre la relation entre leurs structures électroniques et leurs géométries, et en déduire leur propriétés magnétiques.

## 2. Synthèse des complexes $[Fe(t-BuTp)_2]PF_6$ et $[Fe(t-BuTp)^{Me}]_2PF_6$

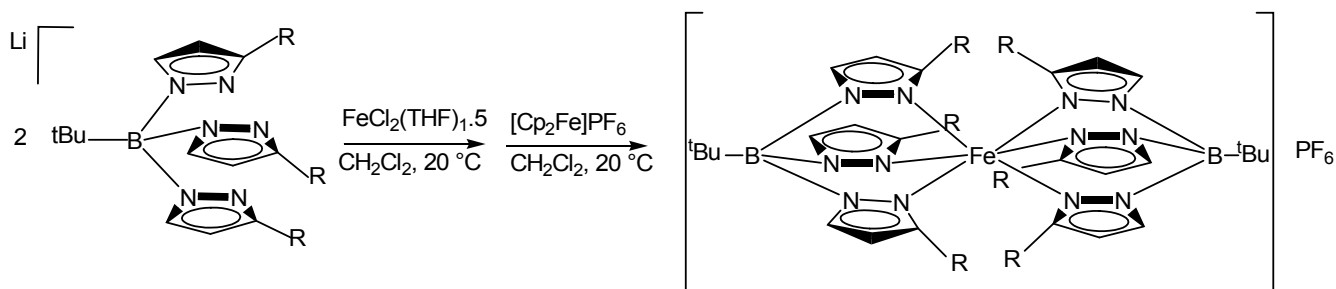
Les nouveaux composés poly (1-pyrazol-1-yl) borates ont été synthétisés par J.-R. Hamon et collaborateurs de l'UMR 6509 chimie organométallique et catalyse CNRS Université de Rennes 1.

Les composés  $[\text{Fe}(t\text{-BuTp})_2]\text{PF}_6$  et  $[\text{Fe}(t\text{-BuTp}^{\text{Me}})_2]\text{PF}_6$  ont été préparés par la voie de synthèse représentée sur le Schéma 1B, ils sont obtenus sous forme de sels {tert-butyl[tris(3-R-pyrazolyl)]borato}Fer(III) hexafluorophosphate,  $[\text{Fe}(t\text{-BuTp}^{\text{R}})_2]\text{PF}_6$  où le terme  $[\text{Tp}^{\text{R}}]^-$  est une écriture condensée du ligand pyrazolyl substitué ( $\mathbf{B}(\text{pz})_3$  si (R = H) et  $\mathbf{B}(\mathbf{3Mepz})_3$  si (R = Me). Malgré les conditions hétérogènes dues à l'insolubilité des réactifs, les deux sels de  $\text{PF}_6^-$  ont été isolés sous forme poudre microcristalline de couleur rouge, avec un bon rendement 85% et 69% respectivement pour (R = H, Me). Ils sont solubles dans les solvants organiques polaires et sont aussi bien stables en tant que solides qu'en solution. Au contraire les espèces intermédiaires Fe(II) souffrent d'une extrême faible solubilité dans les solvants organiques usuels, ce qui nécessite leur purification. Aucune tentative pour les isoler n'a été effectuée.



R = H, **1a**; Me, **1b**; *i*-Pr, **1c**; *t*-Bu, **1d**; Ph, **1e**

(A)



R = H **1**  
R = Me **2**

(B)

**Schéma 1** : voies générales de synthèse de : Ligand  $[\text{t-BuTp}^{\text{R}}]^-$  (A) Bis{tert-butyl[tris(3-R-pyrazolyl)]borato}Fer(III) (B).

### 3. Description des structures

Pour des raisons de simplicité, nous appellerons tout le long de ce chapitre respectivement, les complexes  $[\text{Fe}(t\text{-BuTp})_2]\text{PF}_6$  et  $[\text{Fe}(t\text{-BuTp}^{\text{Me}})_2]\text{PF}_6$  par **1** et **2**. Ces deux complexes ont été isolés et caractérisés par diffraction des RX.<sup>[8]</sup> Leurs structures moléculaires sont nettement similaires, contenant chacune un atome de Fer au centre, en sandwich entre deux ligands tridentate ayant trois atomes d'azotes liants  $[t\text{-BuB}(\text{pz}^{\text{R}})_3]^-$  (R = H, **1**; Me **2**). L'atome de Fer est ainsi coordonné d'une façon  $\text{ML}_6$  et vérifiant la règle de l'octet. Les complexes **1** et **2** cristallisent respectivement dans les systèmes monoclinique et orthorhombique, dans les groupes d'espace  $\text{P2}_1/\text{n}$  et  $\text{Pbcn}$ , l'atome Fe(III) est situé au centre d'inversion de chaque structure. La maille élémentaire de chacun des deux complexes contient 4 molécules, et une molécule de solvant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Le complexe **2** par exemple consiste en deux unités centrosymétriques, contenant chacune un atome de Fer dans un environnement octaédrique  $[\text{Fe}(t\text{-BuTp})_2]^+$ , et un anion  $\text{PF}_6^-$  occupant une position générale Tableau 1.

**Tableau 1:** Principales Données cristallographiques et paramètres de structure des composés, **1** et **2**

	<b>composé 1</b>	<b>composé 2</b>
Formule Empirique	$\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{F}_6\text{N}_{12}\text{P}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{F}_6\text{FeN}_{12}\text{P}$
Masse, $\text{g mol}^{-1}$	824.03	823.26
Collection T, K	110 (2)	293(2)
Systeme cristallin	Monoclinique	orthorhombique
Groupe d'espace	$\text{P2}_1/\text{n}$	$\text{Pbcn}$
$a$ (Å)	11.6712(2)	10.0554(1)
$b$ (Å)	21.5213(3)	18.6230(3)
$c$ (Å)	14.5322(2)	20.5137(3)
$\alpha$ (°)	90.0	90.0
$\beta$ (°)	100.3087(5)	90.0
$\gamma$ (°)	90.0	90.0
$V$ (Å <sup>3</sup> )	3591.27(9)	3841.43(9)
Z	4	4

Les principales longueurs et d'angles de liaisons pour les deux complexes sont rassemblés dans le Tableau 2. Les valeurs des distances Fe-N très proches ainsi que les légères déviations des angles de liaisons des valeurs idéales 90 et 180°, indiquent que pour les deux composés, l'atome Fe(III) central adopte une coordination octaédrique presque parfaite.

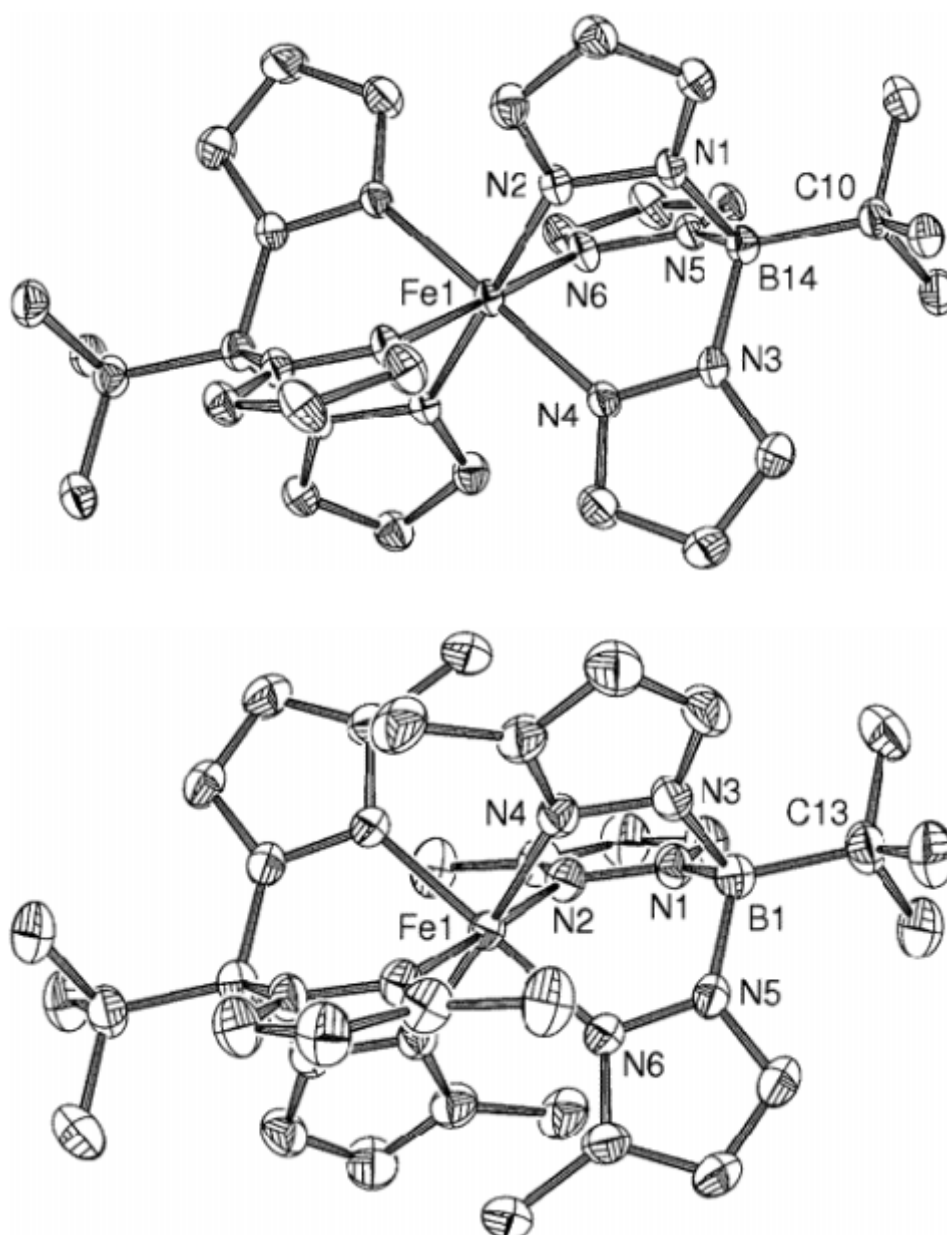
D'ailleurs ces paramètres de liaison sont en bonne conformité avec les complexes à bas spin ( $S=1/2$ ) de Fe(III), en accord avec les mesures de susceptibilité magnétique en solution ou à l'état solide, expérimentalement obtenus pour les deux complexes.

Les six cycles pyrazolyl de chaque complexe sont essentiellement plans, leurs longueurs et angles de liaisons sont de l'ordre de celles trouvées dans la littérature. Notons que dans la moitié cationique non substituée du composé **1**, les longueurs de liaisons des deux atomes de Fer indépendants varient entre 1,934 à 1,940 Å. D'après nos connaissances, ces distances Fe-N sont les distances les plus courtes jamais enregistrées pour ce genre de complexes. Elles sont en effet plus courtes que celles reportées pour les entités  $[\text{Fe}(\text{Tp})_2]^+$  où les distances Fe-N sont en moyenne égales à 1,957 Å.<sup>[9]</sup> Ce raccourcissement de liaison dans le complexe **1**, est causé par un contact intraligand entre les substituants encombrants *tert*-butyl et les groupes pyrazolyl liés à l'atome de Bore.<sup>[10]</sup> Ces contraintes d'encombrement stérique du substituant *t*-Bu, font que les angles C(10)-B(14)-N varient entre 113,4-114,9°, soient plus grands que ceux d'un tétraèdre régulier (109,2°), avec la concomitante diminution des angles N-B(14)-N allant de (104,1-104,8°). Ce contact intraligand n'induit pas uniquement la déviation de la sphère de ligand de l'atome de Bore, de sa géométrie tétraédrique idéale, mais il limite le libre changement de conformation des cycles pyrazolyl et entraîne un rapprochement des atomes d'azote donneurs d'électrons à l'atome de Fer central. Tous cela doit être un facteur qui a fait que les six longueurs de liaisons Fe-N soient presque égales.

Le complexe **2** substitué par des groupements méthyles en position-3, montre des caractéristiques structurales similaires à celles de son homologue **1**, que ce soit aux environs de l'atome de Bore ou de l'atome de Fer (Figure 1). La coordination autour de l'atome de Fer est presque un octaèdre parfait, avec de courtes distances Fe-N allant de 1,951 à 1,958 Å, et des angles de liaisons N-Fe-N dans une gamme rétrécie variant de 89,9 à 90,18° Tableau 2. En raison de l'empêchement stérique du substituant *t*-Bu, la sphère de coordination autour de l'atome de Bore est aussi distordue avec une valeur moyenne des angles C-B-N et N-B-N respectivement de 113,6 et 105,0(2)°. Les distances B-C et B-N sont identiques dans les deux composés (Tableau 2). La différence majeure entre les deux structures est la valeur des angles N-N-Fe et N-N-B qui varie dans des directions opposées. Considérant la moyenne des angles N-N-Fe et N-N-B dans le complexe **2**, respectivement de 118,44 et 120,15°, les valeurs moyennes des angles correspondantes dans **1** sont respectivement égales à 122,18 et 118,7°.



Cette extension, contraction est probablement la meilleure disposition pour minimiser les répulsions stériques entre les six groupes méthyles au sein du composé **2**. Une contrainte stérique aussi reflétée au niveau de la séparation B---Fe : 3,116 Å dans **2** contre 3,083 Å dans **1**.



**Figure 1** : Structures Moléculaires de  $[Fe(t-BuTp)_2]PF_6$  (**1**, haut) et de  $[Fe(t-BuTp^{Me})_2]PF_6$  (**2**, bas), les atomes d'hydrogène et l'anion  $PF_6^-$  ont été omis pour clarté.

## 4. Etude des ligands $[t\text{-BuTp}^{\text{R}}]^-$

Les ligands tert-butyl-poly[pyrazolyl-1-yl]borate], appelés à cause de leurs contraintes d'encombrement stérique, deuxième génération de ligands 'scorpionate' ont été isolés sous forme de sels de lithium, ils sont très réactifs vis-à-vis des métaux de transitions pour former des complexes. Dans le but d'ajuster l'arrangement spatial autour du métal coordiné, et donc le comportement de ces nouveaux ligands (scorpionate). Nous nous sommes intéressés aux séries de ligands *tert*-butyl bore, 3-substitués par une variété de substituants sur les cycles pyrazolyls. Le groupement *t*-Bu substitué sur l'atome de bore est innocent et spectateur, il a été choisi par prévention d'une éventuelle dégradation de ligand via une réaction sur la liaison B-H, pour augmenter aussi la solubilité des ligands dans des solvants polaires, et pour éviter une isomérisation 3-5 d'un cycle pyrazolyl 3-substitué. La plupart des recherches ont traité avec les ligands hydridotris(pyrazolyl)borates  $[\text{Tp}^{\text{R}}]$ , tandis que peu d'études ont été reportées pour ceux substitués sur l'atome de bore.<sup>[11]</sup> Cette substitution sur l'atome de bore induit de grands changements dans les comportements électronique et stérique des complexes qu'ils forment. Afin de mieux comprendre le comportement de ces ligands et leur mode de coordination nous avons effectué des calculs du type DFT sur les motifs  $[t\text{-BuTp}^{\text{R}}]^-$  (R = H, Me). Schéma 2.

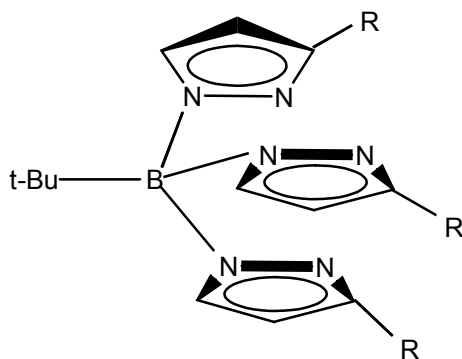
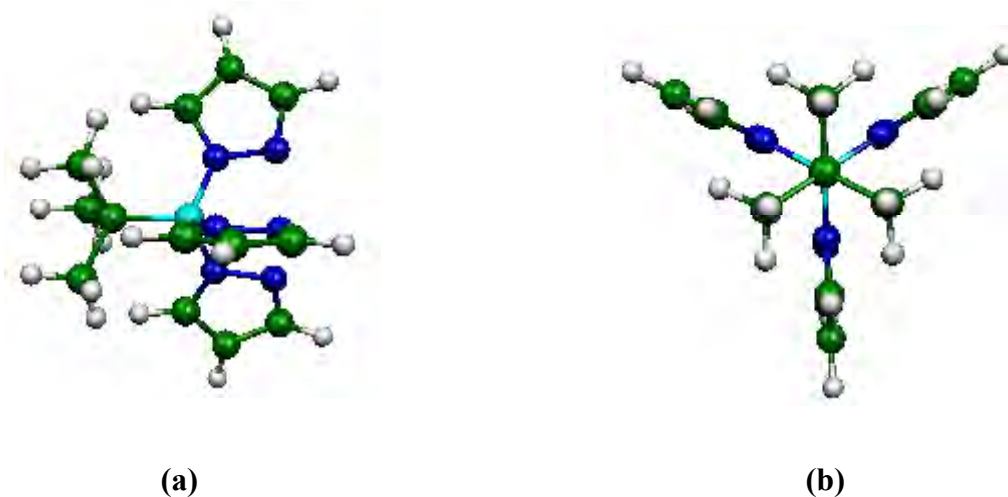


Schéma 2 : Structure moléculaire du ligand  $t\text{-BuTp}^{\text{R}}]^-$

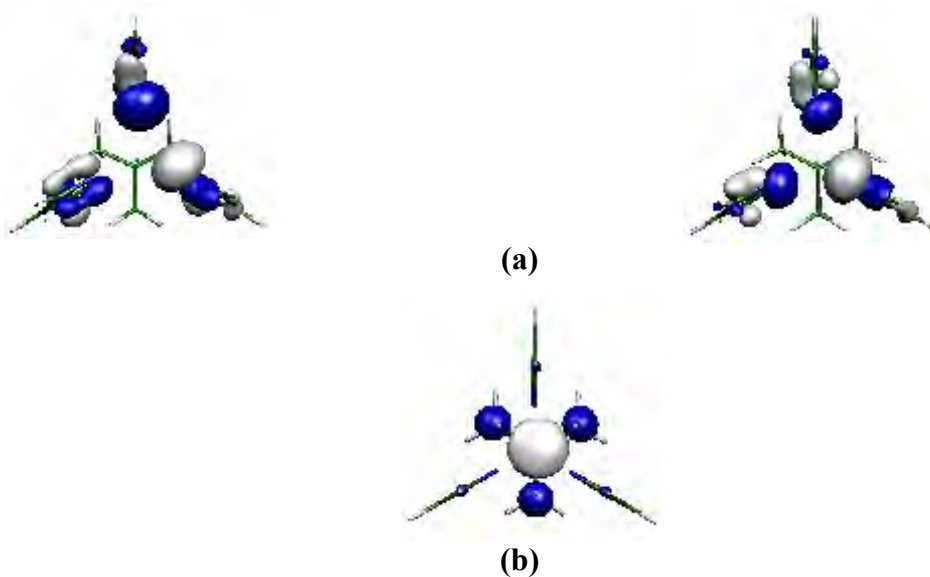
### 4.1. Le ligand $[t\text{-BuTp}]^-$ (R = H)

Le ligand  $[t\text{-BuTp}]^-$  est un ligand tridentate c'est-à-dire qu'il est donneur de six électrons  $\pi$ , il peut former des séries de complexes analogues à ceux formés par le ligand cyclopentadiényle. Sa géométrie a été optimisée en symétrie  $C_{3v}$ , sa structure moléculaire est montrée sur la Figure 2. Les distances B-N sont équivalentes et égales à 1,596 Å, la distance B-C est de l'ordre de 1,70 Å

L'atome de bore est hybridé  $sp^3$  dans un environnement tétraédrique un peu distordu, puisque l'angle de liaison C-B-N est de  $111,40^\circ$  valeur plus grande que celle d'un tétraèdre régulier  $109,2^\circ$ . Les angles N-B-N sont égaux à  $107,46^\circ$ . L'écart HOMO-LUMO calculé est de  $1,20\text{ eV}$ , valeur significative qui nous permet de dire que l'état fondamental est un singulet. La HOMO de symétrie  $e_1$  représentée sur la Figure 3, est majoritairement localisée sur les paires libres des atomes d'azote qui vont être à l'origine de la formation des liaisons Fe-N dans le complexe. La LUMO  $a_1$  quant elle est localisée sur le *t*-Bu et n'est pas impliquée dans la formation des liaisons Fe-N.



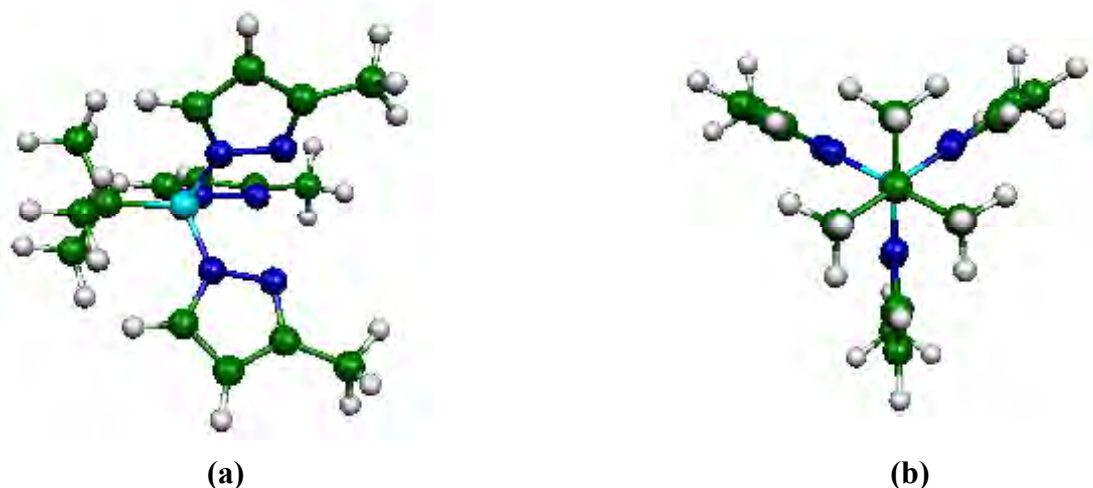
**Figure 2:** Géométrie optimisée du ligand  $[t\text{-BuTp}]^-$  décalée (a) éclipsée (b)



**Figure 3 :** HOMO ( $e_1$ ) (a) LUMO ( $a_1$ ) (b) du ligand  $[t\text{-BuTp}]^-$

## 4.2. Le ligand $[t\text{-BuTp}^{\text{Me}}]^-$ (R = Me)

La Géométrie du ligand  $t\text{-BuTp}^{\text{Me}}]$  a été optimisée en symétrie  $C_{3v}$ , une vue de sa structure moléculaire est schématisée sur la Figure 4, elle est presque similaire à celle du ligand non substitué. Les distances B-N sont égales à 1,596 Å, la distance B-C est de 1,696 Å. Les angles de liaisons N-B-N sont de 107,46° et C-B-N de l'ordre de 111,41°. L'écart HOMO-LUMO a été calculé de 1,31 eV, une valeur assez importante pour conférer une bonne stabilité à ce genre de ligands. On peut aussi déduire que l'état fondamental est un état singulet. Les OF du ligand  $[t\text{-BuTp}^{\text{Me}}]$  sont montrées sur la Figure 5, on voit bien que la HOMO est principalement localisée sur les atomes d'azote donneurs d'électrons (paire libres  $\sigma_N$ ), qui sont à l'origine de la formation du complexe  $[\text{Fe}(t\text{-BuTp}^{\text{Me}})_2]$ . La LUMO localisée sur le groupement  $t\text{-Bu}$ , n'est pas impliquée dans ce genre d'interactions.



**Figure 4 :** Structure moléculaire optimisée du ligand  $[t\text{-BuTp}^{\text{Me}}]^-$  décalée (a) éclipsée (b)



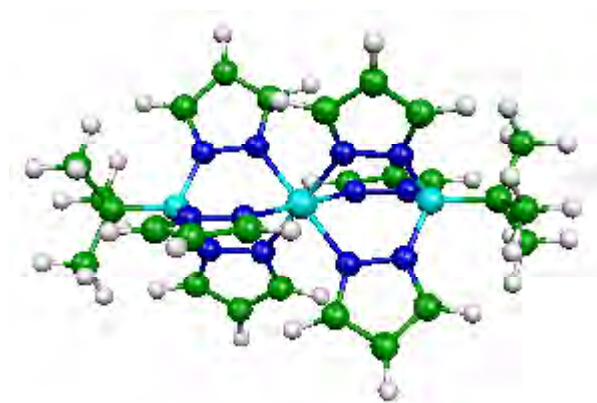
**Figure 5 :** HOMO ( $a_2$ ) (a) LUMO ( $a_1$ ) (b) du ligand  $[t\text{-BuTp}^{\text{Me}}]^-$

Le calcul de fréquences des modes normaux de vibrations pour ces deux types de ligands a révélé des valeurs de fréquences imaginaires ( $84i\text{ cm}^{-1}$  et  $83i\text{ cm}^{-1}$ ) pour Le ligand [*t*-BuTp]<sup>-</sup> et ( $68i\text{ cm}^{-1}$  et  $64i\text{ cm}^{-1}$ ) pour le ligand [*t*-BuTp<sup>Me</sup>]<sup>-</sup>. Une étude poussée a montré que ces fréquences imaginaires sont essentiellement dues à des rotations des groupements méthyles du *t*-Bu, ainsi qu'à des contacts intraligands entre l'encombrant substituant *t*-Bu et les cycles pyrazolyl.

## 5. Le Complexe [Fe(*t*-BuTp)<sub>2</sub>]

Pour bien compléter l'étude de ces complexes, comprendre leur mode de liaison et déduire leur propriétés magnétiques, il nous a paru utile d'effectuer une investigation théorique sur les modèles [Fe(*t*-BuTp<sup>R</sup>)<sub>2</sub>] où ( R = H, Me). Ces composés neutres de Fe(II) résultent de la réduction mono-électronique du composé [Fe(*t*-BuTp<sup>R</sup>)<sub>2</sub>] PF<sub>6</sub> (R = H, Me).

La géométrie du complexe [Fe(*t*-BuTp)<sub>2</sub>], a été optimisée en symétrie D<sub>3d</sub>, sa structure moléculaire est représentée sur la Figure 6. Les principales données calculées sont regroupées dans le Tableau 2. Elles sont comparables avec les données expérimentales, les distances Fe-N sont toutes égales à 1,963 Å. Les angles N-Fe-N intraligands (*Cis*) sont égaux à 88,12° comme mentionné dans le Tableau 2, tandis que les angles interligands pyrazolyl (*Trans*) sont de l'ordre de 91,27°. En moyenne, les angles de liaisons dans l'environnement de l'atome de Fer central sont calculés égaux à 89,7° et 180°, ce qui permet de dire que le métal est dans un mode de coordination octaédrique presque parfait. Tous ces paramètres calculés, ainsi que la valeur de L'écart HOMO-LUMO calculée (2,71 eV), nous laisse dire que l'état fondamental du complexe est un singulet calculé plus stable que le quintuplet de 1,28 eV et du triplet de 1,60 eV.



(D<sub>3d</sub>)

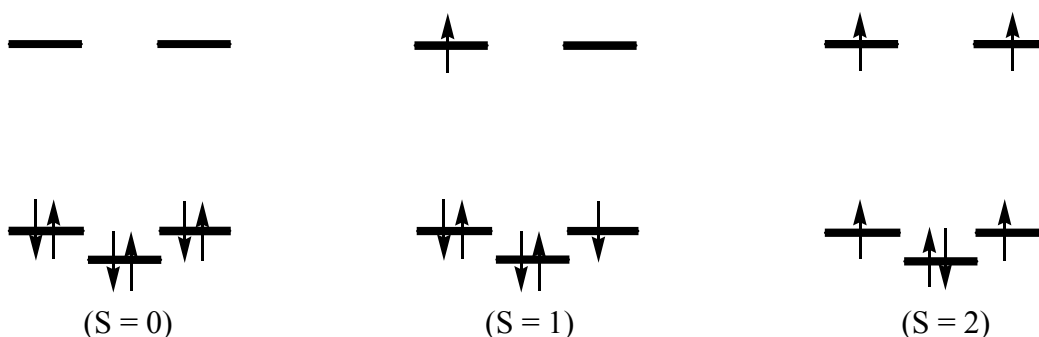
**Figure 6 :** Géométrie optimisée du complexe [Fe(*t*-BuTp)<sub>2</sub>]

**Tableau 2:** Principales données calculées pour les complexes  $[Fe(t-BuTp)_2]^q$ ,  $[Fe(t-BuTp^{Me})_2]^q$  et  $[Fe(HTp)_2]^q$  [ $q = 0, +1$ ], en symétrie  $D_{3d}$ . Les valeurs expérimentales sont données entre parenthèses d'après la référence <sup>[15]</sup>

Complexe	$[Fe(t-BuTp)_2]$ ( $D_{3d}$ )			$[Fe(t-BuTp)_2]^+$ ( $D_{3d}$ )	$[Fe(t-BuTp^{Me})_2]$ ( $D_{3d}$ )			$Fe(t-BuTp)_2^{Me+}$ ( $D_{3d}$ )	$[Fe(HTp)_2]$ ( $D_{3d}$ )			$[Fe(HTp)_2]^+$ ( $D_{3d}$ )
	(S = 0)	(S = 1)	(S = 2)	(S = 1/2)	(S = 0)	(S = 1)	(S = 2)	(S = 1/2)	(S = 0)	(S = 1)	(S = 2)	(S = 1/2)
Etat de spin	(S = 0)	(S = 1)	(S = 2)	(S = 1/2)	(S = 0)	(S = 1)	(S = 2)	(S = 1/2)	(S = 0)	(S = 1)	(S = 2)	(S = 1/2)
Energie relative (eV)	0	1,60	1,28	5,86	0	1,38	0,83	5,66	0	1,42	0,86	6,19
Ecart HOMO-LUMO (eV)	2,71	-	-	-	2,50	-	-	-	2,59	-	-	-
Longueurs de liaisons (Å)												
Fe-N	1,963 (1,955)	2,056	2,154	1,964 (1,936)	1,998 (1,978)	2,094	2,191	1,999 (1,955)	1,983	2,089	2,197	1,982
N-N	1,372 (1,369)	1,372	1,372	1,372 (1,372)	1,381 (1,378)	1,380	1,381	1,380 (1,371)	1,367	1,365	1,366	1,367
N-B	1,587 (1,576)	1,591	1,597	1,587 (1,577)	1,581 (1,571)	1,587	1,593	1,581 (1,570)	1,544	1,547	1,549	1,544
B-C (H)	1,652 (1,645)	1,661	1,668	1,650 (1,627)	1,669 (1,652)	1,674	1,681	1,661 (1,633)	1,189	1,202	1,203	1,195
B---Fe	-	-	-	3,200 (3,083)	-	-	-	3,171 (3,116)	-	-	-	3,104
Angles de liaisons (°)												
N-Fe-N	88 (87)	85	84	87(87)	89 (89)	87	84	89 (89)	88	87	85	88
N-N-Fe	121 (122)	122	121	122(122)	119 (118)	119	119	119 (118)	118	119	117	119
N-N-B	118 (118)	119	120	119 (118)	120 (120)	121	121	121 (120)	118	119	120	118
N-B-C (H)	113 (113)	113	112	114 (113)	113 (113)	112	112	113 (113)	111	111	110	112
N-B-N	105 (105)	106	106	104 (104)	106 (106)	106	107	105 (105)	107	108	109	107

Ces résultats sont en accord avec le fait que le complexe  $[\text{Fe}(t\text{-BuTp})_2]$  soit diamagnétique (bas spin), donc en accord avec les propriétés magnétiques expérimentales du composé.<sup>[12]</sup>

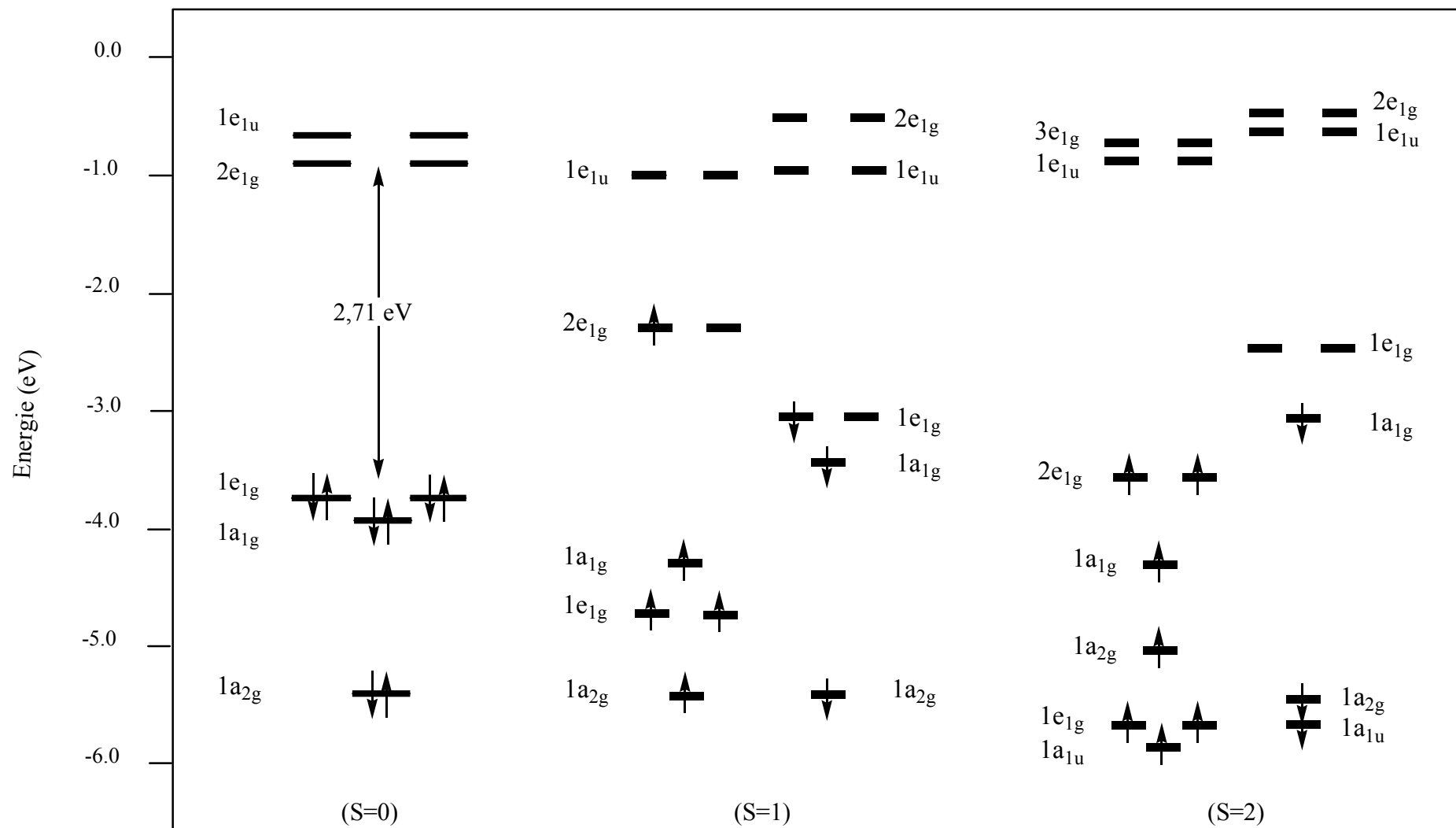
Les distances Fe-N calculées pour le complexe dans son état quintuplet (haut spin), sont considérablement plus longues (2,154 Å), une valeur similaire à celles rencontrées dans des complexes à haut spin apparentés.<sup>[13]</sup> le diagramme énergétique d'OM représenté sur la Figure 7, montre le passage du composé de l'état fondamental (bas spin) (singulet), où la configuration électronique s'écrit  $1e_{1g}^4 1a_{1g}^2 2e_{1g}^0$ , à l'état excité (haut spin) (quintuplet), où sa configuration électronique s'écrit alors:  $1a_{1g}^2 1e_{1g}^1 1e_{1g}^1 2e_{1g}^1 2e_{1g}^1$ . Ces configurations électroniques s'écrivent dans le cas où l'environnement de l'atome métallique est un octaèdre régulier de la façon suivante :  $t_{2g}^6 e_{1g}^0$  (bas spin)(singulet)  $\rightarrow$  ( $t_{2g}^4 e_{1g}^2$ )(quintuplet). (Schéma 3 et Figure 8). C'est-à-dire en termes spectroscopiques un changement d'état de spin du (bas spin)  $^1A_{1g}$  vers le haut spin  $^5T_{2g}$ .



**Schéma 3 :** Les configurations électroniques du Fe(II) dans le complexe  $[\text{Fe}(\text{BuTp})_2]$

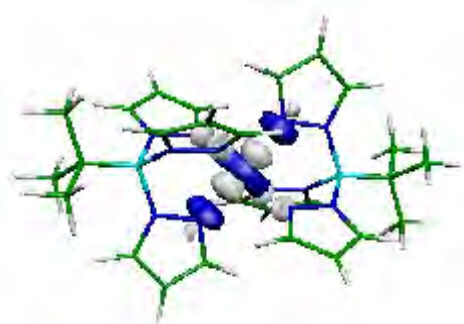
## 6. Le Complexe $[\text{Fe}(t\text{-BuTp}^{\text{Me}})_2]$

La géométrie du complexe  $[\text{Fe}(t\text{-BuTp}^{\text{Me}})_2]$ , a été optimisée en symétrie  $D_{3d}$ , sa structure moléculaire est représentée sur la Figure 9. Les principales données calculées sont regroupées dans le Tableau 2. Les distances Fe-N optimisées sont égales à (1,998 Å). Elles sont légèrement plus longues que les distances expérimentales correspondantes.

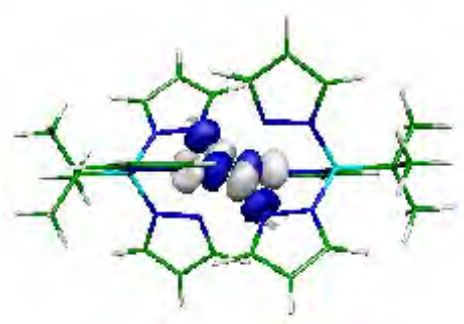


**Figure 7 :** Diagramme d'OM de  $[Fe(t-BuTp)_2]$ , dans ses états singulet, triplet et quintuplet.

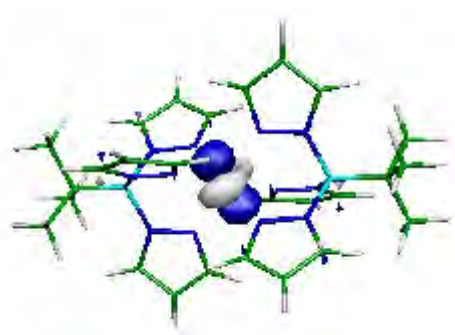




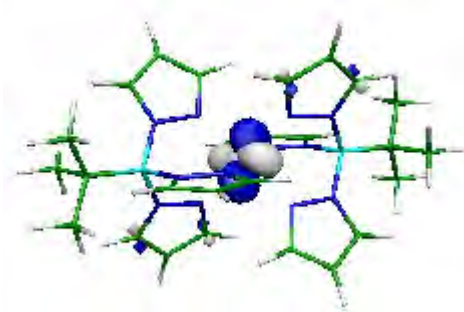
LUMO ( $E_{1g}^* : 1$ )



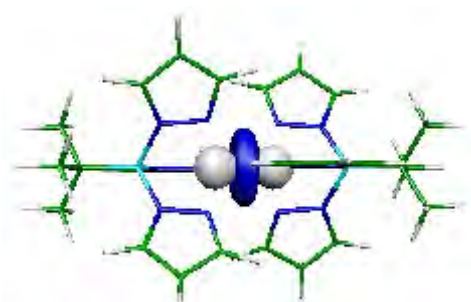
LUMO ( $E_{1g}^* : 2$ )



HOMO ( $E_{1g} : 1$ )



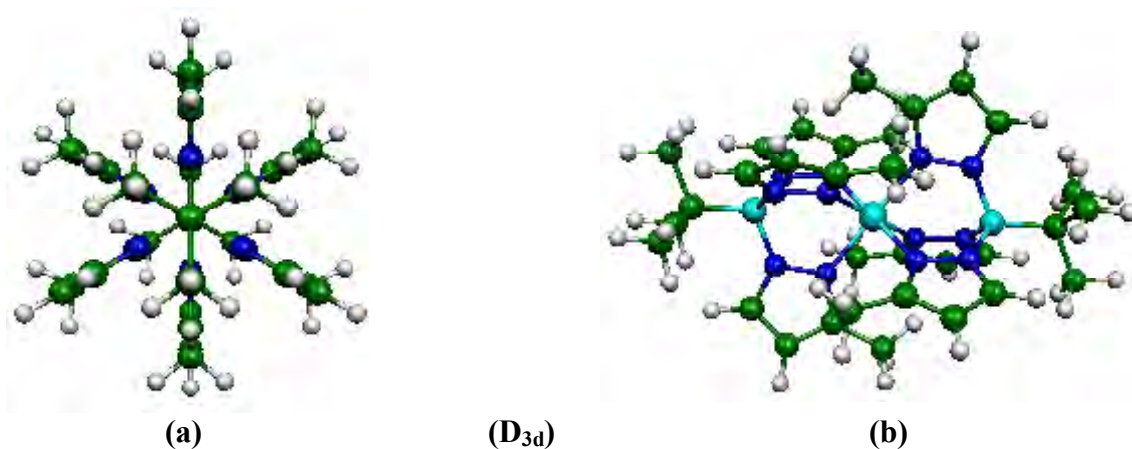
HOMO ( $E_{1g} : 2$ )



HOMO ( $A_{1g}$ )

**Figure 8** : Orbitales Frontières ' $t_{2g}, e_g$ ' du complexe  $[Fe(t-BuTp)_2]$ , dans son état fondamental singulet

Les angles N-Fe-N sont égaux à  $89,4^\circ$  et  $180^\circ$ , synonymes d'une coordination du Fe(II) dans un octaèdre presque parfait. L'écart HOMO-LUMO a été calculé de 2,50 eV, une valeur significative qui permet d'affirmer que l'état fondamental du complexe est un singulet, calculé plus stable que le triplet de 1,38 eV et de 0,83 eV que le quintuplet. Ces résultats sont en bonne concordance avec le fait que le complexe soit diamagnétique.<sup>[12]</sup> Le mode de coordination étant similaire que celui du complexe non substitué, le diagramme énergétique de la Figure 7, n'étant pas affecté lors de la substitution des cycles pyrazolyl par des groupements méthyles, les orbitales frontières sont donc similaires à celles représentées sur la Figure 8, la configuration électronique s'écrit alors de la même façon  $t_{2g}^6 e_{1g}^0$  lorsque l'état fondamental est un singulet (bas spin), et  $t_{2g}^4 e_{1g}^2$  lorsque le complexe est dans son état quintuplet (haut spin) (Figure 7 et Schéma 3).



**Figure 9 :** Géométrie optimisée du complexe  $[Fe(t-BuTp^{Me})_2]$  (a) (vue éclipsée)  
(b) (vue décalée)

Nous avons aussi effectué des calculs en méthode DFT, sur les cations  $[Fe(t-BuTp)_2]^+$  et  $[Fe(t-BuTp^{Me})_2]^+$ , Les structures moléculaires sont similaires à celles de leurs composés neutres respectifs (Figures 6 et 9). Cependant on note une augmentation des longueurs de liaisons Fe-N dans le cation substitué par les groupements méthyles par rapport à ceux calculées pour le cation non substitué. Cette variation des distances Fe-N optimisées est en parfait accord avec les données expérimentales regroupées dans le Tableau 2. Les courtes distances Fe-N calculées sont plutôt en bonne concordance avec le fait que les complexes cationiques Fe(III) soient de bas spin ( $S = 1/2$ ).

En accord avec les mesures de susceptibilité magnétique pour ces cations à l'état solide, [2,35  $\mu$  B(286°K) pour le complexe **1** ; 2,34  $\mu$  B (286°K) pour **2** et 2,19  $\mu$  B (90°K) pour les deux complexes]. Ces données sont en accord, mais un peu plus grands que la valeur mesurée pour l'ion de bas spin Fe(III) (  $S = \frac{1}{2}$ ; 1,73  $\mu$  B).

Pour mieux explorer comment l'introduction d'un substituant *t*-Bu sur l'atome de Bore, affecte la coordination dans ces complexes, il nous a paru nécessaire d'effectuer un calcul sur les espèces où le *t*-Bu est remplacé par un hydrure. Les principales données calculées pour les composés [Fe(*H*Tp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> et [Fe(*H*Tp)<sub>2</sub>] sont rassemblées dans le Tableau 2. On constate bien que les distances Fe-N sont plus grandes (1,982 Å) pour [Fe(*H*Tp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> contre (1,964 Å) pour [Fe(*t*-BuTp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, synonyme d'une diminution de l'encombrement stérique causé par le substituant *t*-Bu, qui forçait le rapprochement des atomes d'azote et de Fer.

Se basant sur nos données structurales (distances Fe-N) et sur celles reportées dans la littérature,<sup>[14]</sup> il apparaît clairement que pour les complexes bis[tris(pyrazolyl)borato]Fer(III), les substituants en position-3 du cycle pyrazolyl n'ont pas un rôle significatif dans l'augmentation des longueurs de liaisons Fe-N. Les distances Fe-N par contre paraissent plus sensibles au substituant *t*-Bu, qui par son emplacement induit des contacts intraligand, plus ce substituant est encombrant, plus les distances Fe-N sont courtes : 1,937 Å (*t*-Bu) < 1,944 Å (pz)<sup>[15]</sup> < 1,954 Å (H)<sup>[14a]</sup> (distances moyennées pour les complexes non substitués). La conclusion est que les effets stériques causés par l'introduction de groupements méthyles à la position-3 du cycle pyrazolyl dans les composés dérivés du Fe(III) [Fe(RTp<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> n'est pas la cause principale des variations des longueurs de liaisons Fe-N. Cependant, l'état de spin est le facteur le plus important causant ce rallongement de longueurs de liaisons.

Enfin le calcul de fréquences des modes normaux de vibrations pour les deux complexes neutres [Fe(*t*-BuTp<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>], conduit à quelques valeurs imaginaires; (83i cm<sup>-1</sup>, 80i cm<sup>-1</sup>, 76i cm<sup>-1</sup>, 75i cm<sup>-1</sup>), pour [Fe(*t*-BuTp<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>]. Après les avoir visualisés à l'aide du logiciel Molekel, il s'est avéré que ces fréquences imaginaires étaient le résultat de rotations des groupements méthyles, substituants sur les cycles pyrazolyl. Il n'existe alors aucune distorsion notable de la structure. Celle dernière est donc bien stable dans sa symétrie D<sub>3d</sub>, qui est considérée comme un minimum de l'hypersurface de l'énergie potentielle.

## 7. Conclusion et remarques

Les complexes poly(pyrazolyl)borate possèdent des caractéristiques variées et uniques. En effet ceux avec l'ion Fe(II) forment une classe intéressante de composés en raison de leur propriétés magnétiques attrayantes. D'après l'étude élaborée sur les deux complexes  $[\text{Fe}(t\text{-BuTp})_2]$  et  $[\text{Fe}(t\text{-BuTp}^{\text{Me}})_2]$ , on a réalisé que les effets stériques des substituants à savoir les contacts intra- et interligand sont déterminants pour la configuration électronique de ces composés. Ces contacts intraligand ont tendance à restreindre le libre changement de conformation du ligand, et ne permettent donc pas aux atomes d'azotes donneurs d'être dans un environnement octaédrique idéal. Ils doivent être considérés comme un facteur qui fait que un état de bas spin est avantage. Le substituant *t*-Bu sur l'atome de bore force un arrangement étroit des groupes pyrazolyl coordinés et favorise ainsi la formation d'un complexe à bas spin avec un petit ion Fe(II).

On peut donc conclure que l'état de spin dans les complexes poly(pyrazolyl)borate de Fe(II), dépend extrêmement de la nature des substituants sur les ligands.

Il est bien connu qu'un ion métallique  $d^6$  dans un champ octaédrique, peut avoir soit un état fondamental  $^1A_1$  ou  $^5T_2$ . Aussi un phénomène de 'croisement de spin' est prédictible autour des valeurs critiques de la force du champ, de façon à ce qu'une simple variation de la température peut renverser la balance en faveur de l'un ou de l'autre des états fondamentaux. Dans ce contexte les complexes bis[poly(pyrazolyl-1yl)borate]Fer(II), qu'on vient d'étudier possèdent des moments magnétiques typiques pour l'un ou l'autre des états fondamentaux bas spin ou haut spin.

Ils dépendent à la fois de la nature du substituant à la périphérie de la molécule, ainsi que de la température. La configuration électronique des deux complexes à l'état solide dans leur état fondamental est décrit comme un équilibre de spin entre la configuration de bas spin  $^1A_{1g}$ , prédominante à une température inférieure à la température ambiante, et un état à haut spin  $^5T_{2g}$ , plutôt stable à plus de 391°K. Ce phénomène de 'croisement de spin' était dans un premier temps implicite par l'observation d'un changement de couleur du violet au blanc après chauffage. Il a été confirmé par mesures de susceptibilité magnétiques et des études de spectroscopie IR à 393°K

En conclusion, les contacts intra- et interligands sont les facteurs essentiels produisant la chimie unique des poly(pyrazolyl)borates.

## Références

- [1] (a) S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 479. (b) S. Trofimenko, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 17.
- [2] (a) S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1842-1844. 22. (b) S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 497-509. (c) S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943-980.
- [3] For an overview see for examples: (a) *Scorpionate and Related Ligands*; G. Parkin, ed.; Polyhedron Symposia-In-Print Number 26, *Polyhedron* **2004**, *23*, 195-508. (b) C. Pettinari, C. Santini, *Comprehensive Coordination Chemistry II*; Elsevier: New York, 2004; Vol. 1, pp 159-210. (c) N. Marques, A. Sella, J. Takats, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2137-2160. (d) F. T. Edelman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1656-1660. (e) H. Vahrenkamp, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 589-596. (f) M. Etienne, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *156*, 201-236. (g) D. L. Reger, *Coord. Chem. Rev.* 1996, *147*, 571-595. (h) N. Kitajima, W. B. Tolman, *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, *43*, 419-531. (i) G. Parkin, *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, *42*, 291-393.
- [4] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943-980.
- The abbreviations adopted here for hydridotris(pyrazolyl)borato ligands are based on those proposed by Trofimenko in reference 4. Thus, the hydridotris(pyrazolyl)borato ligands are represented by the abbreviation [Tp]<sup>-</sup>, with the 3- and 5-alkyl or aryl substituents listed respectively as superscripts, [Tp<sup>R,R'</sup>]<sup>-</sup>. If the fourth substituent on boron is anything other than hydrogen, the substituent is listed as a prefix, e.g., [RTp]<sup>-</sup> and [*t*-BuTp<sup>R</sup>]<sup>-</sup>. The same abbreviation system stands for the pyrazolyl ring, e.g., pz and pz<sup>R</sup>.
- [5] Preliminary results of a structural study (by Dr. C. T. pewit) on the four-coordinate tetrahedral cobalt complex [H<sub>2</sub>B(C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Co<sup>II</sup>.  
J. P. Jesson, *J. Chem. Phys.*, **1967**, *47*, 582.
- [6] (a) J. P. Jesson, S. Trofimenko, D. R. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3158. (b) J. P. Jesson, J. F. Weiher, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 1995. (c) S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6288. (d) J. P. Jesson, J. F. Weiher, S. Trofimenko, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 2058. (e) B. Hutchinson, L. Daniels, E. Henderson, P. Neil, G. J. Long, L. W. Becker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 1003.

- [7] (a) J. A. Real, B. Gallois, T. Granier, F. Suez-Panama, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4972. et references citées (b) H. A. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 293.
- [8] S. J. Mason, M. Hill, V. J. Murphy, D. O'Hare, D. J. Watkin, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *485*, 165-171.
- [9] S. H. Cho, D. Whang, K. N. Han, K. Kim, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 519-522.
- [10] Y. Sohrin, H. Kokusen, M. Matsui, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3928-3934.
- [11] H.V. R. DiasWanga, X. *Polyhedron* **2004**, *23*, 2533-2539.
- [12] S. Calogero, G. Gioia Lobbia, P. Cecchi, G. Valle, J. Friedl, *Polyhedron* **1994**, *13*, 87-97.
- [13] Salts of the type  $[\text{Fe}(\text{Tp})_2]^+[\text{Fe}(\text{Tp})\text{X}_3]^-$ ; X = Cl: (a) H. Fukui, M. Ito, Y. Moro-oka, N. Kitajima, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2868-2870. (b) S. H. Cho, D. Whang, K. N. Han, K. Kim, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 519-522. X = N<sub>3</sub> : see ref 74a. X = NCS :
- [14] (a) S.-H.Cho, D. Whang, K. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1991**, *12*, 107-109. (b) S. J. Mason, C. M. Hill, V. J. Murphy, D. O'Hare, D. J. Watkin, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *485*, 165-171. (c) S.-P. Yan, Z.-H. Jiang, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 396-402.
- [15] S. Trofimenko, J. A. Golen, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap, private communication.

## **CONCLUSION GENERALE**

L'ensemble des calculs les plus élaborés ont été réalisés en méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT), à l'aide du logiciel ADF. Il nous a paru utile et important de consacrer une bonne partie (Annexe A) pour expliquer les principes théoriques de cette méthode.

Le deuxième chapitre a porté sur l'étude des complexes du ligand naphthalène, une majorité des composés «réels» ou hypothétiques dont nous avons étudié la structure électronique respecte les règles de stabilité que nous avons rappelées dans le premier chapitre. Il n'en reste pas moins que les structures qu'ils adoptent ne sont pas toujours à priori prévisibles ou compréhensibles et seules des études poussées de leur structure électronique peuvent élucider les relations structure/nombre d'électrons existant au sein de leurs familles. Si la règle de stabilité fondamentale dite « principe de la couche fermée» est souvent satisfaite, la règle des 18 électrons qui en est un cas particulier peut être violée. C'est le cas par exemple des complexes binucléaires à 34 électrons (CpMn)<sub>2</sub>(naphthalène) qui peuvent être décrit à l'aide de deux formules résonnantes limites dont l'une correspond à un centre à 18 électrons et un autre à 16 électrons, et inversement pour l'autre. Dans le cas des composés mononucléaires le compte électronique à couche fermée le plus favorisé est celui avec un EVM de 18 et 16. Tandis que pour les complexes binucléaires, autorisant un grand nombre de comptes électroniques, avec ou sans liaison métal-métal, un compte avec un EVM de 34 est plus favorisé.

Dans le troisième chapitre nous nous sommes intéressé à une famille de complexes métalliques à ligand acétylure, qui sont largement étudiés pour leur propriétés de transfert d'électrons au travers de la chaîne carbonée (fils moléculaires) et de polarisabilité (optique non linéaire). Parmi ces complexes, Nous nous sommes particulièrement intéressé au comportement du complexe à Transmetteur phényle et Accepteur barbiturique en présence d'anions inorganiques. Ce composé se révèle sensible à la présence de l'anion fluorure. Sachant que le motif barbiturique peut former des liaisons hydrogène avec des anions grâce à ses groupements NH, il a été montré que l'existence de répulsions exercées par les groupements carbonyles est à l'origine de la sélectivité originale de ce motif vis-à-vis de l'anion fluorure, par rapport à d'autres anions inorganiques.

Les complexes poly (pyrazolyl) borate de Fe(II), ont fait l'objet de notre étude dans le dernier chapitre. Ces composés ont des propriétés magnétiques intéressantes, qui dépendent étroitement de la structure (la nature des substituants sur les ligands) et de la température. On a pu montré que pour les composés [Fe(*t*-BuTp<sup>R</sup>)<sub>2</sub>], l'état fondamental est un singulet bas spin en accord avec les mesures de susceptibilité magnétique expérimentales



## **ANNEXE**

## 1. Le logiciel de chimie quantique ADF

Le logiciel ADF (Amsterdam Density Functional) a été développé à Amsterdam par Baerends,<sup>[1]</sup> Ziegler, Te Velde et collaborateurs. Il s'appuie sur les équations de KS. Par défaut, les fonctionnelles locales d'échange et de corrélation utilisées sont respectivement celle de Slater et celle de Vosko et Nusair (VWN).<sup>[2]</sup> Les corrections sont respectivement non locales de l'échange et de la corrélation sont apportées respectivement en utilisant les fonctionnelles B88,<sup>[3]</sup> et P86.<sup>[4]</sup> Des corrections relativistes de type scalaires (SR) sont également proposées.<sup>[5]</sup> La résolution des équations KS se fait dans le cadre LCAO. Les éléments de la matrice de Fock  $F$  et de recouvrement  $S$  sont calculées numériquement par une procédure d'intégration numérique développée par te Velde.<sup>6</sup>

Le logiciel ADF utilise simultanément trois bases de fonctions slatériennes de type  $n\zeta$ .<sup>[7]</sup> Une base de fonctions slatériennes est utilisée pour reproduire avec précision les orbitales de coeur, déterminées par des calculs très précis dans les quels tous les électrons sont pris en compte (calcul dits tout électrons). Ces orbitales de cœur sont gelées c'est-à-dire qu'elles ne sont optimisées au cours du calcul SCF (approximation des cœurs gelées). La seconde base de fonctions slatériennes traite les orbitales de valence. Chaque OA est décomposée sur deux à trois fonctions slatériennes, augmentées éventuellement d'une ou de deux orbitales de polarisation. Enfin, une dernière base de fonctions slatériennes est utilisée pour reproduire la densité électronique totale de la molécule qui sert à calculer l'énergie d'échange-corrélation (base d'ajustement dite base de "fit").

A l'instar des codes classiques de chimie quantique comme Gaussian par exemple, le logiciel ADF donne à la quasi-totalité des observables d'un système. Une de ses particularités est de calculer que l'énergie de liaison totale de la molécule. Dans le même esprit que la décomposition de l'énergie de Morokuma,<sup>[8]</sup> cette dernière est décomposée en un terme d'interaction stérique (lui-même scindé en une contribution électrostatique et une contribution de Pauli qui rend compte de la répulsion entre orbitales occupées) et un terme d'interaction orbitalaire. La procédure de calcul de l'énergie de liaison qui s'appuie sur des états de transition étendus (ETS), a été mise au point par Ziegler.<sup>[9]</sup> Cet auteur a également développé les procédures de calculs de fréquences et d'optimisation de structure utilisées dans le code ADF.<sup>[10]</sup> Les charges (qui ne sont pas des observables physiques) sont calculées selon plusieurs schémas, dus à Mulliken, Voronoi, ou Hirshfeld.<sup>[11]</sup>

## Références:

- [1] (a) *ADF2004.01*, Scientific Computing and Modelling NV, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands (<http://www.scm.com>).  
(b) E. J. Baerends, D.E Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* **1973**, 2, 41. (c) E. J Baerends, D.E. Ellis, P. Ros, *Int. J. Quantum. Chem.* **1978**, S12, 169 (e) C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, *Theo. Chem. Acc.* **1998**, 99, 391. (f) G. te Velde, F. M.Bickelhaupt, S. J. A.van Gisbergen, C. Fonseca Guerra, E. J. Baerends, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, 22, 931.
- [2] S. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Chem.* **1990**, 58, 1200.
- [3] (a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 4524. (b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 84, 4524.
- [4] (a) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8882. (b) erratum J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 34, 7406.
- [5] J. G. Snijders, E. J. Baerends, *J. Mol. Phys.* **1978**, 36, 1789. (b) J. G. Snijders, J. E. Baerends, P. Ros, *J. Mol. Phys.* **1979**, 10, 325.
- [6] (a) P. H. Boerrigter, G. te Velde, E. J Baerends, *Int. J. Quantum. Chem.* **1988**, 33, 87.  
(b) G. te Velde, E. J. Baerends, *J. Comput. Phys.* **1992**, 99, 84.
- [7] J. G. Snijders, E. J. Baerends, P. Vernooijs. *At.Nucl. Data. Tables*, **1982**, 26, 483.
- [8] (a) K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **1971**, 46, 1. (b) K. Kitaura, K. Morokuma, *Int. J. Quantum. Chem.* **1976**, 10, 325.
- [9] T. Ziegler, A. Rauk, *Theor. Chim. Acta.* **1977**, 46, 1.
- [10] L. Versluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 332.
- [11] (a) R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1883. (b) G. te Velde, E. J. Baerends, *J. Comput. Phys.* **1992**, 99, 84.

## 2. Détails des calculs

Les calculs en méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT, de l'anglais « *Density Functional Theory* »),<sup>[1]</sup> ont été réalisés avec le programme ADF (*Amsterdam Density Functional*)<sup>[2]</sup> sous les versions 2.3 et 2000.02.<sup>[2]</sup> La fonctionnelle locale d'échange et de corrélation (LDA, de l'anglais *Local Density Approximation*) utilisée est celle proposée par Vosko, Wilk et Nusair.<sup>[3]</sup> Les corrections non locales pour l'échange et la corrélation ont été effectuées en utilisant respectivement les fonctionnelles Beck88<sup>[4]</sup> et perdew86<sup>[5]</sup> (BP). Les éléments des matrices de Fock **F** et de recouvrement **S** ont été calculés par une procédure d'intégration numérique développée par Te Velde et coll.<sup>[1c,d]</sup> Pour tous les composés à structure électronique à couche ouverte, les calculs ont été effectués en spin polarisé.

La procédure d'optimisation de géométrie utilisée est celle développée par T. Ziegler.<sup>[6]</sup> La quasi-totalité des complexes du naphthalène ont été caractérisés comme des minimums sur l'hypersurface d'énergie potentielle à l'aide de calculs de fréquences des modes normaux de vibration.

Toutes les orbitales atomiques sont représentées par une ou plusieurs fonctions de Slater auxquelles peuvent s'ajouter une ou deux orbitales de polarisation. L'approximation des « cœurs gelés » (les orbitales de cœur ne sont pas optimisées au cours de calcul SCF) a été appliquée pour tous les atomes.<sup>[7]</sup> Différentes bases standard sont proposées dans le logiciel ADF. L'ensemble des travaux regroupés dans cette thèse a été effectué en utilisant la base IV. Le Tableau 1 détaille pour chaque atome utilisé la signification de cette base, c'est-à-dire le nombre de fonctions slatériennes par orbitales de cœur, par orbitales de valence et lorsqu'il y en a, par orbitales de polarisation.

Les structures moléculaires et les orbitales ont été représentées en utilisant MOLEKEL4.1<sup>[8]</sup> Lorsqu'on a affaire à un effet de solvant, les énergies basées sur des géométries à phases gazeuses ont été calculées, en utilisant le modèle (COSMO) de Klamt et Shuurmann<sup>[9]</sup> et introduit dans ADF par Pye et Ziegler.<sup>[10]</sup> La surface de solvant accessible a été choisie et construite en utilisant les rayons suivants: H 1,2; C 1,7; O 1,4; N 1,54 ; Cl 1,81 ; P 1,9 ; F 1,35 ; et Ru 1,35 Å. La constante diélectrique de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> utilisée est de 9,08. Le rayon du solvant était de 2.2165 Å. Des spectres d'absorption électroniques ont été prédit à l'aide de calculs de transitions en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT), méthode introduite dans le programme ADF qui utilise la fonctionnelle LB94[38] et les critères d'optimisation par défaut.<sup>[11]</sup> Lorsqu'on a affaire à des éléments «lourds», il devient important d'introduire les effets relativistes dans le calcul.

Le programme ADF permet leur incorporation par la méthode quasi-relativiste basée sur l'hamiltonien de Pauli <sup>[12]</sup> ou par une méthode plus récemment développée dite ZORA (Zeroth Order Regular Approximation). <sup>[13]</sup> L'approche ZORA donne généralement de meilleurs résultats. Nous avons donc choisi de l'utiliser pour toutes les molécules contenant un élément ayant un  $Z \geq 42$  (voir en particulier le chapitre 2).

## Références

- [1] (a) E. J. Baerends, D. E. Ellis P. Ros, *Chem. Phys.* **1973**, 2, 41. (b) E. J. Baerends, P. Ros, *Int. J. Quantum Chem.* **1978**, S12, 169. (c) P. M. Boerrigter, G. Te Velde, E. J. Baerends, *Int. J. Quantum Chem.* **1988**, 33, 87. (d) G. Te Velde, E. J. Baerends, *J. Comput. Phys.* **1992**, 99, 84.
- [2] E. J. Baerends *et al.* Amsterdam Density Functional (ADF) program, version 2.3, Vrije Universiteit, Amsterdam, Pays Bas, **1997**.
- [3] S. D. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Chem.* **1990**, 58, 1200.
- [4] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 4524; b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- [5] (a) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 34, 7406.
- [6] L. Verluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 322.
- [7] M. Casida, *Recent Advances in Density Functional Methods*; D. P. Chong, Eds, World Scientific: Singapour, 1995; Vol.1; p155.
- [8] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, MOLEKEL4.1, Swiss Center for Scientific Computing (CSCS), Switzerland, **2000-2001**.
- [9] A. Klamt, G. Schuurmann, *J. Chem. Soc.*, Perkin Trans. **1993**, 2, 799.
- [10] C. C. Pye, T. Ziegler, *Theor. Chem. Acta* **1999**, 101, 396.
- [11] R. van Leeuwen, E. J. Baerends, *Phys. Rev. A*, **1994**, 49, 2421.
- [12] E. U. K. Gross, J. F. Dobson, M. Petersilka, *Density Functional Theory*; R. F., Nalewajski, Eds; Springer Series Topics in Current Chemistry; Springer: Heidelberg, **1996**.
- [13] S. J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders, E. Baerends, *J. Comput. Phys.* **1999**, 118, 119.

**Tableau 1:** Détails des bases utilisées pour les calculs DFT.

Elément	Base	Orbitales de cœur <sup>a</sup>	Orbitales de valence	Nombre de fonction de Slater par orbitale	Orbitales de polarisation <sup>b</sup>
H	IV	-	1s <sup>2</sup>	3	2p
B	IV	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	33	3d
C	IV	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	33	3d
N	IV	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	33	3d
O	IV	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>		-
F	IV	-	2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>		-
Cl	IV	....2p <sup>6</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>		-
Sc	IV	....3p <sup>6</sup>	3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>0</sup>		-
Ti	IV	....3p <sup>6</sup>	3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>0</sup>		-
V	IV	....3p <sup>6</sup>	3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>0</sup>		-
Cr	IV	....3p <sup>6</sup>	3d <sup>4</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>0</sup>		-
Mn	IV	....3p <sup>6</sup>	3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>0</sup>		-
Fe	IV	....3p <sup>6</sup>	3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>0</sup>	331	-
Co	IV	....3p <sup>6</sup>	3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>0</sup>	331	-
Ni	IV	....3p <sup>6</sup>	3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>0</sup>	331	-
Zr	IV	4p <sup>6</sup>	4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>0</sup>	331	-
Nb	IV	4p <sup>6</sup>	4d <sup>3</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>0</sup>	331	-
Mo	IV(ZORA)	4p <sup>6</sup>	4d <sup>4</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>0</sup>	331	-
Ru	IV(ZORA)	4p <sup>6</sup>	4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup> 5p <sup>0</sup>	331	-
Re	IV(ZORA)	4p <sup>6</sup>	5s <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>5</sup> 4f <sup>14</sup> 6p <sup>0</sup>	1233331	-

<sup>a</sup>Dans le logiciel ADF; <sup>b</sup>une fonction de Slater par orbitale

## Résumé

Les travaux décrits dans ce mémoire rapportent une étude en méthode DFT de la structure électronique de complexes inorganiques, l'étude des relations entre le compte électronique, la structure moléculaire et les propriétés physico-chimiques.

Le manuscrit est divisé en quatre parties. La première est une introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les grandes lignes de cette méthode de chimie quantique sont décrites et comparées à celles des méthodes *ab initio* de type Hartree-Fock.

La deuxième partie aborde l'étude des complexes du ligand naphthalène. Les systèmes de formule générale  $\text{CpM}(\text{naphthalène})$ ,  $(\text{CO})_3\text{M}(\text{naphthalène})$ ,  $\text{M}(\text{naphthalène})_2$ ,  $(\text{CpM})_2(\text{naphthalène})$ ,  $\{(\text{CO})_3\text{M}\}_2(\text{naphthalène})$  et  $\text{M}_2(\text{naphthalène})_2$ , ont fait l'objet d'une analyse théorique. Il en résulte que la chimie structurale de cette famille est encore plus riche que ce que l'on constate au vu des données expérimentales, avec des modes de coordination du naphthalène variant de  $\eta^2$  à  $\eta^6$ . La chimie des complexes binucléaires, quant à elle, autorise un grand nombre de comptes électroniques, avec ou sans liaison métal-métal, auquel des propriétés magnétiques sont souvent associées.

La troisième partie a trait à l'étude du comportement d'un complexe métallique à transmetteur phényle et accepteur barbiturique en présence d'anions inorganiques. Ce type de complexes est largement étudié pour les propriétés de transfert d'électrons au travers de la chaîne carbonée (fils moléculaire) et de polarisabilité (optique non linéaire). Ce composé se révèle sensible à la présence de l'anion fluorure par rapport à d'autres anions inorganiques.

Enfin la dernière partie aborde l'étude des complexes poly (pyrazolyl) borate de Fe(II). Ces composés ont des propriétés magnétiques intéressantes, qui dépendent étroitement de la structure, la nature des substituants sur les ligands et de la température. On a pu montrer que pour les composés  $[\text{Fe}(t\text{-BuTp}^{\text{R}})_2]$ , l'état fondamental est un singulet bas de spin en accord avec les mesures de susceptibilité magnétique expérimentales.

**Mots clés: Fonctionnelle de la densité - Orbitales moléculaires - Structures électroniques  
Complexes sandwich – Capteurs moléculaires.**