

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE Des Frères Mentouri -Constantine

DEPARTEMENT DE CHIMIE
Faculté des Sciences Exactes

N° d'ordre :

N° de série :

THESE

Présentée par

Benhamada Nora (Mme. Kimouche)

Pour obtenir le diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCE

Spécialité: chimie

Option : Chimie Théorique

Intitulé :

« Etude théorique de la structure électronique des composés boranes, leurs dérivés et les composés organométalliques apparentés »

Soutenue le 31 /06/2016, devant le Jury d'examen :

Mr H.Merazig	Professeur ,Université des F.Mentouri.Constantine	Président
Mr D.Rouag	Professeur ,Université de des F.Mentouri.Constantine	Examineur
Mr A.Ferhati	Professeur ,Université de Batna	Examineur
Mr S.E.Bouaoud	Professeur ,Université d'Oum el-Bouaghi	Examineur
Mr B.Zouchoune	Professeur ,Université d'Oum el-Bouaghi	Directeur de thèse

Remerciements

Je souhaiterais dans un premier temps exprimer ma plus grande gratitude envers mon directeur de thèse Mr Bachir Zouchoune, Professeur à l'université d'Oum el-Bouaghi, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire URCHEMS de l'université de Constantine et pour m'avoir fait confiance depuis mon arrivée au laboratoire, de m'avoir guidé pour terminer mes travaux de thèse. Je lui exprime mon entière reconnaissance et mon profond respect.

Mes remerciements s'adressent également à Mr H.Merazig, Professeur à l'université des frères Mentouri Constantine qui a accepté de présider le jury de ce travail.

Je souhaite remercier vivement Mr S.E.Bouaoud, Professeur à l'université d'Oum el-Bouaghi, d'avoir accepté de faire partie de ce jury et de m'avoir accueillie à l'unité URCHEMS.

Mes remerciements vont également à Monsieur D.Rouag, Professeur à l'université des frères Mentouri Constantine, qui m'a fait l'honneur de juger ce travail en tant que examinateur.

Je remercie vivement le Professeur A.Ferhati de l'université de Batna, d'avoir accepté de juger ce travail.

Merci également aux personnes du groupe de recherche URCHEMS que j'ai eu l'occasion de côtoyer ces dernières années.

Je remercie de tout mon cœur tous ceux qui, de loin ou de près, qui m'ont aidé dans ce travail. Je leur exprime ma profonde gratitude.

Dédicaces

À la mémoire de mon très cher et regretté mon mari

Dr.kimouche Ahcen

A mes chers parents,

A mon fils Nedjmeddine

A mes sœurs et mes deux frères (souhil, Bilel),

A leurs familles,

A ma belle famille

Merci à tous.

Abréviations

ADF	Fonctionnelle densité Amsterdam
DFT	Théorie de la Fonctionnelle Densité
HOMO	Haute Orbitale moléculaire Occupée
LUMO	Basse orbitale moléculaire inoccupée
OA	Orbitale Atomique
OM	Orbitale Moléculaire
SOMO	Orbitale Moléculaire Singulet Occupée
OF	Orbitale Frontière
LDA	Approximation de la densité Locale
LSDA	Approximation de la densité Locale de Spin polarisé
GGA	Approximation de Gradient Généralisé
HF	Hartree Fock
Hapca	Acide 3-Aminopyrazine-2-Carboxylique
DHAPPA	l'acide déhydro -semicarbazone
EVM	Electron de Valence du Métal
NTE	Nombre Total d'Electrons
EVM	Electrons de Valence Metallique
BP86	Becke Perdew 86
B3LYP	Becke -3 paramètres- Lee, Yang et Parr
NBO	naturelle de liaison (bond)
ZORA	Approximation Régulière d'ordre-zéro scalaire relativiste
MLCT	Transfert de Charge de Métal-Ligand
ILCT	Transfert de Charge Inter -Ligand
AEA	Affinité Electronique

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Introduction générale	1
------------------------------------	---

Chapitre I

Introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité

1. Introduction	4
2. Rappels. L'équation de Schrödinger	5
3-Les méthodes Hartree-Fock et post-Hartree-Fock	7
4. Les méthodes de la fonctionnelle de la densité	12
4.1. Les bases modernes de la DFT	14
4.2. La méthode de Kohn-Sham	15
4.3. Trou d'échange-corrélation	18
5. Approximations.....	22
a. LDA ou approximation de la densité locale	22
b.GGA ou approximation du gradient généralisé	23
c.Fonctionnelle hybride	25
6. Analyse Naturel Bond Orbital(NBO)	26
7. Les succès et limite de la DFT	28
Références	30

Chapitre II

L'étude théorique de la Structure moléculaire, l'analyse de liaison et les propriétés redox de complexes de métaux de transition du Hapca [bis (acide 3-aminopyrazine-2-carboxylique)]

1. Introduction	32
2. Résultats et discussion	35
2.1. Les complexes du manganèse.....	35
2.2. Complexes du fer.....	39
2.3. Les complexes du cobalt.....	45
2.4. Les complexes du nickel	51
2.5. Stabilité des formes oxydées et réduites.....	52
3. détails Computationnels	55
4. Conclusion.....	56
Références	57

Chapitre III

Etude électronique et structurale des complexes de métaux de transitions du ligand DHAPPA

1-Introduction	59
2-Etude géométrique et orbitale du ligand DHAPPA	60
3-Etude théorique de complexes du ligand DHAPPA.....	64
4-Etude vibrationnelle IR de complexes et le ligand DHAPPA.....	75
5. Spectres électroniques	78
6. Conclusion.....	84
7. Détails de calculs.....	85
Références	86

Chapitre IV

Structure et analyse de mode de liaison dans les Complexes bimétalliques de cuivre

1-Introduction	88
2. Résultats et discussion.....	89
2. 1.Etude structurale	89
2. 2.Etude des orbitales moléculaires	99
3-Conclusion.....	104
4. Détails de calculs.....	105
Références	106
Conclusion générale	108
Annexe	110

Introduction Générale

Introduction générale

De nos jours, les complexes de métaux de transition connaissent un développement spectaculaire. Ce développement est observé dans un grand nombre de domaines : biologie, médecine, catalyse, l'industrie pharmaceutique, métallurgie et l'environnement [1].

D'un point de vue théorique, la description des complexes de métaux de transition avec un ou plusieurs centres métalliques est un défi pour les méthodes de chimie quantique en général, et pour la DFT en particulier. En effet, les métaux de transition en particulier se définissent par l'existence de sous-couches d ou f incomplètes pour l'un de leurs états d'oxydation les plus stables. L'incorporation des métaux de transition, entraîne dans des matériaux fonctionnels une profonde modification des propriétés de ces matériaux [2].

L'étude des complexes métalliques a souvent contribué d'une façon notable à la révolution à la fois pratique et théorique de la chimie. Les outils et les méthodes modernes tels que la détermination rapide des structures par diffraction des rayons X et la microscopie électronique ont récemment permis une analyse remarquablement précise des agencements moléculaires et intermoléculaires. En parallèle, les progrès de l'informatique, et le développement des méthodes théoriques, comme la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, permettent de déterminer et d'analyser les structures géométriques et électroniques de ces complexes, mais également de calculer de façon quantitative des grandeurs énergétiques. De plus en plus, ces méthodes sont donc employées pour traiter des problèmes de sélectivité, où la détermination précise de grandeurs thermodynamiques et cinétiques est indispensable [3].

Le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans le cadre de la chimie de coordination et porte plus particulièrement sur l'étude électronique et modélisation de structures de complexes de différents bases mono et bidenté localisés sur les ponts O et N ou les ponts N et N obtenus par la coordination des métaux de transition et les bases de Schiff.

Le premier chapitre donne succinctement le formalisme des méthodes et des outils d'analyse qui ont été utilisés pour mener à bien ce travail.

Le deuxième chapitre porte sur l'étude de la coordination du ligand Hapca de formule $M(\text{Hapca})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}$ et Ni) et le hypothétique ($M = \text{Fe}$) qui sont des complexes riches en électrons faisant exception de la règle des dix-huit électrons. Nous évaluons la capacité d'électro-donation ou acceptation de ce ligand organique et analysons, également, la nature de la liaison métal-ligand, dans les espèces neutres et chargées en fonction du nombre des électrons de valence et ce pour donner un aperçu de la situation actuelle dans ce domaine de recherche, nous avons confirmé avec les charges naturelles pour chaque atome afin de montrer la différence entre les caractères oxydant et réducteurs de tous les atomes et plus précisément pour les métaux concernés par cette étude on utilisant des ensembles de base diffuse qui résulte une diminution évidente de l'affinité électronique .

Dans le troisième chapitre, nous verrons quels sont les résultats qui ont été obtenus lors de l'optimisation des quatre complexes du ligand DHAPPA et l'influence de la mono et di-métalliques aux changements des données structurales et électroniques des géométries optimisés.

Le quatrième chapitre porte sur l'étude de complexes du cuivre avec l'ortho -vanilline sachant qu'ils sont des composés di-métalliques coordonnées avec deux ligands différents dans un seul cycle, il s'agit d'un réarrangement entre les deux atomes d'azote et de carbones dans les complexes optimisés.

Références

- [1] H. Nakata, T. Yamauchi and H. Fujisawa, *J. Biol. Chem.*, 254 (1979) 1829
- [2] ADF2010.01, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, SCM.
- [3] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. McGraw-Hill, New York 1989.

Chapitre I

Introduction à la théorie de la fonctionnelle de
la densité

1. Introduction

La connaissance de la structure électronique des molécules est très importante pour comprendre la géométrie, les propriétés et la réactivité. Les modèles purement classique de l'atome et des molécules ne peuvent rendre-compte de certaines propriétés comme les spectres d'absorption et d'émission.

Le besoin d'expliquer ces phénomènes a conduit au développement de la mécanique quantique qui a permis de développer des théories précises et quantitatives de la structure électronique des molécules. Cependant, des modèles simples issus de la mécanique quantique sont utilisés pour décrire les molécules dont :

- la théorie de Lewis qui permet d'accéder au schéma des liaisons au sein d'une molécule.
- la théorie VSEPR qui permet de prévoir leurs géométries.

La modélisation moléculaire permet de fournir des informations qui sont inaccessibles par l'expérience ; elle regroupe plusieurs domaines tels que la chimie quantique, la mécanique moléculaire et la dynamique moléculaire. En effet, grâce aux procédures très poussées de calculs et au développement des outils informatiques de plus en plus puissants le domaine de la chimie théorique et les études théoriques a augmenté ces dernières années.

Au début de ce XXIème siècle, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est désormais devenue un outil théorique standard pour comprendre les propriétés des molécules, agrégats et matériaux à l'échelle atomique avec une description plus quantitative de la liaison chimique, complétant ainsi les connaissances expérimentales.

Dans cette partie de ce chapitre, on se propose de donner les bases pour la compréhension des concepts clés de la DFT qui permet d'accéder à un nombre important de propriétés. Ne pouvant être exhaustif, l'accent sera mis sur les fondements théoriques et les inévitables limites de cette théorie.

2. 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 [1] :

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

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 ψ , la résolution de l'équation (1) est avantageusement remplacée par la minimisation de $E|\psi\rangle$ connue sous le nom du principe variationnel, [2,3] 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 [4] 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 que \hat{H} est 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 ψ 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), ψ doit également respecter le principe d'exclusion de

Pauli [5], c'est-à-dire être antisymétrique (changement de signe lors de la permutation des coordonnées de deux électrons).

Soit ψ normée à l'unité :

$$|\psi(r_n, s_n)|^2 dr_n \quad (r_n = r_1, r_2, r_3 \text{ et } s_n = s_1, s_2, s_3, \dots, s_n) \quad (4)$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = \dots \int \psi^*(x^n) \psi(x^n) dx^n = 1 \quad (x=(r,s)) \quad (5)$$

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

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

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* [5]. 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 le spin orbitale ϕ_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 ε_i des spin-orbitales occupées :

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

Certaines méthodes empiriques comme la méthode de Hückel étendue par exemple [6], 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 spins-orbitales.

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

$$\psi(\mathbf{x}^n) = \phi_1(\mathbf{x}_1) \phi_2(\mathbf{x}_2) \dots \phi_n(\mathbf{x}_n) \quad (10)$$

3. Les méthodes hartree-Fock et post-Hartree-Fock.

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

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

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 E^{HF} .
Celles-ci n'ont pas d'interprétation en termes 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 (ε_{ij}) [4,9] :

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

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

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

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 $\tilde{\phi}_{ij}(x_1)$) tel que le stipulent les équations suivantes:

$$J_i(x_1) = \int \tilde{\phi}_i^*(x_2) \frac{1}{r_{1,2}} \tilde{\phi}_i(x_2) dx_2$$

$$K_i(x_1) \phi_j(x_1) = \int \phi_i(x_1) \phi_i^*(x_2) \frac{1}{r_{1,2}} \phi_j(x_2) dx_2 \quad (15)$$

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

$$\hat{F} |\tilde{\phi}_i\rangle = \epsilon_i |\tilde{\phi}_i\rangle \quad (\epsilon_i = \epsilon_{ij}) \quad (16)$$

Ces équations ne permettent pas à priori de trouver la solution exacte ψ^{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 ϕ_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^{HF} n'est pas égale à la somme des énergies ϵ_i des n spin-orbitales occupées. En effet, une énergie ϵ_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 $\epsilon_i + \epsilon_j$ contient deux fois la répulsion électronique $i-j$. En étendant cette remarque à l'ensemble des électrons il vient que :

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

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

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

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 ψ^{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 ψ^{HF} qui se répercute sur l'énergie électronique totale E^{HF} . Cette erreur dans l'énergie appelée énergie de *corrélacion* électronique E_c , **[11]** est souvent définie par rapport à l'énergie exacte E^{ex} du système selon :

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

La méthode de Hartree-Fock sous-estimant les énergies, l'énergie de corrélacion 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 **[10]**. La corrélacion électronique peut s'exprimer comme la somme de deux termes : la corrélacion 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)**[11c]**.

Et la corrélacion non-dynamique qui concerne les paires d'électrons partagées par plusieurs noyaux **[11a]**.

L'absence de corrélacion 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 **[10]**. 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 ψ^{HF} à empêcher deux électrons de spin opposé d'être au même endroit de l'espace.

L'erreur de corrélacion peut être corrigée par la méthode d'interaction de configurations CI (Configuration Interaction) **[11b]**, qui consiste à exprimer la fonction

d'onde ψ non plus sous forme d'un seul déterminant de Slater, mais sur la base d'une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater :

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

où ψ^0 est la solution exacte des équations de Hartree-Fock (état fondamental) et ψ un ensemble de fonctions d'onde dans lesquelles un ou plusieurs électrons de spin-orbitales occupées dans la fonction ψ^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 mono-configurationnelle 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 ψ^{Cl} est complet (c'est-à-dire lorsqu'une infinité de déterminants ψ^s est utilisée), ψ^{Cl} s'identifie à la fonction d'onde exacte ψ^{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 [12]. 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 ϕ_i^{HF} sont mal adaptées à la description du système [11]. 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 ψ^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 [11]. Ces méthodes appelées Moller-Plesset (MPn), sont moins coûteuses mais aussi généralement moins performantes.

4. 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 $E^{\text{HF}}[\psi^{\text{HF}}]$ dans l'équation (17) qui donne l'expression de l'énergie E^{HF} à partir de la fonction d'onde ψ^{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 le gradient (∇) ou le laplacien (Δ) 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 $\psi(\mathbf{x}^n)$ ($4n$ variables), mais plutôt de la seule fonction densité électronique $\rho(\mathbf{x})$ (4 variables) [13]. En particulier, l'énergie électronique totale d'un système peut être écrite sous la forme d'une somme de fonctionnelles :

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

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

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

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

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

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

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

et $E_{xc}[r]$ 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 ($E_x[r]$) et d'une fonctionnelle de corrélation ($E_c[r]$)

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

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 [14]. Dans leur modèle, l'interaction électronique V_{ee} est limitée à la seule répulsion coulombienne classique $J[r]$. 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 [15]. 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 [16]. En effet, ces modèles prédisent systématiquement que la molécule est moins stable que les atomes [16]. En 1935, Von Weisacker a l'intuition qu'il est important de prendre en compte l'hétérogénéité de la distribution électronique dans la molécule [17]. En s'appuyant sur des travaux de Wigner (1932) [18], 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 ayant 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 [13]. Un peu plus tard (1951), Slater introduit la méthode X_a , 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 proche de celui donné précédemment par Dirac [19].

4.1. Les bases modernes de la DFT

En 1964, Hohenberg et Kohn démontrent que l'énergie d'un système ne dépend que de sa densité électronique [20]. Ce premier théorème établit la correspondance univoque entre le potentiel externe $v(r)$ de l'équation (22) et la densité $r(r)$. Puisque la densité électronique $r(r)$ détermine n au travers l'équation (7), elle détermine également la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ^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 $r(r)$ [20], 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 [13].

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 r^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 Ψ^0 [13, 21].

Levy [22] a montré en 1979 que parmi l'infinité de fonctions d'onde Ψ qui s'intègrent en r^0 , la fonction d'onde Ψ^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 :

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

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

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

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

4.2. La méthode de Kohn-Sham

Si la densité électronique d'un système est définie à partir de spin-orbitales f_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 f_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 [23] proposent de calculer l'énergie cinétique T à partir de spin-orbitales f_i représentant un système d'électrons sans interaction, ayant la même densité ρ 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 Ψ^s de l'état fondamental est alors un simple déterminant de Slater du même type que celui de l'équation (10). Les spins-orbitales f_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 n v-représentabilité de la densité puisque celle-ci s'appuie sur les spin-orbitales f_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 :

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

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

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

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

Couplées :

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

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 du $\tilde{\phi}_i$ conduit aux équations couplées de Kohn-Sham :

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

La diagonalisation de la matrice des multiplicateurs de Lagrange (ε_{ij}) par une transformation unitaire assure le passage entre fonctions d'essai non orthogonales $\tilde{\phi}_i$ aux fonctions orthogonales ϕ_i . Ces équations sont résolues par technique SCF conduisant à des

spin-orbitales f_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^{KS} n'est pas la somme des énergies ε_i des n spin-orbitales $\tilde{\phi}_i$ occupées. En fait :

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

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» $r_{xc}(r_1, r_2)$.

4.3. 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 $T[r]$, c'est-à-dire la partie corrélation contenue dans $T[r]$.

Une approche possible consiste à définir et à calculer l'échange et la corrélation électronique à partir de l'interaction de l'électron de référence avec son trou d'échange et de corrélation $r_{cx}(r_1, r_2)$. 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 empêche deux électrons de se trouver au même endroit [24].

Introduisant les matrices densité réduites d'ordre un (r_1) et d'ordre deux (r_2) [13] :

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

avec comme notation des termes diagonaux :

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

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

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

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

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

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}

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

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) E_x et le trou de corrélation (dit trou de Coulomb) E_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 r_1 du système, et les distributions de charges r_x et r_c .

L'équation (51) montre que l'énergie d'échange est directement liée à la topologie du trou de Fermi; Plus la densité r_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 [25, 26]. 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 [10]. 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 E_c obtenue ici par un calcul CI. La somme E_{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 [13, 25]. La fonctionnelle E_{xc} prend alors la forme d'une somme:

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

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

5. Approximations

Comme décrit plus haut la théorie DFT est, au stade des équations de Kohn-Sham, une théorie parfaitement exacte (mises à part l'approximation de Born-Oppenheimer et les approches numériques discutées précédemment) dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N électrons en interaction.

Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation. Deux types d'approximations existent : l'approximation de la densité locale ou LDA et l'approximation du gradient généralisé ou GGA ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

a.LDA ou approximation de la densité locale

L'approche de la densité locale est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électron et constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange-corrélation. Celle-ci est décrite comme :

$$Exc[n] = \int n(\vec{r})Exc[n]dr$$

où **Exc[n]** désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électron. La fonction **Exc[n]** peut être décomposée en une contribution d'échange **Ex[n]** et de corrélation **Ec[n]**:

La contribution provenant de l'échange électronique dans l'approximation de la densité locale est connue et provient de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [27]

$$-\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int n(\vec{r})^{4/3} d^3r$$

L'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors d'approximation LSDA (pour *local spin density approximation*). Cette approche fut initialement proposée par John C. Slater (1900-1976) [28] et permet de résoudre certains

problèmes liés à une approche LDA, notamment le traitement de systèmes soumis à des champs magnétiques et les systèmes où les effets relativistes deviennent importants. En prenant en compte l'approximation LSDA, la fonctionnelle d'échange est exprimée comme :

$$-2^{1/3} \cdot \frac{-3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right) \int n\alpha(\vec{r})^{4/3} n\beta(\vec{r})^{4/3} d^3r$$

où α et β expriment les spins haut et bas.

Pour l'énergie de corrélation, des valeurs précises sont disponibles via les calculs de Monte Carlo quantique établi par Ceperley [29] et par Ceperley et Alder [30] dont les résultats peuvent être interpolés afin d'obtenir une forme analytique. Il existe donc de nombreuses paramétrisations pour l'énergie de corrélation telles que, par exemple, celles de Hedin-Lundqvist [31], Perdew-Zunger [32] ou Volko-Wilkes-Nusair [33].

« L'approximation LSD est ainsi une approximation "first-principle", dans le sens où ses paramètres ne sont pas interpolés empiriquement à des résultats calculés ou expérimentaux autres que ceux pour lesquels sa forme est exacte ».

Bien qu'étant une approche assez simple conceptuellement, l'approximation LDA permet néanmoins d'obtenir de bons résultats. Une compensation des erreurs permet d'expliquer en partie le relatif succès de la méthode LDA. Celle-ci tend en effet à sous-estimer l'énergie d'échange alors qu'elle surestime l'énergie de corrélation ce qui permet, *in fine* d'obtenir des valeurs assez bonnes pour l'énergie d'échange-corrélation.

b.GGA ou approximation du gradient généralisé

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA (*Generalized gradient*

approximation), parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme:

$$E_{XC}^{GGA}[n_{\alpha}, n_{\beta}] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{XC} [n_{\alpha}, n_{\beta}, \nabla n_{\alpha}, \nabla n_{\beta}] d^3r$$

Globalement, les fonctionnelles GGA sont construites selon deux types de procédures différents. L'une est de nature empirique et consiste en une interpolation numérique des résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de molécules. On peut citer comme exemple de fonctionnelle construite selon ce processus les fonctionnelles d'échange notée B (Becke88) [34], PW (Perdew-Wang) [35] ou bien encore mPW (*modified* Perdew-Wang) [36]. La deuxième procédure consiste à construire les fonctionnelles sur la base des principes de la mécanique quantique (et est en ce sens plus rationnelle). Les fonctionnelles d'échange B88 (Becke88) [37], P (Perdew86) [38] ou PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [39] sont construites de cette manière.

Les méthodes GGA permettent d'obtenir une amélioration des résultats par rapport à une approche locale. Cependant, comme décrit plus haut, l'approche GGA n'est pas toujours suffisante pour une description correcte de diverses propriétés chimiques des composés. C'est pourquoi, à partir du milieu des années 1990, de nouveaux types de fonctionnelles ont été développées de manière à aller au-delà des résultats fournis par des méthodes GGA.

Les fonctionnelles dites **meta-GGA** (ou m-GGA) font ainsi intervenir dans les équations le Laplacien (c'est-à-dire la dérivée seconde) de la densité. Celles-ci permettent un gain de précision dans la détermination des propriétés moléculaires mais posent certains problèmes au niveau de la stabilité numérique. On peut citer comme exemple de fonctionnelle m-GGA, la fonctionnelle de corrélation B95 développée par Becke [40].

c. Fonctionnelle hybride

Un degré de précision supplémentaire est atteint en combinant l'échange et la corrélation obtenus par des méthodes GGA avec un certain pourcentage d'échange décrit par la théorie Hartree-Fock. Les fonctionnelles construites sur ce principe sont qualifiées de fonctionnelles hybrides ; on parle alors de fonctionnelles **H-GGA** (*hybrid-GGA functional*). Le pourcentage d'échange Hartree-Fock à inclure dans la fonctionnelle est essentiellement déterminé de manière empirique. L'utilisation de ce type de fonctionnelle permet une amélioration significative des résultats et est devenue, depuis plusieurs années, le choix le plus populaire dans le domaine de la chimie quantique. La fonctionnelle d'échange-corrélation hybride B3LYP représentait ainsi 80% d'utilisation sur la période 1990-2006. Les fonctionnelles **HM-GGA** (*Hybrid-Meta GGA functional*) représentent une nouvelle classe de fonctionnelles et font actuellement l'objet de nombreux développements. Le concept est similaire à l'approche des fonctionnelles hybrides ; la différence est que l'on part de fonctionnelle m-GGA à la place de GGA. Ces fonctionnelles font donc intervenir l'échange Hartree-Fock, la densité électronique et son gradient ainsi que la densité électronique de l'énergie cinétique (c'est-à-dire le Laplacien de la densité). C'est le cas, par exemple, de la fonctionnelle B1B95 [41].

Les fonctionnelles d'échange et de corrélation peuvent adopter des formes mathématiques souvent complexes. De manière à simplifier les notations, la convention est de noter les fonctionnelles du nom de leur(s) auteur(s) suivi de la date de publication dans le cas où un même groupe a publié plusieurs fonctionnelles différentes. La fonctionnelle d'échange électronique développée par Axel Becke en 1988 est ainsi notée B et la fonctionnelle de corrélation publiée par le même auteur en 1995 est notée B95. Dans le cas où plusieurs auteurs sont impliqués dans le développement, les initiales de ceux-ci sont utilisées pour symboliser la fonctionnelle. La fonctionnelle de corrélation LYP est ainsi nommée du nom de ses trois auteurs Lee, Yang et Parr.

La description complète de l'échange et de la corrélation électronique est obtenue en combinant une fonctionnelle d'échange et une fonctionnelle de corrélation. La fonctionnelle est alors symbolisée en ajoutant simplement les symboles des fonctionnelles d'échange et de corrélation (toujours dans cet ordre). Dans les cas plus complexes des fonctionnels hybrides, le nombre de paramètres impliqués est également mentionné.

B3LYP est actuellement la fonctionnelle la plus employée en théorie DFT. Il s'agit d'une fonctionnelle hybride obtenue par combinaison linéaire entre des fonctionnelles d'échange et de corrélation GGA et de l'échange Hartree-Fock. B3LYP signifie Becke - 3 paramètres - Lee, Yang, Parr et est décrite comme :

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_{XC}^{LDA} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) - a_x(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + a_c(E_C^{GGA} - E_C^{LDA})$$

6. Analyse Natural Bond Orbital (NBO)

Le concept d'orbitales naturelles développé par Weinhold et al. [42] utilise la matrice densité pour distribuer les électrons dans des orbitales dans le but de calculer des charges et de caractériser des liaisons. La matrice densité ρ d'un système a plusieurs centres A, B, C..., peut s'écrire

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho^{AA} & \rho^{AB} & \rho^{AC} & \dots \\ \rho^{AB} & \rho^{BB} & \rho^{BC} & \dots \\ \rho^{AC} & \rho^{BC} & \rho^{CC} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$$

Les orbitales naturelles atomiques (NAO) pour l'atome A dans le système moléculaire sont celles qui diagonalisent le bloc ρ^{AA} , les NAO pour l'atome B sont celles qui diagonalisent le bloc ρ^{BB} et ainsi de suite. Les NAO doivent être orthogonalisées. En pratique, la procédure pour obtenir des NAO orthogonales est représentée sur la figure 1.

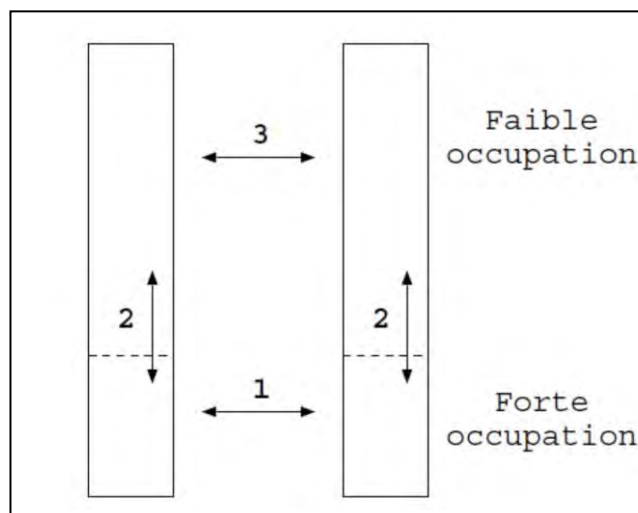


Figure 1: Illustration de l'ordre d'orthogonalisation des pré-NAO

Chaque bloc atomique (ρ^{AA} ; ρ^{BB} ; ...) dans la matrice densité est diagonalise pour produire un jeu de NAO non-orthogonales, souvent notées pré-NAO.

1. les pré-NAO de tous les centres avec des nombres d'occupation, les valeurs propres issues de la diagonalisation par bloc, élevés sont orthogonalisées entre elles par une procédure qui va permettre de maximiser la ressemblance entre les orbitales de départ et les orbitales obtenues à la fin de l'orthogonalisation.

2. pour chaque centre indépendamment, les pré-NAO avec une faible occupation sont orthogonalisées aux pré-NAO avec des nombres d'occupations élevés par une procédure de type Schmidt.

3. Enfin, toutes les pré-NAO du système avec de faibles occupations sont orthogonalisées entre elles.

Les orbitales ainsi obtenues sont appelées les NAO et les éléments diagonaux de la matrice densité dans la base des NAO sont les populations électroniques des orbitales. Additionner les populations des orbitales d'un même centre donne la charge atomique.

Dans la base des NAO, les liaisons entre atomes peuvent être identifiées parmi les éléments extra-diagonaux de la matrice densité grâce à la méthode suivante.

-Les NAO qui, pour un bloc atomique de la matrice densité, ont des nombres d'occupations très proches de 2 sont considérées comme étant des orbitales de cœur. Leurs contributions à la matrice densité sont éliminées.

-Les NAO qui, pour un bloc atomique de la matrice densité, ont des nombres d'occupations élevés (par exemple, la convention peut être : nombres d'occupations $> 1:90$) sont identifiées comme des paires-libres. Leurs contributions à la matrice densité sont éliminées.

- Chaque paire d'atomes est alors considérée, les sous-blocs correspondant sont diagonalisés. Les orbitales naturelles de liaison NBO sont les vecteurs propres qui ont d'importants nombres d'occupation ($> 1:90$).

- Si la somme des nombres d'occupation des orbitales de cœur, des paires libres et des orbitales de liaison est inférieure au nombre d'électrons, les seuils de définition d'une NBO sont abaissés petit à petit. On peut aussi chercher des liaisons à trois centres.

Une fois que les NBO sont identifiées, elles sont écrites comme des combinaisons linéaires des NAO. Elles donnent une vision localisée des orbitales décrivant les liaisons.

7. Les succès et limites de la DFT

Le succès et la popularité de la DFT sont relativement récents [43]. W. Kohn a obtenu le prix Nobel pour ses travaux sur cette théorie en 1998. Depuis le début des années 90, le nombre de publications scientifiques dans différents domaines de la chimie et de la physique utilisant la DFT a connu une ascension véritable.

La DFT permet d'obtenir, à un relatif faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec les méthodes post-HF. Les nombreux travaux réalisés ces dernières années, montrent que les calculs basés sur la DFT donnent de bons résultats pour les états fondamentaux de divers systèmes, particulièrement les systèmes moléculaires complexes relativement gros, contenant plusieurs centaines d'électrons (systèmes métalliques, ioniques, organométalliques...) pour de nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, potentiels d'ionisation...).

Cependant, la DFT souffre encore d'un certain nombre de faiblesses [43]. Etant une méthode mono-déterminantale, elle ne permet pas la description correcte des systèmes multiconfigurationnels des états excités. En raison de sa limitation par l'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation, l'énergie du système peut varier dans de très larges limites selon la fonctionnelle utilisée. De plus, il n'existe pas de critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre ; comme il est difficile de trouver des critères permettant l'amélioration d'une fonctionnelle donnée.

Néanmoins, les travaux se poursuivent pour corriger ces défauts. Les développements récents utilisent un formalisme dépendant du temps (TD-DFT de l'anglais *Time Dependant Density Functional Theory*) [44] qui permet de décrire les états excités

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] Richard L. Martin, *op. cit.*, 120
- [28] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, 81, 385-390.
- [29] D. Ceperley, *Phys. Rev. B*, **1978**, 18, 3126-3138.
- [30] D.M. Ceperley, B.J. Alder. *Rev. Lett.*, **1980**, 45, 566-569
- [31] R.L. Martin, *op. cit.* 479
- [32] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, **1981**, 23, 5048-5079
- [33] S. H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, *Can. J. Phys*, **1980**, 58, 1200-1211
- [34] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, 38, 3098
- [35] J.P. Perdew, K. Burke et Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **1996**, 54, 16533-16539.
- [36] C. Adamo et V. Barone *J. Chem. Phys.*, **1998**, 108, 664
- [37] A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, 38, 3098-3100.
- [38] J.P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **1986**, 33, 8800-8802
- [39] J.P. Perdew, K. Burke, et M Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, 3865-3868
- [40] Richard L. Martin *op. cit.* 154-155
- [41] A.D. Becke *J. Chem. Phys.*, **1996**, 104, 1040
- [42] Reed, A.E. ; Curtiss, L.A. ; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899.
- [43] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, L. A. Constantin, J. Sun, G. I. Csonka, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, 5, 902.
- [44] A. Ipatov, A. Fouqueau, C. Perez del Valle, F. Cordova, M. E. Casida, A. M. Köster, Vela, C. Jödicke Jamorski, *J. Molec. Struct. (Theochem)*, **2006**, 762, 179.

Chapitre II

Caractéristiques structurales et électroniques
de complexes de l'acide Hpca et les métaux
de transition

1. Introduction

Le type le plus commun de complexe de métal de transition est ML_6 , qui adopte une géométrie de coordination octaédrique. Les ligands occupent les six sommets de l'octaèdre, ce qui leur permet de leurs distances de la liaison M-L, tout en maximisant leurs distances

L-L non-coordonnés.

La chélation est d'un grand intérêt, car il ne rend pas seulement le complexe plus stable, mais oblige aussi les atomes donateurs de prendre des sites adjacents ou cis dans le complexe résultant.

Le travail actuel consiste à étudier les complexes bidentés de formule générale $ML_2(H_2O)_2$ (L = 3-aminopyrazine-2-acide carboxylique, Hapca). 3-aminopyrazine-2-carboxylique acide.

Le (Hapca) a récemment attiré l'attention comme un bon bloc de construction pour la formation de nouveaux matériaux hybrides organo-métalliques. Les multifonctionnels N et O comme des sites de coordination et la capacité de groupe $-NH_2$ à la non coordination aux approches post-synthétiques [1] sont les caractéristiques de chélation attrayantes du ligand (Hapca) qui sont permises et facilite avec les ions métalliques la formation des configurations supramoléculaire [2,3]. Le plus souvent, ces ligands donnent à la fois une seule paire au même métal pour donner un composé cyclique, et en tant que tel sont connus pour être beaucoup moins facilement déplacés d'un complexe que sont des ligands monodentés de la même catégorie. Il est à noter que les ligands organiques contenant N et O donateurs donnent lieu à un grand potentiel pour un contrôle précis de la coordination et l'arrangement structurale [4-10].

L'étude dynamique de (Hapca) par neutron inélastique et incohérente diffusion, spectroscopie Raman et calculs ab-initio ont été rapportés [11] que le Hapca est un ligand rigide avec des atomes de O et N qu'ont bien-fondé de rares transformations conformationnelles. En outre, il peut être choisi parce que le groupe carboxylate peut être déprotoné pour fournir $apca^-$, ainsi, offrant différentes acidités en fonction des modes de coordination. Des études structurales des complexes métalliques divalents avec le ligand Hapca ont montré que la structure de Ni(II) se compose de $ML_2(H_2O)_2$ monomères, et $ML_2(H_2O)_2H_2O$ est obtenue pour le complexe Mn(II).

Dans le Mn(II) et Co(II), le ligand adopte une configuration cis, où les deux Ligands bidentés Hapca ne sont pas coplanaires [12], tandis que dans le Ni(II), les ligands Hapca chélates bidentates occupent les quatre positions équatoriales du complexe dans la configuration trans, tandis que les positions axiales sont occupées par la molécule d'eau comme un ligand monodenté, coordonnés par leurs atomes d'oxygènes [13].

Le Pyrazole-3,5-dicarboxylique (H₃pdca) qui a des caractéristiques chélates N, O similaires aux cations Ca, Ba et Sr a été largement utilisé pour synthétiser des polymères de diverses coordinations, car il a beaucoup de modes de coordinations flexibles [14].

En outre, le mode chélate N, O, formant un cycle à six chaînes avec les métaux Mn et Cd, est observé à [Mn (H₂dcbi)₂(H₂O)₂] et [Cd (H₂dcbi)₂(H₂O)₂] pour les complexes de ligand acide 4,5-dicarboxymidazole (H₃dcbi) [15,16]. Divers modes de coordination de H_ndcbi, allant de monodentée à L₅, ont été détectés. Une investigation a montré que le seul déprotoné H₂dcbi est généralement coordonné dans la monodentatée N-imidazole ou N-O mode chélate, résultant de structures mononucléaires [17].

Les ligands N, O bidentés sont souvent utilisés pour préparer des composés modèles, sur la base de la compréhension de la sphère de coordination des centres métalliques [18].

Dans cette étude, nous tentons de donner une description précise de la structure électronique, la liaison moléculaire et les propriétés redox d'une série de composés réels M (Hapca)₂(H₂O)₂ (M = Mn, Co et Ni) et le hypothétique (M = Fe) de type composé dans les symétries C₂ et C_i schéma 1, en fonction de la nature du métal de transition et son état d'oxydation, par le biais de calculs de la théorie fonctionnelle densité (DFT).

Ainsi, la nature de la liaison métal-ligand est analysée à l'état neutre et ionique d'espèces en fonction du nombre total d'électrons de valence du métal (MVE) et l'état de spin. Une rationalisation complète a été faite pour établir leur stabilité en fonction de la symétrie moléculaire et de comparer les résultats avec ceux disponibles dans les résultats expérimentales donnés.

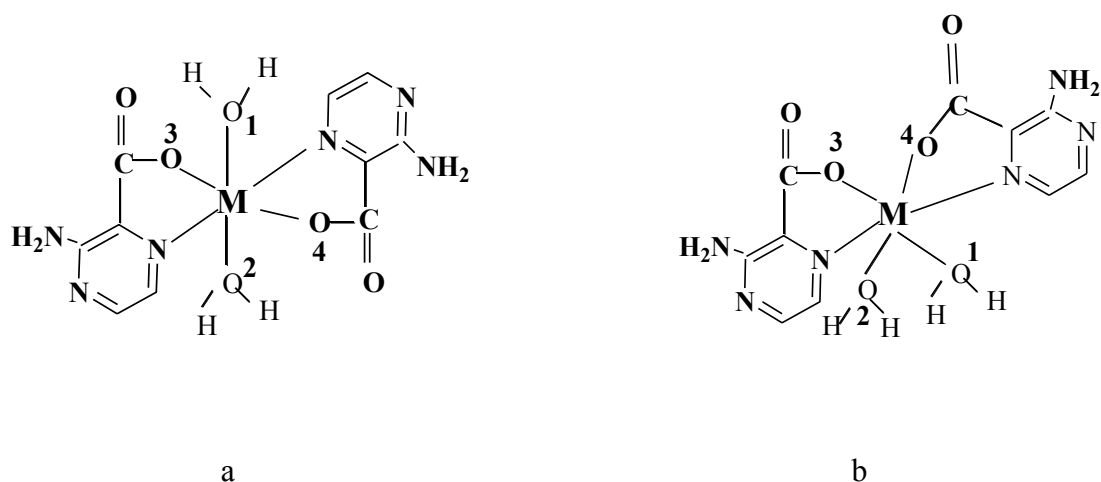


Schéma 01 : Les configurations de complexes étudiés pour (M= Co, Ni, Mn, Fe) dans les deux symétries : $C_1(a)$ et $C_2(b)$

A notre connaissance, les propriétés redox de cette catégorie de complexes n'ont pas été explorées. Ainsi, le potentiel d'ionisation (PI) et l'affinité électronique (AE) étaient analysés afin de donner une idée plus précise des propriétés redox des complexes étudiés. Les calculs de chimie quantique avec les potentiels redox électrochimiques sont devenus une nécessité constante dans l'évolution de la recherche scientifique.

La fiabilité de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) comme modèle en utilisant une approximation de densité non local (NLDA) avec BP86, qui combine l'échange fonctionnelle (B) 1988 de Becke avec le gradient de corrélation corrigé par la méthode fonctionnelle Perdew de 1986 et la fonctionnelle B3LYP, a déjà été mise en place pour être utile dans la détermination de structures électroniques, les paramètres géométriques, calcul de liaisons et d'autres propriétés de travaux théoriques précédents sur les complexes monométallique [19-26] et des systèmes connexes [27], et ont été montrés pour reproduire efficacement les structures synthétisées expérimentalement, même si les résultats restent toujours dépendant au niveau de la théorie et de l'ensemble de base utilisée. Afin de calibrer la base de TZP réglée pour le calcul des paramètres géométriques, un double polarisé ensemble de base de TZ2P a été utilisé.

2. Résultats et discussion

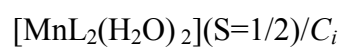
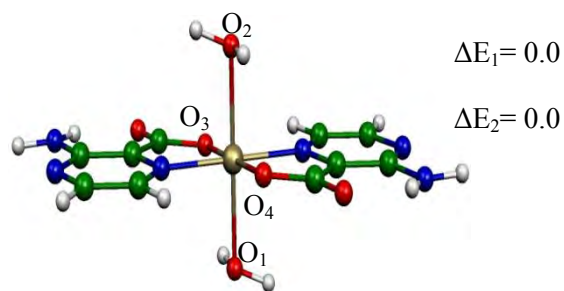
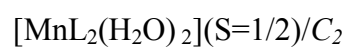
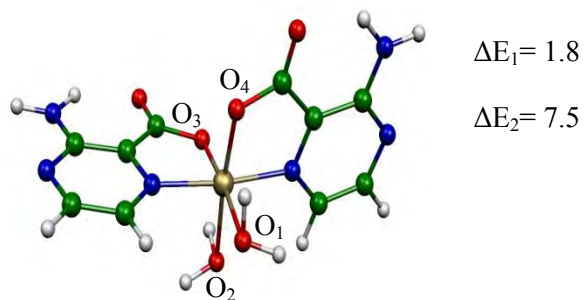
2.1. Les complexes du manganèse

Le $\text{Mn}(\text{Hapca})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ a été synthétisé dans une solution aqueuse et caractérisé sur un monocristal par diffraction des rayons X, consistant en une géométrie octaédrique déformée [12], dans laquelle le cation $\text{Mn}(\text{II})$ est entouré par deux atomes N et O de deux ligands de Hapca et deux atomes d'oxygènes des molécules d'eau. Les deux ligands Hapca ne sont pas coplanaires, mais ils sont liés de manière symétrique par un axe C_2 .

Les géométries complètement optimisées dans les symétries C_i et C_2 ont été effectuées sur le complexe $\text{Mn}(\text{Hapca})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ neutre, un complexe ayant 17 MVE dans l'état doublet de spin, il n'y a pas de différences par rapport aux énergies relatives, comme le montre la Figure 1 et le Tableau 1.

La structure de symétrie C_i est un peu plus stable que celle obtenue pour la symétrie C_2 , mais seulement de 1,8 kcal / mol (BP86) ou 7,5 kcal / mol (B3LYP). La petite différence de l'énergie, en particulier obtenue par la méthode (BP86), est illustrée en comparant les distances et les angles de valence (Tableau 1).

17 MVE



18 MVE

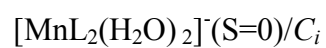
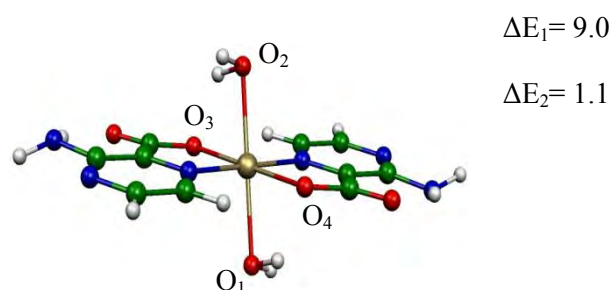
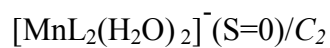
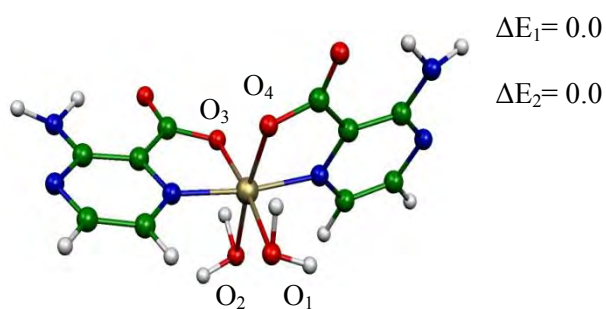


Figure 1 : Les structures moléculaires optimisées $[\text{Mn}]$ et $[\text{Mn}]^{-}$ avec les symétries C_i et C_2 . Les énergies relatives entre les isomères, ΔE_1 et ΔE_2 (kcal / mol), sont obtenues par BP86 et B3LYP, respectivement.

Tableau 1 : Les paramètres sélectionnés pour les complexes [Mn] et [Mn]⁻. Les énergies relatives ΔE_1 (BP86 /TZP) et ΔE_2 (B3LYP /TZP) sont données en kcal/mol. Les valeurs entre crochet sont obtenues à partir de calculs B3LYP/TZP. Les valeurs en gras correspondent aux distances de liaison expérimentales, tandis que les valeurs entre parenthèses sont celles obtenues par BP86/TZ2P.

Complexe	[Mn]		[Mn] ⁻			
	Etat de spin S = ½		S = 0		S = 1	
Symétrie	C ₂	C _i	C ₂	C _i	C ₂	C _i
	1.8	0.0	0.0	9.0	3.2	12.6
	(7.5)	(0.0)	(0.0)	(1.1)	(12.3)	(16.7)
HOMO-LUMO (eV)	-	-	0.58	0.27	-	-
	-	-	(2.20)	(1.60)	-	-
M-N(Å)	1.962	1.981	1.920	1.951	1.952	1.970
	[1.971]	[1.973]	[1.934]	(1.943)	(1.967)	(1.985)
	(2.011)	(2.013)	(1.930)			
	1.988					
M-O ₃ (Å)	1.940	1.990	2.031	2.080	1.952	1.931
	[2.089]	[1.978]	[2.007]	(2.088)	(1.970)	(194.2)
	(1.952)	(1.985)	(2.053)			
	2.17					
M-O ₁ (Å)	2.16	2.139	2.210	2.160	2.194	2.215
	[2.154]	[2.156]	[2.199]	(2.176)	(2.204)	(2.220)
	(1.98)	(2.148)	(2.229)			
	2.149					
Angle valence	88	90	88	90	90	90
Moyenne	(86)	(90)	(87)	(90)	-	-
N-M-O ₃ (°)	97	0.0	106	180	-	-
Moyenne	(95)	(0.0)	(105)	(180)	-	-
O ₁ -M- O ₂						
Angle dihedral θ (°)	81	180	85	180	46	180
	83	180	84	180	48	180
charges atomiques naturelles (NBO) and [densité de spin de metal]						
Mn	0.850	1.083	0.728	0.650	1.079	1.270
	[1.100]	[1.200]	-	-	[2.150]	[2.100]
	(1.320)	(1.160)	-	-	(2.210)	(2.180)
N	-0.332	-0.346	-0.349	-0.36	-0.408	-0.474
O ₃	-0.905	-0.681	-0.915	-0.688	-0.963	-0.758
O ₁	-0.618	-0.939	-0.657	-0.871	-0.736	-1.005

Pour les structures Mn-O₁(H₂O) de deux symétries C_i et C₂, les longueurs de liaisons de 2,139 et 2,160 Å (BP86) ou 2,148 et 1,980 Å (B3LYP), respectivement, sont similaires à l'expérimental de 2,149 Å, tandis que le Mn-O₃(Hapca), les longueurs de la liaison de 1,990 et 1,940 Å (BP86) ou 1,985 et 1,952 Å (B3LYP) sont plus courtes à la valeur expérimentale de 2,170 Å. Cependant, les longueurs de la liaison M-N sont 1,981 et 1,962 Å (BP86) ou 2,013 et 2,011 Å (B3LYP) respectivement pour les structures en symétrie C_i et C₂, montrant une différence aux résultats B3LYP, et inversement donnant avec BP86 des valeurs comparatives à l'expérimentale de 1,988 Å.

Pour la structure de symétrie C_i, l'angle O₁-Mn-O₂ est linéaire, mais en symétrie C₂, il est fortement courbé, à 97° (BP86) ou 95° (B3LYP), et les deux ligands Hapca ne sont pas coplanaires, situé à 81° à l'autre. Les distances de liaisons calculées obtenues par l'ensemble de base de TZ2P sont données entre parenthèses dans le tableau 1.

On peut observer l'influence modérée sur le lien distances, où les distances Mn-N sont légèrement rallongées par une valeur qui ne dépasse pas 0,02 Å, inversement la distance de la liaison Mn-O₃(Hapca) de 2,089 Å est légèrement allongée d'environ 0,14 Å, se rapprocher à la valeur expérimentale de 2,170 Å, tandis que la distance de la liaison Mn-O₁(H₂O) est légèrement plus courte que celle obtenue par un ensemble de base de TZP, aller 2,160 à 2,154 Å (symétrie C₂), mais reste comparable à l'expérimentale de 2,149 Å.

L'ensemble de base de TZ2P donne lieu à de petits changements; nous pouvons donc conclure que les résultats sont satisfaisants au niveau du calcul de la TZP.

La HOMO (87%) et HOMO-1 (91%) sont purement métallique, alors que la LUMO (91%) est principalement une orbitale de ligand, comme esquissé sur la figure3.

Il convient de noter la non-participation des molécules d'eau dans ces orbitales cruciales. En conséquence, l'oxydation et la réduction de composé neutre ne devrait pas affecter la structure moléculaire.

Afin de permettre une meilleure compréhension des propriétés redox du complexe manganèse neutre Mn(II), nous avons effectué des Calculs DFT sur la forme réductible [Mn]^{•-}. Les données sélectionnées calculées pour le modèle réduit [Mn]^{•-} sont rassemblées dans le tableau 1. Et les géométries optimisées sont regroupées dans la Figure 1.

Elles ne montrent pas de variations significatives entre le neutre et l'espèce réduite. En Effet, le minimum global du modèle réduit s'est révélé être un état de spin singulet dans la symétrie C_2 , calculé pour être plus stable que son état de spin triplet correspondant de 3,2 kcal / mol pour la même symétrie et plus stable de 9,0 et 12,6 kcal / mol que ceux des états de spin singulet et triplet dans la symétrie C_i , respectivement, obtenus par BP86. Les mêmes tendances sont obtenues avec la méthode B3LYP, comme indiqué dans le Tableau 1.

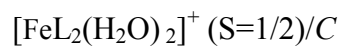
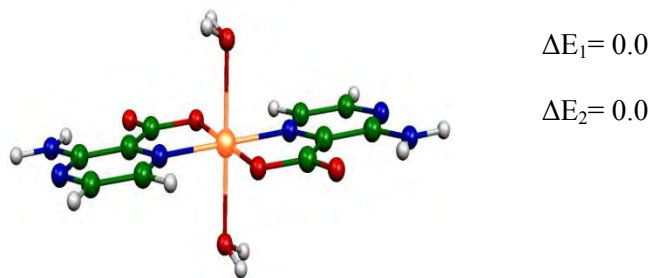
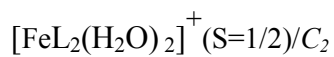
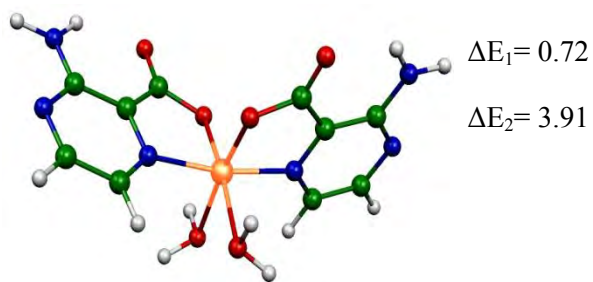
Pour les structures $[Mn]$ et $[Mn]^-$, il n'y a pas de différence significative entre les paramètres géométriques optimisés. On peut observer les mêmes tendances concernant la longueur des liaisons et les différents angles de valence obtenues par les deux méthodes BP86 et B3LYP. Il s'agit d'un allongement de distances de liaison Mn-O(Hapca) et Mn-O (H_2O) et un légère raccourcissement des distances de liaisons Mn-N d'environ 0,04Å qui révèle la population de la SOMO "33a_g" par un électron, qui devient la HOMO dans les espèces $[Mn]^-$ réduits figure 3.

La réduction avec un seul électron de la SOMO "33a_g" est accompagnée d'une diminution de la charge naturelle du cation métallique, vers le bas à partir de 1,08 à 0,65 tel que déterminé par l'analyse Natural Bond Orbital (NBO) [28] (avec programme NBO 5.0) [29], mettant l'accent sur un gain considérable de 0,43 e par le métal (de l'information supplémentaire), en accord avec le Mn(I) sous forme réduite, conduisant au couple redox Mn(II) / Mn(I).

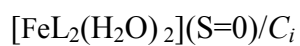
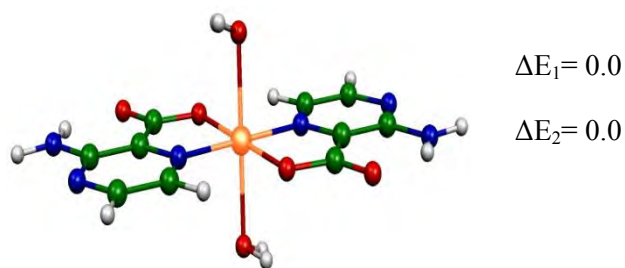
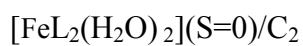
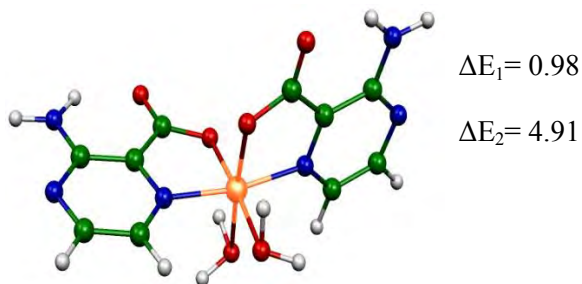
2.2. Complexes du fer

A notre connaissance, le complexe $Fe(Hapca)_2(H_2O)$, complexe 2, n'a pas été obtenu expérimentalement, contrairement aux structures de Mn, Co et Ni qui ont été identifiées par diffraction des rayons X [12,13]. Les calculs DFT avec les fonctionnelles BP86 et B3LYP en utilisant la même base de TZVP ont été effectués sur le composé noté [Fe], le complexe $Fe(Hapca)_2(H_2O)_2$, et sa forme oxydée $[Fe]^+$ et sa forme réduite $[Fe]^-$. Les géométries optimisées du complexe [Fe] neutre et ses dérivés dans les deux symétries C_i et C_2 sont représentées sur la Figure 2 et leurs données structurales sont rassemblées dans le Tableau 2.

16 MVE



17 MVE



18 MVE

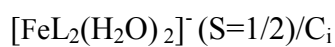
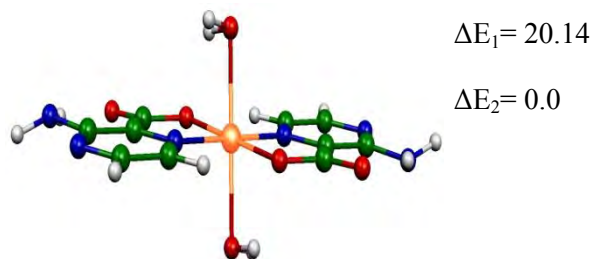
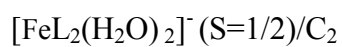
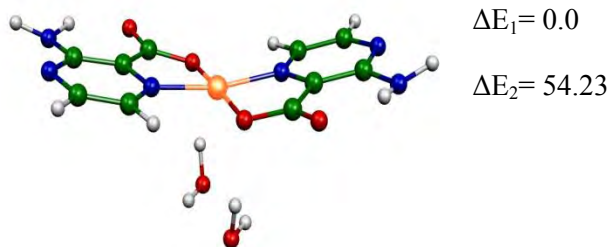


Figure 2 : Les structures moléculaires optimisées $[\text{Fe}]^+$, $[\text{Fe}]$ et $[\text{Fe}]^-$ avec les symétries C_i et C_2 . Les énergies relatives entre les isomères ΔE_1 et ΔE_2 (kcal / mol), sont obtenues par BP86 et B3LYP, respectivement.

Tableau 2 : Les paramètres sélectionnés pour les complexes $[\text{Fe}]^+$, $[\text{Fe}]$ et $[\text{Fe}]^-$. Les énergies relatives ΔE_1 (BP86 /TZP) et ΔE_2 (B3LYP /TZP) sont données en kcal/mol. Les valeurs entre crochets ont été obtenues à partir de calculs B3LYP/TZP. Les valeurs en gras correspondent aux distances de liaisons expérimentales, tandis que les valeurs entre parenthèses sont celles obtenues par BP86/TZP.

Complexe	$[\text{Fe}]^+$		$[\text{Fe}]$		$[\text{Fe}]^-$	
	S = 1/2		S = 0		S = 1/2	
Etat de spin						
Symétrie	C_2	C_i	C_2	C_i	C_2	C_i
ΔE_1	1.0	0.0	1.0	0.0	0.0	20.1
ΔE_2	(3.9)	(0.0)	(4.9)	(0.0)	(54.2)	(0.0)
HOMO-LUMO (eV)	-	-	1.34	1.01	-	-
	-	-	(3.58)	(3.39)	-	-
M-N(Å)	1.991	1.980	1.942	1.941	1.901	1.923
	[1.99]	[1.976]	[1.938]	[1.94]	[1.91]	[1.905]
	(2.008)	(1.986)	(1.997)	(1.978)	(2.011)	(1.923)
M-O (Å)	1.850	1.891	1.962	1.986	1.953	2.001
	[1.85]	[1.976]	[1.86]	[1.98]	[1.95]	[1.95]
	(1.834)	(1.867)	(1.96)	(1.975)	(1.953)	(1.939)
M-O ₁ (Å)	2.110	2.033	2.121	2.059	3.460	2.081
	[2.123]	[2.032]	[4.42]	[2.052]	[4.44]	[5.436]
	(2.069)	(2.015)	(2.100)	(2.063)	(2.152)	(5.750)
angle valence	87	90	87	90	90	90
Moyenne	(86)	(89.)	(85)	(90)	(86)	(90)
N-M-O ₃ (°)						
angle valence	88	0.0	102	180.0	53	180
Moyenne	(87)	(180)	(99)	(180)	(56)	(180)
O ₁ -M-O ₂ (°)						
Angle dihedrale θ (°)	73	0	75	0	41	0
charges atomiques naturelles (NBO) et						
[La densité de spin de metal]						
Fe	1.014	1.350	0.828	0.821	0.95	0.832
	[1.180]	[1.230]	-	-	[1.080]	[1.020]
	(0.930)	(0.910)	-	-	(1.460)	(1.180)
N	-0.335	-0.337	-0.332	-0.319	-0.397	-0.379
O ₃	-0.898	-0.631	-0.903	-0.680	-0.985	-0.715
O ₁	-0.567	-0.843	-0.647	-0.846	-0.726	-0.862

Les résultats obtenus pour [Fe] sont comparables, où la différence d'énergie ne dépasse pas 1,0 kcal / mol (BP86) ou 4,9 kcal / mol (B3LYP), présentant de grandes valeurs de gap HOMO-LUMO de 1,10 eV et 1,34 eV (BP86) ou 3.1 et 3.2 eV (B3LYP) pour les structures de symétries C_i et C_2 , respectivement, en accord avec la configuration de 18-électron telle que représentée sur la Figure 2.

L'analyse de population de Mulliken de MO pour la structure C_i montre que les trois orbitales les plus hautes occupées, HOMO " $33a_g$ " (87%), HOMO-1 " $32a_g$ " (91%) et HOMO-2 " $31a_g$ " (79%), appelées " t_{2g} ", sont principalement de caractère métallique, tel que présenté sur la figure3. Toutefois, la LUMO " $31a_u$ " est principalement une orbitale localisée sur le ligand (93%), ainsi la réduction de [Fe] ne devrait pas affecter sa structure moléculaire. Cependant, dans ce cas, les distances de liaisons calculées Fe-O₁(H₂O) de 2,059 et 2,120 Å (BP86) ou 2,063 et 2,100 Å (B3LYP) sont plus longues que celles de Fe-O₃ (Hapca), 1,986 et 1,962 Å (BP86) ou 1,975 et 1,960 Å (B3LYP), tandis que les longueurs de liaison M-N calculées subissent un léger raccourcissement. Comme il a été mentionné précédemment, pas de structures expérimentales disponibles pour le fer à comparer avec nos conclusions. Les changements de distance entre TZP et TZ2P ne sont pas remarquables, les différences obtenues ne dépassent pas 0,06 Å.

L'analyse NBO donne une charge naturelle de +0,82 pour le cation Fe (II), en mettant l'accent sur de fortes interactions entre le centre métallique et le ligand est lié.

Nous avons optimisé les géométries du cation [Fe]⁺, modèle oxydé de symétries C_2 et C_i avec l'état de spin doublet (Figure 2). Les deux isomères se sont révélés être iso-énergétiques où la différence d'énergie étant inférieure à 1,0 kcal / mol (BP86) ou 3,9 kcal / mol (B3LYP), des valeurs qui ne sont pas significatives au niveau du calcul considéré (Tableau 2).

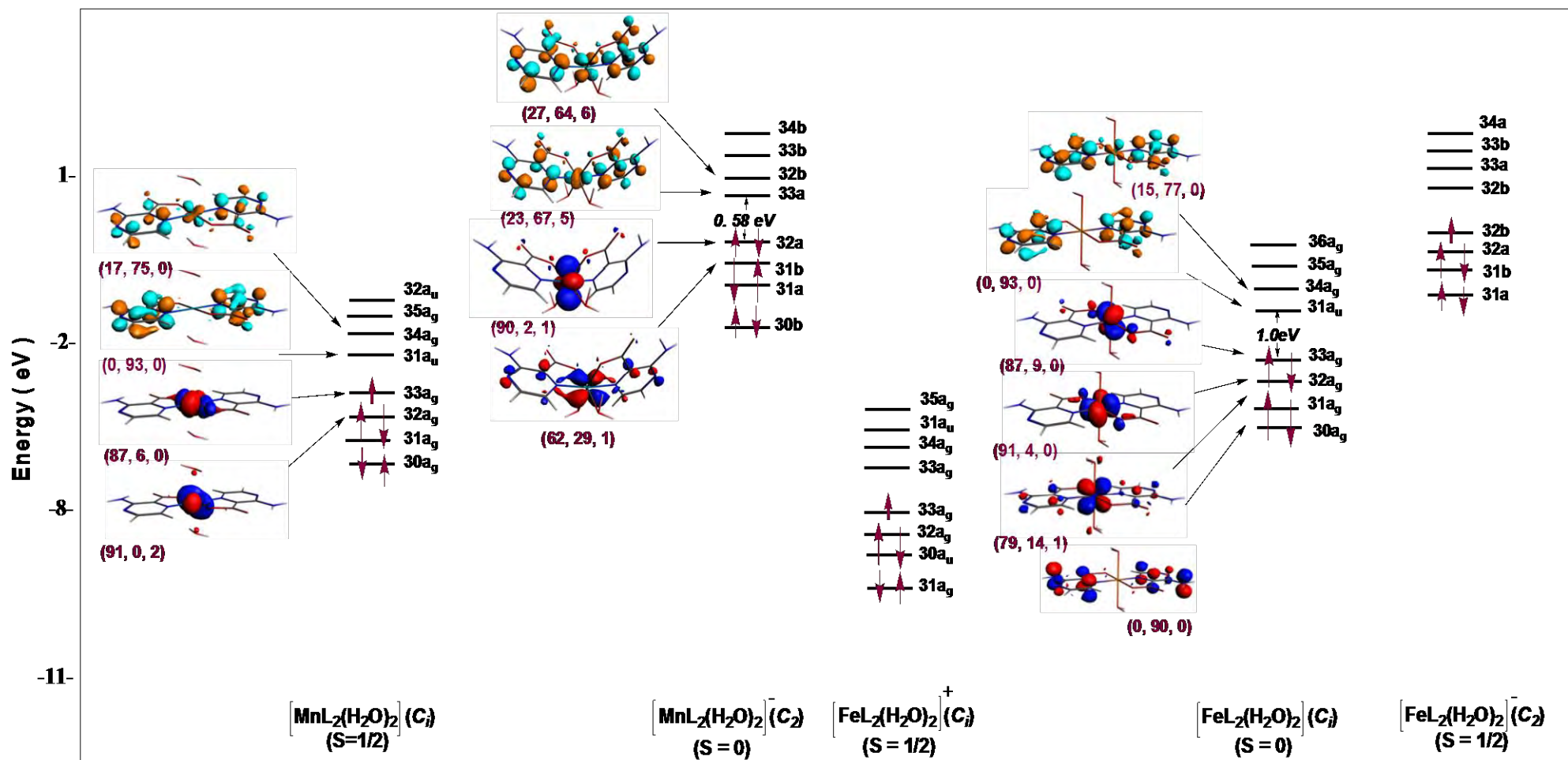


Figure03 : Diagrammes des orbitales moléculaires des espèces $[\text{Mn}](C_i)$, $[\text{Mn}]^-(C_2)$, $[\text{Fe}]^+(C_i)$, $[\text{Fe}](C_i)$, et $[\text{Fe}]^-(C_2)$. contour plots $\cdot 0.62e / \text{Bohr}^3$

En outre, une analyse minutieuse de leurs structures électroniques a montré des caractéristiques presque identiques. Les distances de liaisons optimisées obtenues pour la structure $[\text{Fe}]^+$ dans la symétrie C_2 et C_i par les mêmes méthodes sont comparables et ne s'écartent pas de plus de 0,02 Å, sauf pour les distances de liaison Fe-O₁(H₂O) qui sont plus longues pour la structure de symétrie C_2 que celles de la symétrie C_i de 0,08 Å (BP86) et 0,05 Å (B3LYP), comme indiqué dans le Tableau 2.

L'oxydation par un électron conduit à des raccourcissements remarquables des distances de liaison Fe-O et un léger allongement de Fe-N. L'oxydation de l'espèce neutre $[\text{Fe}]$, donne lieu à la forme oxydée $[\text{Fe}]^+$, consistant à enlever un électron de la HOMO " 33ag " (Voir Figure 3), qui est localisée essentiellement sur le fer 87%.

En conséquence, l'analyse NBO donne une valeur de +1,35 en tant qu'une charge naturelle de l'atome Fe, montrant une perte de 0.43e. L'amélioration de l'état d'oxydation du fer métallique dans l'espèce $[\text{Fe}]^+$ est en accord avec l'existence de couple redox Fe(II) / Fe(III).

Les densités de spin calculées de 1.230 et 1.180 (BP86) ou 0,91 et 0,93 (B3LYP) pour les structures de symétries C_i et C_2 , respectivement, montrent clairement la localisation de l'électron non apparié de l'état de spin doublet sur le métal oxydé de l'espèce $[\text{Fe}]^+$.

L'attachement d'un électron de la molécule neutre à couche fermée, conduisant à un anion à couche ouverte (open-shell) est le cas le plus difficile pour les calculs d'affinité électrique en utilisant des méthodes DFT [30]. Ceci correspond à l'état du fer, ce qui nécessite plus d'énergie. Cette fixation correspond à la population de la LUMO de l'espèce neutre $[\text{Fe}]$ décrite ci-dessus. Il est intéressant de remarquer la divergence des résultats obtenus par les méthodes BP86 et B3LYP.

En effet, pour l'espèce réduite $[\text{Fe}]^-$, la méthode BP86 indique que la structure de symétrie C_2 est plus stable que celle de symétrie C_i par 20,1 kcal/mol, inversement, la méthode B3LYP indique que la structure de symétrie C_i est plus stable que celle de symétrie C_2 par 30,2 kcal/mol. Cette différence remarquable est mise en évidence par les paramètres géométriques. Il est à noter que, pour chacune des conformations plus stables obtenues par les deux méthodes, les molécules d'eau ne sont pas liées au métal, ce qui donne lieu à des espèces à 15-MVE déficients en électrons comme le montre la Figure 2.

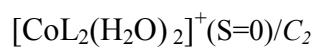
2.3. Les complexes du cobalt

La structure de $\text{Co}(\text{Hapca})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, désignée comme [Co], a été caractérisée par diffraction des rayons X par Bouacida et collaborateurs [31]. La structure moléculaire est constituée d'un octaèdre de géométrie déformée, où chaque ligand bidenté Hapca est coordonnée au cation central $\text{Co}(\text{II})$ à travers les atomes N et O, et dans laquelle deux molécules d'eau sont ajoutées pour compléter la coordination de la sphère métallique. Les optimisations complètes de la géométrie présentée dans la Figure 4, de symétries C_i et C_2 ont été effectuées sur le complexe neutre $\text{Co}(\text{Hapca})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, à 19 MVE dans son état de spin doublet, qui ne montre pas de différences d'énergie.

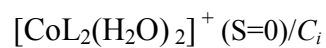
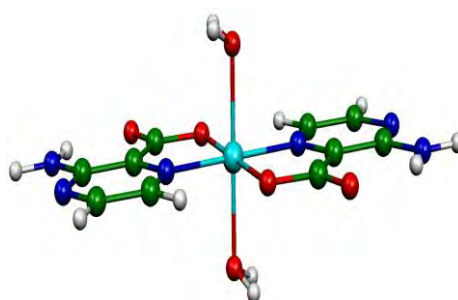
En effet, il est apparu que la configuration C_2 a été trouvée moins stable que celle de la configuration C_i de 9,8 kcal / mol (BP86) ou 6,5 kcal / mol (B3LYP). La différence dans l'énergie (B3LYP) est calomniée par les différences de distances de liaisons et les angles de valence, où la longueur de la liaison $\text{Co}-\text{O}_1(\text{H}_2\text{O})$ 2.410 Å obtenue dans la symétrie C_i est beaucoup plus longue que celle obtenue à la symétrie C_2 , 2.230 Å. Pour cet espèce neutre, la densité de spin est localisée exclusivement sur l'atome de cobalt, en présence de valeurs de 0,93 et 0,95 (BP86) ou 1.010 et 1.030 (B3LYP) pour les structures dans les symétries C_i et C_2 , qui conforment aux orbitales SOMO occupées par un seul électron "34a_g" ou SOMO" 32b".

Pour la structure dans la symétrie C_i , l'orbitale 34a_g est principalement de caractère métallique (82%), alors que la structure dans la symétrie C_2 , l'orbitale "32b" affiche d'importantes contributions de 24 et 9% pour les ligands HAPAC et l'eau, respectivement. Pour les deux structures obtenues avec symétries C_i et C_2 , les longueurs de liaisons $\text{Co}-\text{O}_1(\text{H}_2\text{O})$, qui sont 2,201 et 2,194 Å (BP86) ou 2,175 et 2,169 Å (B3LYP) respectivement, sont calculées comme étant légèrement plus longues que la valeur expérimentale de 2.149 Å, tandis que les distances de liaisons $\text{Co}-\text{O}_3(\text{Hapca})$ de 1,940 et 1,950 Å (BP86) ou 1,927 et 1,913 Å (B3LYP) sont plus courtes que celles de l'expérimentale de 2,170 Å.

18 MVE

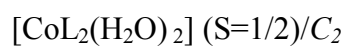
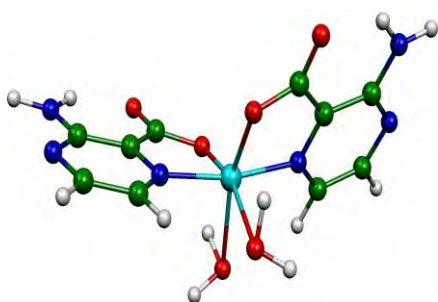


$\Delta E_1=0.15$
 $\Delta E_2= 39.58$

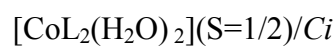
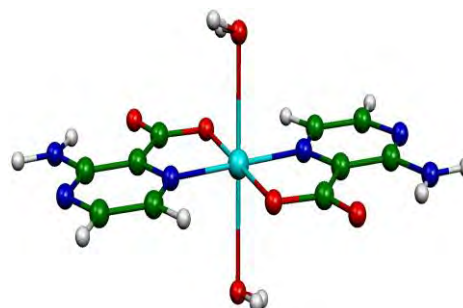


$\Delta E_1=0.0$
 $\Delta E_2= 0.0$

19 MVE

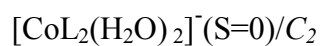
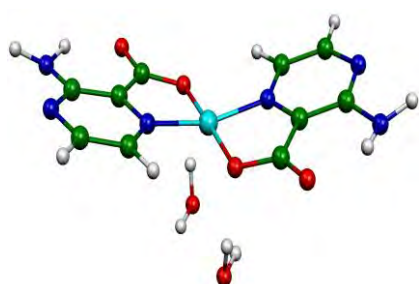


$\Delta E_1=9.76$
 $\Delta E_2= 6.48$

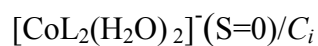
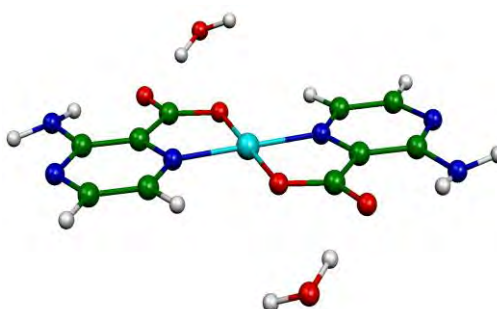


$\Delta E_1=0.0$
 $\Delta E_2= 0.0$

20 MVE



$\Delta E_1=5.91$
 $\Delta E_2=6.17$



$\Delta E_1=0.0$
 $\Delta E_2=0.0$

Figure 4 : Les structures moléculaires optimisées $[\text{Co}]^+$, $[\text{Co}]$, $[\text{Co}]^-$ avec les symétries C_i et C_2 . Les énergies relatives entre les isomères ΔE_1 et ΔE_2 (kcal / mol), sont obtenues par BP86 et B3LYP, respectivement.

Les angles de valence O_1-Co-O_2 sont de 180° et de 83° pour les symétries C_i et C_2 respectivement, montrant la linéarité et la flexion des molécules d'eau.

En outre, pour la structure de symétrie C_2 déformée, l'angle dièdre entre les deux ligands Hapca est de 89° , montrant une disposition perpendiculaire. Tandis que les structures oxydées et réduites sont moins déformées, témoignées par les angles dièdres relativement faibles de 66° et 62° , respectivement. La LUMO "33a_g" de $[Co]^+$ est une orbitale cruciale située à 1.21 eV plus basse en énergie que la HOMO. Cette orbitale affiche clairement le caractère antiliant de la liaison $Co-O_3$ (H_2O) qui est une combinaison de l'orbitale (dz^2) de l'atome Co et les orbitales (p) de l'atome d'oxygène.

Les distances de liaisons calculées obtenues par l'ensemble de base de TZ2P sont données entre parenthèses dans le Tableau 3.

Les paramètres géométriques des complexes $[Co]^+$, $[Co]$, $[Co]^-$ et $[Ni]$. Les énergies relatives $\Delta E1$ (BP86 / TZP) et $\Delta E2$ (B3LYP / TZP) sont données en kcal/mol. Les valeurs entre crochet sont obtenues à partir des calculs B3LYP/TZP. Les valeurs en gras correspondent aux distances de liaisons expérimentales, tandis que les valeurs entre parenthèses sont celles obtenues par BP86/TZ2P.

L'influence sur les distances de liaisons est faible, les liaisons de la distance Co-N subissant une légère augmentation de 1,930 à 1,999 Å (C_2) et de 1,931 à 1,977 Å (C_i), à savoir les variations de pas plus de 0,07 Å, les distances de liaisons $Co-O_3$ (Hapca) se sont légèrement raccourcies d'environ 0,05 Å, cependant les distances de liaisons $Co-O_1$ (H_2O) sont légèrement plus longues que celles obtenues par l'ensemble de la base de TZP, passant de 1,988 à 2,078 Å (symétrie C_2), mais restent plus courtes que celles données expérimentalement de 2.170 Å. Donc, pas de changements significatifs même si en utilisant les bases les plus polarisées comme TZ2P.

Les charges naturelles calculées obtenues sont de +1,04 et +1,040 pour $[Co]$ pour les structures de symétries C_i et C_2 , respectivement. L'oxydation de l'espèce $[Co]$ donne le cation $[Co]^+$ par le détachement d'un seul électron qui occupe l'orbitale SOMO "34a_g", qui est essentiellement de caractère métallique (82%), mais affiche également un faible caractère antiliant M-O (Hapca).

Pour les espèces oxydées, le diagramme d'orbitales moléculaires de la Figure 5, montre que la LUMO "34a_g" est une orbitale antiliante de la liaison $M-O_1$ (H_2O), ce qui

est en accord avec le raccourcissement de la liaison correspondante par l'oxydation de [Co] neutre Tableau 3.

Pour la symétrie C_i , la distance de la liaison calculée M-O₁(H₂O) de 1.980 (BP86) ou 1.953 Å (B3LYP) est plus courte que celle du [Co] neutre, 2,201 (BP86) ou 2,175 Å (B3LYP), qui sont renforcées dans l'espèce [Co]⁺, tandis que les distances de la liaison M-O₃(Hapca) restent pratiquement inchangées.

Pour l'espèce [Co]⁺ oxydée le métal (Co) acquiert une charge naturelle de +1,204 (C_i) et +1,071 (C₂), montrant une amélioration de son état d'oxydation par rapport à l'état neutre de [Co] de +1,044 (C_i) et +1,040 (C₂). Le procédé d'oxydation correspond au couple redox Co (II) / Co (III), comme représenté sur le Schéma 2.

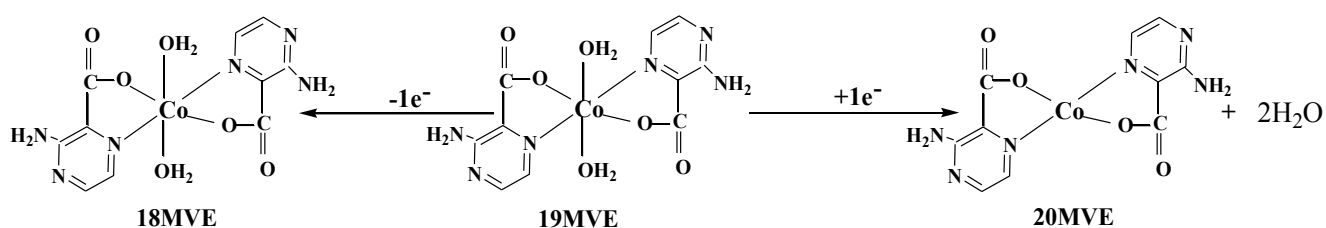


Schéma 2 : Mécanisme réactionnel pour la réduction et l'oxydation par un électron de $\text{CoL}_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

Il est à noter que les complexes [Fe]⁻ et [Co] isoélectroniques ont des structures moléculaires différentes. Pour l'espèce [Fe]⁻ dans son état singulet et l'état triplet, la perte des molécules d'eau on peut le constater, alors que pour l'espèce [Co], les molécules d'eau sont reliées à travers le métal, les distances de liaisons correspondantes Co-O_{2,3} (Tableau 3), tel que discuté précédemment.

La réduction du [Co] neutre conduit à l'espèce [Co]⁻ montre la perte de deux molécules d'eau; ceci peut être expliqué par l'analyse orbitale.

Tableau 03 : Les paramètres sélectionnés pour les complexes optimisés [Co]⁺, [Co], [Co]⁻ et [Ni].

Complexe Etat de spin Symétrie	[Co] ⁺ S = 0		[Co] S = ½		[Co] ⁻ S = 0		[Ni] S = 0	
	C ₂	C _i	C ₂	C _i	C ₂	C _i	C ₂	C _i
ΔE ₁ (Kcal/mol)	0.0	0.0	9.8	0.0	5.9	0.0	0.0	0.0
ΔE ₂ (Kcal/mol)	(8.1)	(0.0)	(6.5)	(0.0)	(6.2)	(0.0)	(6.9)	(0.0)
HOMO-LUMO (eV)	1.51	1.15	-	-	0.39	0.11	1.59	1.69
	(1.77)	(3.06)	-	-	(2.05)	(1.99)	(2.72)	(2.65)
M-N(Å)	1.96	1.95	1.930	1.930	1.874	1.88	1.91	1.899
	[1.972]	[1.953]	[1.989]	[1.927]	[1.873]	[1.91]	[1.898]	[1.898]
	(1.938)	(1.947)	(2.076)	(1.952)	(1.88)	(1.88)	(1.907)	(1.904)
			2.079				2.079	
M-O ₃ (Å)	1.88	1.92	1.95	1.94	1.945	1.93	1.890	1.876
	[1.916]	[1.896]	[1.944]	[1.922]	[1.94]	[1.947]	[1.889]	[1.873]
	(1.768)	(1.883)	(1.913)	(1.927)	(1.948)	(1.95)	(1.860)	(1.856)
			2.098				2.043	
M-O ₁ (Å)	2.059	1.980	2.194	2.201	3.421	5.448	4.450	4.840
	[1.186]	[1.976]	[2.269]	[2.424]	[3.412]	(5.945)	[3.509]	[4.807]
	(3.806)	(1.953)	(2.169)	(2.175)	(3.460)		(3.594)	(4.839)
			2.065				2.053	
anglevalence moyenne N-M-O ₃ (°)	86	90	90	90	90	90	90	90
	(89)	(90)	(91)	(90)	(90)	(90)	(90)	(90)
angle valence moyenne O ₁ -M-O ₂ (°)	96	180	92	180	-	-	-	-
	(47)	(180)	(81)	(180)	-	-	-	-
Angle dihedraleθ(°)	66	0	89	0	62	0	3	0
charges atomiques naturelles (NBO) et [densité de spin de metal]								
M	1.071	1.204	1.040	1.044	0.690	0.699	1.231	1.202
	-	-	[0.950]	[0.930]	-	-	-	-
	-	-	(1.000)	(1.010)	-	-	-	-
N	-0.336	-0.332	-0.36	-0.37	-0.375	-0.347	-0.371	-0.369
O ₃	-0.903	-0.656	-0.964	-0.701	-0.994	-0.659	-0.994	-0.662
O ₁	-0.597	-0.898	-0.712	-0.941	-0.706	-1.00	-0.701	-0.994

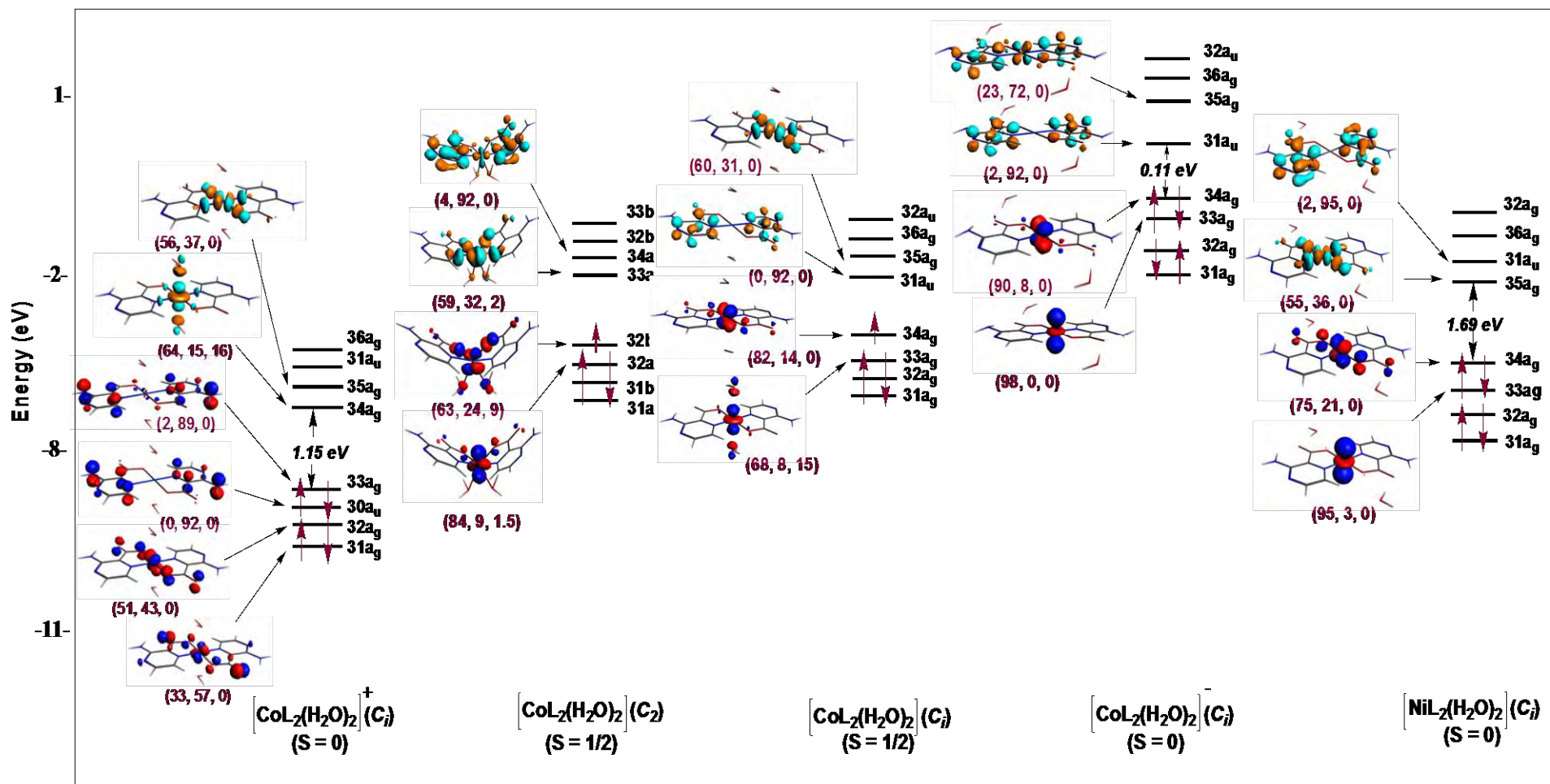


Figure 05 : Diagrammes des orbitales moléculaires des espèces [Co]⁺(C_i), [Co](C₂), [Co](C_i), [Co]⁻(C_i)

et [Ni](C_i).contour plots ⁺.0.62e /Bohr³.

En effet, la population de l'orbitale " $3d_{a_g}$ " par un supplémentaire électron améliore le caractère antiliant Co-O₁(H₂O) et provoque le caractère liant ainsi les ruptures de liaisons, de sorte que les ligands de H₂O deviennent non coordonnés à l'atome de cobalt pour les structures dans les deux symétries C₁ et C₂, ce qui donne une augmentation d'électrons d'espèces à 16 MVE avec une géométrie plan carré Figure 5.

Le processus de réduction correspond au couple redox présenté dans le schéma2, Co(II) / Co(I), est en accord avec les charges naturelles de l'espèce neutre et réduite de +1,04 et +0,69 respectivement, montrant ainsi que le centre métallique a subi une réduction.

2.4. Les complexes du nickel

De même que la réduction de l'espèce [Co]⁻ conduisant à la perte de molécules d'eau, la structure optimisée [Ni] ne retient pas les molécules d'eau, tandis que la caractérisation aux rayons X à basse température (150 K) [32] a montré que la coordination dans la structure de deux molécules d'eau au métal de nickel se fait avec une courte longueur de liaison Ni O(H₂O) de 2.075 Å (Figure 6).

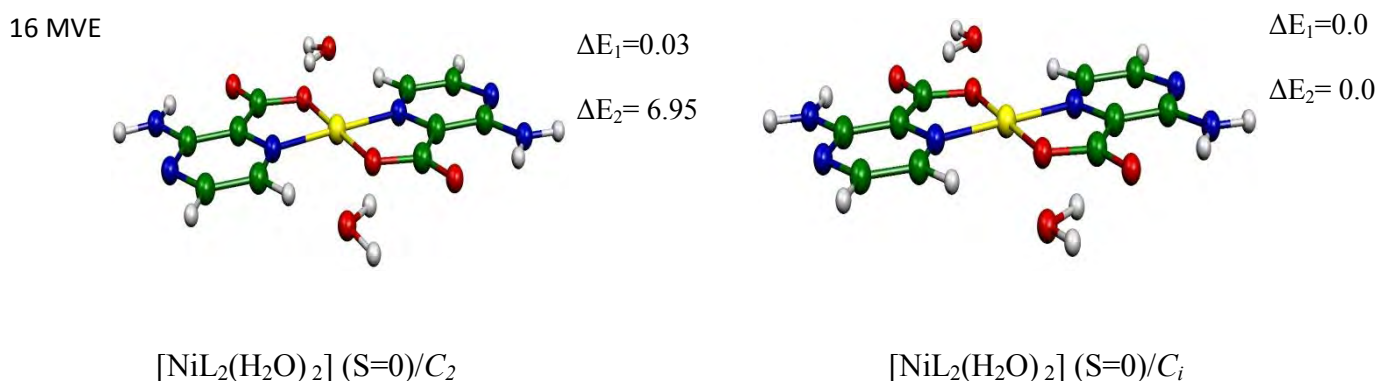


Figure 6 : Les structures moléculaires optimisées [Ni] avec les symétries C₁ et C₂. Les énergies relatives entre les isomères ΔE_1 et ΔE_2 (kcal / mol), sont obtenues par BP86 et B3LYP, respectivement.

Ces résultats sont reproduits dans le polymère de $[AgNi(HAPAC)_2(H_2O)_2]^+$ [33], où l'ion Ni est hexa-coordiné. En outre, le cation Ni(II) a été trouvé pour former un dimère $[(Ni(HAPAC)_2(H_2O)_2)_2]^{+4}$ lié par des liaisons hydrogènes [34].

Toutefois, les géométries optimisées de la phase gazeuse avec les symétries C_2 et C_i imposées donnent lieu à idéalisée le plan carré de structures moléculaires avec une configuration électronique d'une chaîne fermée de 16-MVE, indiquant la perte des deux molécules d'eau en tant que le résultat obtenu pour l'espèce iso-électronique $[\text{Co}]^-$.

La structure de l'isomère obtenue se révéla être iso-énergétique par le procédé BP86, mais la structure dans la symétrie C_i , se trouve plus basse dans l'énergie que la symétrie C_2 avec une différence de 6,9 kcal / mol par le procédé (B3LYP).

Pour la structure de symétrie C_i , les valeurs calculées de distances de liaisons Ni-O (Hapca) et Ni-N (Hapca) sont, respectivement, 1.876 et 1.899 Å (BP86) ou 1.856 et 1.904 Å (B3LYP), qui sont comparables à celles de l'expérience, 2.023 et 2,066 Å, respectivement.

Les distances de liaisons obtenues par TZP écartent légèrement de celles obtenues par le calcul de la base TZ2P, où les différences ne dépassent pas 0,03 Å. Les mêmes paramètres obtenus pour la structure de symétrie C_2 sont comparables à ceux de la symétrie C_i .

La figure (5) d'OMs présente de grands gaps HOMO-LUMO de 1,69 et 1,59 eV (BP86) pour les structures dans les symétries C_i et C_2 , respectivement, alors que ceux obtenus par B3LYP sont beaucoup plus grand, 2,65 et 2,72 eV pour la même séquence.

Les paramètres structuraux choisis réunis à l'information complémentaire montrent un angle dièdre $\text{O}_1\text{O}_2\text{N}_1\text{N}_2$ de 0° , donnant lieu à une géométrie plane carrée pour l'environnement de métal Ni (II) d^8 , conforme à la planéité moléculaire, dont l'atome de nickel acquiert une charge nette de +1,201 (C_i) et +1,230 (C_2)(Voir Figure 6).

2.5. Stabilité des formes oxydées et réduites

Afin de fournir un meilleur aperçu des propriétés redox en ce qui concerne leurs influences sur la configuration électronique moléculaire et les formes structurales des complexes étudiés, des potentiels d'ionisations (PI_S) et les affinités électroniques (AE_S) ont été calculés en utilisant le procédé BP86 sur les formes neutres, mono-oxydées et mono-réduites des modèles étudiés.

La détermination des (PI_S) et (EA_S) est d'une grande importance pour la compréhension de la thermodynamique et les propriétés cinétiques des complexes étudiés.

Les potentiels d'ionisations Verticaux (PIV) sont calculés en prenant la différence entre l'énergie totale de l'état fondamental du complexe neutre et celle du complexe chargé positivement présentant une même géométrie (Tableau 4).

Les potentiels d'ionisations adiabatiques (PIA) calculés donnent la différence d'énergie entre le neutre entièrement optimisé et la forme anionique correspondante.

L'affinité électronique verticale (AEV) mesure la différence de l'énergie du complexe neutre de son état fondamental et son anion à l'état fondamental correspondant ayant la même géométrie du complexe neutre. D'autre part, l'affinité électronique adiabatique (AEA) Donne la différence d'énergie entre les états fondamentaux des formes neutres et d'anions (Tableau 4).

Les valeurs verticaux PI_S recueillis dans le Tableau 4, de 0,30 à 0,87 eV montrent qu'ils sont plus élevés en énergie que les valeurs adiabatiques, Le général tendance des valeurs de l'PIA et PIV obéit à la séquence suivante: $Mn < Fe < Co$, où l'espèce de manganèse a le plus bas PIV, par conséquent, (6,40 eV), il est le plus facilement oxydé, contrairement aux espèces de cobalt avec le plus haut PIV (7,55 eV), étant ainsi le plus difficile à oxyder. Les énergies associées qui se produisent pour la fixation d'électrons à former un ion négatif sont -1,33, -1,69 et -2,75 eV pour le Mn, Fe et les complexes de Co, respectivement. Les valeurs négatives de l'AEA obtenues pour les formes réduites $[Mn]^-$, $[Fe]^-$ et $[Co]^-$ fournissent preuve de l'existence d'espèces anioniques.

Ces résultats montrent la facilité de réduction pour les espèces $[Mn]$ et $[Fe]$ par rapport à la réduction difficile de l'espèce $[Co]$.

Afin de donner un aperçu plus profond concernant l'influence de fonctionnelles diffuses utilisées dans la base de calcul choisie sur l'affinité électronique, des calculs supplémentaires ont été réalisés en utilisant QZ3P-n diffuse avec $n = 1, 2$. Les AEA_S obtenues sont rassemblées dans le Tableau 4; on peut observer la diminution évidente de l'affinité électronique (eV) en utilisant des ensembles de base diffuse.

Ainsi, l'attachement d'un seul électron à une espèce neutre nécessite moins d'énergie pour donner des anions, comme illustré dans le Tableau 4. Passer de TZP à QZ3P-2 diffuse, les AEA_S subissent des réductions substantielles de 0,19, 0,27 et 0,37 eV pour le Mn, Fe et les complexes de Co, respectivement, où l'AEA du couple $[CO] / [Co]^-$ est le plus affecté en incluant les fonctions diffuses.

Tableau4 : Les énergies totales de liaisons (eV), les potentiels d'ionisation verticales et adiabatiques et affinités électroniques adiabatiques(eV) pour les complexes Mn, Fe et Co obtenues dans la symétrie C_i par la base réglée BP86 /TZP.

Complexe	[Mn] ⁺	[Mn]	[Mn] ⁻	[Fe] ⁺	[Fe]	[Fe] ⁻	[Co] ⁺	[Co]	[Co] ⁻
Etat de spin	(S = 0)	(S = 0)	(S=1/2	(S =1/2)	(S = 0)	(S =1/2	(S = 0)	(S = 1/2)	(S = 0)
Etat Optimize	-224.79	-230.89	-232.22	-223.90	-230.32	-232.01	-222.99	-229.67	-232.43
Etat Singulet	-224.49		-231.93	-223.60		-231.83	-222.12		-229.80
PI Vertical	6.40			6.72			7.55		
PI Adiabatique	6.10			6.42			6.68		
AE			-1.33			-1.69			-2.76
AE Adiabatique			-1.22 ^a			-1.51 ^a			-2.55 ^a
			-1.14 ^b			-1.42 ^b			-2.39 ^b

^aAE adiabatique obtenue parBP86/QZ3P-1diffuse.

^bAE adiabatique obtenue par BP86/QZ3P-2diffuse.

3. Détails des calculs

Les calculs ont été effectués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sur les composés étudiés en utilisant le programme de la densité Amsterdam Fonctionnelle (ADF) [35], et développé par le collègue Baerend[36].

La corrélation d'électron a été traitée selon l'approximation de la densité locale (LDA) dans la paramétrisation Vosko-Wilk-Nusair[37]. Les corrections non-locaux de Becke et Perdew (BP86) ont été ajoutés aux énergies d'échange et de corrélation, respectivement [38]. Aussi, les géométries ont été optimisées en utilisant le B3LYP de type hybride fonctionnelle (Trois paramètres de Becke échange hybride fonctionnelle [39] couplé avec Lee-Yang par la fonctionnelle de corrélation non locale [40].

La procédure d'intégration numérique appliqué pour les calculs a été développée par te Velde et al [40]. Les configurations électroniques d'atomes ont été décrites par l'orbitale de type ζ -triple Slater (STO) avec les bases 1s pour H, 2s et 2p pour C, 2s et 2p pour N, augmentée avec (3d) d'une polarisation de ξ –single Slater avec les bases 1s pour H, 2s et 2p pour C, 2s et 2p pour N. Un ensemble de base ζ -triple STO a été utilisé pour la première rangée de métaux de transition 3d et 4s augmentée avec une fonction de la polarisation ξ –single 4p.

L'approximation du cœur gelé a été utilisée pour traiter les couches internes jusqu'à 1s pour C et N, 3p pour la première rangée de métaux transition [36].

Les optimisations complètes de géométries ont été réalisées en utilisant la méthode du gradient analytique mis en œuvre par Versluis Ziegler [41]. Les calculs de spin-unrestricted ont été effectués pour tous les systèmes de couches ouvertes.

Les calculs de fréquences [42,43] ont été réalisés sur tous les composés étudiés pour vérifier que les structures optimisées sont des minimums du localisés sur la surface de l'énergie potentielle. Toutes les valeurs de l'énergie rapportés dans ce document incluent un point zéro d'énergie (ZPE) de la correction prise à partir de ces calculs de fréquence.

La représentation de la structure moléculaire et orbitale moléculaire a été effectuée à l'aide du FAD-GUI [35] et MOLEKEL4.1 [44], respectivement.

4. Conclusion

Les optimisations complètes de géométrie de complexes $M(\text{Hapca})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ a montré un bon accord avec les structures expérimentales disponibles.

Les longueurs de liaisons $M\text{-O}(\text{H}_2\text{O})$ sont plus longues que celles de $M\text{-O}(\text{Hapca})$. L'angle dièdre entre les deux ligands Hapca pour les espèces de 18 MVE diminue selon la tendance : $[\text{Mn}]^+ > [\text{Fe}]^+ > [\text{Co}]^+$.

Il a été observé l'augmentation et la diminution d'angle dièdre pour les formes oxydées et réduites pour chaque catégorie de métal, respectivement. Pour tous les complexes 18-MVE, les symétries C_2 et C_i donnent des structures iso-énergétiques, quelle que soit la méthode utilisée.

La réduction de complexes $[\text{Co}]^+$ et $[\text{Ni}]^+$ montrent la perte de deux molécules d'eau, quelle que soit la symétrie et la méthode utilisée.

Nouvelles structures pour les formes oxydées et réduites sont prévues avec différents états d'oxydation conformément à l'état de spin considéré et la nature de métal.

Plusieurs couples redox sont mis en évidence pour être en conformité avec les espèces oxydées et réduites tels que décrits par les paramètres calculés PI_S et AE_S , où les fonctions diffuses dans l'ensemble de base basse avec sensibilité les affinités électroniques adiabatiques ($AEAS$).

Références

- [1] A.D. Burrows, C.G. Frost, M.F. Mahon, C. Richardson, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 8482.
- [2] A.J. Dobson, R.E. Gerkin, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1996**, *52*, 1512.
- [3] S. Tanase, M. Van Son, A. Gerard, R. Gelder, E. Bouwman, J. Reedijk, *Polyhedron* **2006**, *5*, 2967.
- [4] S.M. Humphrey, P.T. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13236.
- [5] D.M. Ciurtin, M.D. Smith, H.C. zurLoye, *Dalton Trans.* **2003**, 1245.
- [6] M.L. Tong, X.M. Chen, S.R. Batten, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16170.
- [7] S.K. Ghosh, P.K. Bharadwaj, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3156.
- [8] J.F. Eubank, R.D. Walsh, M. Eddaoudi, *Chem. Commun.* **2005**, 2095
- [9] M.B. Zhang, J. Zhang, S.T. Zheng, G.Y. Yang, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 1385.
- [10] J.Y. Lu, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *246*, 327.
- [11] A. Pawlukojs, I. Natkaniec, Z. Malarski, J. Leciejewicz, *J. Mol. Struct.* **2000**, *7*, 516.
- [12] S. Gao, S.W. Ng, *Acta Crystallogr., Sect. E* **2010**, *66*, 1223.
- [13] K.H. Ptasiwicz-Ba, J. Leciejewicz, *Pol. J. Chem.* **1999**, *73*, 717.
- [14] L. Pan, T. Frydel, M.B. Sander, X. Huang, J. Li, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1271.
- [15] X.M. Zhang, R.Q. Fang, H.S. Wu, S.W. Ng, *Acta Crystallogr., Sect. E* **2004**, *60*, 12.
- [16] C. Ma, F. Chen, C. Chen, Q. Liu, *Acta Crystallogr., Sect. C* **2003**, *59*, 516.
- [17] R.-Q. Fang, X.-M. Zhang, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4801.
- [18] V.L. Pecoraro, W.M. Butler, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1986**, *42*, 1151.
- [19] H. Korichi, F. Zouhoune, S.-M. Zendaoui, B. Zouhoune, J.Y. Saillard, *Organometallics* **2010**, *29*, 1693.
- [20] S. Farah, S. Ababsa, N. Benhamada, B. Zouhoune, *Polyhedron* **2010**, *29*, 2722.
- [21] N. Bouchakri, A. Benmachiche, B. Zouhoune, *Polyhedron* **2011**, *30*, 2644.
- [22] A. Benmachiche, S.M. Zendaoui, S.E. Bouaoud, B. Zouhoune, *Int. J. Quant. Chem.* **2012**, *113*, 985.
- [23] S. Farah, N. Bouchakri, S.M. Zendaoui, J.Y. Saillard, B. Zouhoune, *J. Mol. Struct.* **2010**, *953*, 143.

- [24] S. Farah, H. Korichi, S.M. Zendaoui, J.Y. Saillard, B. Zouhoune, *Inorg. Chim. Acta.* **2009**, 362, 3541.
- [25] F. Chekkal, S.M. Zendaoui, B. Zouhoune, J.Y. Saillard, *New J. Chem.* **2013**, 37, 2293.
- [26] H. Wang, Y. Xie, R.B. Bruce, H.F. Schaefer III, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3698
- [27] F. Zouhoune, S.M. Zendaoui, N. Bouchakri, A. Djedouani, B. Zouhoune, *J. Mol. Struct.* **2010**, 945, 78.
- [28] F. Weinhold, C.R. Landis, *Valency and Bonding: A Natural Bond Order Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, UK. **2005**.
- [29] E.D. Glendening, J.K. Badenhoop, A.E. Reed, J.E. Carpenter, J.A. Bohmann, C.M. Morales, F. Weinhold, *Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI.* **2001**.
- [30] J.C. Rienstra-Kirakofe, G.S. Tschumper, H.F. Schaefer III, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 231.
- [31] R. Bouchene, S. Bouacida, F. Berrah, R. Belhoues, H. Merazig, *Acta Crystallogr., Sect. E.m.* **2013**, 69, 129.
- [32] R. Bouchene, A. Khadri, S. Bouacida, F. Berrah, H. Merazig, *Acta Crystallogr., Sect. E.m.* **2013**, 69, 309.
- [33] M. Yang, L.Y. Chai, X.Y. Yi, *Acta Crystallogr., Sect. E.m.* **2012**, 68, 689.
- [34] W. Dong, F. Yao, Y.G. Chen, Q. Tang, *J. Incl. Macrocycl. Chem.* **2013**, 78, 397.
- [35] ADF2013.01, *Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, SCM.*
- [36] E.J. Baerends, D.E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* **1973**, 2, 41.
- [37] S.D. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Chem.* **1990**, 58, 1200.
- [38] A.D. Becke, *Phys. Rev. A.* **1988**, 38, 3098.
- [39] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B.* **1986**, 34, 7406.
- [40] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [41] L. Versluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 322.
- [42] L. Fan, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 9005.
- [43] L. Fan, T. Ziegler, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 6937.
- [44] P. Flükiger, H.P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, *MOLEKEL, Version 4.3.win32, Swiss Center for Scientific Computing (CSCS), Switzerland, 2000–2001.*

Chapitre III

Etude des propriétés électroniques de
complexes de l'acide déhydro -
semicarbazone DHAPPA

1-Introduction

Dans ce chapitre nous avons effectué des calculs DFT, Sur les complexes de l'acide déhydro -semicarbazone DHAPPA avec les différents métaux de transition à savoir le cuivre, cadmium, nickel et le cobalt. Les optimisations de géométrie sont effectuées à partir des différentes structures cristallographiques obtenues par diffraction des rayons X.

Nous avons utilisé la fonctionnelle GGA-BP86 dans l'optimisation des structures étudiées, sa validité a été vérifiée en comparant nos calculs aux données expérimentales disponibles. Le but est d'étudier théoriquement les conformations les plus stables de ces complexes afin de confirmer, compléter et mieux comprendre les résultats expérimentaux discutés auparavant[1].

En outre, nous souhaitons examiner les capacités des calculs DFT à prédire des géométries et des énergies pour de gros complexes de métaux de transition tels que ceux étudiés dans ce cadre. Ainsi on s'intéresse à donner une description qualitative par le spectre IR calculé théoriquement on utilisant la fonction (GGA-BP) pour identifier les fonctions de nouvelles liaisons du ligand DHAPPA[2]. Une étude a été faite pour le même acide déhydroacétique DHA mais la coordination à travers les ponts oxygènes de cet acide[3].

2-Etude géométrique et orbitalaire du ligand DHAPPA

Le déhydro-semicarbazone est une molécule qui possède deux sites de fixation à l'atome métallique, elle cède au métal central deux doublets avec création de deux liaisons, ces dernières sont localisées sur les ions O et N ce qui rend ce ligand une base de SCHIFF bidentés, signalons toutefois que dans ce type de ligands, la présence d'un seul atome d'azote (N) comme donneur d'électron ne peut stabiliser le complexe [4].

Bien que Kuzmina et Coll aient pu former, avec ce type de ligands un complexe de palladium stabilisé par l'interaction Pd-H [5]. La présence de l'atome (O) qui a le caractère donneur en tant que second site dans cette réaction assure une meilleure stabilité de ces complexes contrairement au cas où la base de Schiff est monodentatée basée seulement sur l'azote [6].

Nous avons relevé dans la littérature que le ligand DHAPPA et ces dérivés thiosemicarbazones sont parmi les principaux sous-groupes d'hydrazones, à côté des semicarbazones, des thioaroylhydrazones et oxyaroylhydrazones, qui s'obtiennent par la condensation d'une cétone ou d'un aldéhyde avec le thiosemicarbazone ou le semicarbazone présentent deux formes tautomériques : la forme neutre et la forme anionique [7]. Pour le DHAPPA cette isomérisation est schématisée sur le Schéma 1.

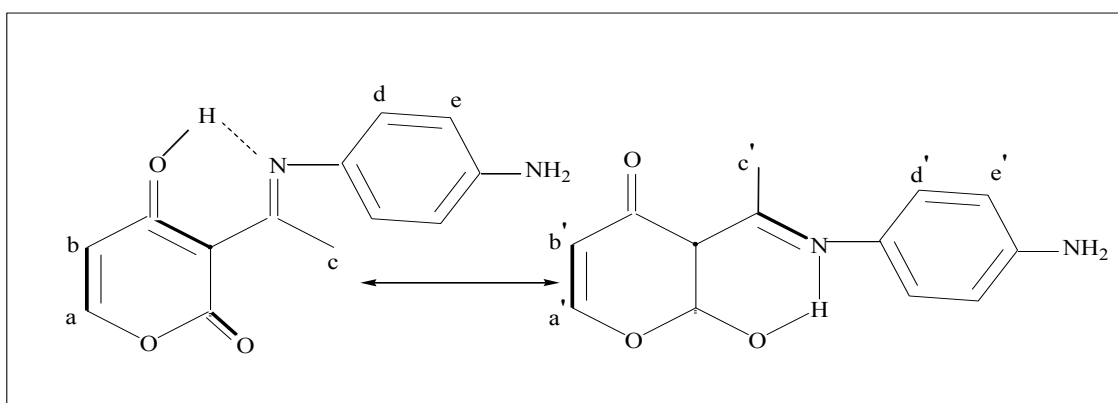


Schéma 1 : Schéma représentant les deux formes tautomères de la DHAPPA

A l'état solide la DHAPPA présente une géométrie plus ou moins plane qui cristallise dans un système monoclinique, cette géométrie est liée à des facteurs

électroniques et stériques [8], ainsi que La présence de groupement hydroxyde (OH^-) et L'imine ($\text{C}=\text{N}$) permet leur existence sous plusieurs formes tautomères suivant le pH[9,10].

Après optimisation de La structure DHAPPA dans la symétrie C_1 présentée sur la Figure 1. On note une petite déviation de 0.0015 Å à 0.20 Å entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales. La fonction GGA-BP donne une distance 1.374 Å pour la liaison $\text{N}=\text{C}_1$ de l'imine qui est plus grande que la valeur expérimentale égale à 1.314 Å. Pour la liaison $\text{O}-\text{C}_2$ la valeur théorique est de 1.263 Å elle n'est pas proche de l'expérimentale qui vaut 1.316 Å, et en raison de l'interaction de l'hydrogène phénolique avec l'azote imine l'angle théorique égale à 135.95° est inférieur à l'angle de DHAPPA synthétisé qui égal à $143,74^\circ$, et pour la rupture de liaison entre l'oxygène et l'hydrogène la valeur théorique donnée 2.0 Å de la liaison $\text{O}-\text{H}$ est plus grande que celle donnée dans l'expérimentale 1.8 Å. Pour la valeur $\text{N}-\text{H}$ expérimentale qui égale 0.98 Å elle est très proche de celle calculé de 0.99 Å. Ce qui confirme la forme zwitterionique de la DHAPPA avec un groupe énolate anionique et un groupe iminium cationique[11].

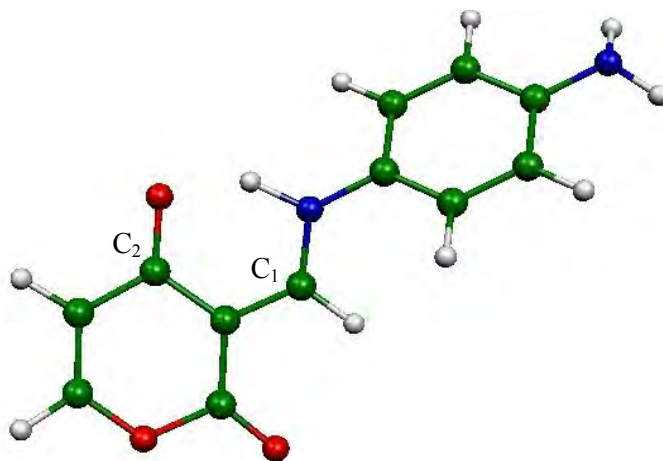


Figure 1 : Structure optimisée du ligand DHAPPA avec la symétrie C_1

Les orbitales moléculaires de cet ligand optimisé en symétrie C_1 sont illustrées sur la Figure 2. A partir du diagramme de la Figure 2, il est clair que la valeur de l'écart énergétique HOMO-LUMO de 1.98 eV révèle la stabilité du ligand DHAPPA. La HOMO est localisée sur la partie semicarbazone de ligand avec un pourcentage de 21% sur l'atome N de groupe NH, 13% sur l'atome N de la fonction NH₂, 29% sur le carbone C₁. Le reste est localisé sur le cycle de la semicarbazone, par contre elle est nulle sur la partie de l'acide déhydroacétique.

Cependant, la LUMO inclue tous les atomes de la deuxième partie du ligand qui présente le déhydroacétique localisée majoritairement sur les atomes de carbone dans le cycle aromatique avec un pourcentage de 60%. Notons que sur le carbone C₂ il est de l'ordre de 29%.

Cette répartition des électrons entre les orbitales frontières du ligand reflète la capacité de créer un lien vers les deux parties du ligand bidenté situées sur les atomes N et O qui sera justifié ensuite dans la coordination de différents complexes étudiés.

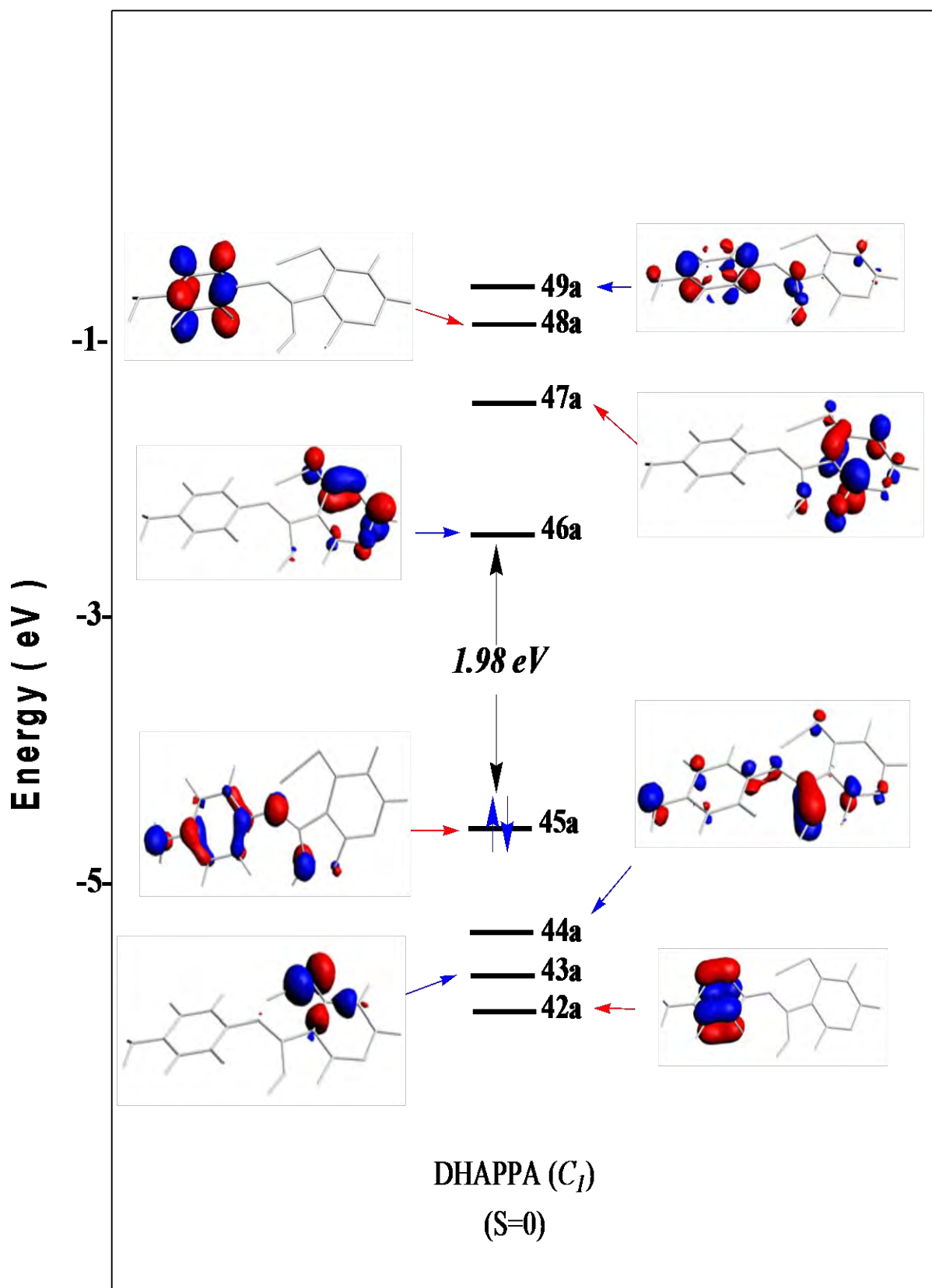


Figure 02: Les diagrammes orbitaux pour le ligand -L -après optimisation en symétrie C_1 .

3-Etude théorique de complexes du ligand DHAPPA

Nous nous sommes intéressés dans cette partie à comprendre la structure électronique et la nature des liaisons métal-ligand et métal-halogène dans la coordination de différents substituants aux métaux concernés et leurs influences dans la stabilisation et la configuration finale de ces composés.

Les quatre géométries principales sont optimisées en méthode DFT au niveau de la fonctionnelle GGA-BP. Les différentes structures sont données dans la Figure 3.

Les données théoriques obtenues pour les complexes $\text{CuL}_2\text{Br}_2(1)$, $\text{CdL}_2(2)$, $\text{Ni}_2\text{L}_2\text{Cl}_2(3)$ et $\text{Co}_2\text{LCl}_4(4)$ ont permis de confirmer que la coordination se fait à travers l'azote de l'azométhine et l'oxygène phénolique dans tous les complexes, le ligand est bidenté et déprotoné au niveau de l'azote de l'imine, dans laquelle l'azote perd l'hydrogène est créé de nouvelles liaisons avec les métaux de transition. Ainsi la coordination se fait en plus avec deux bromes dans le cas du complexe (1), ce qui explique la richesse de ce complexe contenant le cuivre par rapport au complexe (2). Dans les complexes bis-métalliques la coordination est créée à travers deux ligands de DHAPPA avec deux cations de nickel et environnée par deux atomes de chlore pour le complexe (3). Contrairement au quatrième complexe, la coordination se fait avec un seul ligand et la participation de quatre chlores qui entourent les deux cobalts.

Les complexes mono-métalliques montrent une géométrie octaédrique dans le cas de CuL_2Br_2 (1) avec des atomes d'oxygène et d'azote occupant le plan équatorial de l'octaèdre, et des atomes de brome en position axiale. Le complexe $\text{CdL}_2(2)$ montre un arrangement plan carré entre le cadmium et les quatre sites des deux ligands. La coordination se fait à travers les ponts M-N et M-O contrairement au premier complexe qui dans lequel s'ajoute en plus deux bromes au cuivre.

Les complexes du nickel et de cobalt sont bi-nucléaires $\text{Ni}_2\text{L}_2\text{Cl}_2$ (3) et Co_2LCl_4 (4), les deux atomes du métal dans chaque complexe sont dans un environnement plan carré.

Le complexe (3) contient deux métaux de nickel, chacun est coordonné à un ligand par le biais d'atomes N_1 et O_1 pour le Ni_1 , et N_2 et O_2 pour le Ni_2 . En plus les deux nickel se participent deux Chlores formant un plan carré Figure 3.

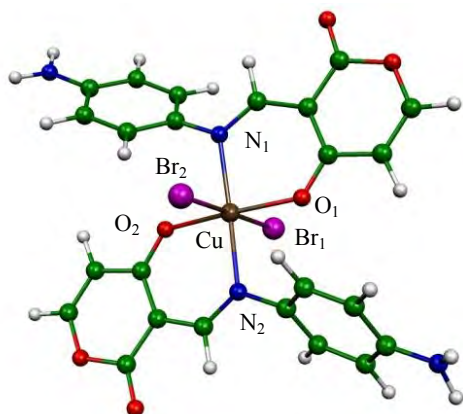
Dans le complexe (4), Le premier cobalt est lié aux atomes N et O d'un seul ligand en plus, il est lié à deux chlores Cl₁ et Cl₂. Tandis que le deuxième cobalt est lié à quatre chlores Cl₁, Cl₂, Cl₃ et Cl₄.

Les calculs au niveau de GGA-BP86 nous ont conduits à tirer les paramètres structuraux et électroniques répertoriés dans le Tableau 1, les paramètres géométriques sélectionnés pour différents composés après optimisation pour les mono-métaux (1) et (2). Dans le Tableau 2, Les paramètres géométriques sélectionnés pour différents composés après optimisation pour les di-métalliques (3) et (4).

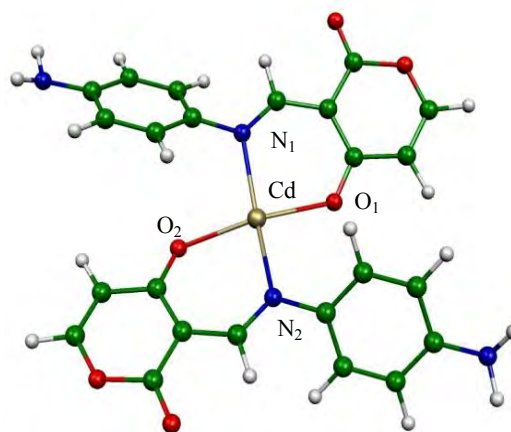
Les orbitales moléculaires sont schématisées sur les Figures 4 et 5 pour les mono-métalliques et les di-métalliques successives.

Pour commencer notre analyse, on considère le premier complexe CuL₂Br₂(1) paramagnétique. Dans la Figure 4, on voit que la SOMO occupée par un seul électron est localisée sur l'orbitale 97a, qui est constituée de 53% de Br₁ et une faible participation égale à 9% de Br₂, une très faible participation des deux oxygènes proche de 2%. La LUMO 98a est majoritairement localisée sur le cuivre avec un pourcentage de 56% et une contribution de l'oxygène de l'ordre de 8%.

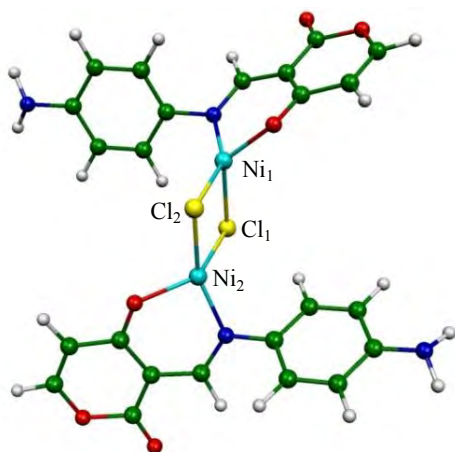
La différence d'énergie entre la SOMO occupée par un seul électron et la LUMO de -5.393 eV à -5.223 eV qui sont très proches laisse penser à une interaction très forte entre les deux orbitales frontières, ce qui conduit à étudier la forme cationique et la forme anionique par oxydation et réduction de la structure neutre avec un seul électron. Après optimisation avec la même base et les mêmes paramètres, nous avons constaté que l'état triplet est légèrement plus stable que le singulet pour les deux formes (1)⁺ et (1)⁻ qui ont de très petits gaps (0.15 eV) et (0.256 eV) successivement Tableau 1. Néanmoins, nos calculs montrent que le complexe (1)⁻ triplet est le plus stable que les complexes moléculaires (1) et (1)⁺. Les charges nettes de Mulliken données dans le Tableau 1 du cuivre est de 0.22 dans l'état singulet de (1)⁺ à 0.39 dans l'état singulet de (1)⁻ cela est liée au caractère réductible de ce métal.



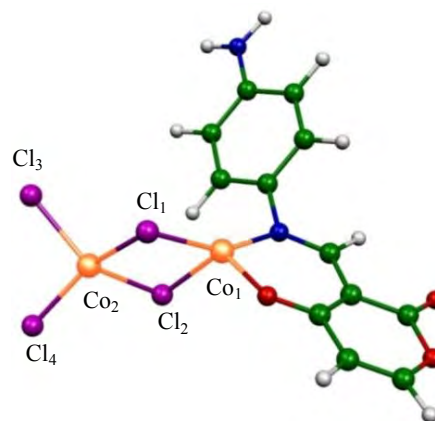
(1)



(2)



(3)



(4)

Figure 3 : Les géométries optimisées de complexes CuL_2Br_2 (1), CdL_2 (2), $\text{Ni}_2\text{L}_2\text{Cl}_2$ (3) et Co_2LCl_4 (4).

Dans les trois isomères cationiques, neutres et anioniques le cuivre garde toujours son environnement octaédrique, et la charge Cu^{+2} confirmée par les valeurs de charges nettes calculées pour les trois isomères. L'oxydation de (1) donne $(1)^+(\text{S})$ par la dépopulation de l'orbitale SOMO (97a) de (1), qui correspond à une configuration à couche-fermée montrant un petit changement de la charge nette de cuivre qui vaut (+0.22). Le calcul de la charge nette de l'anion de cuivre pour le complexe $(1)^-(\text{S})$ occupée par deux électrons dans l'orbitale (98a) est de (+0.39) proche de celle calculée pour le complexe (1) qui est (+0.31) Tableau1. Selon le processus d'oxydation et la réduction par un seul électron de complexe (1) le cuivre garde toujours sa charge Cu^{+2} .

Cependant, les charges nettes de recouvrement Cu-N, Cu-O et Cu-Br, calculées entre le cuivre et les ligands DHAPPA sont de l'ordre de (-0.31), (-0.55) et de (-0.40) respectivement pour les complexes $(1)^+$, (1) et $(1)^-$. Ce qui confirme avec leurs charges négatives le caractère donneur de tous les coordinats autour de cuivre.

Le rapprochement de la longueur de liaisons Cu-N dans le complexe $(1)^+$ qui égale 2.137Å et de l'ordre 2.114Å et 2.119 dans le (1) et $(1)^-$ par rapport à celles données pour les liaisons Cu-O qui vaut 2.052 Å⁰, 2.013 et 2.014 pour les $(1)^+$, (1) et $(1)^-$ respectivement, ceci n'a pas provoqué la décoordination de l'un des atomes N et O du cuivre dans les trois configurations soit avec oxydation ou réduction de complexe neutre (1). Tandis que pour les liaisons Cu-Br, elle augmente avec le nombre d'électrons de 2.55Å pour $(1)^+$ à 2.77Å pour $(1)^-$, plus le nombre d'électrons s'élève le brome s'éloigne de cuivre.

Selon la dépopulation de l'orbitale antiliante SOMO (97a). La configuration électronique correspondante à l'état triplet $(96a)^1(97a)^1$ pour le complexe $(1)^+(\text{T})$ est calculée plus stable que la configuration de l'état singulet $(96a)^2(97a)^0$ par 0.192 eV, Notons également que cette configuration est moins stable que l'état neutre avec une différence d'énergie très élevée de l'ordre 7eV comme le montre le Tableau 1. En outre, la population de la SOMO 97a par réduction d'un seul électron donne la configuration électronique correspondante à l'état triplet $(97a)^1(98a)^1$ est plus stable que l'état singulet $(97a)^2(98a)^0$ par 0.089 eV, et légèrement plus stable que la configuration neutre par 3.9 eV ce qui est présenté dans le Tableau1.

Contrairement au complexe précédent, le calcul d'optimisation de la géométrie du complexe (2) montre que ce dernier est très stable pour la forme neutre et donne une grande valeur de gap qui est égale 2.219 eV. La HOMO présentée dans la Figure 4 est localisée majoritairement sur un ligand avec un pourcentage de 38% sur les deux N et 28% sur les carbones du cycle et 20% sur l'oxygène. La LUMO est principalement constituée d'un mélange entre des atomes des deux ligands avec des pourcentages de l'ordre de 7%, 11% et 5% sur les atomes N et C et O respectivement. Dans les deux orbitales frontières la contribution métallique est nulle, comme le montre la Figure 4.

La coordination de cadmium symétrique avec deux ligands à travers deux ponts N et deux ponts O explique le rapprochement de la longueur de la liaison Cd-N de l'ordre de 2.29 Å et Cd-O qui égale 2.247 Å donnant une stabilisation de ce complexe avec diminution des interactions entre le métal et ces ligands, ce qui est en accord avec la charge nette proche de (1) pour le cadmium et (-0.38) pour les atomes N et (-0.68) pour les atomes O. C'est l'augmentation du caractère réducteur pour le cadmium dans le complexe (2) que celui donné pour le cuivre dans le complexe (1) qui vaut dans toutes les configurations de (0.22) à (0.39).

Les structures moléculaires des deux complexes (3) et (4) optimisées sont représentées sur la Figure 3, leurs données structurales et électroniques calculées sont reportées dans le Tableau 2, et les diagrammes d'OM sont représentés sur la Figure 5.

La coordination dans ces deux complexes se fait entre deux atomes de métal et deux ligands de base de Schiff dans le complexe (3) coordonné à deux atomes de chlore. Le complexe (4) présente une coordination entre un ligand et deux chlores liés au premier cobalt, tandis que le deuxième cobalt est entouré par quatre chlores.

L'analyse de la configuration électronique de l'état singulet pour le complexe (3) indique un très faible écart énergétique de 0.35 eV Figure 4. La HOMO est presque entièrement localisée sur les orbitales atomiques du Ni₁ et Ni₂ avec un pourcentage de 37% et 39% avec une participation faible de deux atomes de Cl₃ et Cl₄ de pourcentage 4% et 6% respectivement. La LUMO est aussi caractérisée essentiellement par une orbitale métallique de 26% (Ni₁) et 27% (Ni₂), une participation de mêmes atomes de chlores

de pourcentage 8% sur Cl₃ et 7% sur Cl₄. En plus, on remarque dans la Figure 5, que la LUMO est constituée d'une très faible contribution des deux oxygènes de l'ordre de 2% pour chacune. Comme nous montre le Tableau 2, l'état triplet de ce complexe est calculée plus stable que l'état singulet mais présente un très faible écart énergétique 0.058eV.

Dans le cas de complexe Co₂LCl₄ (4), les résultats de calcul montrent que l'état fondamental est un doublet traduit par la SOMO 66a dont la composition est à caractère métallique localisé sur le Co₂ de pourcentage 52% et une interaction de chlorures Cl₃ et Cl₄ de l'ordre de 18% et 26% respectivement. Tandis que la LUMO 67a est localisée sur le Co₁ de pourcentage 47% et touche les deux ponts du ligand résultant d'une interaction efficace de N 11% et O 10%.

L'ajout d'un électron à cette configuration conduit à l'espèce anionique (4)⁻, après optimisation nous avons remarqué l'occupation partielle des deux orbitales frontières HOMO et HOMO-1 qui pourrait être utilisée pour estimer le caractère bi-radicalaire de cet état électronique. La HOMO est très proche de la LUMO (67a) ce qui donne une valeur très petite du gap. L'état triplet calculé pour la forme anionique est noté plus stable que l'état neutre d'un écart énergétique égal 4.4932 eV Tableau 2.

Par comparaison entre les paramètres structuraux on peut remarquer des modifications géométriques subites soit par le changement de l'état de spin dans le même complexe soit par la présence de deux chlorures et l'absence d'un ligand dans le complexe (3) au complexe (4).

De bas spin au haut spin les distances s'allongent entre les deux métaux et leurs coordinats. Pour le complexe (3), l'écart est de l'ordre de 0.02 Å, 0.05 Å et 0.009 Å pour les atomes N, O et Cl respectivement Tableau 2. Par ailleurs, les distances s'allongent entre le cobalt un et l'azote de 0.04 Å et de 0.016 Å avec l'oxygène.

L'interaction entre le cobalt un et les deux chlorures 1 et 2 s'affaiblit par l'augmentation de la distance entre ces deux halogènes et le cobalt de 0.006 Å. Pour le cobalt deux on remarque l'éloignement de quatre chlorures lorsque le spin s'élève par un écart de 0.089 Å pour chaque chlore.

Nous avons également remarqué, que la distance entre les deux métaux s'allonge pour chaque complexe. Elle vaut 3.293 Å entre les deux nickels pour l'état singulet et croie à 3.320 Å pour l'état triplet. Par contre, la longueur de la liaison entre les deux cobalts augmente de 3.125 Å (l'état singulet) à 3.199 Å (l'état triplet). Ce qui en accord avec les charges nettes de Mulliken présentées dans le Tableau2, ces charges diminuent largement dans le complexe (4) pour les chlores avec un écart important de 0.2 et de 0.04 dans le complexe (3), par contre les charges nettes pour les azotes et l'oxygène sont presque les mêmes.

Contrairement à leurs ligands les charges nettes pour les métaux s'élèvent de l'état singulet à l'état triplet sauf pour le cobalt un on remarque la diminution de la charge de 0.45 à 0.40 Tableau2. Ici les caractères réductibles de métaux se diminues avec une faiblisse d'interaction aux autres atomes, ce qui se rallongent les différentes distances entre les métaux et leurs coordinats.

Tableau 01: Paramètres géométriques sélectionnés pour différents composés après optimisation pour les mono-métaux (1) et (2).

<i>Complexes de Symétrie C₁</i>						
	(1) ⁺ (S)	(1) ⁺ (T)	(1)	(1) ⁻ (S)	(1) ⁻ (T)	(2)
<i>HOMO/LUMO(eV)</i>	0.15	-	-	0.256	-	2.219
<i>Energie relative</i> <i>(Kcal/mol)</i>	10.665	10.473	3.855	0.089	0.0	-
<i>Longueur de Liaison (Å)</i>						
<i>M-N₁</i>	2.093	2.137	2.114	1.99	2.119	2.294
<i>M-N₂</i>	2.107	2.129	2.114	1.984	2.118	2.295
<i>M-O₁</i>	2.103	2.052	2.013	2.21	2.014	2.247
<i>M-O₂</i>	2.106	2.045	2.013	2.20	2.016	2.245
<i>M-Br₁</i>	2.586	2.566	2.70	2.67	2.70	-
<i>M-Br₂</i>	2.558	2.601	2.629	2.77	2.77	-
<i>Angles de valence (°)</i>						
<i>N₁-M-O₁</i>	89.74	89.50	90.51	88.61	89.69	84.27
<i>N₂-M-O₂</i>	89.99	90.27	90.51	88.71	89.43	84.39
<i>O₁-M-N₂</i>	90.22	90.13	89.24	91.30	90.35	99.70
<i>O₂-M-N₁</i>	91.0	90.22	90.33	91.41	90.60	99.10
<i>Charges nettes Mulliken</i>						
<i>M</i>	0.22	0.24	0.31	0.39	0.38	1.037
<i>N₁</i>	-0.30	-0.2	-0.31	-0.35	-0.33	-0.49
<i>N₂</i>	-0.30	-0.29	-0.31	-0.35	-0.33	-0.49
<i>O₁</i>	-0.54	-0.54	-0.55	-0.55	-0.55	-0.68
<i>O₂</i>	-0.53	-0.55	-0.55	-0.55	-0.55	-0.68
<i>Br₁</i>	-0.31	-0.25	-0.34	-0.46	-0.43	-
<i>Br₂</i>	-0.24	-0.32	-0.42	-0.52	-0.50	-

Tableau 02: Paramètres géométriques sélectionnés pour différents composés après optimisation pour les di-métaux (3) et (4).

<i>Complexes de symétrie C₁</i>				
	(3)(S)	(3)(T)	(4)	(4)(T)
HOMO/LUMO	0.311	-	-	-
(eV)				
Energie relative	0.527	0.0	4.4932	0.0
(Kcal/mol)				
Longueur de Liaison (Å)				
<i>M-N</i>	1.881	1.935	1.881	1.922
<i>M-O</i>	1.901	1.927	1.878	1.894
<i>M₁-Cl_{1,2}</i>	2.323	2.332	2.293	2.299
<i>M₂-Cl_{1,2}</i>	2.323	2.332	2.302	2.391
<i>M₂-Cl_{3,4}</i>	-	-	2.159	2.248
<i>M₁-M₂</i>	3.293	3.320	3.125	3.199
Average valence angle (°)				
<i>N-M₁-O</i>	94.50	94.341	95.633	95.32
<i>N-M₁-Cl</i>	125.23	119.43	103.198	96.948
<i>O-M₁-Cl</i>	115.56	99.28	98.384	88.310
<i>Cl₁-M₁-Cl₂</i>	89.66	89.17	93.575	88.88
<i>Cl₂-M₂-Cl₃</i>	-	-	105.35	116.746
Charges nettes Mulliken				
<i>M₁</i>	0.35	0.46	0.45	0.40
<i>M₂</i>	0.35	0.38	0.20	0.36
<i>N</i>	-0.36	-0.40	-0.39	-0.39
<i>O</i>	-0.58	-0.60	-0.57	-0.59
<i>Cl_{1,2}</i>	-0.29	-0.25	-0.13	-0.21
<i>Cl_{3,4}</i>	-	-	-0.21	-0.45

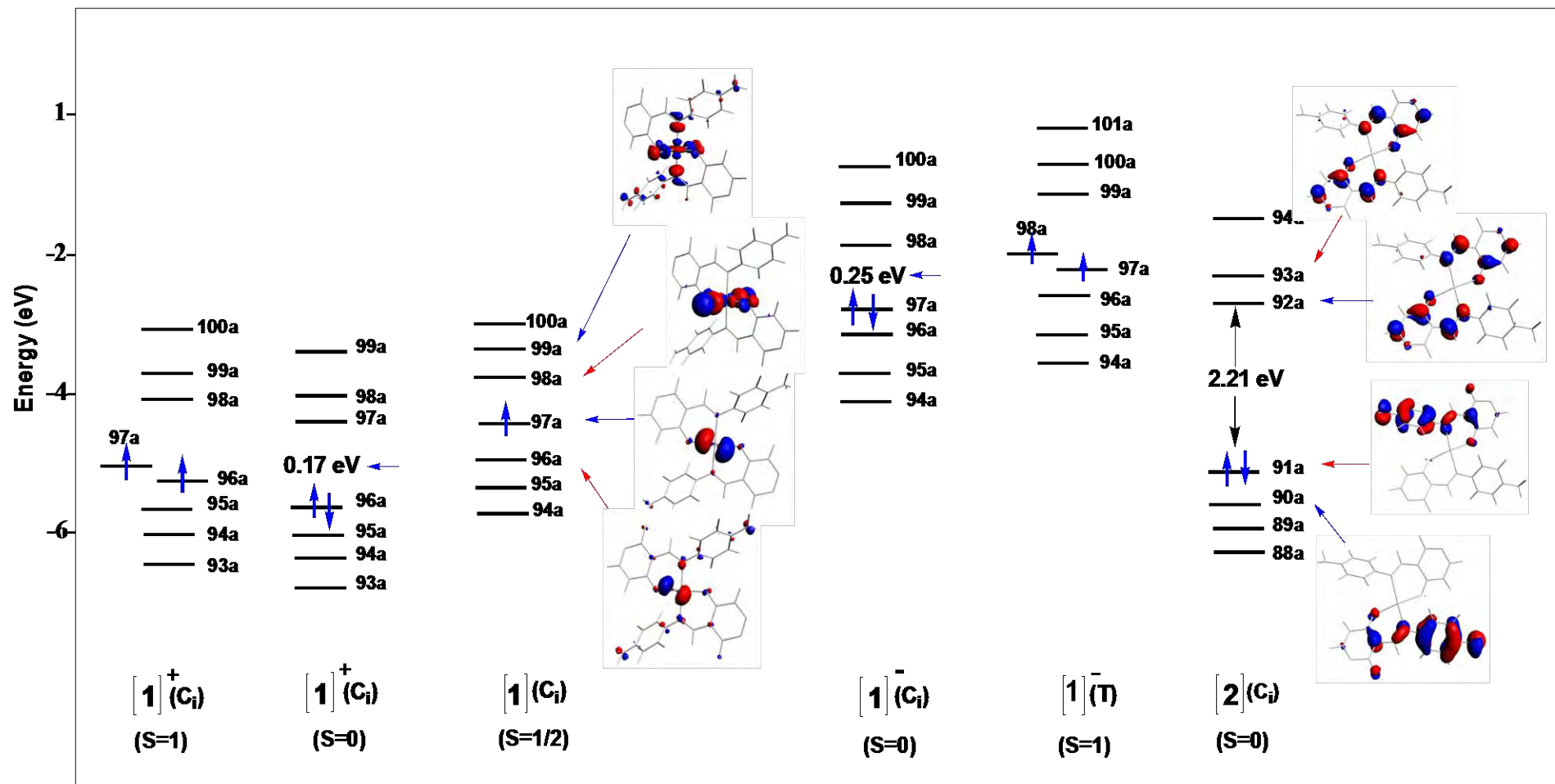


Figure4: Les diagrammes orbitales de deux complexes di-métalliques CuL_2Br_2 et CdL_2

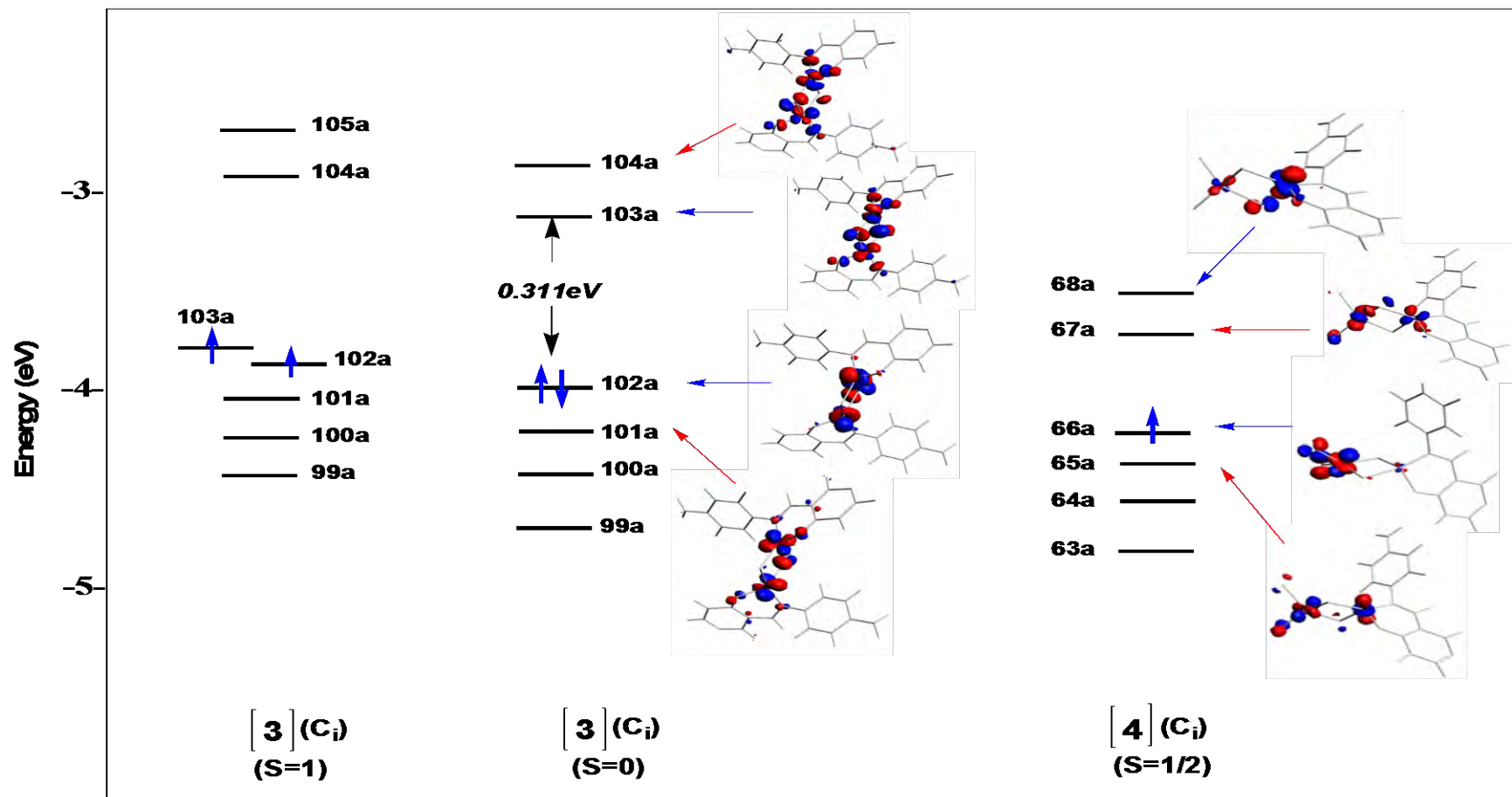


Figure5: Les diagrammes orbitaux de deux complexes di-métalliques $Ni_2L_2Cl_2$ et Co_2LCl_4

4-Etude vibrationnelle IR de complexes et le ligand DHAPPA

En ce qui concerne les fréquences de vibration des complexes moléculaires calculés sont plutôt en accord avec les fréquences de différentes bandes observées expérimentalement pour les fonctions qui apparaissent dans chaque complexe après la coordination avec le ligand. Les fréquences de vibration calculées en utilisant la fonctionnelle GGA-BP86 sont rapportées dans le Tableau 4. Il faut noter que les fréquences expérimentales ainsi que les déplacements isotopiques sont relativement bien reproduites par cette base de calcul DFT et ne diffèrent pas de celles données expérimentalement comme le montre Tableau 3.

Tableau 3 : Les fréquences caractéristiques (cm^{-1}) et intensités des complexes optimisés. La valeur entre crochet c'est l'expérimentale.

	<i>Complexe</i>			
	(1)	(2)	(3)	(4)
<i>Mode de Vib-ration</i>				
<i>Fréquence</i>				
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1655 (1645)	1650 (1629)	1652 (1650)	1640 (1630)
$\nu(\text{NH}_2)$	3472 (3454)	3473 (3454)	3490 (3465)	3519 (3423)
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1275 (1276)	1284 (1274)	1283 (1275)	1276 (1275)
$\nu(\text{Réséparation Cycle})$	1042 (1031)	1111 (1059)	1112 (1066)	1065 (1050)
$\nu(\text{M}-\text{N})$	447	457	475	444
$\nu(\text{M}-\text{O})$	518	534	522	513

Tableau4 : Les fréquences caractéristiques (cm^{-1}) et intensités du ligand optimisé.

<i>Ligand</i>					
<i>Mode de</i>	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	ν (Résperat- ion deCycle)	ν (N-H-O)
<i>Vibration</i>					
<i>Fréqu-</i>	1586	3406	1193	1078	3271
<i>ence</i>	(1559)	(3355)	(1160)	(1066)	(3250)

L'examen des spectres IR théoriques ont permis de relever quelques informations sur la coordination de différents métaux avec le ligand DHAPPA , ce qui donne une confirmation de l'existence de ces complexes.

Le spectre théorique du complexe (1) affiche des vibrations d'élongation de NH_2 à 3472 cm^{-1} , c'est un pic de forte intensité. À 1275 cm^{-1} une intensité de forte absorption est observée qui revient à la liaison C-O. Des fréquences dans les régions 1655 cm^{-1} et 1042 cm^{-1} qui sont attribuées respectivement aux vibrations de $\nu(\text{C}=\text{N})$ et à la contraction du cycle. Pour le complexe (2), le calcul théorique montre des bandes qui sont décalées de celles données expérimentalement qui apparaissent à 3473 cm^{-1} , 1274 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} et 1114 cm^{-1} appartient respectivement aux liaisons NH_2 , C-O, C=N et à la contraction du cycle.

Dans le cas des deux complexes bimétalliques(3) et (4),les bandes de vibration de ν (NH_2) et ν (C-O) sont localisées respectivement vers $3490, 1283 \text{ cm}^{-1}$ pour le complexe (3) et vers $3519, 1276 \text{ cm}^{-1}$ pour le complexe (4).Celles de vibrations de $\nu(\text{C}=\text{N})$ et la respiration du cycle vers $1652, 1112 \text{ cm}^{-1}$ caractérisant la coordination dans le complexe(3),cependant les bandes de vibrations de $\nu(\text{C}=\text{N})$ et la contraction du cycle sont déplacées respectivement vers 1640 et 1065 cm^{-1} caractérisant la coordination dans le complexe (4).

On remarque ici un décalage aux vibrations expérimentales de 2 cm^{-1} pour la bande de vibration $\nu(\text{NH}_2)$ et le plus élevé de l'ordre de 46 cm^{-1} pour la bande de vibration correspondant à la respiration du cycle dans tous les complexes examinés.

Les pics localisés entre 450 cm^{-1} et 475 cm^{-1} sont attribués à la vibration de la liaison (M-N), ceux situés entre 510 cm^{-1} et 550 cm^{-1} sont dus à la vibration de la liaison (M-O) [12].

Dans les complexes étudiés, les vibrations calculées $\nu(\text{M-N})$ apparaissent vers 447 , $457,475$ et 444cm^{-1} respectivement pour les complexes (1), (2), (3) et (4). Les bandes de vibration $\nu(\text{M-O})$ sont localisées vers 518 cm^{-1} et 534 cm^{-1} pour le complexe (1) et (2) respectivement et celles de la même vibration $\nu(\text{M-O})$ se trouvant à 522 cm^{-1} pour le complexe (3) et à 513 cm^{-1} pour le complexe (4).

La comparaison entre les bandes de vibrations caractérisant les fonctions des quatre complexes présentées dans le Tableau 4 à celles présentées dans le tableau 5, caractérisant les différentes bandes de vibrations du ligand DHAPPA a permis de confirmer la coordination entre les métaux et ce ligand. Dans le Tableau 5 la bande de vibration $\nu(\text{N-H-O})$ située à 3250cm^{-1} dans le spectre expérimental est calculée théoriquement à 3241cm^{-1} est absente complètement dans les quatre complexes, à sa place on trouve l'apparition de nouvelles bandes à 447 , $457,475$ et 444cm^{-1} pour $\nu(\text{M-N})$, à 518 , 534 , 522 , 513cm^{-1} pour $\nu(\text{M-O})$ respectivement pour les espèces (1), (2) et (3) et (4), suggérant la déprotonation de l'oxygène phénolique, par la coordination métallique comme montrée dans d'autres complexes analogues [13] et ceci prouve aussi que le ligand DHAPPA perd sa forme Zwitterion après la coordination et la création de nouvelles liaisons avec les métaux à travers les deux ponts N et O [14].

En outre, l'étude comparative de d'autres fonctions dans les quatre complexes et celles de ligand ont permis de noter que leurs bandes de vibration ont subi un déplacement vers les hautes énergies, qui prouvent la contamination des orbitales par la complexation de cations métalliques aux ponts N et O du ligand DHAPPA.

Des Tableau 3 et Tableau 4, par exemple la fréquence de vibration $\nu(\text{NH}_2)$ passe de 3406cm^{-1} dans le ligand à $3472, 3473, 3490$ et 3519 cm^{-1} respectivement pour les complexes (1), (2), (3) et (4). Un très faible déplacement vers les bandes de vibration les plus élevées est enregistré pour les quatre complexes concernant les vibrations $\nu(\text{C=N})$ et la respiration du cycle. Tandis que dans l'intervalle $1275\text{-}1284\text{ cm}^{-1}$, les bandes de vibrations de $\nu(\text{C-O})$ de quatre complexes se déplacent légèrement à celles données théoriquement pour la liaison C-O située à 1193 cm^{-1} .

Le glissement de la position des bandes $\nu(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}-\text{O})$ et vibration de respiration du cycle. Ainsi que la disparition de la bande $\nu(\text{N}-\text{H}-\text{O})$ dans les quatre complexes par rapport au ligand, et l'apparition de nouvelles bandes $\nu(\text{M}-\text{N})$ et $\nu(\text{M}-\text{O})$ confirme que les métaux sont coordonnés au ligand DHAPPA qui se comporte comme un ligand bidenté liant à l'atome métallique par déprotonation de l'oxygène phénolique et l'azote iminique.

5. Spectres électroniques

Les spectres électroniques pour les transitions singulet-singulet des trois complexes (1)⁻, (2) et (3) sont présentés sur la Figure 6. Ces complexes n'absorbent pas dans le même domaine de longueurs d'onde. Le complexe (1)⁻ et le complexe (3) absorbent dans le domaine IR entre 870 à 2545 nm, par contre le complexe (2) absorbe intensivement dans l'ultraviolet dans le domaine de 340 à 500 nm comme le montre la Figure 6.

Les principales transitions électroniques singulet-singulet, les longueurs d'ondes, la force de l'oscillateur et les énergies d'excitations sont données dans le Tableau 5, les transitions ayant des valeurs de la force de l'oscillateur entre 0.0001 (u.a) à 0.389 (u.a). En outre, nous nous concentrons notre discussion sur les transitions prédominantes en pourcentage.

Le spectre d'absorption théoriquement du complexe (1)⁻ Figure 6.(a) révèle deux larges bandes A et B, la première bande A, contient deux pics faibles calculés à 890 nm et 870 nm avec des forces d'oscillateur 0.01 et 0.001 respectivement de même transition HOMO-9 vers la LUMO qui caractérise un transfert MLCT, et un deuxième pic qui est plus intense calculé à 900 nm avec une force d'oscillateur 0.2 Tableau 6, correspond à un mélange de transfert entre le métal et le ligand de caractère LMCT.

Tableau 5: Les transitions électroniques calculées, le pourcentage des contributions dominantes des excitations électroniques, les longueurs d'ondes, force de l'oscillateur et les énergies des excitations des complexes (1), (2) et (3).

Complexe	No	Excitation	%	Longueur d'onde (nm)	Force de l'Oscillateur (a.u.)	Energie d'excitation (eV)
(1)	Bande A					
	01	HOMO-9 → LUMO	26	078	0.01	1.7462
		HOMO-11 → LUMO	22			
	9	HOMO-9 → LUMO	41	890	0.001	1.6456
		HOMO-8 → LUMO	32			
	8	HOMO-7 → LUMO	58	900	0.2	1.4660
		HOMO-8 → LUMO	33			
	7	HOMO-6 → LUMO	65	1200	0.01	0.9628
		HOMO-5 → LUMO	25			
	6	HOMO-5 → LUMO	63	1350	0.03	0.9072
HOMO-6- LUMO		25				

(2)	Band C					
	10	HOMO-3 →	33	340	0.25	3.5632
		LUMO	29			
		HOMO-2 →				
		LUMO+1				
	9	HOMO →	41	350	0.01	3.5468
		LUMO+3	32			
		HOMO-1 →				
		LUMO+3				
	Bande D					
7	HOMO →	92	380	0.04	3.2776	
	LUMO+2	38				
	HOMO-1 →					
	LUMO+2					
6	HOMO-2 →	49	410	0.002	3.105	
	LUMO+1	46				
	HOMO-3 →					
	LUMO					
Bande E						
4	HOMO-1 →	31	490	0.39	2.584	
	LUMO+1	25				
	HOMO → LUMO					
3	HOMO →		500	0.002	2.5187	
	LUMO+1	34				
	HOMO-1 →	28				
	LUMO	20				
	HOMO-1 →					
	LUMO+1					

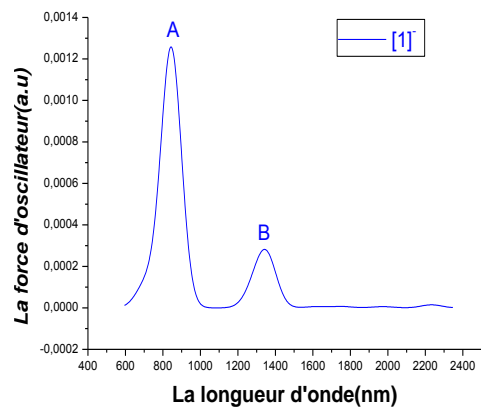
(3)	10	Bande F	48	1030	0.008	1.2185
		HOMO-3 → LUMO+1	33			
	9	HOMO-3 → LUMO				
		HOMO-3 → LUMO	53	1035	0.0002	1.1396
		HOMO-3 → LUMO+1	20			
		Bande G				
	8	HOMO-4 → LUMO	50	1120	0.009	0.9718
		HOMO-3 → LUMO+1	21			
	7	HOMO-4 → LUMO+1	60	1130	0.0067	0.9683
		HOMO-3 → LUMO	21			
	Bande H					
6	HOMO-2 → LUMO+1	46	1700	0.007	0.7670	
	HOMO-1 → LUMO	38				
4	HOMO-1 → LUMO+1	53	1820	0.03	0.6691	
	HOMO-2 → LUMO	22				
	Bande I					
2	HOMO → LUMO	81	2545	0.002	0.4844	
	HOMO-2- LUMO	10				

La deuxième bande B contient deux pics faibles possédant un caractère MLCT dominant apparaît à 1200 nm et 1350 nm présente un transfert de charge entre deux orbitales HOMO-5 et HOMO-6 localisé sur le ligand vers l'orbitale LUMO localisée sur le métal ; mais avec un pourcentage différent Tableau 6.

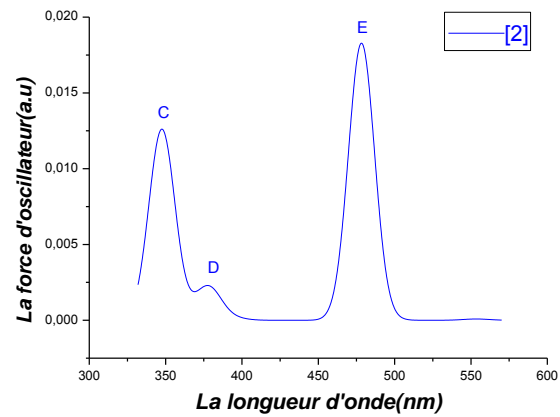
Le spectre d'absorption théorique de complexe (2) calculé commence à 330 nm la bande C figure 6. (b), elle comporte un pic intense à 340 nm et un pic faible à 350 nm avec une force d'oscillateur 0.25 et 0.01 respectivement qui correspondent aux transferts ILCT pour la première et MLCT pour la deuxième. Les états calculés à 380 nm et 410 nm avec de faibles oscillateurs de l'ordre de 0.04 à 0.002 constituent la faible bande D, attribués à un plusieurs transferts de charges entre le métal et le ligand et le plus majoritaire en pourcentage de 92% de caractère MLCT. La dernière bande E est la plus intense du spectre, elle est constituée d'un pic intense à 490 nm avec un oscillateur 0.39 de caractère dominant ILCT, le deuxième pic est de faible intensité calculé à 500 nm d'un oscillateur 0.002 correspond au même caractère ILCT puisque tous les orbitales intervenant dans ces transitions sont localisées sur le ligand.

Pour le dernier complexe (3), son spectre électronique présenté dans la Figure 6. (c) fait apparaître trois bandes faibles F, G et I et une bande intense H dans la région (1030-2545) nm. La bande (F) est constituée de deux pics situés à 1030 nm et 1035 nm dues aux transitions (HOMO-3 \rightarrow LUMO+1) et (HOMO-3 \rightarrow LUMO) de même caractère MMCT pour les deux transitions. La bande (G) contient deux transitions principales (HOMO-4 \rightarrow LUMO) et (HOMO-4 \rightarrow LUMO+1) à 1120 nm et 1130 nm respectivement de caractère MMCT.

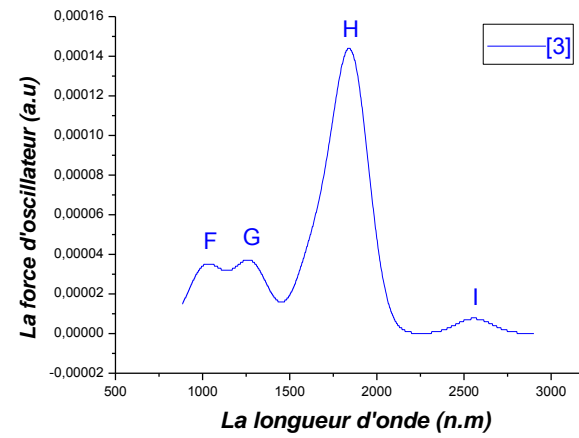
Dans la bande (H) la plus intense deux pics ont été calculés, le premier situé à 1700 nm avec un oscillateur faible 0.007 correspond à un transfert de charge de caractère dominant MMCT. Le deuxième situé à 1820 nm avec un oscillateur fort de 0.03 constitue un transfert de charge des orbitales localisées sur le métal vers les orbitales localisées sur le métal c'est un transfert MMCT. La dernière bande (I) contient un seul pic calculé à 2545 nm avec un oscillateur 0.002 de même caractère que les transferts précédents MMCT.



(a)



(b)



(c)

Figure 6 : Les spectres électroniques théoriques de transitions obtenues pour les complexes : (1) (a), (2) (b)

et (3) (c).

6. Conclusion

La géométrie étudiée de structures optimisées pour tous les complexes qui se compose de deux systèmes plane carrée et l'octaèdre avec les deux ligands de l'acide déhydro - semicarbazone DHAPPA centré par un métal de transition et entouré en plus de deux ou quatre halogènes dans certaines structures garde en générale sa forme et on ne remarque pas une distorsion de ces systèmes. Les diagrammes des OM sont d'une configuration à couche-fermée présentant de petits écarts énergétiques HOMO-LUMO pour les complexes(1)⁻, (3)et (4), par contre un grand écart énergétique pour le complexe (2).En plus, Selon le processus d'oxydation et la réduction avec un seul électron de complexe (1)le cuivre garde toujours son charge Cu⁺.

Les distances M-N, M-O et M-X(X= Br ou Cl) calculées sont beaucoup plus longues que celles correspondantes dans l'expérimentale aux liaisons avec les sites de ligand. Une analyse de cette liaison de tous les espèces montre la diminution de ces distances de mono-métal à di-métal. A partir des spectres IR, on peut dire que le ligand l'acide dé hydro - semicarbazone se comporte en tant que ligand bidentaté coordiné par l'oxygène phénolique déprotoné et de l'oxygène carboxylique du groupe acétyle.

Théoriquement, le spectre d'absorption du complexe (1)⁻ révèle une forte interaction et transfert de charge entre le métal et le ligand qui caractérise majoritairement un transfert MLCT. Tandis que les transitions électroniques pour (2)sont de types MLCT et ILCT et de type MMCT pour le complexe (3), qui sont des transitions faibles ou fortes liées à la localisation des orbitales occupées et vacantes.

7. Détails de calculs

Des calculs DFT ont été effectués du programme de la fonctionnelle de densité d'Amsterdam (ADF)[15], développé par Baerends et coworkers[16]. La corrélation d'électrons a été traitée dans l'approximation locale de densité (LDA) dans la paramétrisation de Vosko-Wilk-Nusair[17]. Les corrections non-local de Becke et de Perdew ont été ajoutées aux énergies d'échange et de corrélation, respectivement [18,19].

La méthode de gradient développée par Velde et al [15e], a été appliquée pour les calculs. Les configurations électroniques des atomes sont décrites par des bases standard STO TzP, (c.-à-d., triple- ζ Slater type orbital). Une approximation de cœur gelé a été employée pour traiter les couches internes jusqu'à 1s pour C, N et O, 3p pour la première rangée des atomes métalliques de transition [15e]. Pour les systèmes un numéro atomique Z plus grand que 41, l'approximation régulière d'ordre-zéro scalaire relativiste (ZORA) a été employée [20]. Des calculs de spin unrestricted ont été effectués pour tous les systèmes à couche-ouverte. Des calculs [21] des fréquences de vibration ont été effectués sur tous les composés étudiés pour vérifier que les structures optimisées sont aux minimums locaux. Les représentations des structures moléculaires ont été faites en utilisant le programme MOLEKEL4.1 [22]. La méthode TD-DFT [23] utilisant la fonctionnelle (LB94) [24] a été employée pour la détermination des spectres théoriques.

Références

- [1] A. Akbar Khandar, S. A. Hosseini-Yazdi, Seyed Amir Zarei. *Inorganica Chimica Acta*.**2005**,358 ,3211-3217.
- [2] A.Djedouani, A.Bendaas, S.Boufas, M.Allain, G.Bouet and MustayeenKhan.*Acta Cryst. E*.**2007**, 63, o1271–o1273.
- [3] FairouzZouchoune, Saber-Mustapha Zendaoui, Naïma Bouchakri, Amel Djedouani, Bachir Zouchoune. *Journal of Molecular Structure THEOCHEM*.**2010**, 945, 78–84.
- [4] R.J. Burt, Leigh et C. J. Pickett; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.***1996**, 940.
- [5] B.F. Watkins, J.R. Behling, E.Kariv et L.L.Miller; *J. An. Chem. Soc.***1975**, 97, 3549.
- [6] S. Dutta et A. Chakratvorty; *Polyhedron*.**1994**, 13,1811.
- [7] Larissa M. Fostiak a, Isabel Garcí a b, John K. Swearingena, Elena Bermejo b, Alfonso Castin~ eiras b,_, Douglas X. West ,*Polyhedron*.**2003**, 22 ,83_ 92
- [8] R.Manchauda; *Coord. Chem. Rev.***1995**, 1, 144.
- [9] B.F. Watkins, J.R. Behling, E.Kariv et L.L.Miller; *J. An. Chem. Soc.***1975**, 97, 3549.
- [10] I. A. Savich, A. K. Pikaev, I. A. Lebedev, V. I. Spitsyn., *Vestnik. Moskov. Univ.***1956**, 11, 225.
- [11] Amel Djedouani, SihemBoufas, Magali Allain, Gilles Bouet, and MustayeenKhan.*Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online* . **2008**, 64, Pt 9, o1785.
- [12] K.Nakamoto,*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* , Wiley Interscience , New York ,**1971**.
- [13] V. Mahalingam, R. Karvembu, V. Chinusamy, K. Natarajan, *Spectrochim. Acta: Part A*.**2006**, 64, 4,886.

[14] (a) N. Chitrapriya, V. Mahalingam, M. Zeller, R. Rayabalan, K. Swaminathan, K. Natarajan, *Polyhedron*.**2008**, 27, 939.

(b) A.B.P Lever, *Inorganic Spectroscopy*, second ed., Elsevier, New York. **1989**.

(c) K.N. Kumar, R. Ramesh, Y. Liu, *J. Inorg. Biochem*.**2006**, 100, 457.

[15] ADF2007.01, *Theoretical Chemistry*, VrijeUniversiteit, Amsterdam, TheNetherlands, SCM.

[16] (a)Ej.Baerends, D.E.Ellis, P.Ros.(b) G. teVelde, E.J. Baerends, *J. Comput. Phys.* **1992**, 99, 84.(c) C. Fonseca Guerra, J.G. Snijders, G. teVelde, E.J. Baerends, *Theor. Chim. Acc.* **1998**, 99, 391.(d) F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, *Rev. Comput. Chem.* **2000**, 15 .1.(e) G. teVelde, F.M. Bickelhaupt, C. Fonseca Guerra, S.J.A. vanGisbergen, E.J. Baerends, J.G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, 22, 931.

[17] S.D. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Chem.* **1990**, 58, 1200.

[18] (a) A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 4524;(b) A.D. Becke, *Phys. Rev.***1988**, A.38 , 3098.

[19] (a) J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8822; (b) J.P. Perdew, *Phys. Rev.***1986**, B34, 7406.

[20] E. van Lenthe, A.W. Ehlers, E.J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 8943.

[21]L. Verluise, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 322.

[22] P. Flükiger, H.P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, MOLEKEL, Version 4.3.win32, Swiss Center for Scientific Computing (CSCS), Switzerland, **2000–2001**.

<<http://www.cscs.ch/molekel/>>.

[23] E. Runge, E.K.U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 52, 99.7

[24] R. van Leeuwen, E.J. Baerends, *Phys. Rev.* **1994**, A 49, 2421.

Chapitre IV

Structure et analyse de mode de liaison dans
les
Complexes bimétalliques de cuivre

1-Introduction

Les propriétés déterminant les emplois du cuivre et ses complexes sont par ordre d'importance : la conductivité électrique, la résistance à la corrosion, la conductivité thermique, la malléabilité, l'aptitude au soudage et au brasage, les propriétés fongicides [1].

Grace à ces caractéristiques le cuivre et ces complexes de bases de Schiff sont employés dans divers domaines, parmi lesquels on cite leurs utilisations dans: la catalyse, biologie, polymères et peintures. Ils sont également utilisés comme anti- fertilisants et agents enzymatiques [2]. En effet, le cuivre est un excellent conducteur de la chaleur et de l'électricité. Il très utilisé dans l'industrie et la distribution électrique. Les composés au degré d'oxydation II, où la sphère de coordination du cuivre est très flexible grâce à l'effet Jahn-Teller, connaissent de multiples applications, des catalyseurs à la biologie, la résistance à la corrosion, la conductivité thermique. Il est utilisé comme fongicide et bactéricide. La couleur de ses dérivés (vert, bleu ...) le fait utiliser dans des pigments.

Le cuivre (symbole Cu, masse atomique 29) est un métal qui a une couleur rose très particulière, de structure électronique externe $3d^{10}4s^1$. Le cuivre est un très bon conducteur thermique et électrique [3]. Ce métal est caractérisé par la présence de niveaux électroniques 3d incomplets, il se trouve à quatre états d'oxydation : Cu(0), Cu(I), Cu(II) et Cu(III) (plus rare) [4].

Dans la solution, le cuivre se retrouve généralement à deux degrés d'oxydation (+1) Cu(I) et (+2) Cu(II). Ces différents états d'oxydation sont intimement liés à la géométrie de la sphère de coordination autour du cuivre et donc liés à la nature des ligands structurant de complexes étudiés [5].

Le Cu(II) est paramagnétique, il a une configuration électronique (d^9), à l'état coordiné il adopte généralement une géométrie carré-plane. Cependant on découvre de plus en plus des complexes de Cu(II) ayant une coordinence cinq, cette dernière correspond plus à une pyramide à base carré. Le Cu(II) forme aussi des complexes octaédriques et tétraédriques.

Théoriquement, il a été démontré que la stabilité de géométrie de complexes Cu(II) et liée à l'effet de Jahn-Teller, et dépend fortement des ligands présents et peut varier considérablement suivant le solvant [6].

Expérimentalement, la synthèse et l'étude structurale de certains complexes de Cu(II) comme atome centrale avec les bases de Schiff bidentés comme ligands ont été largement élucidés, un cation métallique est capable de se lier avec beaucoup de sites différents de ligands. En générale, les sites favoris sont le groupe Phosphate chargé négativement et les atomes riches en électron N et O [7,8].

Ces dernières décennies, beaucoup de travaux ont été menés sur la chimie de coordination des complexes de Cu(II) avec les ligands bidentés et tridentés qui sont déjà synthétisés et caractérisés [9].

Les complexes di-nucléaires non symétriques de cuivre sont synthétisés à partir de demi-unités complexes qui sont obtenues, soit par effet de gabarit, complexes du cuivre représentant la majorité des composés qui font l'objet de notre calcul dans ce chapitre, soit à partir des demi-unités ligands. Dans ces composés l'unité asymétrique est constituée d'un centre cuivrique chélaté par les donneurs N, N* et O de la base de Schiff (L) et coordiné à deux ligands auxiliaires, incluant soit les atomes d'oxygènes O_{1,2} d'une molécule de méthanol, soit les atomes d'azote N_{1,2} appartenant à l'anion azoture N₃⁻. En effet la présence de l'anion azoture, en raison de son caractère versatile qui est capable de se lier au centre métallique de cuivre suivant deux modes différents, le mode 'end-on et le mode de coordination majoritaire pour les complexes à étudiée. Tous les complexes étudiés adoptent la géométrie pyramide à base carrée ou bipyramide à base triangulaire, ils sont déjà synthétisés et caractérisés [10,11].

2. Résultats et discussion

2. 1. Etude structurale

Avant d'aborder aux résultats trouvés par les calculs DFT, nous donnons une explication de la différence entre les ligands donnés ci-après qui sont obtenus par l'effet de gabarit, mettant en jeu deux ions cuivriques et deux ligands qui sont des bases de Schiff et une participation de deux atomes d'oxygènes (O) ou deux radicaux de l'azoture (N₃⁻) à la coordination aux cations centraux de cuivre.

Selon le type de groupement (R) positionné en ortho du phénol associé au groupement carbonyle dans le ligand L¹ ou L² nous obtenons deux cas pour chaque ligand L^{i,a}(R = OH) ou L^{i,b}(R = H) et nous avons les isomères à étudier : (Cu₂L^{1,a}₂O₂, Cu₂L^{1,b}₂O₂, Cu₂L^{1,a}₂(N₃)₂ et

$\text{Cu}_2\text{L}^{1,b}_2(\text{N}_3)_2$ pour le premier ligand Schéma 1. ($\text{Cu}_2\text{L}^{2,a}_2\text{O}_2$, $\text{Cu}_2\text{L}^{2,b}_2\text{O}_2$, $\text{Cu}_2\text{L}^{2,a}_2(\text{N}_3)_2$ et $\text{Cu}_2\text{L}^{2,b}_2(\text{N}_3)_2$ pour le deuxième ligand Schéma 2.

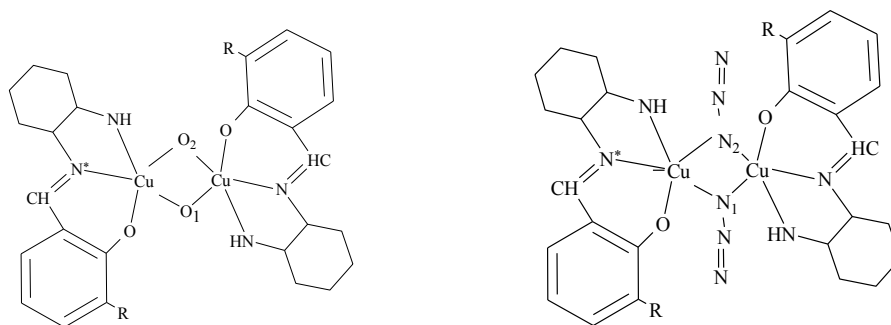


Schéma 1 : Structure moléculaire du ligand L^1 ($\text{R} = \text{OH}/\text{L}^a$ ou $\text{R} = \text{H}/\text{L}^b$).

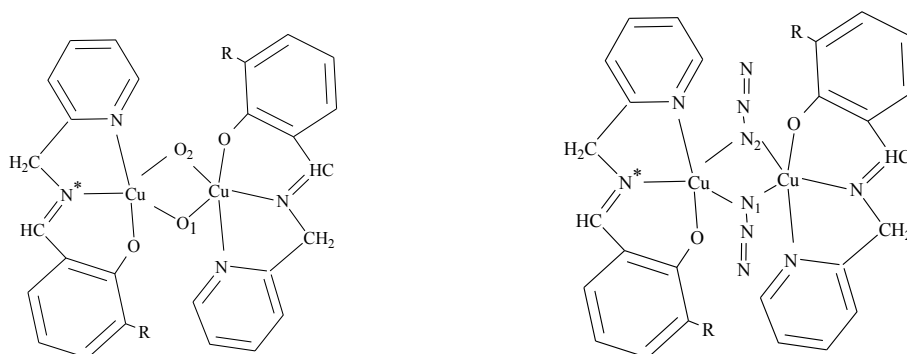
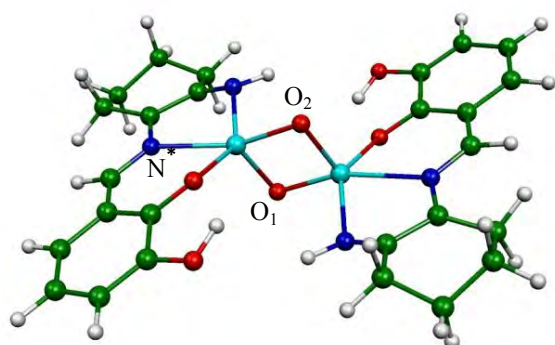


Schéma 2 : Structure moléculaire du ligand L^2 ($\text{R} = \text{OH}/\text{L}^a$ ou $\text{R} = \text{H}/\text{L}^b$).

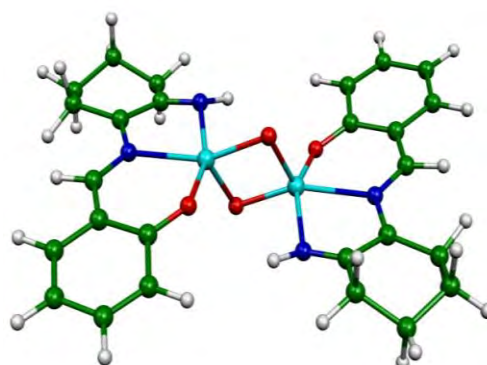
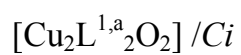
Chaque complexe est constitué de deux centres cuivriques chélatés par les donneurs N, N* et O de la base de Schiff et coordonné à deux ligands auxiliaires, incluant en plus soit deux atomes d'oxygènes ou deux atomes d'azote appartenant à l'anion azoture N_3^- .

La structure de l'unité asymétrique optimisée du chaque complexe est représentée sur les Figures 1 et 2 dans la symétrie C_i , le centre métallique $\text{Cu(II)}d^9$ est environné de cinq atomes ce qui peut donner lieu à une géométrie pyramide à base carrée ou bipyramide à base triangulaire. Dans ce type de complexe, le paramètre τ , appelé indice de trigonalité, permet d'apprécier le type de distorsion autour du centre métallique : $\tau = (\beta - \alpha)/60$, où α et β sont les angles croisés formés à partir de Cu(II) et de deux des quatre proches voisins de la sphère de coordination du métal; $\tau = 0$ pour une pyramide à base carrée parfaite et $\tau = 1$ pour une bipyramide trigonale parfaite [12]. Dans notre cas ces angles sont $\text{O-Cu-N}(\beta)$ et $\text{N-Cu-N}_{1,2}$ ou $\text{N-Cu-O}_{1,2}(\alpha)$.



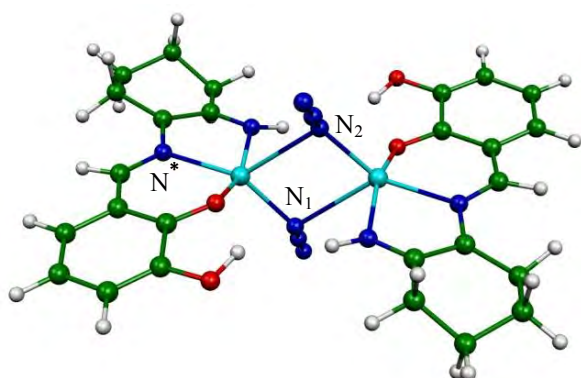
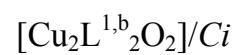
$$\Delta E_S = 36.510$$

$$\Delta E_T = 36.141$$

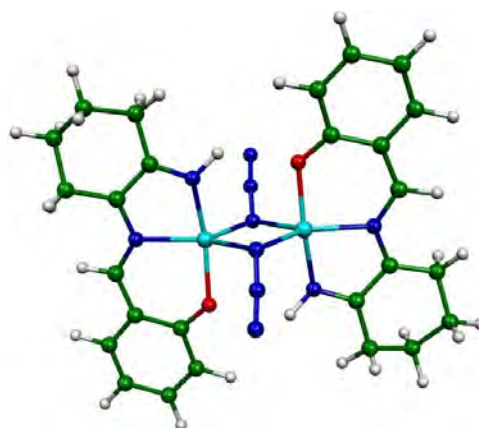
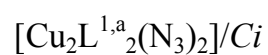


$$\Delta E_S = 50.273$$

$$\Delta E_T = 49.853$$



$$\Delta E_S = 0.0$$



$$\Delta E_S = 13.552$$

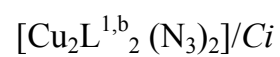
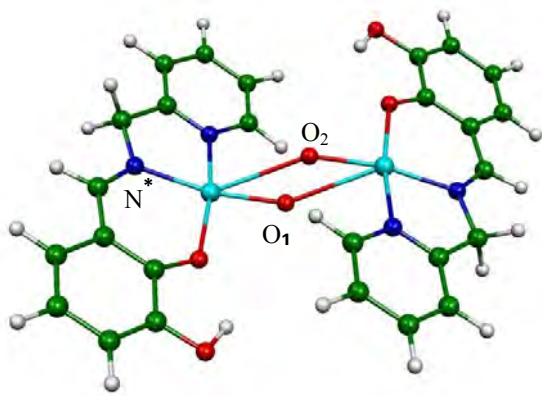
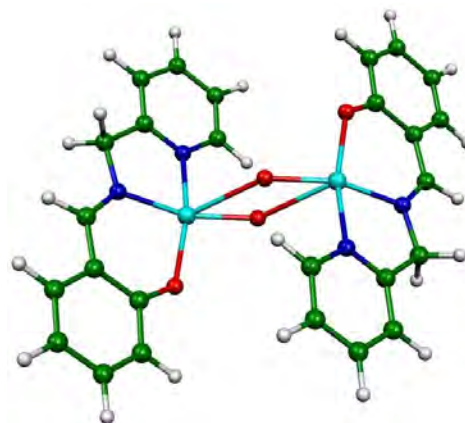
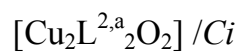


Figure01 : Les géométries optimisées de $\text{Cu}_2\text{L}^{1,a}_2\text{O}_2$, $\text{Cu}_2\text{L}^{1,b}_2\text{O}_2$, $\text{Cu}_2\text{L}^{1,a}_2(\text{N}_3)_2$ et $\text{Cu}_2\text{L}^{1,b}_2(\text{N}_3)_2$ dans la symétrie C_i et leurs énergies relatives ΔE en (eV/mol).



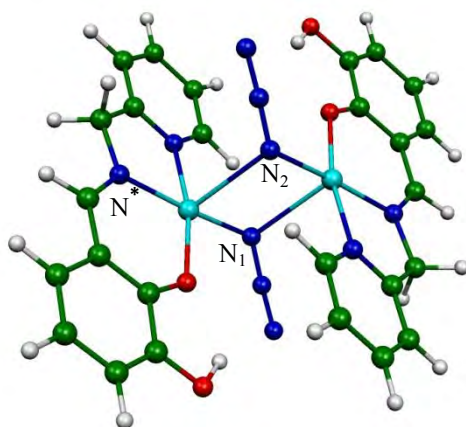
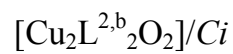
$$\Delta E_S = 35.162$$

$$\Delta E_T = 34.915$$



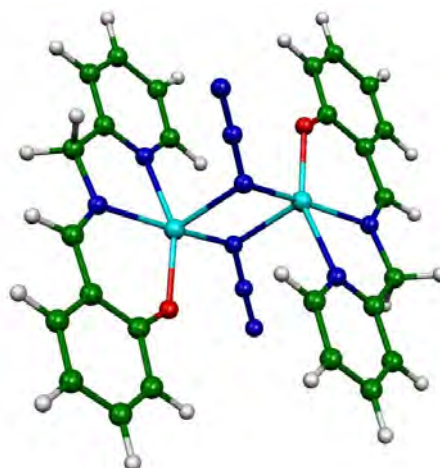
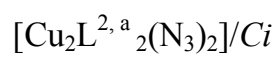
$$\Delta E_S = 48.989$$

$$\Delta E_T = 47.423$$



$$\Delta E_S = 0.425$$

$$\Delta E_T = 0.0$$



$$\Delta E_S = 13.972$$

$$\Delta E_T = 13.543$$

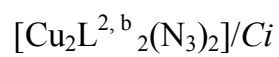


Figure02 : Les géométries optimisées de $\text{Cu}_2\text{L}^{2,a}_2\text{O}_2$, $\text{Cu}_2\text{L}^{2,b}_2\text{O}_2$, $\text{Cu}_2\text{L}^{2,a}_2(\text{N}_3)_2$ et $\text{Cu}_2\text{L}^{2,b}_2(\text{N}_3)_2$ dans la symétrie C_i et leurs énergies relatives ΔE en (eV/mol).

Les valeurs des angles et des longueurs de liaisons pertinentes de la sphère de coordination des cations Cu(II) avec ces ligands sont rassemblées dans le Tableau 1, pour les espèces $\text{Cu}_2\text{L}^{1,a}_2\text{O}_2$ (1), $\text{Cu}_2\text{L}^{1,b}_2\text{O}_2$ (2), $\text{Cu}_2\text{L}^{1,a}_2(\text{N}_3)_2$ (3) et $\text{Cu}_2\text{L}^{1,b}_2(\text{N}_3)_2$ (4) dans la symétrie C_i . Le Tableau 2, donne les paramètres structuraux de complexes optimisés dans la symétrie C_i qui sont $\text{Cu}_2\text{L}^{1,a}_2\text{O}_2$ (1)*, $\text{Cu}_2\text{L}^{1,b}_2\text{O}_2$ (2)*, $\text{Cu}_2\text{L}^{1,a}_2(\text{N}_3)_2$ (3)* et $\text{Cu}_2\text{L}^{1,b}_2(\text{N}_3)_2$ (4)* dans la symétrie C_i .

La géométrie carrée formée entre les deux cations de cuivre et ces ligands n'est pas distordue pour les complexes du ligand L^1 quel que soit le substituant pour les quatre complexes étudiés.

L'état fondamental est moins stable que l'état triplet marqué pour les deux complexes (1) et (2) avec une même différence d'énergie relative égale à 0.40 eV Tableau 1. Les distances moyennes Cu-N, Cu-N* et Cu-O sont plus longues dans le complexe (1) que dans le complexe (2), les valeurs se rapprochent dans l'état triplet que dans l'état singulet. Tandis que les longueurs de liaisons Cu-O_{1,2} de l'ordre 1.91 Å pour le complexe (1) s'allongent à 1.97 Å pour le complexe (2).

Dans le complexe (3) et (4), contrairement aux longueurs de liaisons de Cu-O_{1,2} remplacées par Cu-N_{1,2}, on remarque que l'interaction entre les deux cations de cuivre avec le substituant azoture N_3^- est moins faible pour le ligand $\text{L}^{1,a}$ que le ligand $\text{L}^{1,b}$ justifiée par la distance de liaison Cu-N_{1,2} qui vaut 2.341 Å pour le complexe (3) et 2.023 Å pour le complexe (4). Les longueurs de liaisons qui sont relativement acceptables et confirme l'interaction entre les deux cations de cuivre pour les trois complexes 1, 2 et 4 égales respectivement à 2.723 Å, 2.7118 Å et 2.953 Å, sauf la longueur de la liaison est très élevée de l'ordre 3.543 Å pour le complexe 3 indiquant que les deux centres de complexe s'éloignent.

Les angles N-M-N* et N*-M-O comprises entre 76° et 88° pour les complexes (1) et (2), et de l'ordre de 90° pour les complexes (3) et (4) confirme que le changement de substituants influe sur la géométrie de complexes étudiés et il est plus remarquable avec un changement de deux ligands. Par exemple la valeur de ces angles N-M-N* et N*-M-O égale respectivement à 76° et 83° dans le complexe (1) et prend les valeurs 81° et 92.9° dans le complexe (4) comme nous montre le Tableau 1.

Le changement de ligand azoture à la place de deux atomes d'oxygènes influe largement dans les valeurs de l'angle N_1-M-N_2 avec les deux substituants (-OH) et (-H) dans les complexes (3) et (4) qui augmente de 83.62° à 98.365° mais pour les deux autres complexes (1) et (2) les valeurs de l'angle O_1-M-O_2 se rapprochent dans les deux états singulet et triplet avec une diminution négligeable de complexe (1) à (2).

Considérant aux valeurs des charges nettes de Mulliken rassemblées dans le Tableau 1, pour les quatre complexes optimisés on remarque que les deux cations de cuivre ont une charge de l'ordre de 0.65 dans les complexes (1) et (2), mais elle diminue dans les complexes (3) et (4) est égale à 0.50, ce qui révèle que le caractère accepteur de ces deux cations n'est pas affecté par le substituant (OH) ou (H) mais il est plus remarquable avec le changement de deux atomes d'oxygènes par les ligands azoture N_3^- liés directement aux cations de cuivre dans le centre de coordination pour les complexes optimisés. Par contre, les atomes d'oxygènes et d'azotes dans les ligands L^1 et L^2 , présente une petite variation en accord avec le changement de substituant ou le changement en plus de ligand avec une différence de 0.5 mais ils gardent leurs signes négatives qui suggère le caractère donneur de ces atomes qui sont des ponts tridentés de deux bases de Schiff L^1 et L^2 .

Comparativement aux résultats obtenus pour ces complexes optimisés, nous avons effectué d'autres calculs pour une deuxième série de complexes ayant des structures proches de celles étudiées avec le ligand L^1 mais se différencie par un cycle protoné et riche en hydrogène comme montré précédemment les structures optimisées dans la Figure 2.

Après optimisation de nouvelles structures en utilisant les mêmes bases de calcul, les principales données géométriques sont reportées dans le Tableau 2. Les valeurs faibles de gaps indiquent la non stabilisation de tous les complexes optimisés, et le plus stable c'est le composé (3)* dans son état excité calculé très proche de l'état fondamental avec une différence d'énergie égale à 0.425 eV. Une petite variation de 13 eV de complexes (4)*, mais une grande variation de l'énergie relative par rapport à celle trouvée pour les complexes (1)* et (2)* qui vaut 34.915 eV et 47.423 eV, respectivement.

Les distances interatomiques calculées pour les liaisons Cu-N, Cu-N* et Cu-O montrent généralement une augmentation des longueurs, Ces distances de la liaison Cu-N égale à 2.076 Å et 2.108 Å pour les complexes (1)* et (2)*, respectivement ainsi égale 1.894 Å et 1.951 Å pour les complexes (3)* et (4)*, respectivement.

Pour les distances de liaisons Cu–N* et Cu–O augmentent d’une valeur de 0.02 à 0.04 Å dans les complexes de (1)* à (2)* et (3)* à (4)*. On remarque aussi que ces distances croissent avec le changement de tous les ligand et leurs substituants, exemple la longueur de liaisons Cu–N, Cu–N* et Cu–O s’allongent de 2.076 Å, 2.002 Å et 1.974 Å dans le complexe (1)* à 2.097 Å, 2.02 Å et 1.984 Å dans le complexe (4)*.

Les longueurs de liaisons Cu–O_{1,2} et Cu–N_{1,2} subissent aussi une différence résultante de changement de ligands liés directement aux deux cations de cuivre et aussi au substituant de ligands base de Schiff par le groupement (OH) ou (H), comme le montre le Tableau 2, les distances de ces liaisons augmentent pour Cu–O_{1,2} de 1.922 Å à 2.18 Å de complexe (1)* à (2)*. Pour Cu–N_{1,2} de 2.159 Å à 2.248 Å de complexe (3)* à (4)*.

L’interaction entre les deux cations de cuivre augmente ou diminue avec le changement de ligands et leurs substituants expliquer par le décroissement de longueurs de la liaison M–M qui égale à 4.364 Å dans le complexe (1)* et à 4.159 Å dans le complexe (2)*, la même liaison s’allonge à 3.136 Å dans le complexe (3)* à 3.430 Å dans le complexe (4)*. On peut dire que les deux ligands azotures rapprochent les cations de cuivre et les atomes d’oxygènes qui remplacent les azotures influent sur la réactivité de cations de cuivre avec augmentation de longueur de liaison entre ces deux cations.

Concernant les angles N–M–N* et N*–M–O sont respectivement de l’ordre 88° et 93° pour les complexes (1)*, (2)*, (3)* et (4)*, les valeurs de ces angles présentent une petite variation entre les complexes qui proche de 0.1° entre le complexe (1)* et (2)*, et proche de 1.5° entre le complexe (3)* et (4)* Tableau 2.

Contrairement aux valeurs prises par les angles O₁–M–O₂ et N₁–M–N₂ dans la première série de calcul on remarque une grande déviation entre les complexes formés par les centres métalliques de cuivre et les atomes d’oxygènes dans les deux complexes (1)* et (2)*, on trouve que les angles O₁–M–O₂ sont de l’ordre de 24.56° dans le complexe (1)* à 37.65° dans le complexe (2)*. Mais une ouverture d’angle est remarquée dans les complexes (3)* et (4)*, les calculs donnent des valeurs de l’ordre de 83.78° dans le complexe (3)* à 83.88° dans le complexe (4)*. La présence de l’oxygène diminue l’angle entre les coeurs de complexes Cu₂O₂ et Cu₂N₂.

Les charges nettes atomiques métalliques moyennes sont +0.69 à +0.56 dans les complexes (1)*, (2)*, (3)* et (4)* avec une variation de 0.02 à 0.13 suivant le changement de substituant ou le ligand respectivement. Pour les sites donneurs N, N* le changement de charges nettes de Mulliken est négligeable de -0.38 à -0.40 ce qui le contraire avec les sites d'oxygènes de ligands L¹ et L² qui égale -0.67 à -0.64 de complexe (1)* à (2)*, et -0.42 à -0.47 de complexe (3)* à (4)*. Pour les atomes O_{1,2} et N_{1,2} le changement est négligeable l'oxygène dans les complexes (1)* et (2)* et proche de -0.06 pour l'azote dans les complexes (3)* et (4)*.

Tableau 01: Paramètres géométriques sélectionnés pour différents composés après optimisation pour les di-cuivriques (1), (2), (3) et (4).

	<i>Complexes de symétrie C₁</i>					
	(1)(S)	(1)(T)	(2)(S)	(2)(T)	(3)(S)	(4)(S)
<i>HOMO/LUMO (eV)</i>	0.371	-	0.365	-	0.67	0.611
<i>Energie relative (eV/mol)</i>	36.510	36.141	50.273	49.853	0.0	13.552
<i>Longueur de Liaison (Å)</i>						
<i>M-N</i>	2.039	1.991	2.018	1.976	1.95	1.936
<i>M-N*</i>	2.279	2.147	2.209	2.12	2.077	2.052
<i>M-O</i>	2.14	2.096	2.099	2.032	1.974	1.949
<i>M-O_{1,2}</i>	1.916	1.971	1.899	1.97	-	-
<i>M-N₁</i>	-	-	-	-	2.341	2.023
<i>M-M</i>	2.723	2.997	2.718	2.997	3.543	2.953
<i>Average valence angle (°)</i>						
<i>N-M-N*</i>	76.10	78.55	76.9	79.132	80.10	81.0
<i>N*-M-O</i>	83.171	86.65	82.50	88.34	90.05	92.9
<i>O₁-M-O₂</i>	89.051	81.616	89.9	80.905	-	-
<i>N₁-M-N₂</i>	-	-	-	-	83.62	98.365
<i>Charges nettes Mulliken</i>						
<i>M₁</i>	0.658	0.647	0.66	0.66	0.50	0.48
<i>M₂</i>	0.634	0.649	0.64	0.65	0.51	0.48
<i>N/N*</i>	-0.251	-0.256	-0.24	-0.26	-0.30	-0.32
<i>O</i>	-0.594	-0.607	-0.59	-0.60	-0.63	-0.65
<i>O_{1,2}</i>	-0.66	-0.601	-0.66	-0.59	-	-
<i>N_{1,2}</i>	-	-	-	-	-0.36	-0.40

Tableau 02: Paramètres géométriques sélectionnés pour différents composés après optimisation pour les di-cuivriques (1)*, (2)*, (3)* et (4)*.

<i>Complexes de symétrie C₁</i>								
	(1)*(S)	(1)*(T)	(2)*(S)	(2)*(T)	(3)*(S)	(3)*(T)	(4)*(S)	(4)*(T)
HOMO/LUMO	0.214	-	0.158	-	0.13	-	0.12	-
(eV)								
Energie rela	35.16	34.915	48.989	47.423	0.425	0.0	13.972	13.543
- tive(eV/mol)								
Longueur de Liaison (Å)								
<i>M-N</i>	2.076	2.096	2.108	2.08	1.894	2.096	1.951	2.097
<i>M-N*</i>	2.002	2.022	1.992	2.00	1.878	2.00	1.894	2.020
<i>M-O</i>	1.974	2.008	1.978	1.982	2.293	1.99	2.299	1.984
<i>M-O_{1,2}</i>	1.922	2.424	2.18	2.183	-	-	-	-
<i>M-N_{1,2}</i>	-	-	-	-	2.159	2.306	2.248	2.293
<i>M-M</i>	4.364	4.527	4.159	4.136	3.136	3.455	3.315	3.430
Average valence angle (°)								
<i>N-M-N*</i>	81.00	80.95	80.9	80.64	79.80	80.57	78.25	80.48
<i>N*-M-O</i>	94.32	91.95	94.5	93.00	82.56	93.17	86.94	93.10
<i>O₁-M-O₂</i>	31.78	24.56	35.27	37.65	-	-	-	-
<i>N₁-M-N₂</i>	-	-	-	-	98.38	83.78	92.47	83.88
Charges nettes Mulliken								
<i>M₁</i>	0.69	0.62	0.67	0.69	0.64	0.56	0.67	0.56
<i>M₂</i>	0.69	0.60	0.67	0.69	0.64	0.56	0.67	0.56
<i>N/N*</i>	-0.38	-0.40	-0.38	-0.38	-0.37	-0.38	-0.36	-0.38
<i>O</i>	-0.67	-0.68	-0.64	-0.63	-0.42	-0.69	-0.47	-0.63
<i>O_{1,2}</i>	-0.403	-0.32	-0.403	-0.46	-	-	-	-
<i>N_{1,2}</i>	-	-	-	-	-0.30	-0.40	-0.36	-0.40

2. 2. Etude des orbitales moléculaires

Après optimisation de huit structures pour tous les complexes de tous les ligands et leurs substituants, on peut tirer les informations suivantes à partir des orbitales présentées dans la Figure 3 et la Figure 4. Clairement, tous les orbitales frontières HOMO sont occupées par deux électrons, ce sont des espèces à caractère diamagnétique ce qui influe sur la stabilité de ces complexes avec leurs centre de coordination qui est deux cations de cuivre. Tous ces espèces mènent à une configuration à couche-fermée.

Prenants les écarts énergétiques HOMO-LUMO pour les quatre complexes de la première série de calcul on remarque qu'ils sont faibles et égale à 0.371eV et 0.365 eV pour les complexes (1), (2) respectivement , mais ils sont plus élevés pour les complexes (3), (4) et égale à 0.67 eV et 0.611 eV , suggérant la non stabilité thermodynamique de complexes (1), (2) et une stabilisation de complexes (3), (4) et en accord avec les énergies relatives pour les quelles le complexe (3) et le plus stable que le complexe (4) et (1) d'une diminution de 13.552 eV et 36.141 eV respectivement et un grand écart de complexe (2) d'une valeur vaut 49.853 eV Tableau 1.

L'orbitale le plus haute occupée par deux électrons, la HOMO (114_a) de complexe (3), comme nous montre la Figure 3, il est localisée sur les atomes d'azote du ligand azoture (N₃⁻) avec une participation de 58.11% et un faible recouvrement des atomes d'azote du ligand L¹ de l'ordre de 2.28% , mais les deux cations de cuivre participent avec leurs orbitales (d_{YZ} et d_Z² de 9.10 % . Tandis que la LUMO (115_a) est localisée seulement à une partie de complexe , sur les atomes N du ligand azoture de 13.01% et sur les atomes C , N et O du ligand (L¹) avec une réactivité importante égale à 45.6 % , mais un faible caractère métalliques est remarqué pour un seul cation (Cu) vaut 18.28 % répartie entre les quatre orbitales de ce métal qui sont d_{XZ}, d_{YZ}, d_Z² et d_X²-Y².

Dans le complexe (4) on trouve que la HOMO (108_a) et la LUMO(109_a) ont presque les mêmes caractères que les orbitales de la HOMO et la LUMO dans le complexe (3) Figure 3, localisées sur les atomes du ligand (L¹) avec une participation de 11.50 % proche de

Celles remarquées pour les deux cations de cuivre vaut 18.28% fournie par les orbitales $d_{x^2-y^2}$, d_{YZ} et d_{z^2} . les ligands azotures se réagissent fortement avec les cations de cuivre avec une participation de 48.61%.

L'orbitale LUMO est partiellement localisée sur le ligand azoture de 12% , et sur le ligand (L^1) de 22.66 %. Une participation de l'une des cations métalliques avec un pourcentage de 18.28 % d' orbitales d_{XZ} , d_{XY} , d_{YZ} , d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$.

Pour les complexes (1) et (2), Les orbitales frontières HOMO et LUMO présentent une participation significative des atomes d'oxygènes O_1 et O_2 dans les centres du deux complexes. Dans le complexe (1) on trouve que la HOMO (105_a) est constituée de 45.11% sur les atomes d'oxygènes O_1 et O_2 et de 33.74% sur les cations de cuivre positionnés aux orbitales d_{XZ} , d_{XY} , d_{YZ} , d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$. un faible caractère de ligand L^1 est remarqué égal à 2.63%. La LUMO est principalement composé du ligand L^1 avec une participation de 62.89%. Tandis que les atomes d'oxygènes (O_1 , O_2) et les deux cations de cuivre interagissent faiblement de 4.43% pour l'oxygène et 10.36% pour les orbitales d_{XZ} , d_{XY} , d_{YZ} , d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ de cations du cuivre.

Pour tous les composés étudiés de la deuxième série à couche fermée un écart énergétique très petit sépare les orbitales occupées des orbitales vacantes.

L'écart énergétique HOMO/LUMO est 0.214eV, 0.158 eV, 0.13 eV et 0.12 eV pour les complexes (1)*, (2)*, (3)* et (4)* successives Figure 4.

Les résultats des optimisations de complexes étudiés dans leurs configurations à l'état triplet sont calculés plus stables que leurs états singulet. La géométrie dans l'état triplet de complexe (3)* se trouve seulement à 13.543 eV , 34.915 eV et 47.423 eV au-dessus de complexes (4)* , (1)* et (2)* pour les énergies relatives ce qui rend ce complexe le plus stable Tableau 2 .

Le complexe (1)* présente une HOMO (102_a) à caractère métallique très faible de l'ordre de 3.53% composée d'orbitales d_{XZ} et d_{YZ} , mais elle est fortement localisée sur les deux atomes d'oxygènes O_1 et O_2 d'un pourcentage égale à 88%. La LUMO (103_a) indique une diminution de la participation d'atomes d'oxygènes vaut 39.85%, elle est remplacée

par une augmentation de caractère métallique à 33.33% située aux orbitales d_{xz} , d_{xy} , d_{yz} et d_z^2 de deux cations du cuivre. On trouve aussi une orientation d'interaction vers le ligand L^1 de l'ordre de 4.54% .

Les résultats trouvés pour le complexe (2)* est très similaires au complexe (1)*. En effet la HOMO(48 ag) est une combinaison entre les orbitales atomiques de l'oxygène O_1 et O_2 91.59% et une faible participation de cuivre 4.16% avec ces orbitales d_{xz} et d_{xy} . Tandis que la LUMO(49 ag) présente en plus de cette combinaison située essentiellement sur les orbitales atomiques d'oxygène O_1 et O_2 39.35% et une augmentation de la participation de cuivre à 36.35% à travers ces orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_z^2 , une interaction de ligand L^2 de 5.24 %.

Concernant le complexe (3)* , la HOMO ($56a_u$) et la LUMO($56a_g$) ont les mêmes compositions , la HOMO est une combinaison entre les orbitales de cuivre d_{xy} , d_{yz} et d_z^2 40.51% , les atomes d'azote 21.57% alors que le ligand L^1 participe avec leurs atomes de 18.75%. La LUMO est localisée sur les deux cations de cuivre essentiellement aux orbitales d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} et d_z^2 de 39.98% . Une augmentation d'interaction est observée pour les atomes de ligand L^1 vaut 25.47% et les atomes d'azote qui participent de 22.72% à cette orbitale frontière.

Enfin le complexe (4)* montre dans les diagrammes d'orbitales que ces deux orbitales frontières la HOMO ($53a_u$) est localisée sur les atomes de cuivre 40.1% résulte d'une interaction de ces orbitales atomiques d_{xy} , d_{yz} et d_z^2 . Les deux ligands L^1 et les azotes participent de 22% et 26.83% successives . Dans la LUMO ($53a_g$) les mêmes caractères sont observés dans cette orbitale moléculaire , les deux cations de cuivre 40.68% situés aux orbitales atomiques d_{xy} , d_{yz} et d_z^2 . Tandis que le ligand L^1 et les azotes se réagit avec 25.57% et 22.28% successive.

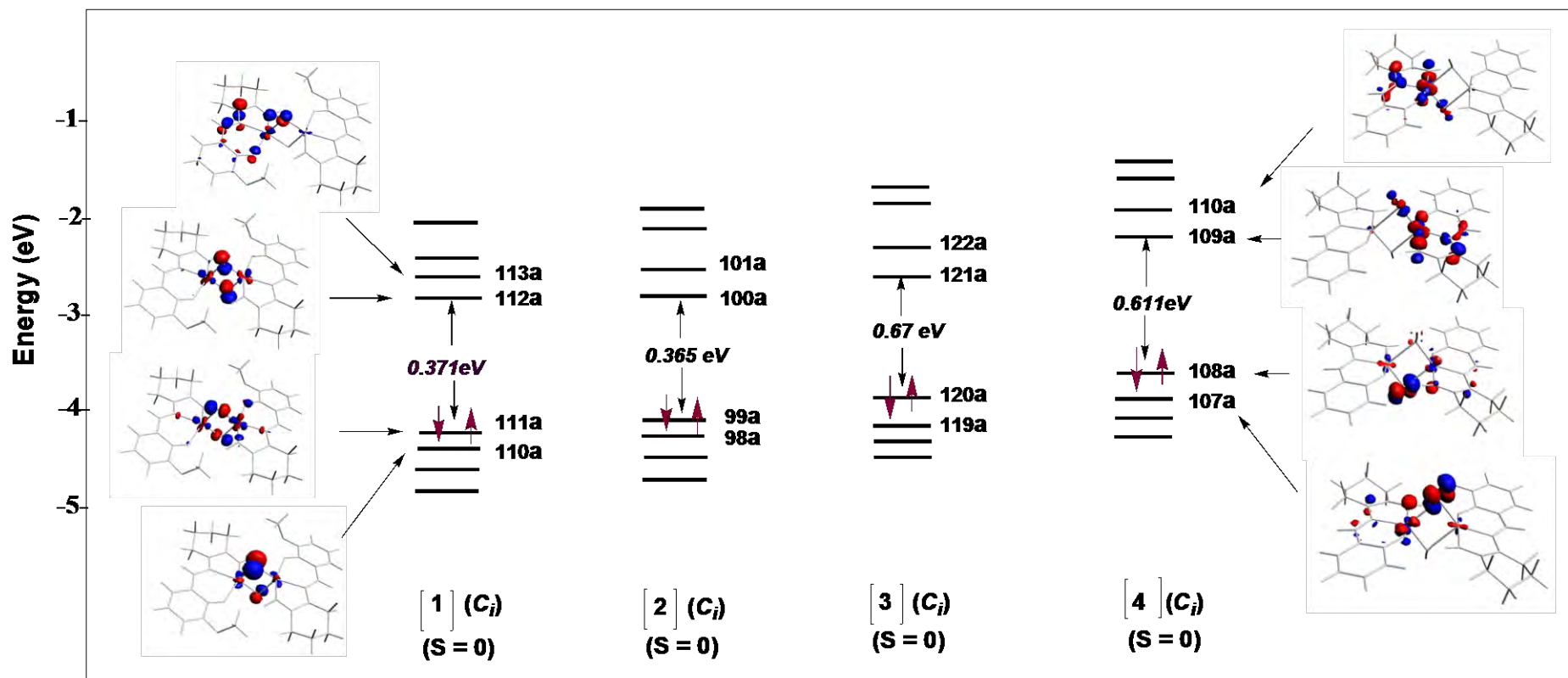


Figure03 : Diagrammes d'orbitales moléculaires de complexes (1), (2), (3) et (4)

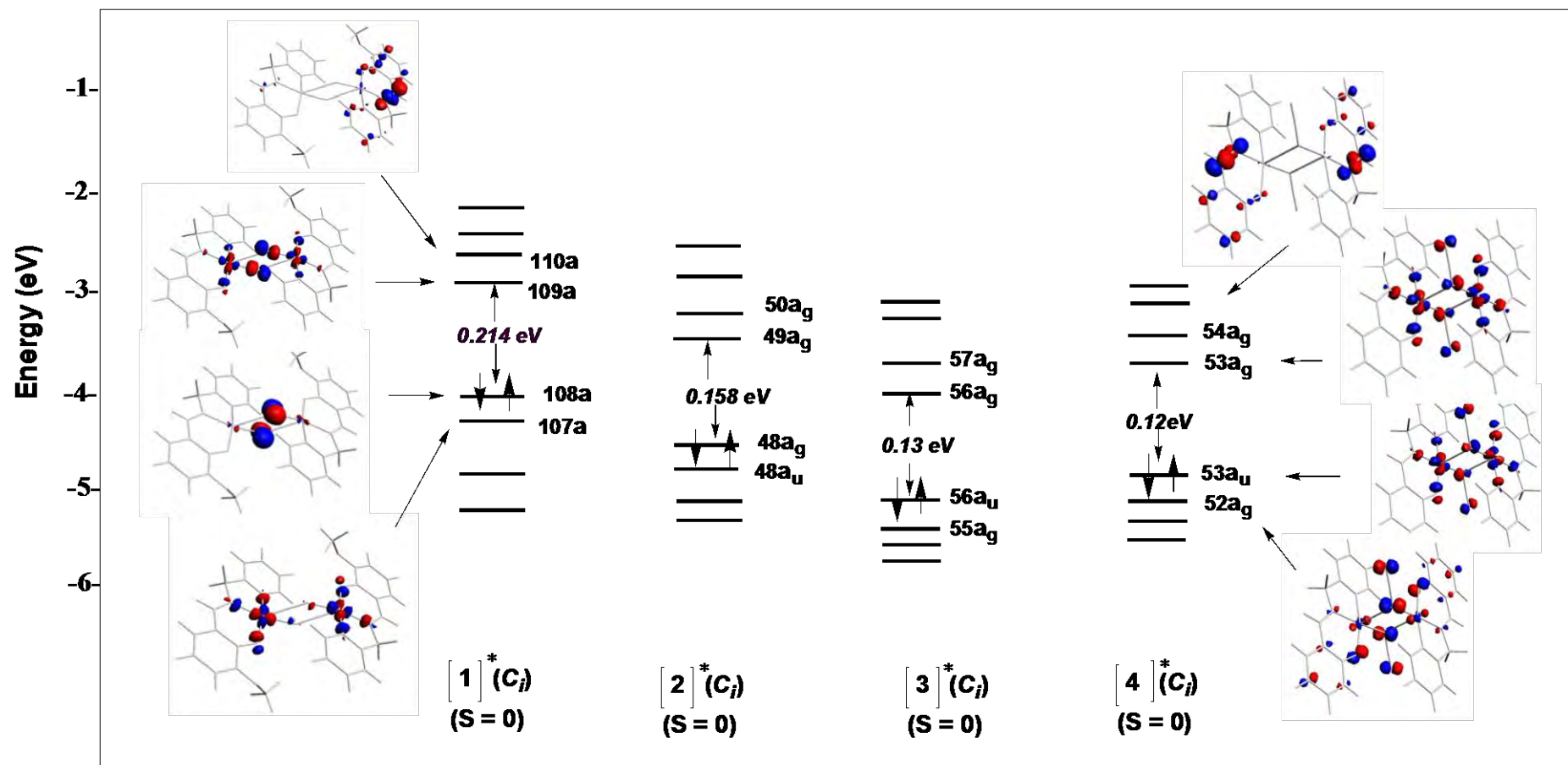


Figure04 : Diagrammes d'orbitales moléculaires de complexes (1)*, (2)*, (3)* et (4)*

3-Conclusion

Tout au long des optimisations et les calculs faites sur ces espèces moléculaires, le cation Cu(II) reste fortement lié aux ligands de sa première sphère de coordination, le cuivre garde toujours sa charge (+2) et la géométrie ne se déforme pas par la présence d'atomes d'oxygènes et les groupes azotures.

Quelle que soit la nature du ligand et son substituant, les distances moyennes Cu-N, Cu-N* ou Cu-O varient peu et sont en accord avec celles rencontrées dans la structure expérimentale (environ 0.1 Å). La distance moyenne M-M est légèrement plus courte (2.718-3.54 Å vers 3.136-4.527 Å) dans les complexes de ligand L¹ vers le ligand L².

Les intervalles d'énergie calculées prend des valeurs grandes selon la nature de ligand, c'est à dire la présence de (OH) à la place de (H) et le ligand azoture qui remplace les atomes d'oxygènes influe largement à la stabilité des complexes étudiés ainsi que le changement de valeurs de charges nettes de Mulliken pour les cations de cuivre ,charge positive, et les charges négatives sur tous les atomes du ligand liés au cuivre , montre l'existence d'une attraction électrostatique dans tous les composés.

En effet, dans cette étude nous avons montré que la stabilité de géométrie de complexes Cu(II) est liée et dépend fortement à la nature de ligands présents et peut varier considérablement suivant la nature des atomes liés directement au centre de complexe, nous avons trouvé que le ligand azoture stabilise le complexe, dans notre cas les complexes [3] et [3]* sont les plus stables. Les orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO ont presque les mêmes participations entre les ligands et les deux cations de complexes.

La différence de stabilité entre les complexes s'explique par l'effet du nature du ligand avec le changement de substituant dans le même ligand et le principe de la dureté maximale qui établit que la dureté (l'écart HOMO-LUMO) est maximale pour l'isomère le plus stable.

4. Détails de calculs

Des calculs DFT ont été effectués du programme de la fonctionnelle de densité d'Amsterdam (ADF) [13], développé par Baerends et coworkers [14]. La corrélation d'électrons a été traitée dans l'approximation locale de densité (LDA) dans la paramétrisation de Vosko-Wilk-Nusair [15]. Les corrections non-local de Becke et de Perdew ont été ajoutées aux énergies d'échange et de corrélation, respectivement [16,17].

La méthode de gradient développée par Velde et al [17e], a été appliquée pour les calculs. Les configurations électroniques des atomes sont décrites par des bases standard STO TZP, (c.-à-d., triple- ζ Slater type orbital). Une approximation de cœur gelé a été employée pour traiter les couches internes jusqu'à 1s pour C, N et O, 3p pour la première rangée des atomes métalliques de transition [15e]. Pour les systèmes un numéro atomique Z plus grand que 41, l'approximation régulière d'ordre-zéro scalaire relativiste (ZORA) a été employée [18].

Des calculs de spin unrestricted ont été effectués pour tous les états excités, les états triplet. Des calculs [19] des fréquences de vibration ont été effectués sur tous les composés étudiés pour vérifier que les structures optimisées sont aux minimums locaux. Les représentations des structures moléculaires ont été faites en utilisant le programme MOLEKEL4.1 [20].

Références

- [1] H.S Schiff; Ann. Chim. **1864**, 131, 118.
- [2] S.Kumar, D.Nath Dath, P.V.Saxena, J.of Scientific and Industrial Reserch.**2009**, 68, 187.
- [3] H.B.Gray., "Biological inorganic chemistry at the beginning of the 21st century." Proc Natl Acad. Sci., U S A.**2003**, 100(7), 3563-3568.
- [4] F.A.Cotton,G.Wilkinson,Advanced Inorganic Chemestry ,Fifth edition ,J.Willey and Sons,**1988**.
- [5] Arturo.Rbertazzi.James A.Platts.J BioInorganic Chem. **2005**, 10, 854-866.
- [6] A. El-Dissouky, A. A. El-Bindary, A. Z. El-Sonbati, A. S. Hilali, Spectrochim. Acta A. **2001**, 57, 1163.
- [7] Mohamed A.El-Gahami,Zaher .A.Khafagy,Azza M.M Ali, and Nabwia M.Ismail, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers. **2004**, 14N⁰², 117-129.
- [8] Balogh-Hergovich, E.; Kaizer, J.; Speier, G.; Huttner, G.; Jacobi, A. Preparation and Oxygenation of (Flavonolato)copper Isoindoline Complexes with Relevance to Quercetin Dioxygenase. *Inorg.Chem.* **2000**, 39(19), 4224-4229.
- [9] Balogh-Hergovich, E.; Kaizer, J.; Speier, G.; Huttner, G.; Zsolnai, L. Copper-mediated oxygenation of flavonolate in the presence of a tridentate N-ligand. Synthesis and crystal structures of [Cu(fla)(idpaH)]ClO₄ and [Cu(idpaH)(O-bs)]ClO₄, [fla = flavonolate, idpaH = 3,3'-iminobis(N,Ndimethylpropylamine),O-bs = O-benzoylsalicylate]. *Inorg. Chim. Acta.* **2000**, 304(1), 72-77.
- [10] C. Adhikary, D. Mal, R. Sen, A. Bhattacharjee, P. Gütllich, S. Chaudhuri, S. Koner; *Polyhedron.* **2007**, 26, 1658.
- [11] Fatima ohra Chiboub Fellah, Jean-Pierre Costes, Fran oise Dahan, Carine Duhayon, Ghenadie Novitchi, Jean-Pierre Tuchagues and Laure Vendier *Inorganic Chemistry* **2008**, 47 (14), 6444-645.
- [12] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. V. Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton trans.* **1984**, 1349.

[13] ADF2007.01, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, TheNetherlands, SCM.

[14] (a) E.J. Baerends, D.E. Ellis, P. Ros. (b) G. te Velde, E.J. Baerends, *J. Comput. Phys.* **1992**, 99, 84; (c) C. Fonseca Guerra, J.G. Snijders, G. te Velde, E.J. Baerends, *Theor. Chim. Acc.* **1998**, 99, 391; (d) F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, *Rev. Comput. Chem.* **2000**, 15, 1; (e) G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, C. Fonseca Guerra, S.J.A. van Gisbergen, E.J. Baerends, J.G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, 22, 931.

[15] S.D. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Chem.* **1990**, 58, 1200.

[16] (a) A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 4524;

(b) A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.

[17] (a) J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8822; (b) J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 34 7406.

[18] E. van Lenthe, A.W. Ehlers, E.J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 8943.

[19] L. Verluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 322.

[20] P. Flükiger, H.P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, MOLEKEL, Version 4.3.win32, Swiss Center for Scientific Computing (CSCS), Switzerland, **2000–2001**.

<<http://www.cscs.ch/molekel/>>.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'amélioration de la description, par des méthodes théoriques de type DFT, de systèmes moléculaires comportant des métaux de transition. Coordinés essentiellement aux ligands bidentés sur des sites présentés par différents atomes riches en électron à savoir le N, O et S, dans notre étude par DFT nous avons trouvé que pour certaines géométries l'optimisation est très difficile pour des raisons de configurations étudiées ou de longueur de calcul, parce que les systèmes étudiés comportent plusieurs atomes métalliques et/ou pour une plus vaste exploration de chemins réactionnels.

On peut dire que la description de la structure moléculaire de ces systèmes complexes se trouve proche de la limite actuelle des capacités de la chimie quantique, mais représente un défi motivant.

En effet, pour les complexes de H_{pca} présentés dans le deuxième chapitre nous avons trouvé que tous les complexes 18-MVE, dans les symétries C₂ et C_i donnent des structures iso-énergétique, quelle que soit la méthode utilisée, la diminution et l'augmentation d'angle dièdre pour les espèces oxydées et réduites pour chaque catégorie de métal, Les longueurs de liaisons calculées sont proches à celles disponibles pour les valeurs expérimentale et que les distances M-O(H₂O) calculées sont plus longues que celles de M-O(H_{pca}), ainsi la perte de deux molécules d'eau pour l'espèce [Co]⁺ et [Ni] neutre.

Dans le troisième chapitre, le métal garde sa géométrie quelle que soit la nature et la position de ligand qui les entoure. Les longueurs de liaisons calculées présentent un faible écart de l'expérimentale. Les diagrammes des OM sont d'une configuration à couche-fermée présentant de petits écarts énergétiques HOMO-LUMO pour les complexes [1]⁺, [3] et [4], par contre un grand écart énergétique pour le complexe [2]. L'étude des fonctions par IR, a montré que le ligand de l'acide dé-hydro -semicarbazone se comporte en tant que ligand bidentaté coordonné par l'oxygène phénolique déprotoné et de l'oxygène carboxylique du groupe acétyle. Pour les transitions électroniques observées et tirées de diagrammes théoriques sont de caractère MLCT pour le complexe [1]⁺, tandis qu'elles sont de types MLCT, ILCT pour [2] et de type MMCT pour le complexe [3].

Dans le cas de l'étude consacré aux complexes de quatrième chapitre, nous avons montré que la stabilité de géométrie de complexes Cu(II) est liée et dépend fortement à la nature de ligands présents et peut varier considérablement suivant la nature des atomes liés directement au centre de complexe, nous avons trouvé que le ligand azoture N_3^- avec le substituant (OH^-) stabilise le complexe, dans notre cas les complexes [3] et [3]* sont les plus stables ce qui est en accord avec le principe de la dureté maximale qui établit que la dureté (l'écart HOMO-LUMO) est maximale pour l'isomère le plus stable. Et que le caractère généré et dégénéré de cuivre coordonné à ces ligands. Ainsi que le cation Cu(II) reste fortement lié aux ligands de sa première sphère de coordination avec un éloignement entre les deux cations de cuivre dans le cas de ligand L^2 .

ANNEXE

1. Introduction

Le programme ADF (*Amsterdam Density Functional*) est un programme de Fortran pour des calculs sur des atomes et des molécules en phase gazeuse ou en solution, pour tous les éléments du tableau périodique. Il a été développé à l'Université de Vrije à Amsterdam par Baerends et Collaborateurs [1], Une bande séparé de programme est disponible pour l'étude des systèmes périodiques: cristaux, surfaces, et polymères.

Le programme de COSMO-RS est employé pour calculer les propriétés thermodynamiques des fluides. Il peut être employé dans la spectroscopie moléculaire, la chimie organique et inorganique, la cristallographie et la chimie pharmaceutique. La méthode de calcul utilisée est la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (*Density Functional Theory*), qui se base sur l'approche de Kohn-Sham (voir partie DFT, chapitre I partie A).

Les fonctionnelles locales d'échange et de corrélation utilisées sont respectivement celle de Slater et celle de Vosko, Wilk et Nusair [2] alors que les corrections de gradient de l'échange et de la corrélation sont apportées par les fonctionnelles GGA telles que celles de Becke B88 [3] et de Perdew P86 [4] que nous avons utilisées dans notre travail. Les méthodes relativistes les plus récentes (ZORA et Spin-Orbite) [5] (chapitre III) sont implémentées dans ce programme qui offre des bases d'orbitales de Slater parfaitement adaptées pour le traitement des systèmes moléculaires contenant des éléments lourds (l'osmium en ce qui nous concerne).

2. Bases d'orbitales utilisées.

2.1. Les fonctions de bases de Slater (STO)

Trois fonctions de bases de type Slater (STO) de type $n\zeta$ sont utilisées [6]. Ces orbitales de Slater ressemblent plus aux véritables orbitales atomiques que les orbitales de type Gaussien (GTO) plus communes. Par conséquent, moins de STO que GTO sont nécessaires pour un niveau donné de précision; ceci mène à une description plus précise et plus intuitive des orbitales moléculaires à la même taille de l'ensemble de bases.

$$\psi(\mathbf{r}) = Y_{l,m} r^n e^{-\zeta r} \quad (1)$$

Ces orbitales sont centrées sur les noyaux, les $Y_{l,m}$, sont les harmoniques sphériques, et le facteur exponentiel ζ (zêta) détermine la décroissance à longue portée de la fonction.

Le code ADF comporte plusieurs ensembles de bases d'orbitales complètement

testées, s'étendant, en qualité, de la simple- zêta (*SZ*) a la quadruple- zêta (*QZ*) avec diverses fonctions diffuses et de polarisation (voir détails ci-dessous). Les ensembles de base « tout électron) » et « cœur gelé » sont disponibles pour tous les éléments. L'approximation du « cœur gelé » peut être employée d'une façon contrôlée pour réduire considérablement le temps de calcul pour des systèmes comportant des atomes lourds.

2.2. Acronymes des bases d'orbitales

- SZ: « single zeta »
- DZ: « double zeta »
- DZP: « double zeta + 1 fonction de polarisation »
- TZP : « triple zêta + 1 fonction de polarisation »
- TZ2P: « triple zeta + 2 fonctions de polarisation »
- TZ2P+: « TZ2P + extra d (métaux 3d) or extra f »
- pVQZ, QZ3P: « quadruple zeta + 3 fonctions de polarisation, even tempered»
- QZ3P-nD: « QZ3P + n diffuse sets of s, p, d, and f functions, even tempered»
- QZ4P: « quadruple zeta + 4 fonctions de polarisation function, relativistically optimized»

3. Utilisation du logiciel ADF

Ce programme de calcul est utilisé pour le calcul:

- d'optimisation de géométrie.
- des fréquences et des propriétés thermodynamiques.
- des états de transition.
- des énergies d'excitations, des polarisabilités et des hyper polarisabilités.
- des constantes de couplage spin-spin.
- des charges atomiques par l'analyse de Hirsfeld, l'analyse de Voronoi ou par l'analyse de Mulliken.

Références

- [1] (a) G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, S.A.G. van Gisbergen, G.C. Fonseca Guerra, E. J. Baerends, J. G. Snijders, T. Ziegler, *Chemistry with ADF, J. Comput. Chem.* **2001**,22, 931; (b) G.C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E.J. Baerends, Towards an order-N DFT method, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, 99, 391.
- [2] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.
- [3] A. D. Becke, *Phys. Rev.* **1988**, A38, 3098.
- [4] (a) J. P. Perdew, *Phys. Rev.* **1986**, B33, 8822; (b) J. P. Perdew, *Phys. Rev.* **1986**, B33, 7046.
- [5] (a) J. G. Snijders, E. J. Baerends, *Mol. Phys.*, 36 (1978) 1789; (b) J. G. Snijders, E. J. Baerends, P. Ros, *Mol. Phys.* **1979**, 38, 1909.
- [6] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *Chemistry with ADF, J. Comp. Chem.* **2001**, 22, 931.

Résumé

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'amélioration de la description, par des méthodes théoriques de type DFT de complexes de métaux de transitions, de leurs stabilité et le changement de caractéristiques électroniques et structurales.

En effet, pour les complexes de Hpca présentés dans le deuxième chapitre nous avons trouvé que tous les complexes 18-MVE, dans les symétries C_2 et C_i donnent des structures iso-énergétique, quelle que soit la méthode utilisée, la diminution et l'augmentation d'angle dièdre pour les espèces oxydées et réduites pour chaque catégorie de métal, Les longueurs de liaisons calculées sont proches à celles disponibles pour les valeurs expérimentales et que les distances M-O(H_2O) calculées sont plus longues que celles de M-O(Hapca), ainsi la perte de deux molécules d'eau pour l'espèce $[Co]^-$ et $[Ni]$ neutre.

Dans le troisième chapitre, le métal garde sa géométrie quelle que soit la nature et la position de ligand qui les entoure. Les diagrammes des OMs sont d'une configuration à couche-fermée présentant de petits grands écarts énergétiques selon le type de métal coordiné à dé-hydro –semicarbazone qui se comporte en tant que ligand bidentaté. Pour les transitions électroniques observées et tirées de diagrammes théoriques sont de caractère MLCT pour le complexe **[1]**, tandis qu'elles sont de types MLCT, ILCT pour **[2]** et de type MMCT pour le complexe **[3]**.

Dans le cas de l'étude consacrée aux complexes de quatrième chapitre, nous avons montré que la stabilité de géométrie de complexes Cu(II) est liée et dépend fortement à la nature de ligands présents et peut varier considérablement suivant la nature des atomes liés directement au centre de complexe, nous avons trouvé que le ligand azoture N_3^- avec le substituant (OH) stabilise le complexe, dans notre cas les complexes **[3]** et **[3]*** sont les plus stables ce qui est en accord avec le principe de la dureté maximale qui établit que la dureté (l'écart HOMO-LUMO) est maximale pour l'isomère le plus stable. Et que le caractère généré et dégenéré de cuivre coordiné à ces ligands.

Mots clés : Théorie de la densité de la fonctionnelle (DFT)–Orbitales moléculaires – Structures électroniques-Couche fermée- couche ouverte-Base de Schiff.

Abstract

In this work, we focused on improving the description, by theoretical methods DFT type of transition metal complexes, their stability and change of electronic and structural characteristics.

For complex Hpca presented in the second chapter we found that all the complex 18-MVE, in The C_2 and C_i symmetries give structures iso-energy, regardless of the method used, the decrease and the increase and decrease of dihedral angle for reduced and oxidized species for each metal category, calculated bond lengths are close disponibles to those for experimental values and the MO distances (H_2O) calculated are longer than those of MO (Hpca) and the loss of two water molecules to the species [Co] - and [Ni] neutral.

In the third chapter, the metal retains its shape regardless of the nature and position of ligand surrounding them. Calculated bond lengths have a small gap of experimental. OM of Diagrams are a layer-closed configuration with small large energy differences by type of metal coordinated look to de-hydro -semicarbazone that behaves as a bidentate ligand coordinated by the deprotonated phenolic oxygen and oxygen carboxylic group acétyle. Pour the electronic transitions observed and theoretical diagrams tires are MLCT character for the complex [1] ⁻ while are MLCT , ILCT types for [2] and the type MMCT for [3] complex.

In the case of the study devoted to complexes fourth chapter, we have shown that the complex geometry of stability of Cu (II) and related and depends heavily on the nature of these ligands and can vary significantly depending on the nature of directly bonded atoms the resort center, we found that the ligand with azide N_3^- and the substituent (OH) stabilizes the complex, in our case the complex [3] and [3] * are more stable that in accordance with the principle of maximum hardness which establishes that the hardness (HOMO-LUMO gap) is maximal for the isomer most stable and that the generated character and degenerate copper coordinating these ligands.

Keywords: theory of functional density (DFT) electronic-molecular orbitals –electronic Structure- Closed shell-Open shell-Bases Schiff.

