



République Algérienne Démocratique et Populaire



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique UNIVERSITE ABBES LAGHROUR –
KHENCHELA –

Faculté des sciences de la technologie

Département sciences de la matière

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master (L .M.D)

Spécialité : Chimie

Option : Chimie des matériaux

Étude théorique et comparative des complexes organométalliques

Présenté Par :

Hemaimi Loubna

Takouachet nessrine

Devant le Jury :

Dr : Aichi Mohamed

Président

Dr : BENYZA Nabil

Rapporteur

Dr : Allouch Fatima

Examineur

Année Universitaire : 2020/2021

Remerciements :

Au nom d'Allah le clément, le miséricordieux.

*Tout d'abord, je remercie ALLAH, le tout- puissant de m'avoir donné le courage
et la force pour mener ce travail.*

*Au bout de ce long périple qui s'achève, je voudrais rendre hommage aux
personnes sans lesquelles ce travail
n'aurait pu voir le jour.*

*- Je tiens s'exprimer mes parfonds remerciements à monsieur Dr. **BENYZA
Nabil** d'avoir accepté de diriger ce travail, pour tous les efforts qu'il a déployé
pour me permettre d'achever ce mémoire, pour sa grande patience, pour son
soutien et pour la confiance qu'il m'a témoignée. Je le remercie surtout d'avoir
toujours cru en moi.*

*- Comme je tiens à remercier tous les membres des jurys Dr : **ALLOUCH
Fatima** et Dr : **AICHI Mohamed** qui ont accepté de juger ce travail.*

*J'exprime aussi mes sincères reconnaissances à tous mes enseignants pour leurs
efforts fournis durant toute
la période d'étude.*

Dédicace :

Je dédie ce travail :

A la mémoire de mon cher père ;

A spécialement ma chère mère ;

**A mon mari et la pyunelle de mes yeux et mon
compagnon ;**

A mes frères et ma sœur ;

A tous les amis ;

A mes collègues de promo master 2 chimie des matériaux

Takouachet nessrine

Dédicace :

Grace à Dieu le tout puissant, j'ai achevé la réalisation de ce modeste travail que je tien très chaleureusement à le dédier à :

Ma mère chérie et mon père qui m'ont encouragé et soutenu tout au long de mes études et pour leurs patience que Dieu les protègent et les gardes pour moi ;

A mes adorables frères et sœur ;

Et à mes très chères amis ;

Et A mes Mon neveu Sife et Asom ;

Et A ma nièce ayla ;

A tous les amis ;

A mes collègues de promo master 2 chimie des matériaux ;

Hemaimi Loubna

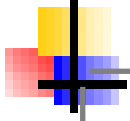


Table des matières :

Table des matières :

- + Remerciement
- + Dédicace
- + Résumé
- + Sommaire
- + Abréviations
- + Liste des tableaux
- + Liste des figures

Introduction générale

Chapitre 1

I LES MÉTHODES DE CALCULS QUANTIQUESERREUR ! SIGNET NON DÉFINI.

I.1 Introduction Erreur ! Signet non défini.

I.2 Principes et approximations des méthodes de calculs quantiques :.Erreur ! Signet non défini.

I.2.1 Approximation relativiste **Erreur ! Signet non défini.**

I.2.2 Approximation de Born –Oppenheimer **Erreur ! Signet non défini.**

I.2.3 Approximation orbitale **Erreur ! Signet non défini.**

I.3 La théorie de Hartree-Fock (HF) et les méthodes post-HF :. Erreur ! Signet non défini.

I.4 Bases de fonctions atomiques utilisées..... Erreur ! Signet non défini.

I.4.1 Les fonctions de Slater [6] :..... **Erreur ! Signet non défini.**

I.4.2 Les fonctions gaussiennes : **Erreur ! Signet non défini.**

I.4.3 Les fonctions de polarisation : **Erreur ! Signet non défini.**

I.4.4 Les fonctions diffuses : **Erreur ! Signet non défini.**

I.4.5 La méthode post Hartree Fock : **Erreur ! Signet non défini.**

I.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) : Erreur ! Signet non défini.

I.5.1 Introduction : **Erreur ! Signet non défini.**

I.5.2 Les équations de Kohn-Sham (KS) : **Erreur ! Signet non défini.**

I.6 Générations des fonctionnelles :	Erreur ! Signet non défini.
I.6.1 L'approximation de densité locale (LDA et LSD) :.....	Erreur ! Signet non défini.
I.6.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA) et fonctionnelle hybrides....	Erreur ! Signet non défini.

I.7 Succès et limites de la DFT :	Erreur ! Signet non défini.
--	-----------------------------

I.8 Méthode de Huckel étendue	Erreur ! Signet non défini.
--	-----------------------------

I.9 Les Méthodes semi-empirique	Erreur ! Signet non défini.
--	-----------------------------

BIBLIOGRAPHIES	ERREUR ! SIGNET NON DÉFINI.
-----------------------------	-----------------------------

Chapitre 2 :

Les complexes organométalliques	Erreur ! Signet non défini.
--	-----------------------------

I.9.1 Introduction :	Erreur ! Signet non défini.
----------------------	------------------------------------

I.9.2 Historique des complexes organométalliques :	Erreur ! Signet non défini.
--	------------------------------------

I.9.3 Définition :	Erreur ! Signet non défini.
--------------------	------------------------------------

I.9.4 Nomenclature :	Erreur ! Signet non défini.
----------------------	------------------------------------

I.9.7 Caractéristiques des métaux de transition dans les complexes organométalliques	Erreur ! Signet non défini.
--	------------------------------------

I.9.8 Le Nombre d'Electrons de Valence, NEV	Erreur ! Signet non défini.
---	------------------------------------

I.9.9 Le Nombre d'Electrons Non Liants, NENL	Erreur ! Signet non défini.
--	------------------------------------

I.9.10 Le Degré d'Oxydation, DO	Erreur ! Signet non défini.
---------------------------------------	------------------------------------

I.9.11 La Coordinence, C	Erreur ! Signet non défini.
--------------------------------	------------------------------------

CHAPITRE 3:

INTRODUCTION	38
--------------------	----

I.10 ETUDE THÉORIQUE ET COMPARATIVE DU COMPLEXE [Ni(L) 2+2,2(CLO4)-].....	38
--	----

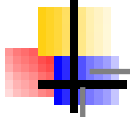
I.10.1 OPTIMISATION DE GÉOMÉTRIE	38
--	----

I.10.2 ETUDE VIBRATIONNELLE:	41
------------------------------------	----

I.10.3 SPECTRE THÉORIQUE DES FRÉQUENCES DE VIBRATION IR	42
---	----

I.10.4 LOCALISATION ET DIAGRAMMES DES ORBITALES MOLÉCULAIRES: ..	42
ETUDE THÉORIQUE DU COMPLEXE [C14H18FEN10O4] +.	

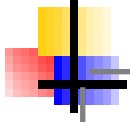
I.10.5 INTRODUCTION	44
I.10.6 OPTIMISATIONS DE GÉOMÉTRIE	44
I.10.7 ETUDE VIBRATIONNELLE :	46
I.10.8 SPECTRE THÉORIQUE DES FRÉQUENCES DE VIBRATION IR	49
I.10.9 LOCALISATION ET DIAGRAMMES DES ORBITALES MOLÉCULAIRES: ..	49
I.11 ETUDE THÉORIQUE DU COMPLEXE [C ₁₄ H ₁₈ N ₁₀ ZN O ₄] +3.	52
I.11.1 INTRODUCTION	52
I.11.2 OPTIMISATIONS DE GÉOMÉTRIE	52
I.11.3 ETUDE VIBRATIONNELLE:	54
I.11.4 SPECTRE THÉORIQUE DES FRÉQUENCES DE VIBRATION IR:	56
I.11.5 LOCALISATION ET DIAGRAMMES DES ORBITALES MOLÉCULAIRES: ..	57
I.12 ETUDE THÉORIQUE DU COMPLEXE [C ₁₄ H ₁₈ N ₁₀ PDO ₄] +3.	59
I.12.1 INTRODUCTION	59
I.12.2 OPTIMISATIONS DE GÉOMÉTRIE	59
I.12.3 ETUDE VIBRATIONNELLE:	61
I.12.4 SPECTRE THÉORIQUE DES FRÉQUENCES DE VIBRATION IR:	63
I.12.5 LOCALISATION ET DIAGRAMMES DES ORBITALES MOLÉCULAIRES: ..	64
BIBLIOGRAPHIES	67



Abréviations

ABRÉVIATIONS

DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (en anglais Density Functional Theory).
HF	Hartree-Fock.
B3LYP	Trois Paramètres Hydrides de Becke (de l'anglais Becke's Three Parameter Hybrid).
HOMO	Orbitale la plus Haute Occupée (en anglais the Highest Occupied Molecular Orbital).
LUMO	Orbitale la plus Basse Vacante (en anglais the Lowest Unoccupied Molecular Orbital).
PESP	Théorie des Paires d'électrons de Squelette dans les Polyèdres (en anglais Polyhedral Skeletal Electrons Pair Theory).
PES	Théorie des Paires d'électrons de Squelette.
EVC	Electrons de Valence du Cluster.
OM	Orbitale Moléculaire.
OA	Orbitale Atomique.
OF	Orbitale Frontière.
CTC	Charge totale du cluster (de l'anglais Cluster-Only Total Charge).
NEV	Nombre d'électrons de valence.
DO	Degré d'oxydation



***Liste de tableau
Et des figures***

TAB.I: PRÉFIXES DES COMPLEXES.....	27
FIG.I.1: EXEMPLE DE QUELQUES COMPLEXES POLYATOMIQUE.....	28
FIG.I.2: : CLASSIFICATION DES COMPLEXES ORGANOMÉTALLIQUES SELON L'EMPLACEMENT DE L'ION MÉTALLIQUE CENTRAL. (1) COMPOSÉS IONIQUES ; (2) COMPOSÉS SIGMA-COVALENTS ; (3) COMPOSÉS SIGMA-COVALENTS ET COMPLEXES P ; (4) COMPOSÉS DÉFICITAIRES EN ÉLECTRONS.....	30
FIG.I.3: DIAGRAMME DES (OM) POUR UN COMPLEXE ML_N À 18 ÉLECTRONS	34
FIG.I.4: STRUCTURE MOLÉCULAIRE OPTIMISÉE DU COMPLEXE $[C_{14}H_{18}N_{10}O_4]^{2+}$	39
TAB.I.2: DISTANCES INTERATOMIQUE EXPÉRIMENTALES ET CALCULÉES EN (Å) DU COMPLEXE $[C_{14}H_{18}N_{10}O_4]^{2+}$ EN MÉTHODE DFT/B3LYP/ AU NIVEAU LANL2DZ.	39
TAB.I.3: ANGLES EXPÉRIMENTALE ET CALCULÉES EN (DEG) DU COMPLEXE $[C_{14}H_{18}N_{10}O_4]^{2+}$ OBTENUS A LAIDE DE LA MÉTHODE DFT/UB3LYP/ AU NIVEAU LANL2DZ.	39
FIG.I.5: LES GRAPHS DE CORRÉLATION ENTRE LES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET CALCULÉS DU COMPLEXE $[C_{14}H_{18}N_{10}O_4]^{2+}$	41
TAB.I.4: FRÉQUENCES DES MODES DE VIBRATION LES PLUS INTENSE (WI EN CM^{-1}) ET L'INTENSITÉ IR EN KM/MOL) EN MÉTHODE DFT/B3LYP (LANL2DZ) DU COMPLEXE A BASE DU EN SYMÉTRIE C_2	41
FIG.I.6: SPECTRE THÉORIQUE DES FRÉQUENCES DE VIBRATION IR DU COMPLEXE $[C_{14}H_{18}N_{10}O_4]^{2+}$ AVEC LA SYMÉTRIE C_2 EN MÉTHODE DFT/B3LYP/(LANL2DZ)	42
FIG.I.7: DIAGRAMME ÉNERGÉTIQUE DES ORBITALE MOLÉCULAIRE DU COMPLEXE À BASE DU NICKEL.	43

FIG.I.8: STRUCTURE MOLÉCULAIRE OPTIMISÉE DU COMPLEXE $[C_{14}H_{18}Fe_{10}O_4]^+$ OBTENUS EN MÉTHODE DFT/B3LYP AU NIVEAU LANL2DZ.	44
TAB.I.5: DISTANCES INTERATOMIQUE EXPÉRIMENTALES ET CALCULÉES EN (Å) DU COMPLEXE À BASE DU COBALT EN MÉTHODE DFT/B3LYP/ AU NIVEAU LANL2DZ. 45	
TAB.I.6: ANGLES EXPÉRIMENTALE ET CALCULÉES EN (DEG) DU COMPLEXE À BASE DU COBALT OBTENUS A LAIDE DE LA MÉTHODE DFT/B3LYP/ AU NIVEAU LANL2DZ.	45
TAB.I.7: FRÉQUENCES DES MODES DE VIBRATION LES PLUS INTENSE (WI EN CM^{-1}) ET L'INTENSITÉ (IR EN KM/MOL) EN MÉTHODE DFT/B3LYP (LANL2DZ) DU COMPLEXE À BASE DU COBALT EN SYMÉTRIE C_{2v}	46
FIG.I.9: SPECTRE THÉORIQUE DES FRÉQUENCES DE VIBRATION IR DU COMPLEXE $[C_{14}H_{18}Fe_{10}O_4]^{2+}$ EN SYMÉTRIE C_{2v}	48
FIG.I.10: DIAGRAMME ÉNERGÉTIQUE DES ORBITALE MOLÉCULAIRE DU COMPLEXE À BASE COBALT	49
TAB.I.8: DISTANCES INTERATOMIQUE EXPÉRIMENTALES ET CALCULÉES EN (Å) DU COMPLEXE À BASE DE CUIVRE EN MÉTHODE DFT/B3LYP/ AU NIVEAU LANL2DZ. 51	
TAB.I.9: ANGLES EXPÉRIMENTALE ET CALCULÉES EN (DEG) DU COMPLEXE À BASE DU CUIVRE OBTENUS A LAIDE DE LA MÉTHODE DFT/B3LYP/ AU NIVEAU LANL2DZ.	52
FIG.I.11: STRUCTURE MOLÉCULAIRE OPTIMISÉE DU COMPLEXE $[C_{14}H_{18}Zn_{10}O_4]^{+3}$ OBTENUS EN MÉTHODE DFT/B3LYP AU NIVEAU LANL2DZ....	52
TAB.I.10: FRÉQUENCES DES MODES DE VIBRATION LES PLUS INTENSE (WI EN CM^{-1}) ET L'INTENSITÉ (IR EN KM/MOL) EN MÉTHODE DFT/B3LYP (LANL2DZ) DU COMPLEXE À BASE DU ZINC EN SYMÉTRIE C_{2v}	53

FIG.I.12: SPECTRE THÉORIQUE DES FRÉQUENCES DE VIBRATION IR DU COMPLEXE $[C_{14}H_{18}ZNN_{10}O_4]^{3+}$ AVEC LA SYMÉTRIE C_{2v} EN MÉTHODE DFT/B3LYP/(LANL2DZ)	55
FIG.I.13: DIAGRAMME ÉNERGÉTIQUE DES ORBITALE MOLÉCULAIRE DU COMPLEXE À BASE DU CUIVRE DU ZINC.....	56
TAB.I.11: DISTANCES INTERATOMIQUE EXPÉRIMENTALES ET CALCULÉES EN (Å) DU COMPLEXE À BASE DU PALLADIUM.....	58
TAB.I.12: ANGLES EXPÉRIMENTALE ET CALCULÉES EN (DEG) DU COMPLEXE À BASE DU ZINC OBTENUS A LAIDE DE LA MÉTHODE DFT/B3LYP/ AU NIVEAU LANL2DZ.	59
FIG.I.14: STRUCTURE MOLÉCULAIRE OPTIMISÉE DU COMPLEXE $[C_{14}H_{18}PDN_{10}O_4]^{+3}$ OBTENUS EN MÉTHODE DFT/B3LYP AU NIVEAU LANL2DZ. ...	60
TAB.I.13: FRÉQUENCES DES MODES DE VIBRATION LES PLUS INTENSE (WI EN CM^{-1}) ET L'INTENSITÉ (IR EN KM/MOL) EN MÉTHODE DFT/B3LYP (LANL2DZ) DU COMPLEXE À BASE DU PALLADIUM EN SYMÉTRIE C_{2v}	60
FIG.I.15: SPECTRE THÉORIQUE DES FRÉQUENCES DE VIBRATION IR DU COMPLEXE $[C_{14}H_{18}PDN_{10}O_4]^{3+}$ AVEC LA SYMÉTRIE C_{2v} EN MÉTHODE DFT/B3LYP/(LANL2DZ)	62
FIG.I.16: DIAGRAMME ÉNERGÉTIQUE DES ORBITALE MOLÉCULAIRE DU COMPLEXE À BASE DU PALLADIUM	64



Introduction générale

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'évolution des outils informatiques et des méthodes de calcul théorique permet aujourd'hui à la modélisation moléculaire de traiter de nombreux types de problèmes. La structure électronique de différents types de système chimique (l'atome, les molécules et les complexes), l'évaluation de leurs propriétés physico-chimique, ou encore la structuration de molécules d'intérêts biologiques sont des exemples de sujets désormais traitables théoriquement. Chaque échelle et chaque type de problème disposent de techniques adaptées à leur modélisation.

Ce travail concerne essentiellement l'application des méthodes de chimie quantique à la compréhension de la stabilité, de la structure électronique et des propriétés physico-chimiques des complexes organométalliques des métaux de transition. L'importance de ces complexes tient à la grande diversité et disparité de leurs domaines d'application, en chimie et qui débordent même sur ceux de la physique, la métallurgie et la chimie bio-inorganique. Ces complexes possèdent un large éventail d'applications industrielles, dont la synthèse de colorants, de molécules bioactives, de nouveaux matériaux organiques tels que les semi-conducteurs organiques, les cristaux liquides, Les complexes organométalliques peuvent intervenir par ailleurs, aussi bien en tant que réactifs qu'en tant que catalyseurs, avéré et justifié qu'ils ont fait l'objet d'une multitude de travaux dans différents domaines de la chimie, ce qui a permis l'attribution de plusieurs prix Nobel en la matière. Les relations entre nombre d'électrons de valence et structure, ainsi qu'entre structure et propriétés sont par conséquent au cœur de cette problématique.

En effet, la stabilité thermodynamique et cinétique d'une molécule ainsi que ses propriétés physico-chimiques sont intimement liées à sa structure moléculaire, laquelle dépend du nombre d'électrons de valence, l'écart énergétique entre l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO), la plus basse vacante (LUMO) et l'absence de fréquence de vibration imaginaire.

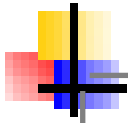
Ce travail est présenté en trois chapitres.

- Le premier chapitre expose les différentes méthodes de calcul quantique.
- Le deuxième chapitre est réservé à des généralités sur les complexes organométalliques.

- Le troisième chapitre concerne l'étude théorique et comparative de quelques complexes organométalliques à base de Fe, Zn et Pd.

Cette étude nous renseigne sur la structure idéal et le bon accord entre la structure expérimentale et celle optimisée.

Par la suite, une analyse détaillée est envisagée afin de déterminer les états stationnaires par une étude spectrale.



CHAPITRE I :
Généralités sur les
méthodes de calculs
quantiques

Les méthodes de calculs quantiques

I.1 Introduction

L'évolution des outils informatiques dans les dernières années, a augmenté largement les études théoriques des différents systèmes chimiques. En effet, les méthodes de la chimie quantiques sont des techniques fiables et utiles pour l'étude de la structure et de la réactivité des systèmes moléculaires. Ces méthodes fondées sur les principes de la mécanique quantique, pointent sur l'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système, à plusieurs noyaux (de masse M) et électrons (de masse m), est l'équation établie par Erwin Schrödinger en 1925. Appelée depuis équation de Schrödinger, elle s'écrit pour des états stationnaires [1]

$$H\Psi = E\Psi \quad \text{I.1.}$$

Où :

H : hamiltonien moléculaire. Il est l'opérateur associé à l'énergie E du système considéré,

Ψ : fonction d'onde qui dépend des coordonnées des noyaux et des électrons. Elle contient toutes les informations du système moléculaire étudié.

E : l'énergie de l'état stationnaire

Rappelons que cette équation ne peut être résolue exactement que dans le cas des systèmes très simples et ce, à cause de la présence du terme de répulsions électroniques figurant dans l'hamiltonien. Dans le cas général, on doit donc se contenter de solutions approchées, lesquelles doivent cependant être suffisamment précises pour être utilisables et permettre l'interprétation des phénomènes étudiés.

Donc avec l'utilisation des calculs quantiques, on peut déterminer les propriétés moléculaires suivantes :

L'énergie totale d'un système moléculaire, son énergie d'ionisation et son affinité électronique.

Longueurs et angles de liaison, conformations.

Spectres UV-visible, IR et micro-onde

Moments dipolaires, multipolaires, les polarisabilités et hyperpolarisabilités

Déplacements chimiques et constantes de couplage de RMN

La réactivité chimique.etc

La résolution de l'équation (I.1) s'effectue soit dans le cadre dit de la théorie de Hartree-Fock (HF) basé sur un modèle à particules indépendantes [2], soit de manière plus précise en tenant compte de la corrélation instantanée existant entre les mouvements des

électrons (calculs post-HF notamment). Dans ce cadre, on se heurte souvent à des problèmes d'ordre technique, le temps de calcul pouvant être prohibitif.

Les théoriciens préfèrent alors se tourner vers des méthodes moins lourdes et donc moins onéreuses telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

I.2 Principes et approximations des méthodes de calculs quantiques :

L'équation (I.1) ne peut pas être résolue exactement pour les systèmes moléculaires, on doit donc effectuer un certain nombre d'approximations.

I.2.1 Approximation relativiste

Cette approximation consiste à négliger la variation de la masse des particules du système avec leurs vitesses ainsi que les termes de couplage dus aux spins.

I.2.2 Approximation de Born –Oppenheimer

L'objectif est de simplifier l'équation de Schrödinger correspondant à un problème moléculaire par la séparation des mouvements des noyaux de ceux des électrons en utilisant l'approximation de Born – Oppenheimer [3]. Stipule que les noyaux possèdent une masse beaucoup plus importante que celle des électrons. Ainsi, leur mouvement est considéré comme étant très lent par rapport à celui des électrons. Ainsi, seul le comportement des électrons dans une molécule est pris en compte en supposant que les noyaux occupent des positions fixes dans l'espace (positions qui ne sont pas forcément les positions d'équilibre). Cette hypothèse implique que : l'énergie cinétique des noyaux est négligée et le terme d'interaction entre noyaux est constante. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'équation de Schrödinger pour les électrons s'écrit :

$$\mathbf{H}_{el} \Psi_{el} = \mathbf{E}_{el} \Psi_{el} \quad \text{I.2.}$$

Ou

\mathbf{H}_{el} : L'hamiltonien électronique

Ψ_{el} : La fonction d'onde

\mathbf{E}_{el} : L'énergie effective qui dépend des Coordonnées des noyaux, R l'hamiltonien défini dans l'équation (I.3) est pour une molécule contenant n électrons, ayant une masse m_e et N noyaux avec les indices i et α respectivement comme indices de sommation sur tous les électrons et les noyaux.

$$H^{el} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{8\pi^2 m_e} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i\alpha}} + \sum_{I \langle J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad I.3.$$

Energie cinétique Attraction électrons Répulsion électrons

Electrons noyaux électrons

C'est le dernier terme qui empêche la séparation de l'équation (I.1) en n équations à un électron qui seraient plus simples à résoudre. L'équation (I.3) peut s'exprimer d'une façon simple en introduisant les unités atomiques.

$$H^{el} = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z}{r_{i\alpha}} + \sum_{I \langle J} \frac{1}{r_{ij}} \quad I.4.$$

I.2.3 Approximation orbitalaire

L'approximation orbitale est valable pour un système de particules indépendantes. Elle consiste à écrire la fonction d'onde multiélectronique Ψ sous la forme d'un produit de fonctions d'ondes monoélectroniques $\psi_i(\mathbf{i})$ (associées aux électrons i) dénommées orbitales moléculaires (OM).

$$\Psi = \psi_1(\mathbf{1})\psi_2(\mathbf{2})\psi_3(\mathbf{3}) \dots \dots \psi_n(\mathbf{n}) \quad I.5.$$

Le produit de la fonction d'onde spatiale (orbitale atomique) $\Phi(\mathbf{r})$ et de la fonction d'onde de spin α (ξ) ou β (ξ) est appelée Spin orbitale avec la notation $\chi(\mathbf{r}, \xi)$. Pour un système ayant n électrons la fonction d'onde la plus simple sera sous la forme d'un produit de spin orbitales [4]. Ici $\chi_i(\mathbf{i}) = \psi(\mathbf{i})\eta(\mathbf{i})$ représente le spin orbital de l'électron i . La fonction d'onde représentée par l'équation (I.5) n'est pas cependant complète, parce qu'elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons. L'équation (I.2) satisfait le principe de Pauli qui impose que si les coordonnées des électrons i et j sont interchangées dans la fonction d'onde ci-dessus, cette fonction d'onde doit changer de signe. Pour prendre en compte cette indiscernabilité et assurer l'antisymétrie, les spin orbitales pour un atome à couche fermée sont écrites sous la forme d'un déterminant de Slater.

$$\psi \text{ Déterminant} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdot & \cdot & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdot & \cdot & \chi_n(2) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \cdot & \cdot & \chi_n(n) \end{vmatrix} \quad \text{I.6.}$$

Le facteur de normalisation pour la fonction est : $1/\sqrt{n!}$, n étant le nombre d'électrons.

I.3 La théorie de Hartree-Fock (HF) et les méthodes post-HF :

Parmi la principale propriété de l'hamiltonien électronique, l'équation (I.4) est de contenir un terme biélectronique (terme représentant l'interaction de chaque électron avec les autres électrons) et de la norme de la fonction d'onde (6), on peut déterminer l'énergie effective électronique en utilisant la méthode des variations. L'utilisation de cette idée, par Fock et Slater ont permis de développer de façon simultanée et indépendante ce qui est maintenant bien connu comme les équations de Hartree Fock. si on se limite à des systèmes à couche fermée en anglais (closed shell), c'est à dire sans électrons célibataires, le système d'équations de Hartree Fock va se simplifier sous la forme qui suit, qui ne prend en compte que les orbitales spatiales Φ .

La seule fois où nous faisons référence au spin est lors du remplissage des orbitales où nous plaçons deux électrons par orbitales spatiales (principe de complémentarité)

$$F_i(1)\Phi_i(1) = \varepsilon_i \Phi_i(1) \quad \text{I.7.}$$

Ici ε_i est l'énergie de l'orbitale i et F_i est l'opérateur de Fock donnée par

$$F_i = h(1) + \sum_j [2J_j - K_j(1)] \quad \text{I.8.}$$

Dans l'équation (I.8) le terme $h(1)$ est l'opérateur pour un électron :

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}} \quad \text{I.9.}$$

Ce terme prend en compte le mouvement de l'électron et les interactions électron-noyaux le terme J_j est l'opérateur Coulombien auquel correspond l'intégrale de Coulomb.

$$J_{ij} = \int \Phi_i^*(1)\Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_i(1)\Phi_j(2) d\tau_{12} \quad \text{I.10.}$$

Où K_{ij} qui l'opérateur d'échange auquel correspond l'intégrale d'échange suivante.

$$K_{ij} = \int \Phi_i^*(1)\Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_i(2)\Phi_j(1) d\tau_{12} \quad \text{I.11.}$$

L'intégrale de coulomb a un analogue classique alors que l'intégrale d'échange provient de la nécessité d'antisymétriser la fonction d'onde. Les intégrales de coulomb et d'échange décrivent les interactions entre Electrons. L'énergie électronique totale est obtenue par les sommations sur toutes les orbitales occupées, et s'écrit dans l'hypothèse de couches Fermées.

$$E = 2 \sum_{j=1}^n I_j + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad \text{I.12.}$$

Où

$$I_j = \int \Phi_j(1) \left(-\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \frac{Z}{r_j} \right) \Phi_j(1) d\tau_{12} \quad \text{I.13.}$$

Les équations de Hartree Fock sont donc un jeu d'équations intégral-différentielles couplées et peuvent être résolues seulement par méthode itérative. On peut voir le couplage par le fait que les intégrales J_{ij} et K_{ij} sont définies en fonction des orbitales Φ_i et Φ_j . Ce que veut dire que pour déterminer $F_i(1)$ dans (I.8) on a besoin de connaître le résultat pour les autres orbitales Φ_i . Pour résoudre les équations d'Hartree-Fock, un jeu d'orbitales d'essai est choisi, on construit ensuite l'opérateur de Fock, l'équation (I.7) est résolue de façon à obtenir un nouveau jeu d'orbitales. Cette procédure est la méthode à champ autocohérent en anglais (SCF= Self Consistent Field), car les itérations sont continuées jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par un électrons (champ provoqué par les autres électrons dans les autres orbitales) reste stationnaire. L'équation (I.7) a été résolue numériquement de façon à obtenir les orbitales atomiques des atomes en utilisant la symétrie sphérique. Pour les molécules qui ont des degrés de symétrie plus bas on utilise une méthode proposée par Roothaan et Hall.

Hall et indépendamment Roothaan ont démontrés qu'en introduisant un jeu de fonctions spatiales connues l'équation intégral-différentielles peut être transformée en un

système d'équations algébriques et ainsi être résolu en utilisant la méthode habituelle des matrices. Donc, les orbitales moléculaires, $\Psi(r)$ seront exprimées comme une combinaison linéaire de N fonctions mono électronique atomiques, lesquelles seront elles mêmes exprimées en une combinaison linéaire de m fonctions atomiques appelées f « les fonctions de bases ».

$$\Psi_i(r) = \sum_{\mu=1}^M c_{\mu i} \Phi_{\mu} \quad \text{I.14.}$$

Avec $M = \sum^N m$ si il y a N atomes

Ici $c_{\mu i}$ sont les coefficients des orbitales moléculaires développées sur les fonctions de base Φ . Le problème pour trouver une orbitale a été réduit à la détermination seulement un jeu de coefficients d'un système linéaire fini pour chaque orbitale moléculaire au lieu de la description complète de la fonction tridimensionnelle Ψ_i . Le développement est appelé combinaison linéaire d'orbitales atomique (LCAO : linear combination of atomic orbital). Si l'on substitue l'équation (I.14) dans l'équation. (I.7), en multipliant de chaque coté par Φ_v en intégrant on obtient les équations de Hall –Roothan.

$$FC = SC\varepsilon \quad \text{I.15.}$$

Ici F est la matrice de Fock avec les éléments de matrice suivants :

$$F_{\mu\nu} = \int \Phi_{\mu} F \Phi_{\nu} d\tau \quad \text{I.16.}$$

S est la matrice de recouvrement avec les éléments suivants :

$$S_{\mu\nu} = \int \Phi_{\mu} \Phi_{\nu} d\tau \quad \text{I.17.}$$

C'est une matrice carrée des coefficients du développement et ε est un vecteur des énergies de l'orbitale. L'équation (I.15) est résolue d'une manière identique à celle utilisée pour les équations de Hartree- Fock Un premier essai est fait en prenant a priori une valeur pour les Coefficients, la matrice de Fock est construite puis elle est

diagonalisée pour obtenir de nouveaux coefficients et de nouvelles énergies. Les nouveaux coefficients sont utilisés pour construire une nouvelle matrice de Fock et la procédure est répétée jusqu' à convergence des énergies ou des coefficients.

I.4 Bases de fonctions atomiques utilisées

Il existe deux types de fonctions de bases :

I.4.1 Les fonctions de Slater [6] :

L'expression générale d'une fonction de Slater [7] est donnée par la relation suivante :

$$\chi_{n,l,m}^s(r, \theta, \varphi) = N.r^{n-1}.e^{-\zeta r}.Y(\theta, \varphi) \quad \text{I.18.}$$

Dans laquelle ζ est l'exposant de Slater ; c'est un nombre positif qui dépend du numéro atomique et qui peut être déterminé à l'aide des règles empiriques de Slater ou par optimisation. n, l, m Sont respectivement les nombres quantiques principal, secondaire et magnétique. r_A, θ_A, φ_A sont les coordonnées sphériques qui repèrent l'électron par rapport au centre A portant la STO et $Y_l^m(\theta_A, \phi_A)$ représente une harmonique sphérique. En coordonnées cartésiennes.

I.4.2 Les fonctions gaussiennes :

L'utilisation des fonctions gaussiennes dans les calculs quantiques ont été proposées pour la première fois par Boys [8]. Leurs forme générale normalisée est la suivante :

$$\chi_{ijk}^G(x, y, z) = N. x^i .y^j .z^k \exp (-ar^2) \quad \text{I.19.}$$

Les bases gaussiennes, par contre ont une représentation des orbitales atomique assez pauvre car elles n'ont pas le comportement exact à l'origine (dérivée non nulle) ni aux grandes distances(décroissance trop rapide avec r) par contre leur intérêt est que toutes les intégrales impliquées dans les calculs peuvent être calculées explicitement sans recours à une intégration numérique. Pour compenser cette représentation incomplète des orbitales atomiques par les fonctions gaussiennes, on utilise des combinaisons linéaires de gaussiennes comme fonctions de bases. Ces fonctions sont appelées fonction gaussiennes contractées. Il y a une multitude de bases de gaussiennes possibles pour effectuer un calcul SCF les plus communément utilisées sont celles développées par Pople et al.

- La base plus simple est STO-3G encore appelée base minimale. ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par trois fonctions gaussiennes.
- Le niveau suivant développé par Pople comprend les bases split-valence telles que 3-21G, 4-31G et 6-31G où le premier nombre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales 1s. les orbitales de valence sont représentées par deux fonctions qui sont composées des nombres de gaussiennes donnée dans la seconde partie des deux numéros de la dénomination de la base.

Ainsi la base 6-31G aura six gaussiennes pour l'orbitale 1s. Trois gaussiennes pour une fonction représentant l'orbitale 2s et 1s gaussienne pour l'autre fonction, et l'orbitale 2p aura aussi trois gaussiennes pour une des fonctions et une gaussienne pour l'autre. pour une plus grande flexibilité on peut rajouter les fonctions de polarisation.

La dénomination la plus ancienne pour l'ajout de ces fonctions de polarisation est l'ajout d'un astérisque sur la base en question par exemple 6-31G* ; dans une désignation plus récente le caractère de la fonction ajoutée est explicitement donné 6-31G (d). La base 6-31 G* ou 6-31G (d) signifie qu'un jeu de fonction d a été ajouté à tous les atomes (sauf H) dans la molécule, alors que 6-31G** ou 6-31G (p, d) signifie qu'un jeu de fonctions P a été ajouté aux hydrogènes et que des fonctions d ont été ajoutés aux autres atomes.

- Pour des multiplications de la couche de valence on utilise plusieurs ensembles d'orbitales pour chaque sous-couche de valence. On peut la doubler (double zêta) «CC-PVDZ» en utilisant, par exemple, pour les atomes de la deuxième période, deux orbitales 2S et deux ensembles d'orbitales 2P. Des bases encore meilleures sont de qualité triple zêta «CC-PVTZ», quadruple zêta «CC-PVQZ» [9].

I.4.3 Les fonctions de polarisation :

Elles correspondent à des orbitales inoccupées dans l'atome à l'état fondamental. Elles seront donc de type p, d pour l'atome d'hydrogène, et de type d, f et g pour les atomes de la seconde période. Elles doivent augmenter la flexibilité de la base utilisée et prendre en compte les déformations des orbitales atomiques de valence lors de la formation de la molécule. Leur rôle dans la base est déterminant.

Ainsi, l'introduction de F.P dans la base est nécessaire pour la détermination de la géométrie de molécules particulières, comme par exemple la structure non plane [10] de H_3O^+ ou des structures contenant des atomes hypervalents tels que des phosphates. De même, de nombreuses propriétés ne sauraient être décrites correctement sans la présence de F.P dans la base : grandeurs énergétiques telles que les barrières d'inversion, les barrières de rotation, les grandeurs électriques, les grandeurs spectroscopiques.....Il existe dans la littérature [11] de nombreuses propositions pour les valeurs des exposants de ces F.P. La présence de ce type de fonctions dans une base est généralement signalée par la lettre «P» hormis dans la nomenclature de Pople où les F.P sont représentées par un astérisque (*) si, seule la base des atomes autres que l'hydrogène comporte des F.P ou de deux astérisques (**) si l'ensemble des atomes est concerné par cette extension de la base.

Par exemple utiliser une base 6-31G** pour un calcul moléculaire signifie que les électrons de cœur des atomes sont décrits à l'aide d'une fonction combinaison linéaire de six gaussiennes, les électrons de valence par deux fonctions, l'une combinaison linéaire de trois gaussiennes et l'autre constituée d'une gaussienne, et que, de plus, il y a un jeu de fonctions de polarisation sur tous les atomes de la molécule (fonctions de type p sur l'hydrogène et fonctions de type d, ou f ou g sur les autres atomes selon leur nature).

Un autre type de fonctions doit obligatoirement étoffer la base atomique utilisée chaque fois que le phénomène physique correspondant à la propriété étudiée nécessite une bonne description de l'espace situé au-delà des orbitales de valence : ce sont les fonctions diffuses.

I.4.4 Les fonctions diffuses :

Ces fonctions sont généralement non contractées et dotées d'un faible exposant qui leur permet de recouvrir l'espace diffus situé à grande distance du noyau. Elles possèdent le même nombre quantique l que les orbitales de valence des atomes considérés. Leur rôle est déterminant dans l'étude des propriétés d'espèces anioniques ou de tout phénomène impliquant ces dernières, comme la détermination de l'affinité électronique, par exemple. Elles sont également nécessaires pour le traitement des molécules comportant des liaisons fortement ioniques, pour la détermination des grandeurs spectroscopiques, pour l'étude d'états de valence excités, d'états Rydberg atomiques ou moléculaires et aussi pour l'étude d'interactions moléculaires.

Plusieurs méthodes de détermination des exposants des fonctions diffuses ont été proposées, notamment la minimisation de l'énergie des anions, ou par extrapolation en utilisant la propriété des exposants des fonctions d'une symétrie donnée, lesquels constituent une progression géométrique [12]. Il est communément admis que l'exposant d'une diffuse est généralement quatre fois plus petit que le plus petit exposant d'une fonction de valence.

Dans la nomenclature de Pople, une fonction diffuse est représentée par le signe + alors que dans les bases de Dunning, elles sont indiquées par le préfixe «aug».

Ainsi, utiliser une base 6-31+G** signifie que les électrons de cœur sont décrits à l'aide d'une combinaison linéaire de 6 gaussiennes, les électrons de valence l'aide de deux fonctions, l'une combinaison linéaire de trois gaussiennes et l'autre constituée d'une seule gaussienne ; de plus, chaque atome porte une fonction de polarisation, les atomes lourds portant également une fonction diffuse.

I.4.5 La méthode post Hartree Fock :

La méthode post Hartree Fock a été proposée pour améliorer la représentation du système électronique [13] elle est basée sur un modèle à particules indépendantes, donc approché, la méthode HF conduit à une fonction d'onde et une énergie qui ne sont pas totalement satisfaisantes. Comme indiqué plus haut (principe variationnel) l'énergie de HF est toujours supérieure à l'énergie exacte du système. On appelle énergie de corrélation la différence entre l'énergie exacte E et l'énergie HF.

L'origine de cet écart réside dans la structure de la fonction d'onde totale, qui ne s'annule pas lorsque deux électrons de spins opposés sont situés au même point de l'espace. La théorie de HF souffre de l'absence d'un «trou» de Coulomb. De ce fait, les répulsions électroniques sont surestimées.

Dans la théorie de HF on ne tient pas compte des répulsions instantanées existant entre les électrons, du fait que leurs mouvements des électrons sont corrélés, dans leurs déplacements ils s'évitent. Considérons l'exemple simple de l'atome d'hélium. L'énergie, à la limite HF, de ce système à deux électrons est de $-2,86168$ u.a ($1 \text{ u.a} = 27,21 \text{ eV}$) alors que l'énergie exacte est de $-2,90372$ u.a. L'énergie de corrélation, différence de ces deux énergies, est égale à $0,04204$ u.a. ($\sim 26 \text{ Kcal mol}^{-1}$). Bien que cette énergie de corrélation ne représente au maximum que quelques pourcents de l'énergie totale d'un système, sa prise en compte est nécessaire pour l'étude des réactions chimiques et d'autres phénomènes physicochimiques. En

effet, la variation de l'énergie de corrélation dans une réaction chimique peut être du même ordre de grandeur que l'énergie de la réaction. Par exemple, pour la réaction de dissociation du diazote $N_2 \rightarrow 2 N$, la variation de l'énergie de corrélation est de $0,1660 \text{ ua} = 4,62 \text{ eV}$, alors que l'enthalpie de la réaction vaut $9,8 \text{ eV}$. La théorie de HF ne peut donc être appliquée pour étudier ce type de processus. Il est clair de plus que l'énergie de corrélation sera de plus en plus importante à mesure que la taille des systèmes étudiés croît.

Différents types de méthodes, qualifiées de méthodes **post-HF**, permettent la prise en compte de la corrélation électronique :

- La méthode d'interaction de configuration (**CI**) qui consiste à décrire le système étudié à l'aide d'une fonction d'onde Ψ combinaison linéaire de déterminants de Slater représentant l'état fondamental (fonction de référence) et différents états excités obtenus en excitant des électrons des orbitales occupées vers des orbitales virtuelles:

$$\Psi = \sum_K c_K \Phi_K \quad \text{I.20.}$$

Ce développement de la fonction d'onde exacte est rigoureux si le nombre de déterminants K est infini. Dans la pratique, le nombre d'excitations considéré est souvent limité (CISD, simples et doubles excitations incluses dans le développement, CISDT(Q) ...).

- La méthode Multi-Configuration SCF (**MCSCF**) qui consiste aussi à décrire le système par une fonction analogue à celle utilisée dans le cas d'une interaction de configuration. Cependant, dans ce type de méthode, on optimise non seulement les coefficients apparaissant dans le développement de la fonction Ψ mais aussi les orbitales moléculaires elles-mêmes.
- La méthode MCSCF la plus utilisée est la méthode **CASSCF** (Complete Active Space SCF) dans laquelle les OM entrant dans l'écriture des déterminants de Slater sont séparées en deux catégories : les OM inactives qui restent doublement occupées ou vacantes dans toutes les configurations, les autres OM définissant l'espace actif. La fonction est alors une C.L de tous les déterminants des configurations obtenues en excitant les électrons appartenant à l'espace actif de toutes les manières possibles ; on effectue donc une IC complète dans cet espace.

Les OM constituant l'espace actif proviennent généralement des combinaisons des orbitales atomiques de valence des atomes constituant le système étudié. Pour des molécules de grande taille, le nombre de configurations considérées est très élevé ; un tel calcul devient rapidement prohibitif.

- La méthode Many Body Perturbation Theory (**MBPT**) basée sur la théorie des perturbations utilisant le formalisme de Moller-Plesset [14], généralement noté **MP n** , n étant un entier représentant l'ordre de perturbation considéré qui varie généralement de 2 à 6. Cette méthode consiste à écrire l'hamiltonien, la fonction et l'énergie du système étudié sous la forme d'une somme de termes d'ordre zéro et de termes de perturbation de différents ordres.

$$H^0 = \sum_{i=1}^N F(i) \quad \text{I.21.}$$

H étant l'hamiltonien du système à N électrons, l'opérateur de perturbation V s'écrit :

$$V = H - H^0 \quad \text{I.22.}$$

Les méthodes MP2 (perturbation à l'ordre 2) et MP4 (perturbation à l'ordre 4) sont les plus fréquemment utilisées.

I.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

I.5.1 Introduction :

La prise en compte de la corrélation électronique nécessite la mise en œuvre de calculs post-HF élaborés. Lorsque les systèmes étudiés sont de très grande taille, ceci devient quasiment impossible. Une alternative à toutes ces méthodes est la théorie de la fonctionnelle de la densité. En plus la précision des résultats obtenus ainsi que les performances calculatoires de la méthode DFT en font actuellement un outil incontournable pour le calcul des propriétés moléculaires. Elle est basée sur deux théorèmes établis par Hohenberg et Kohn (1964). [15]

- Le premier s'énonce comme suit : Pour un état fondamental non dégénéré, la densité électronique $\rho(\vec{r})$ détermine le potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$. Ce théorème indique donc que toute observable moléculaire découle de la connaissance de la densité électronique car elle détermine l'hamiltonien du système.

- Le deuxième théorème indique que toute densité électronique approchée d'un état fondamental non dégénéré conduit à une borne supérieure de l'énergie exacte du système. Le principe variationnel (minimisation de l'énergie totale du système) peut être appliqué relativement à $\rho(\vec{r})$ tout comme il l'est pour la fonction d'onde Ψ dans le cadre des méthodes de type ab initio, semi-empiriques ou empiriques.

I.5.2 Les équations de Kohn-Sham (KS) :

En 1964, Hohenberg et Kohn [16] considèrent un système fictif des électrons non interagissant dont la densité électronique est égale à celle exacte du système réel. La fonction d'onde exacte d'un tel système fictif est un produit antisymétrisé (déterminant de Slater) de spinorbitales. Par hypothèse, les fonctions d'espace étant notées ϕ_k , on a :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{k=1}^N |\phi_k(\vec{r})|^2 \quad \text{I.23.}$$

Dans ces conditions, Kohn et Sham ont montré que l'énergie électronique de l'état fondamental du système réel prend la forme suivante :

$$E = -\frac{1}{2} \sum_k \int \phi_k(\vec{r}) \nabla^2 \phi_k(\vec{r}) d\vec{r} - \sum_i \int \frac{Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho] \quad \text{I.24.}$$

Dans cette expression, le premier terme représente l'énergie cinétique du système fictif, souvent notée $T_s[\rho]$, le second est l'énergie d'attraction électrons-noyaux, $V_{en}[\rho]$, le troisième est l'énergie de répulsion coulombienne interélectronique classique $J[\rho]$, et le dernier terme E_{xc} est l'énergie d'échange et de corrélation qui regroupe toutes les interactions électroniques non classiques :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{en}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad \text{I.25.}$$

Les énergies d'échange E_x et de corrélation E_c ont déjà été définies précédemment :

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad \text{I.26.}$$

L'énergie du système étant donnée par l'expression (I.24), l'application du principe variationnel par rapport aux fonctions ϕ_k conduit aux équations de Kohn-Sham (KS) :

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta + \sum_i \frac{Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}[\rho] \right) \phi_k(\vec{r}) = \epsilon_k \phi_k(\vec{r}) \quad \text{I.27.}$$

Soit :

$$H_{KS}(\vec{r})\phi_k(\vec{r}) = \varepsilon_k\phi_k(\vec{r}) \quad \text{I.28.}$$

On notera que les équations KS ne diffèrent des équations HF (I.7) et (I.8) que par le potentiel d'échange-corrélation v_{xc} qui remplace le potentiel d'échange $-\sum_l K_l$.

Dans la mesure où le potentiel d'échange-corrélation $v_{xc}[\rho]$, dérivée fonctionnelle de $E_{xc}[\rho]$, est exact, la résolution de ces équations permet d'obtenir la densité électronique exacte et donc l'énergie exacte du système. Cette résolution s'effectue de manière itérative selon un processus self consistant (SCF) analogue à celui utilisé dans la théorie de HF. En général, les fonctions monoélectroniques (OM ϕ_k de KS) sont exprimées sous la forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques.

L'énergie du système polyélectronique (I.24 - I.25) est la somme de plusieurs termes s'exprimant eux aussi comme des fonctionnelles de la densité ρ . Les expressions analytiques de plusieurs de ces termes en fonction de ρ , et notamment E_{xc} , sont malheureusement inconnues et sans doute inaccessibles. Dans la théorie de KS, $E_{xc}[\rho]$ est donc définie de la façon suivante :

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad \text{I.29.}$$

$T[\rho]$ étant respectivement l'énergie cinétique du système réel et $V_{ee}[\rho]$ l'énergie de répulsion interélectronique totale. On constate que $E_{xc}[\rho]$ contient une contribution cinétique et ne peut donc être comparée directement à la somme des énergies d'échange et de corrélation des théories de HF et post-HF.

I.6 Générations des fonctionnelles :

I.6.1 L'approximation de densité locale (LDA et LSD) :

Dans un seul cas modèle, celui du gaz uniforme des électrons (correspondant assez bien aux électrons de la bande de conduction d'un métal), on connaît les expressions exactes ou avec une excellente approximation des termes d'échange et de corrélation respectivement. Dans cette approximation des LDA (local Density Approximation) [17],

la densité électronique est supposée localement uniforme et la fonctionnelle d'échange -corrélacion est de la forme :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho(r)) dr \quad \text{I.30.}$$

son extension aux systèmes sans contrainte de spin (unrestricted) prend le nom de nom de LSD en anglais (local spin density) . la fonctionnelle d'échange -corrélacion distingue les densité α et β sous la forme :

$$E_{XC}^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)) dr \quad \text{I.31.}$$

Les mots – clés correspondant dans gaussien est SVWN (échange, Slater, corrélacion, Vosko, Wilk, Nusair) et SVWN5, ces méthodes fournissent souvent d'assez bonnes propriétés moléculaires (géométrie. fréquences) mais conduisent généralement à de très mauvaises données énergétiques telles que énergies de la liaison etc.

I.6.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA) et fonctionnelle hybrides

Les fonctionnelles (GGA) corrigent les défauts des fonctionnelles locales. Elles permettent de représenter les régions de grande fluctuation et, de ce fait, elles prennent en compte, en plus, le gradient de la densité électronique.

La GGA considère des fonctions d'échange-corrélacion de la forme générale :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla \rho_\alpha, \nabla \rho_\beta) dv \quad \text{I.32.}$$

la partie d'échange est en général la fonctionnelle de Becke (B), la partie de corrélacion celle de Lee, Yong et Parr (LYP) ou celle de Perdew- Wang (PW) avec les variantes 86 et 91 , d'où finalement les mots-clés BLYP , BPW86 et BPW91.

Enfin, il s'est avéré que dans les méthodes LDA, il y avait du bon à prendre, que d'autre part, comme on l'a vu, la méthode HF traitait correctement l'énergie d'échange,

D'où des méthodes hybrides basées sur une combinaison empirique de ces énergies avec l'énergie de la GGA. Le fonctionnel hybride la plus populaire est connu sous le nom de B3LYP [18-19]. Elle est proposée par Becke sous forme d'une expression de trois paramètres désigné par **B3** et fait appel à l'approximation B88 pour l'échange et celle de Lee, Yang et Parr (**LYP**) pour la corrélacion. Elle permet de décrire correctement les propriétés magnétiques de composés moléculaires organiques et aussi de métaux de transition

I.7 Succès et limites de la DFT :

Les travaux qui ont été effectués ces dernières années, à l'aide de la méthode DFT donnent de bons résultats sur le différent type de systèmes chimiques, cela par la prise en compte des effets de corrélation électronique. De nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, ...) sont bien reproduites. Toutefois, la méthode DFT souffre encore de quelque défauts, dont le manque de véritables critères qui permettent d'améliorer les fonctionnelles et les propriétés moléculaires [20-21].

I.8 Méthode de Huckel étendue

La méthode de Huckel est un calcul d'orbitale moléculaire, a été publiée pour la première fois en 1930 pour l'étude de l'éthylène et en 1931 pour le calcul des OM du benzène.

En part de l'équation de Schrödinger et on lui applique les approximations suivantes : L'approximation Born-Oppenheimer, l'approximation du champ moyen, l'approximation LCAO (combinaison linéaire d'orbitales atomiques), Cela conduit au jeu d'équations de Hückel

$$\sum_{i=1}^n [H_{ij} - ES_{ij}] C_{iJ} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, n \quad \text{I.33.}$$

La caractéristique essentielle de la méthode Hückel étendue [22] est choix des éléments H_{ij} comme paramètre de calcul. Les éléments H_{ij} sont choisis comme les potentiels d'ionisation des électrons de valence.

I.9 Les Méthodes semi-empirique

Les méthode semi-empirique [23] sont des méthode dans laquelle une partie des calculs nécessaire aux calculs Hartree-Fock est remplacé par des paramètres ajustés sur des valeurs expérimentales (l'hamiltonien est toujours paramètre par comparaison avec des composés références) En générale toutes ces méthodes sont très précisés pour la familles Des produits donnés voisines de celles utilisées pour la paramétri

Bibliographies

- [1] Schrödinger, E., the non-relativistic equation of the de Broglie waves, *Ann. Physik.* 1926, 79, 361.
- [2] Roothaan, C.C.J. *Rev. Mod. Phys.* 1951, 23, 69.
- [3] David Feller and Ernest. R. Davidson, *Basis Sets for Ab-initio Molecular Orbital Calculations and Intermolecular Interactions*, 1990, 1-43.
- [4] (a) S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. London*, 1950, A200, 542; (b) S. F. Boys, Bernardi. F, *Molec. Phys.* 1970, 19, 553.
- [5]
- [6] (a) Slater. J. C. *Phys. Rev.* 1930, 36, 57; (b) *Ibid*, 1930, 42, 33.
- [7] Slater, J. C., Atomic shielding constants, *Physical Review*, 1930, 36, 57, *Analytic Atomic Wave Functions*, *Phys. Rev.* 1932, 42, 33.
- [8] Boys, S. F. *Proc. Roy. Soc. [London]*, 1950, 200, 542
- [9] E. R. Corey, L. F. Dahl, W. Beck, *J. Amer. Chem. Sec.*, **1963**, 85, 1202
- [10] Lischka, H.; Dyczmons, V. *Chem. Phys. Letters.* 1973, 23, 167, Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Mol. Phys.* 1974, 27, 209.
- [11] Hariharan , P. C.; Pople, J. A. 1973, 28, 213.; Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. *Chem. Phys.* 1982, 77, 3654.
- [12] Raffanetti, R. C.J. *Chem. Phys.* 1973, 58, 4452.
- [13] J. Rodney, Bartlett and John. F, Stanton, *Applications of Post- Hartree- Fock Methods A Tutorial*, 1994, 65-169.
- [14] Moller, C.; Plesset, M. S., Note on the approximation treatment for many-electron systems, *Phys. Rev.*, 1934, 46, 618.
- [15] Hohenberg, P.; Kohn W. *Phys. Rev.* 1964, 136, B864.
- [16] Kohn, W.; Sham, L.J. *Phys. Rev.* 1965, 140, 1133.

- [17] Steven. Bachrach, Population Analysis and Electron Densities from Quantum Mechanics, 1994, 171-227.
- [18] (a) A. D. Becke, Phys. Rev, 1988, A38, 3098; (b) A. D. Becke, J. Chem. Phys, 1997, 107, 8554; (c) H. L. Schnider, A. D. Becke, J. Chem. Phys., 1998, 108 9624.
- [19] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev, 1988, B37, 785.
- [20] F. Rabiolle, Thèse de Doctorat de L'université de Toulouse, 2000.
- [21] D. A. Vito, Thèse de Doctorat de L'université de Genève, 2003.
- [22] B. James, Anderson, Quantum Monte Carlo : Atoms, Molécules, Clusters, Liquids and Solides, 1999, 132- 182
- [23] J. P. James, Stewart, Semi- empirical Molecular Orbital Methods, 1990, 45-81.



CHAPITRE II :
Généralités sur les complexes
organométalliques

Les complexes organométalliques

I.9.1 Introduction :

Depuis presque deux siècles le développement de la chimie organométallique en France devienne une discipline très riche au niveau de son contenu et de son intérêt, tant au niveau du laboratoire qu'à l'échelle industrielle,

Les complexes organométalliques, renferment habituellement une ou plusieurs liaisons métal-carbone dans leur structure. Certaines entités jouent des rôles clés dans les transformations organiques utilisant des métaux avec des liaisons métal-hydrogène (hydrures), métal-oxygène (oxo) et métal-azote (imido). L'importance des complexes organométalliques se justifie, par ailleurs, par la grande diversité de ses domaines d'application, allant de la chimie organique, à la métallurgie, la chimie bio-inorganique, la physique, etc... [24–25].

Les complexes organométalliques des métaux de transition constituent les systèmes les plus étudiés et les plus largement appliqués [26–27].

I.9.2 Historique des complexes organométalliques :

Les composés organométalliques peuvent être définis comme des composés dans les quels il existe au moins une liaison métal-carbone ; plus généralement, la chimie organométallique concerne les transformations des composés organiques par des métaux [28]. Historiquement, le premier composé répondant à cette définition est un complexe du platine appelé sel de Zeise obtenu par le pharmacien danois William C. Zeise en 1827 [29].

L'étude du sel de Zeise (schéma « 1 ») a indiqué une structure où l'éthylène est lié par sa double liaison avec le platine [30,31].

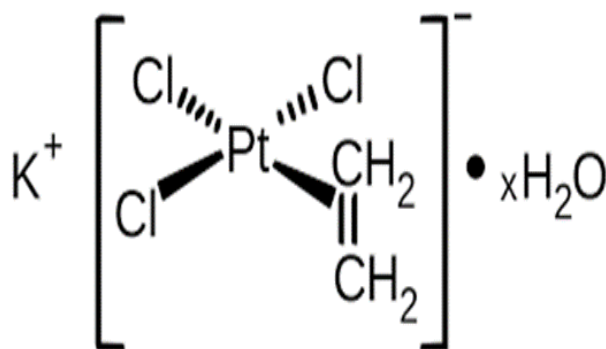
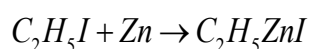


Schéma « 1 » : Sel de Zeise

Il faut prendre en considération que ceci a eue lieu dans la même époque que la première synthèse de l'urée réalisée en 1828 par Wöhler et à environ 40 ans avant la proposition du tableau périodique par Mendeleïev.

La deuxième contribution notable à la chimie organométallique était celle d'Edward Frankland en 1848 [32] ; il montrait que la liaison platine-éthylène dans le sel de Zeise est définie comme une liaison D, dans laquelle le platine est lié à l'éthylène par sa double liaison. Le travail d'Edward Frankland marquait la synthèse du premier composé ayant une liaison sigma entre le métal et le carbone ; C'était le premier composé organométallique utilisé en synthèse organique. On décrivait à l'époque la réaction de synthèse de l'organozincique sous la forme :



Edward Frankland synthétisa d'autres complexes métal-alkyle très sensibles à l'air, tels que le $HgMe_2$ en 1852 et le $SnEt_4$ en 1860.

Le chimiste français V. Grignard synthétisa en 1901 le premier composé organomagnésien en faisant réagir l'iodure d'isobutyle et le magnésium dans l'éther éthylique anhydre. Cette découverte lui valut le prix Nobel de chimie en 1912 conjointement avec P.Sabatier.

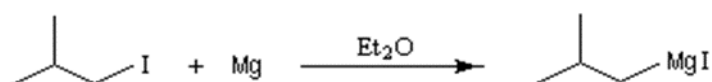


Schéma « 2 » : Le premier composé organomagnésien

La chimie des organométalliques est restée pour une grande période, un champ d'investigation limité, à cause de l'instabilité des composés contenant des liaisons métal carbone synthétisés par les premiers chimistes. Malgré cet obstacle d'instabilité des organométalliques, les recherches ont continué grâce à plusieurs savants comme Werner, Victor Grignard, Sabstier, qui ont préparé des composés organométalliques, mais la grande évolution de la chimie organométallique se produisit au troisième quart du XXème siècle à la suite de la découverte du ferrocène.

- La découverte du ferrocène : La chimie des métaux de transition était maîtrisée par les chimistes allemands avant la deuxième guerre mondiale. Cette discipline a été transférée aux anglais et aux américains après la deuxième guerre mondiale. En 1951, Kealy et Pauson ont publié pour la première fois dans un article célèbre [33] au journal Nature, la synthèse de bis

(cyclopentadiényl) fer ou ferrocène (1). T.J. Kealy et P.L. Pauson ont essayé de préparer le dihydrofulvalène par oxydation d'un réactif de Grignard de cyclopentadiényle suivant l'équation suivante. Le composé obtenu à partir de cette réaction était un produit orange et thermiquement très stable.



La structure proposée par Pauson pour ce composé a une forme de résonance dans laquelle le fer est lié au cyclopentadiényle par une liaison sigma avec une formule ionique canonique comme le montre le schéma suivant :

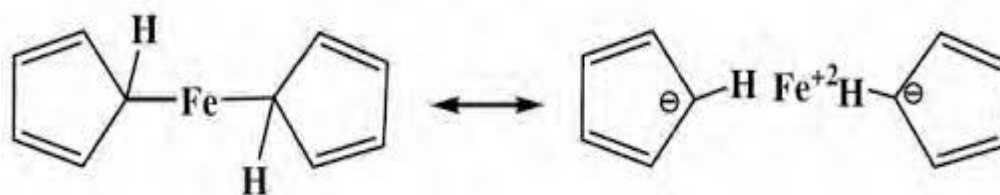


Schéma « 3 » : La structure de résonance proposée par Kealy et Pauson en 1951

Miler et Tebbth ont préparé indépendamment un composé identique avec la même formulation traditionnelle, apparue plus tard dans le journal de la société de chimie [34]. Le chemin réactionnel de préparation proposé par Miler et Tebbth est différent de celui de Pauson. Il se base sur la réaction thermique directe de cyclopentadiène avec le fer métallique. -La correction de la structure de ferrocène : C'était le chimiste anglais Geoffrey Wilkinson et le physicien allemand Ernst Fischer, qui ont joué un rôle essentiel dans la correction de la structure proposée par Pauson, et la découverte de la nature exacte de la liaison fer-carbone dans le bis (cyclopentadiényl) fer, appelé ferrocène (1). La structure correcte de ferrocène et de son aromaticité a été éditée rapidement sous forme de communication dans le journal de la société américaine de chimie [35]. En 1952 E. O. Fischer a commencé indépendamment l'étude de la structure du ferrocène dans son laboratoire chez la Technische Hochschule à Munich. Ses conclusions étaient basées sur les données de la cristallographie de rayons X, à partir desquelles il a conclu que la molécule doit être constituée d'un atome de fer(II) situé entre les deux cyclopentadiényles comme ligands. Fischer et ses collaborateurs ont immédiatement synthétisé le cation de ferrocénium, et ont commencé à explorer des molécules similaires, telles que le cobaltocène [36]. Les structures proposées par Wilkinson et ses collaborateurs étaient vraiment révolutionnaires. Les chimistes de l'époque ont été choqués ; voici un rapport récent rédigé par l'un des plus grands spécialistes de la chimie

structurale, J. D. Dunitz [37] : un soir, j'ai ouvert par hasard la copie de la bibliothèque de JACS [à Cambridge, en Angleterre] et j'ai trouvé la proposition de R. B. Woodward "que la molécule se compose de deux cycles parallèles de cyclopentadiényle avec l'atome de fer serré entre eux". J'étais sceptique ; ceci n'avait jamais été vu. A ma sortie de la bibliothèque, j'ai rencontré L.E. Orgel, et il m'a demandé si j'avais vu cette proposition étonnante ; il était aussi sceptique. Quand nous avons constaté qu'il était relativement facile de préparer le composé en forme cristalline, j'ai décidé de déterminer sa structure en cristal et ainsi démontrer l'inexactitude de la structure moléculaire proposée. Après quelques semaines, il nous est devenu clair que la proposition de Woodward était correcte et qu'il n'y avait aucun doute sur cette structure". L. E. Orgel a commencé la description des orbitales moléculaires de cette nouvelle structure qui a été déjà déterminée par Dunitz [38]. Le titre de sa publication contenait la description sandwichée [39]. Ainsi, la découverte de la structure sandwich du ferrocène (1), a constitué le point de départ de l'expansion rapide et spectaculaire de la chimie organométallique et ouvert un nouveau champ entier dans la chimie organométallique, qui a mené à la récompense du prix Nobel à Wilkinson et à Fischer.

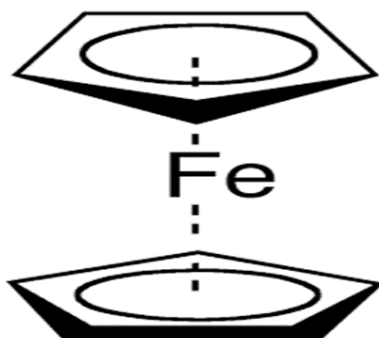
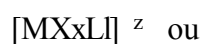


Schéma « 4 » : la structure sandwich du ferrocène

I.9.3 Définition :

Un complexe représente un édifice polyatomique constitué d'un cation métallique (moins fréquemment d'un atome métallique) central entouré d'ions ou de molécules associés à l'atome central par des liaisons chimiques. Nous utilisons aussi le terme composé de coordination pour caractériser les complexes. Certains complexes sont constitués de plusieurs atomes centraux : on les appelle complexes polynucléaires. L'ensemble des complexes ont une formule générale comme suit :



M : atome central (métal).

L : ligands pairs (apporte une ou plusieurs paires d'électrons au métal)

X : ligands radicalaires (apporte une ou un nombre impair d'électrons au métal)

Z : charge du complexe (si elle n'est pas nulle)

L : nombre de ligands de type L coordonnés

x : nombre de ligands de type X coordonnés

I.9.4 Nomenclature :

Pour un complexe, on montre dans sa formule l'ion métallique en premier, suivi par les ligands comme suit : chargés négativement puis neutres et enfin ceux qui sont chargés positivement.

La nomenclature détaillée des composés de coordination est assez compliquée. Nous représentons la nomenclature selon les règles de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). [40] Pour nommer un complexe, on nomme d'abord les ligands (indépendamment de leur charge, noter la différence par rapport à la formule) par ordre alphabétique (on ne tient pas compte du préfixe numérique pour les classer) et on met une terminaison « o » pour les anions à la fin de leurs noms, les molécules et les cations ne changent pas mais on peut citer quatre exceptions : H₂O : aqua ; NH₃ : amine ; CO : carbonyle ; NO : nitrosyle. Puis on met le nom du métal suivi de son nombre d'oxydation si celui-ci est différent de 0 (Le nombre d'oxydation de l'atome central est indiqué par un chiffre romain pour bien accentuer son caractère formel), pour les complexes anioniques, on ajoute la terminaison « ate » au nom du métal. Les ligands pontants sont indiqués par le symbole μ - . On utilise les préfixes multiplicatifs suivants pour déterminer le nombre de fois qu'un ligand est présent dans un complexe :

Tab.I.1: préfixes des complexes.

le nombre des ligands	Le préfixe	Le préfixe (ligand composé)
1	Mono	\
2	Di	Bis
3	Tri	Tris

4	Tétra	Tétrakis
5	Penta	\
6	Hexa	Hexakis

Nous présentons quelques complexes comme exemple.

$[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}$: chlorure de tétra ammine dichloro cobalt(III)

$[\text{CuBr}_2 \{ \text{O}=\text{C}(\text{NH}_2)_2 \}]$: di bromo bis (urée) cuivre(II)

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$: chlorure d'hexa aqua chrome(III)

I.9.5 Les différents types de complexes :

La classification des complexes fondée sur le nombre d'atomes centraux qu'ils comportent. Les complexes dont les formules sont données ci-dessus sont organisés autour d'un seul ion central. Ce sont des complexes monométalliques (mononucléaires). Si le complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes bimétalliques (binucléaire), trimétallique (trinucléaire), polymétallique (polynucléaire). Ils existent des exemples où les ions métalliques sont éloignés les un des autres. Lorsque la distance est faible, il peut se former des liaisons métal-métal. Le complexe résultant est appelé agrégat (cluster en anglais)

La figure (I.11) représente quelques exemples des complexes polyatomiques.

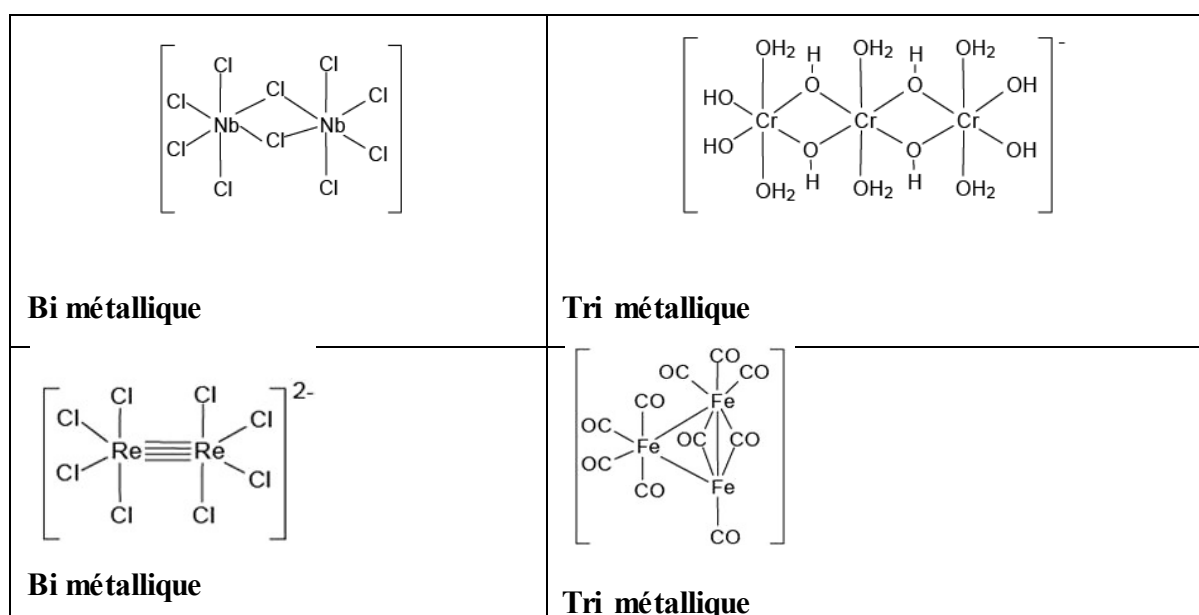


Fig.I.1: Exemple de quelques complexes polyatomique.

Fig.I.2: : Classification des complexes organométalliques selon l'emplacement de l'ion métallique central. (1) composés ioniques ; (2) composés sigma-covalents ; (3) composés sigma-covalents et complexes p ; (4) composés déficitaires en électrons.

Le classement des complexes des métaux de transition basée sur le type de ligands, pouvant facilement être corrélé avec la structure électronique des métaux. Nous signalons par ailleurs que les propriétés des complexes organométalliques sont déterminées par la nature et la stabilité de leurs liaisons métal-carbone.

Les types de liaisons traditionnelles (ioniques ou covalentes) ne peuvent expliquer qu'en partie la nature des liaisons métal-ligands organiques dans les édifices organométalliques. C'est une particularité de certains complexes organométalliques, que les entités organiques insaturées peuvent s'attacher à un atome métallique d'état d'oxydation 0. La formation de liaisons nouvelles, inexistantes dans d'autres classes de composés chimiques et caractéristiques des complexes organométalliques, a enfin beaucoup contribué à la compréhension de la nature des liaisons dans ces derniers.

I.9.7 Caractéristiques des métaux de transition dans les complexes organométalliques

Les métaux de transition pouvant se définir comme des éléments à couche d incomplète et leur dernière couche p est vide. Pour donner lieu à l'existence de composés stables, ces éléments devront, plus ou moins, compléter ces sous-couches de valence par des électrons donnés ou partagés par les coordinats (ligands). Ces électrons apportés par les ligands leur permettent ainsi d'atteindre, ou au moins d'avoisiner, la structure électronique du gaz rare suivant l'élément de transition dans la même période [44].

Les quatre principales caractéristiques du métal de transition dans un complexe organométallique, permettant de bien définir formellement ce dernier sont : le Nombre d'électrons de Valence (NEV), le Nombre d'électrons Non Liants (NENL), le Degré d'oxydation (DO) et la coordinence (C).

I.9.8 Le Nombre d'Electrons de Valence, NEV

C'est le nombre total d'électrons dans ce que l'on définit comme la couche de valence du métal de transition, à savoir l'ensemble des sous-couches ns, (n-1)d, np. Il comprend les électrons initialement présents dans la couche de valence du métal ainsi que les électrons apportés par les ligands.

$$NEV = n_M + 2n_L + n_X - q$$

Avec : n_M = nombre d'électrons initialement présents dans la couche de valence du métal, c'est-à-dire 2 électrons de la sous-couche ns et les électrons présents dans la sous-couche (n-1) d, suivant la nature du métal,

n_L = nombre de ligands L,

n_X = nombre de ligands X,

q = charge du complexe.

Le NEV est très souvent égal à 18, ce qui correspond pour le métal de transition, à la structure électronique $ns^2 (n-1) d^{10} np^6$ du gaz rare qui le suit sur la même ligne du tableau périodique.

I.9.9 Le Nombre d'Electrons Non Liants, NENL

C'est le nombre d'électrons restant dans la couche de valence du métal après formation des liaisons avec les ligands. Les chimistes inorganiciens ont pour habitude d'appeler dn un métal ou ion ayant n électrons non liants dans un complexe ($n = NENL$).

$$NENL = n_M - n_X - q = n_M - DO$$

Le NENL est important pour définir la réactivité d'un complexe. Ainsi, par exemple, un complexe dont le NENL est égal à 0 ne peut être oxydé et les réactions sur le métal seront limitées aux réactifs apportant des électrons. Le NENL sera également utile pour définir la géométrie du complexe, les orbitales des électrons non liants rentrant en compte dans la répartition de l'espace autour du métal.

I.9.10 Le Degré d'Oxydation, DO

Celui-ci devient évident quand le complexe contient seulement des ligands L ou L_n , puisque le DO est alors égal à la charge du complexe. Par exemple, dans $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, il apparaît clairement que le degré d'oxydation est +2. De même, le DO est égal à -2 dans le réactif de Collman $[Fe(CO)_4]^{2-}$. Cependant, le DO n'apparaît plus aussi facilement quand le complexe contient des ligands X, comme c'est le cas dans $[FeCp(CO)_2]^-$. Il convient alors d'ajouter la charge au nombre de ligands X : $DO = n_X + q$. Ainsi, pour le complexe anionique du fer précédent, $DO = 1 + (-1) = 0$. Les métaux de transition ont tous de nombreux degrés d'oxydation, ce qui fait la richesse de leur chimie. Pour les composés organométalliques à ligands L, les degrés d'oxydation sont bas, nuls ou négatifs. Par contre,

les composés purement inorganiques ont toujours des degrés d'oxydation positifs, voire élevés. Par exemple, dans $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_3]^+$, chaque ligand dithiocarbamate est LX, et le complexe est de type FeL_3X_3^+ , $\text{DO} = 3 + 1 = 4$.

I.9.11 La Coordinence, C

C'est le nombre de sites de coordination occupés. Ainsi, un ligand L ou X occupe un site, un ligand L₂ ou LX occupe deux sites, un ligand L₃ ou L₂X occupe trois sites. Quand on a mis le complexe sous la forme ML_nX_p^q , la coordinence est $C = nL + pX$ (sauf quand il y a un ou plusieurs ligands X₂ ou X₃). Par exemple, pour $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]^-$, on a FeL_4X^- , c'est-à-dire : $C = 4 + 1 = 5$.

I.9.12 Les règles de comptage électronique

Les règles de comptage électronique sont basées sur le principe des structures à couches fermées. Le principe de la structure à couche fermée trace donc une relation directe entre la structure moléculaire et le nombre d'électrons de valence. En générale, à une structure donnée correspond toujours un nombre d'électrons favorable qui assure sa stabilité. Une variation de ce compte entraînerait directement une modification de la structure moléculaire.

La règle de l'octet et la règle de dix huit électrons seront évoquées dans des paragraphes ultérieurs de cette partie.

I.9.12.1 La règle de l'octet :

La règle de l'octet, proposée en 1904 par le physicien américain Gilbert Lewis (1785 – 1946), permet de justifier le fait que certains ions se forment et d'autres non. Un octet est constitué de huit électrons. Proposer un énoncé possible de cette règle. Lorsqu'ils forment des ions, les atomes gagnent ou perdent des électrons de manière à acquérir une structure électronique externe en octet, c'est-à-dire comportant 8 électrons sur leur couche externe. Il existe une exception à cette règle : c'est le cas de l'hélium. Certains atomes, comme le lithium ($Z = 3$), le béryllium ($Z = 4$) ou encore le bore ($Z = 5$), forment des ions en essayant d'obtenir une structure électronique externe proche de celle de l'hélium, c'est-à-dire en duet : (K) 2. Ainsi, les ions Li^+ , Be^{2+} et B^{3+} sont stables. Dans ce cadre, les gaz nobles ne forment donc pas d'ions. Le carbone ($Z = 6$) non plus : il faudrait lui ajouter ou lui enlever 4 électrons, ce qui fait beaucoup. La règle est applicable aux éléments du groupe principal (blocs s et

p du tableau périodique). Elle est utile en particulier pour des non-métaux tels que le carbone, l'azote, l'oxygène et les halogènes ainsi que les métaux alcalins et alcalino-terreux.

I.9.12.2 Limitation :

La règle de l'octet n'est strictement valable que pour les éléments de la ligne 1 et 2 du tableau périodique. Pour la troisième période et les suivantes, il existe des molécules qui ne respectent pas cette règle du fait de l'implication des orbitales de type « d ». La règle de l'octet est insuffisante pour expliquer la réactivité des éléments plus lourds, en particulier des métaux de transition qui observent plutôt la règle des 18 électrons.

I.9.12.3 La règle des 18 électrons

En 1927 Sidgwick a étendu la théorie de l'octet aux composés de coordination. La règle des 18 électrons est principalement utilisée dans la chimie des métaux de transition, pour caractériser et prévoir la stabilité des complexes métalliques. Le nombre d'électrons de valence est très souvent égal à 18, pour les complexes organométalliques des métaux de transition. La structure électronique à 18 électrons confère, la plupart du temps, une grande stabilité aux complexes organométalliques. C'est le cas, par exemple, des métaux carbonyles, des complexes sandwichs dans lesquels les deux ligands cycliques parallèles comprennent 3 à 8 carbones, des composés contenant à la fois des ligands carbonyles et des hydrocarbures insaturés, quelle que soit leur nature (oléfines, aromatiques, carbènes, etc...) [45–46]. Les 18 électrons correspondent au remplissage des 9 orbitales moléculaires (un doublet d'électrons chacune) provenant des 9 orbitales atomiques du métal de transition (5 orbitales (n-1) d, 1 orbitale ns et 3 orbitales np). Ces 9 orbitales moléculaires sont, pour certaines liantes et pour d'autres, non liantes ou antiliantes. L'interaction des orbitales atomiques avec les orbitales de même symétrie des ligands donne aussi naissance à des orbitales liantes habituellement occupées et antiliantes habituellement inoccupées voire figure(I.13) [47].

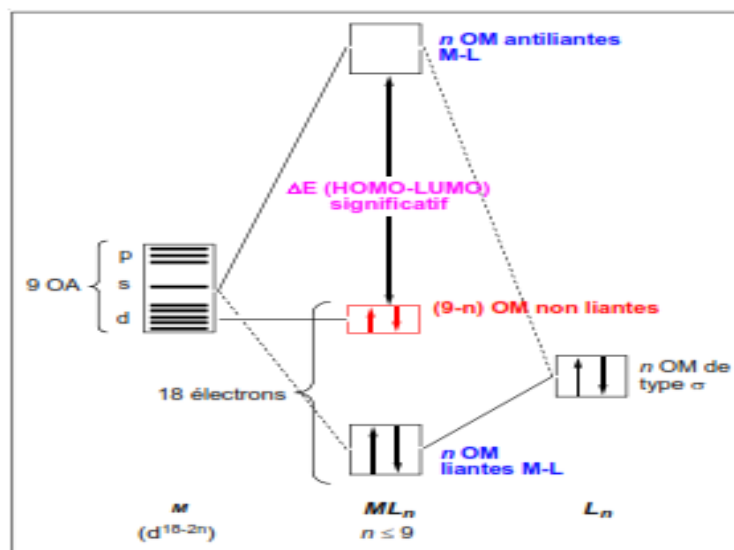


Fig.I.3: Diagramme des (OM) pour un complexe ML_n à 18 électrons

Bibliographies

- [24] (a) B. K. Teo, *Inorg. Chem.*, 1984, 23, 1251, (b) B. K. Teo, *Inorg. Chem.*, 1984, 23, 1257,
- [25] 1912 : Victor Grignard Et Paul Sabatier - Réactifs de Grignard -
- [26] Hydrogénation des composés organiques avec des poudres métalliques.
- [27] A. F. HILL, "Organotransition Metal Chemistry", Royal Society of Chemistry, ISBN 0-85404-622-4, 2, 2002.
- [28] J. Marck, *Advanced Organic Chemistry*, Wiley, New York, 4ème édition, (1991). [8] W. C. Zeise, *Pogg. Ann.*, (1827), 9, 632.
- [29] J. A. Wenderlch and D. P. Millor, *Acta Crystallogr.* (1954), 7, 130.
- [30] J. A. J. Jarvis, B. T. K. Kilbourn and P. G. Owston, *Acta Crystallogr.* (1971), 27b, 366.
- [31] A.W. Parkins, Poller, R.C. *An Introduction to Organometallic Chemistry*; Oxford University Press, Inc.: New York, NY, (1986); 21, 36, 63, 75, 104.
- [32] T. J. Kealy et P. L. Pauson, *Nature*, (1951), 168, 1039.

- [33] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* (1952), 632. For a description of the chemistry and chronology of these two papers, see G. B. Kauffman, *J. Chem. Educ.* (1983), 60, 185.
- [34] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* (1952), 74, 2125.
- [35] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch. B* (1952), 7, 377.
- [36] J. D. Dunitz, *Origins Life and Evolution of the Biosphere* (1997), 27, 421. See also "Forty Years of Ferrocene": J. D. Dunitz in *Organic Chemistry: Its Language and Its State of the Art* (Ed.: M. V. Kisakurek), Verlag Helvetica Chimica Acta, Basel, (1993), 9.
- [37] L. E. Orgel, J. D. Dunitz, *Nature* (1953), 171, 121.
- [38] The felicitous coining of the name "ferrocene" is due to Mark Whiting and occurs in the second Harvard paper, R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.* (1952), 74, 3458
- [39] G. E. Coates, M. L. H. Green, P. Powell et K. Wade, "Principles of Organometallic Chemistry", Methuen & Co Ltd, London, 2, 1968.
- [40] R. Hoffmann, "Building Bridges Between Inorganic and Organic Chemistry", (Conférence Nobel), *Angew. Chem Int. Ed. Engl.*, 21, 711, 1982.
- [41] I. Haiduc et J. Zuckerman, "basic organometallic chemistry", Walter de Gruyter, Berlin, New York, ISBN 3-11-007184-3, 1985.
- [42] P. R. Mitchell et R. V. Parish, "the 18 electron rule", *J. Chem. Ed.*, 46, 8111, 1969.
- [43] R. H. Crabtree, "transition metal complexes of σ bonds", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32, 789, 1993.
- [44] R. Hoffmann, "building bridges between inorganic and organic chemistry", (Conférence Nobel), *Angew. Chem Int. Ed. Engl.*, 21, 711, 1982.
- [45] K. Wade, *Transition Metal Clusters*, B. F. G. Johnson, (Ed), John Wiley & Sons, Inc: New York, 1981, 193.
- [46] T. A. Albright, J. K. Burdett and M. H. Whangbo, *Orbital Interaction in Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1985, 299.

[47] M. Enamullah, a. K. M. Royhan uddin, g. Hogarth et c. Janiak *inorganica chimica acta*,
387, 173-180, 2012.



CHAPITRE III :
Étude théorique et
comparative des complexes

Introduction

Depuis longtemps les complexes organométalliques sont l'objet des recherches scientifiques cela justifiée par la grande diversité de leurs différents domaines d'application, dans tous les domaines de la chimie, la physique, la métallurgie et la chimie bio-inorganique. La synthèse organique (molécules bioactives, nouveaux matériaux organiques tels que les semi-conducteurs organiques, cristaux liquides. [48-49-50]. Les complexes organométalliques peuvent intervenir par ailleurs, dans l'industrie. Dans le domaine de la luminescence, ils sont aujourd'hui omniprésents : de l'éclairage aux écrans de télévisions ou d'ordinateurs, du domaine médicale à celui des télécommunications [51-52].

I.10 Etude théorique et comparative du complexe [Ni(L)₂²⁺,2(ClO₄)⁻]

Le complexe [Ni(L)₂²⁺,2(ClO₄)⁻] a été synthétisé au niveau du laboratoire d'ingénierie et sciences des matériaux avancés (ISMA) de l'université de Khenchela [53-54]. La structure de ce complexe a été réalisée, affinée et visualisée par les mêmes techniques qui ont été utilisées pour le complexe [Mn(L)₂²⁺,2(ClO₄)⁻]. Par la suite une étude théorique a été effectuée à l'aide des calculs quantique avec l'utilisation du programme Gaussian 09. GaussView 5.08 a été utilisé pour la visualisation de la structure et la simulation des spectres de vibration. La détermination des différents paramètres géométriques du complexe mentionné en utilisant la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31 G (d, p) et LanL2dz. Les calculs sont effectués à l'état gazeux. Un calcul vibrationnel par la même méthode a été effectué pour déterminer le spectre infrarouge de ce complexe. Les résultats théoriques sont examinés et comparés avec les résultats expérimentaux.

I.10.1 Optimisation de géométrie

Des calculs au moyen de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ ont été effectués pour optimiser la géométrie du complexe [Ni(L)₂²⁺,2(ClO₄)⁻].

La figure (III.11), les tableaux (III.10) et (III.11) regroupent la structure moléculaire optimisée et les résultats concernant les paramètres géométriques (distances interatomiques en angström et angles en degré) du complexe mentionné.

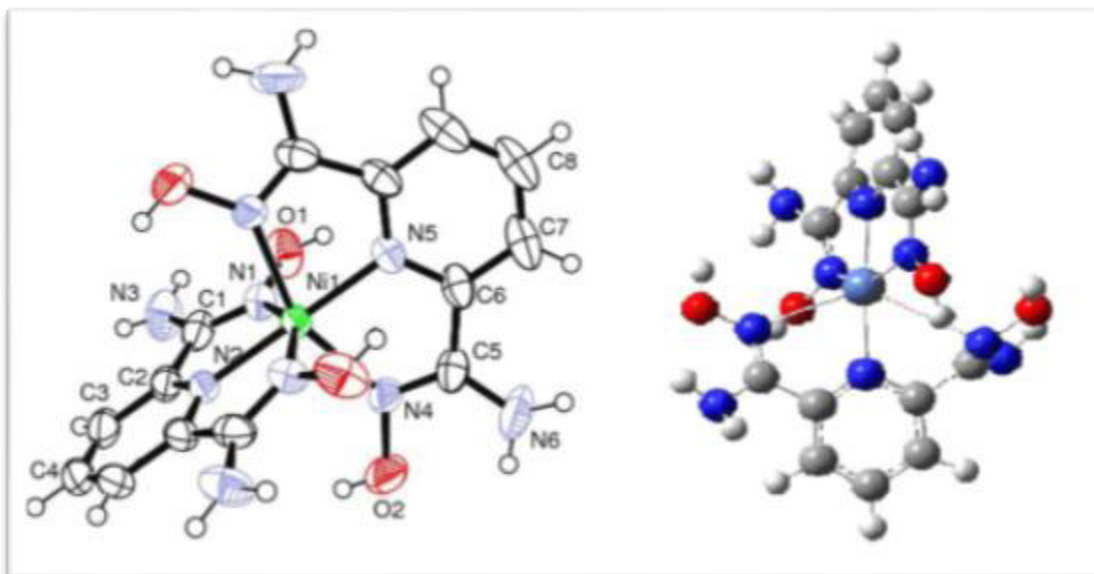


Fig.I.4: structure moléculaire optimisée du complexe $[C_{14}H_{18}NiN_{10}O_4]^{2+}$

Tab.I.2: Distances interatomique expérimentales et calculées en (Å) du complexe

Distances	Exp	Calc	Distances	Exp	Calc
Ni1-N1	2.094(2)	2.179	N4-C5	1.275(4)	1.309
Ni1-N4	2.102(3)	2.12	N5-C6	1.337(4)	1.334
Ni1-N5	1.981(40)	2.155	N6-C5	1.354(5)	1.358
Cl1-O6	1.424(3)	//	N6-H1N6	0.9400	1.006
Cl1-O3	1.425(3)	//	N6-H2N6	0.9400	1.011
Cl1-O4	1.423(4)	//	C1-C2	1.468(4)	1.488
Cl1-O5	1.422(3)	//	C2-C3	1.381(5)	1.398
O1-N1	1.405(3)	1.401	C3-C4	1.379(5)	1.394
O2-N4	1.405(4)	1.401	C5-C6	1.487(5)	1.492
N1-C1	1.293(4)	1.299	C3-H3	0.9300	1.082
N2-C2	1.337(4)	1.337	C7-H7	0.9300	1.084
N3-C1	1.340(4)	1.363	C8-H8	0.9300	1.086

$[C_{14}H_{18}NiN_{10}O_4]^{2+}$ en méthode DFT/B3LYP/ au niveau LanL2DZ.

Tab.I.3: Angles Expérimentale et calculées en (deg) du complexe $[C_{14}H_{18}NiN_{10}O_4]^{2+}$
 obtenus a laide de la méthode DFT/UB3LYP/ au niveau LanL2DZ.

Angle	Exp.	Calc.	Angle	Exp.	Calc.
N1-Ni1-N2	76.78(8)	75.03	Ni1-N4-C5	115.5(2)	118.69
N1-Ni1-N4	96.74(11)	96.29	O2-N4-C5	111.0(3)	111.08
N2 -Ni1-N5	180.00(2)	178.52	Ni1 -N5 -C6	119.33(19)	119.34
N1_a -Ni1 -N2	76.78(8)	73.92	C1 -N3 -H2	126.00	113.42
N4 -Ni1 -N5	76.82(8)	73.76	C5 -N6 -H2	116.00	116.55
N1_a -Ni1 -N4	89.25(11)	93.38	C5 -N6 -H1	123.00	120.06
O3 -Cl1 -O6	108.03(17)	//	C1 -C2 -C3	126.6(3)	124.72
O4 -Cl1 -O5	109.06(18)	//	N2 -C2 -C3	120.5(3)	121.02
O4 -Cl1 -O6	109.63(18)	//	C2 -C3 -C4	118.4(4)	118.11
O3 -Cl1 -O4	110.01(18)	//	N6 -C5 -C6	120.9(3)	120.68
N1 -O1 -H10	109.00	103.51	N4 -C5 -C6	115.0(3)	116.29
O1 -N1-C1	111.3(2)	112.24	N4 -C5 -N6	124.0(3)	123.01
C2 -C3 -H3	121.00	120.7	C6 -C7 -C8	118.0(4)	116.91
C4 -C3 -H3	121.00	121.18	C6 -C7 -H7	121.00	122.51
C3_a -C4 -H4	120.00	119.89	C8 -C7 -H7	121.00	120.57
C3 -C4 -H4	120.00	119.82	C7_a -C8 -H8	119.00	119.64
Ni1-N2-C2	119.19(19)	120.04	C7 -C8 -H8	119.00	119.22
Ni1-N4-O2	131.5(2)	129.01	-	-	-

A partir des résultats des tableaux (III.10) et (III.11) qui rassemblent les paramètres géométriques du complexe $[Ni(L)_{2+2,2}(ClO_4)_-]$. Nous constatons qu'un très bon accord entre les résultats expérimentaux et celles obtenus à l'aide des calculs théoriques. Notons que les paramètres géométriques expérimentaux sont légèrement plus inférieurs que les paramètres obtenus théoriquement ceci est dû au fait que les résultats expérimentaux sont déterminés à l'état solide par contre les paramètres théoriques sont calculés à l'état gazeux, une légère différence est enregistrée entre les paramètres de la structure optimisée et ceux déterminés par la diffraction des rayons X pour les longueurs de liaisons et les angles.

Les graphes de distribution entre les résultats expérimentaux et les résultats calculés pour les longueurs de liaison et les angles qui sont présentés sur la figure (I.5) confirment cet accord.

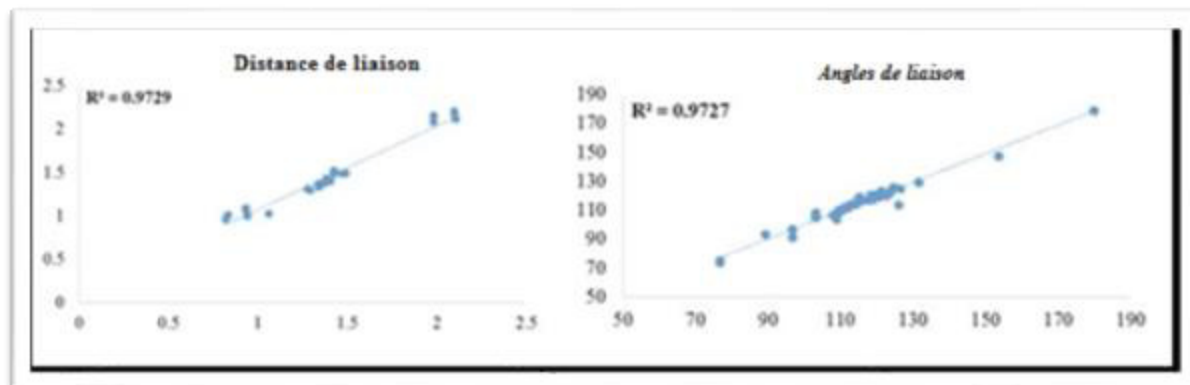


Fig.I.5: Les graphes de corrélation entre les résultats expérimentaux et calculés du complexe $[C_{14}H_{18}NiN_{10}O_4]^{2+}$.

I.10.2 Etude vibrationnelle :

Un calcul vibrationnel a été effectués sur le complexe $[Ni(L)_2]^{+2}$ à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ.

Le tableau (III.12) résume les résultats concernant les fréquences des modes de vibration théoriques des fréquences les plus intenses du complexe $[C_{14}H_{18}NiN_{10}O_4]^{2+}$.

Tab.I.4: Fréquences des modes de vibration les plus intense (W_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en km/mol) en méthode DFT/B3LYP (LANL2DZ) du complexe a base du nickel en symétrie C_2 .

Les modes de vibrations des fréquences les plus intenses (W_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en km/mol) en méthode DFT/B3LYP /(LANL2DZ)						
Complexe $C_{14}H_{18}NiN_{10}O_4]^{2+}$	73.1044 B/ 10.48	250.9868 B/ 9.1079	270.2071 B/ 14.54	298.8746 B/ 54.903	303.5777 A/ 29.85	316.2473 B/ 37.12
	330.9882 B/ 75.49	350.6958 A/ 78.89	382.1163 A/ 206.35	392.7080 B/ 145.60	685.8518 A/ 89.32	692.6578 B/114.53
	707.5190 B/ 162.91	726.8770 B/ 263.48	937.1959 B/ 65.0793	1087.7946B/ 121.875	1308.9933B/ 149.12	1448.4213 B/ 53.75
	1619.0282A / 111.33	1678.5197 B/ 430.28	1679.6025 A/ 139.38	1701.5857 B/ 725.16	1707.0474 A/ 157.13	3591.5605 B/ 411.31
	3601.9510 B/ 283.07	3705.7332 B/ 126.93	3706.1737 A/ 75.64	3735.1451 A/ 157.78	3747.4719 B/ 55.35	3747.4905 A/ 74.377

A partir des résultats du tableau (III.12) qui résume l'ensemble les fréquences des modes de vibration théorique les plus intenses du complexe à basse nickel, nous remarquons que les valeurs des fréquences théoriques de vibration, elles sont toutes réelles indiquant que ce complexe corresponde à un état stationnaire ayant un minimum de l'hypersurface de l'énergie potentielle. Concernant les fréquences de vibration théoriques obtenues lors de nos calculs sont comme suit : ν O-H ($3705,73 \text{ cm}^{-1}$ et $36029,58 \text{ cm}^{-1}$, $3628,84 \text{ cm}^{-1}$), ν N-H ($3602,44 \text{ cm}^{-1}$, $3601,95 \text{ cm}^{-1}$ et $3591,56 \text{ cm}^{-1}$), ν C = N ($1679,6 \text{ cm}^{-1}$, $701,59 \text{ cm}^{-1}$ et $1707,05 \text{ cm}^{-1}$).

I.10.3 Spectre théorique des fréquences de vibration IR

La figure (I.6) présente le spectre théorique des fréquences de vibration IR obtenus en méthode DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ

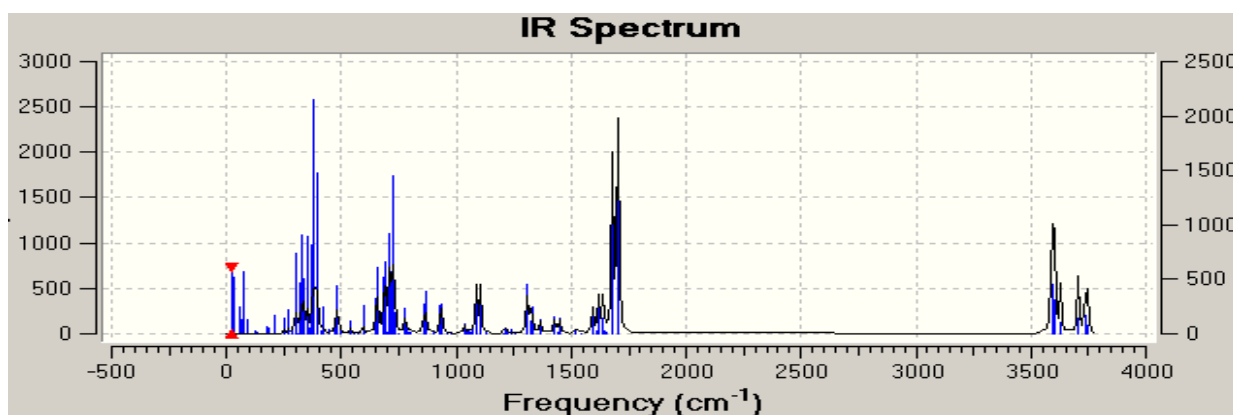


Fig.I.6: Spectre théorique des fréquences de vibration IR du complexe $[\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{NiN}_{10}\text{O}_4]^{2+}$ avec la symétrie C_2 en méthode DFT/B3LYP/(LANL2DZ)

Les pics les plus intenses correspondent aux élongations des liaisons azote –Nickel (C-N), avec une intensité moins importante pour les pics correspondants aux élongations des autres liaisons carbone –hydrogène (C-H) et carbone – carbone (C-C).

I.10.4 Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :

Le diagramme des orbitales moléculaires des orbitales moléculaires de la HOMO⁻² vers la LUMO⁺² du complexe $[\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{NiN}_{10}\text{O}_4]^{2+}$ et leurs localisations sont représentées sur la figure (I.7).

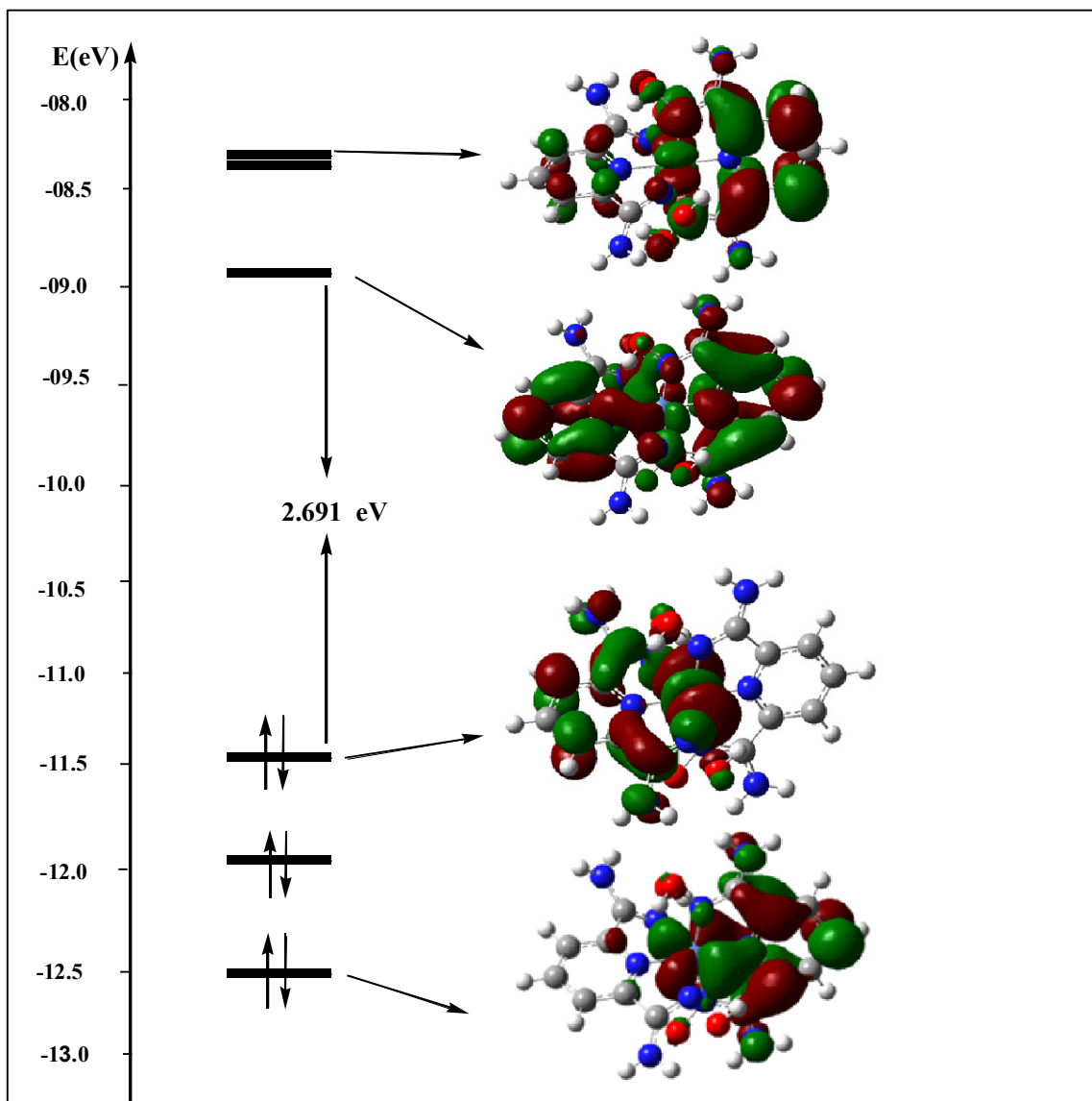


Fig.I.7: Diagramme énergétique des orbitales moléculaires du complexe à base du nickel.

D'après l'analyse des diagrammes des orbitales moléculaires obtenus à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ qui sont montrés sur la figure (I.7). Il est clair que le complexe $[C_{14}H_{18}NiN_{10}O_4]^{2+}$ est stable thermodynamiquement, cette stabilité justifie par le gap énergétique HOMO-LUMO significatif qui est égal a 2,691 eV. Parailleurs une contribution forte des orbitales atomiques des azotes des ligands dans les orbitales moléculaires est enregistrée ceci confirme l'existence des liaisons métal-ligand.

Etude théorique du complexe [C₁₄H₁₈FeN₁₀O₄]⁺.

I.10.5 Introduction

Le complexe [C₁₄H₁₈FeN₁₀O₄]⁺ est un complexe hypothétique, des calculs quantiques ont été effectués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT pour déterminer les paramètres géométriques et la stabilité de ce complexe, en suite l'effet de la substitution du métal Ni par Fe sur toutes les propriétés étudiées pour le complexe à base de nickel. La substitution du métal Ni par Fe est fondée sur le concept de l'analogie isolable.

I.10.6 Optimisations de géométrie

Des calculs au moyen de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ ont été effectués pour optimiser la géométrie du complexe [C₁₄H₁₈FeN₁₀O₄]⁺.

La figure5, les Tableaux 1 et 2 regroupent la structure moléculaire optimisée et les résultats concernant les paramètres géométriques (distances interatomiques en angström et angles en degré) du complexe [C₁₄H₁₈FeN₁₀O₄]⁺.

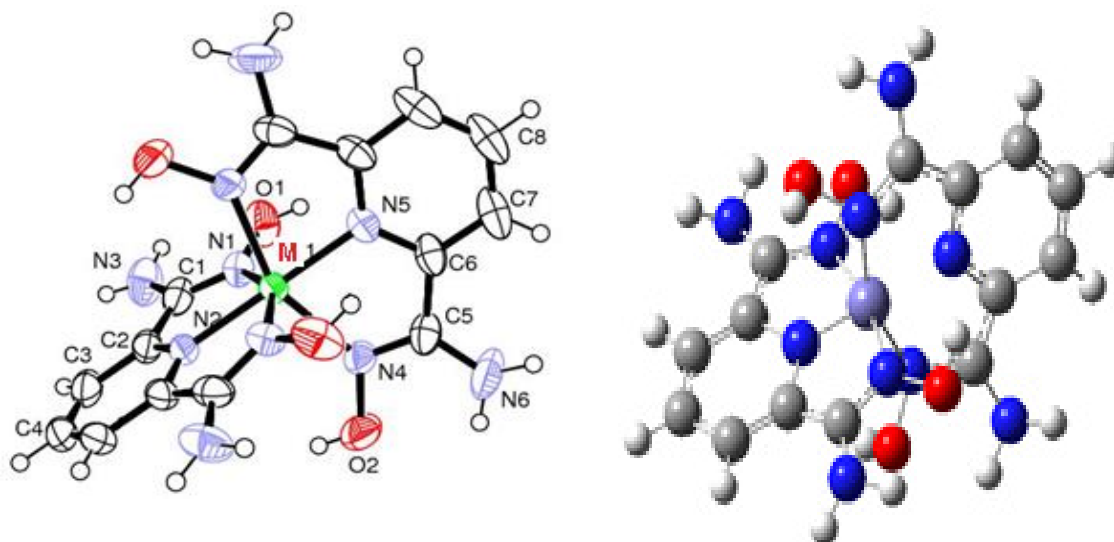


Fig.I.8: structure moléculaire optimisée du complexe [C₁₄H₁₈Fe₁₀O₄]⁺ obtenus en méthode DFT/B3LYP au niveau LanL2DZ.

Tab.I.5: Distances interatomique expérimentales et calculées en (Å) du complexe à base du cobalt en méthode DFT/B3LYP/ au niveau LanL2DZ.

Distances	Calculées	Distances	Calculées
Fe-N1	1.96027	N4-C5	1.37950
Fe -N4	1.89917	N5-C6	1.35610
Fe -N5	2.01257	N6-C5	1.41671
O1-N1	1.41660	N6-H1	1.02805
O2-N4	1.42062	C1-C2	1.42263
N1-C1	1.34027	C5-C6	1.41552
N2-C2	1.44373	C6-C7	1.45511
N3-C1	1.41387	C7-C8	1.37846
C7-H7	1.07049	C3-H3	1.08584
C8-H8	1.08812	C4-H4	1.07657

Tab.I.6: Angles Expérimentale et calculées en (deg) du complexe à base du cobalt obtenus à l'aide de la méthode DFT/B3LYP/ au niveau LanL2DZ.

Angle	Calculées	Angle	Calculées
N1-Fe-N2	82.76067	Fe -N4-C5	113.56455
N1- Fe -N4	94.10659	O2-N4-C5	113.62951
N2 - Fe-N5	180.00000	Fe -N5 -C6	122.52083
N4 - Fe -N5	77.22075	C1 -N3 -H2	109.90245
N1 -O1 -H10	102.03870	N1 -C1 -N3	120.76316
O1 -N1-C1	113.62951	N1 -C1 -C2	115.09046
C2 -C3 -H3	118.78399	C1 -C2 -C3	130.98287
C4 -C3 -H3	119.63104	N2 -C2 -C3	120.61088
Fe -N2-C2	122.52083	N6 -C5 -C6	125.69546
Fe -N4-O2	121.88953	N4 -C5 -C6	112.01358
C6 -C7 -H7	119.94390	N4 -C5 -N6	122.15118
C8 -C7 -H7	123.54088	N5 -C6 -C5	108.68415
C7 -C8 -H8	117.79613	C6 -C7 -C8	121.57960

Les résultats des paramètres géométriques du complexe $[C_{14}H_{18}NiN_{10}O_4]^{2+}$, obtenues à l'aide des calculs quantique sont résumés dans les tableaux (I.5) et (I.6). L'analyse des résultats de ces tableaux montre que les distances cobalt – azote sont comparables avec les résultats qui sont dans la littérature [55]. Notons que les distances interatomiques obtenues théoriquement sont comparables avec celles obtenus pour le complexe à base du nickel. Concernant les angles et les angles de torsions, nous remarquons que les valeurs obtenues pour le complexe à base du cobalt sont très proches de celles du complexe à base du nickel. Donc la substitution du nickel par le cobalt n'a pas d'effet sur la stéréochimie du complexe. La structure moléculaire optimisée est présentée sur la figure (I.8).

I.10.7 Etude vibrationnelle :

Un calcul vibrationnel a été effectué sur le complexe $[C_{14}H_{18}CoN_{10}O_4]^+$ à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ. Le tableau (I.8) résume les résultats concernant les fréquences des modes de vibration théorique.

Tab.I.7: Fréquences des modes de vibration les plus intense (W_i en cm^{-1}) et l'intensité (IR en km/mol) en méthode DFT/B3LYP (lanL2DZ) du complexe à base du cobalt en symétrie C_{2v} .

Les modes de vibrations des fréquences les plus intense (W_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en km/mol) en méthode DFT/B3LYP / (lanL2DZ)						
Complexe $C_{14}H_{18}FeN_{10}O_4]^+$	1178.9800 B1/9866.09 79	- 99.0632 B2/ 118.4603	24.1998 B3/0.4103	51.7634 A4/ 0.0009	66.6969 B5/ 6.0128	82.8407 B6/5.3424
	95.8721 A7/ 0.1049	115.8708 A8/0.1531	130.6326 B9/12.6975	138.2990 B10/1.5254	147.8630 A11/1.9683	158.5095 B12/11.4242
	162.1791 A13/ 0.5278	180.3629 A14/ 42.1379	187.9133 A15/0.6112	213.1318 B16/ 15.1094	216.6354 A17/ 0.2060	232.5555 A18/1.7926
	233.4501 B19/ 22.8346	264.0194 A20/ 25.5071	271.3878 B21/71.9784	285.1788 A22/ 12.5975	289.2517 B23/ 0.4319	297.8474 B24/33.0826
	303.3302 A25/21.300	307.6613 A26/ 18.1031	310.5184 B27/12.2122	312.3560 B28/4.9469	325.1307 B29/136.919	349.9477 A30/51.5427

CHAPITRE III : étude théorique et comparative des complexes de type
[M (L) 2+2,2(CIO4)-] / M= Ni, Fe, Pd, Zn

	364.2555 B31/33.226	383.1007 A32/6.8804	389.8322 B33/1.9805	392.2365 B34/201.678	397.3532 B35/ 0.7055	/A36/4.2738
	411.3146 B37/51.031	51.0361 B38/ 18.3033	437.2839 B39/67.3926	466.7794 A40/14.0126	471.2568 B41/360.860	471.2568 B42/22.4073
	529.8173 A43/ 16.75	531.7697 A44/ 1.4740	536.9537 B45/936.578	553.0495 A46/ 12.6	562.2721 B47/47.2550	588.7540
	602.6739 B49/798.8	611.8059 A50/2.0629	631.8599 B51/13.8273	645.1240 B52/129.691	683.9915 B53/71.3878	690.2615 A54/31.4944
	704.3507 A55/ 26.255	705.8185 B56/ 331.650	752.6325 A57/0.8786	756.7275 B58/ 24.01	767.1624 B59/ 26.086	775.9836 A60/32.6921
	780.1291 B61/ 281.23	796.2233 B62/ 84.2933	816.2813 A63/27.8806	859.3993 B64/ 767.2	862.2233 A65/ 8.6655	875.6368 B66/271.4200
	886.3980 B67/ 344.	899.6569 A68/ 14.9535	914.3192 A69/1.2188	1016.3565 B70/ 191.4	1030.9745 B71/ 113	1128.3841 A72/120.3495
	1131.8949 B73/337.496	1138.9069 B74/ 265.16	1142.0978 A75/0.3859	1183.0248 A76/16.4639	1184.8139 B77/ 11.24	1211.8992 A78/195.6823
	1227.1464 A79/ 0.2	1265.9791 A80/15.2272	1278.5534 A81/86.5611	1289.8984 B82/ 100.03	1336.5530 A83/ 8.4882	1348.2527 B84/184.3295
	1359.3131 B85/ 37.27	1382.2174 A86/ 1.2536	1405.8944 B87/146.3123	1413.8089 B88/ 327.33	1451.7935 A89/ 0.0052	1458.0149 B90/253.9158
	1464.3455 A91/ 30.43	1482.3214 B92/ 295.2	1514.0910 B93/1116.869	1579.2158 B94/17.8790	1603.3642 A95/ 220.14	1609.6191 A96/187.0403
	1628.9667 B97/ 95.3	1643.5860 B98/ 58.5030	1649.8892 A99/3.7010	1659.9985 A100/ 193.	1692.5529 B101/35.391	1701.2609 A102/271.63
	1721.1920 B103/ 46.5	1730.6682 A104/14.807	1746.0902 B105/13.7871	1754.5007 A106/142.34	1783.0802 B107/ 79.	1821.2196 A108/269.978
	1835.8100 B109/ 5.2	1849.3677 B110/ 271.4	1915.7667 A11175	1917.8040 112/ 393.694	1918.2228 113/ 71.3996	1919.9770 A114/9.157
	1926.0049 B115/ 90.33	1934.7922 A116/ 83.	3680.9030 A117/7.7447	3708.0770 A118/ 0.66	3712.8733 B119/ 4.16	3748.9322 B120/2184.81
	3757.8878 A121/33.50	3769.1202 A122/ 7.4167	3928.7568 B123/8188.31	3944.5382 A124/ 9.	3972.4179 B125/ 127.9	3973.2153 A126/2.7478
	4145.9126 B127/1948.0	4147.0924 A128/ 23.	4170.8613 B129/230.886	230.8863 A130/19.	4171.4777 B131/ 640.1	4171.8981 A132/0.4118
	4209.7138 B133/ 4209	4210.0399 A134/ 1.	4253.2701 B135/173737.			

Le tableau (III.15) présente les fréquences des modes de vibration théorique les plus intenses du complexe à base du cobalt. L'examen des résultats de ce tableau montre que les fréquences d'élongation des différentes liaisons sont données comme suit: ν N-H (3614.77 cm^{-1} , 3616.50 cm^{-1} et 3616.93 cm^{-1}), ν C-H (3222.29 cm^{-1} et $3239,82 \text{ cm}^{-1}$), ν O-H (3695.51 cm^{-1}), ν C = N et ν C = C (1582.73 cm^{-1} et 1603.52 cm^{-1}), ν C = N dans la

pyridine (1372.22 cm^{-1} , 1396.80 cm^{-1} et 1415.11 cm^{-1}), ν Co-N (1035.77 cm^{-1}). Tandis que toutes les fréquences sont réels, indiquent que le complexe présente un état stationnaire.

I.10.8 Spectre théorique des fréquences de vibration IR :

La figure (III.16) présente le spectre théorique des fréquences de vibration IR obtenus en méthode DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ.

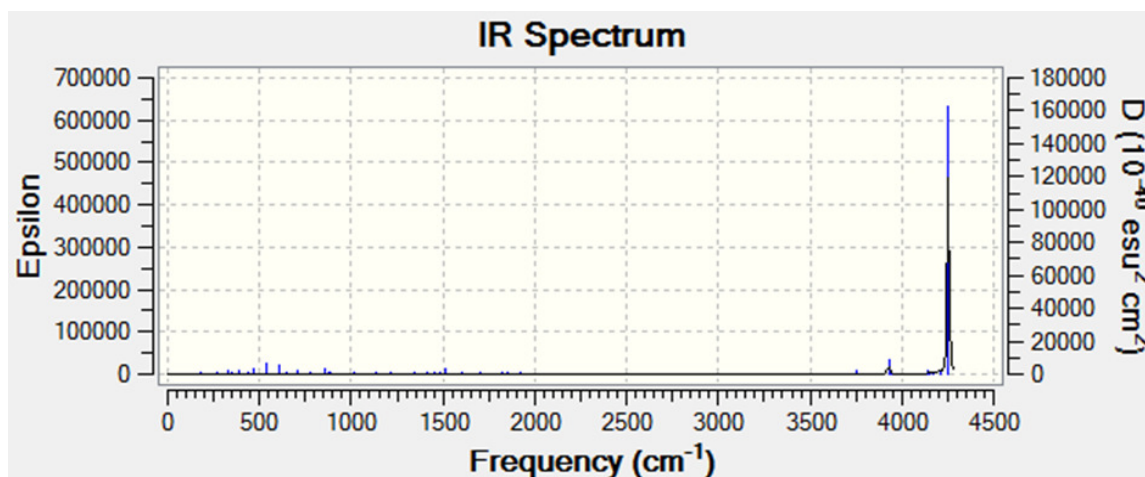


Fig.I.9: Spectre théorique des fréquences de vibration IR du complexe
 $[\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{FeN}_{10}\text{O}_4]^{2+}$ en symétrie C_{2v} .

Le spectre théorique des fréquences de vibration IR est présenté sur la figure (I.9), d'après l'analyse de cette dernière nous remarquons que le spectre ne présente pas de fréquence imaginaire ce qui montre que la structure optimisée correspond à un état stationnaire ayant un minimum d'hyper surface de l'énergie potentielle. Les pics les plus intenses correspondent aux fréquences de déformation de la structure, cependant Les pics correspondent aux élongations des liaisons azote –hydrogène (N-H), carbone –hydrogène (C-H) et carbone – carbone (C-C) présentent des intensités moins importantes.

I.10.9 Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :

Les énergies des orbitales moléculaires frontières (de la HOMO⁻² vers la LUMO⁺²), l'écart énergétique HOMO-LUMO et la localisation des orbitales atomiques sur les OM sont présentés sur la figure (I .9)

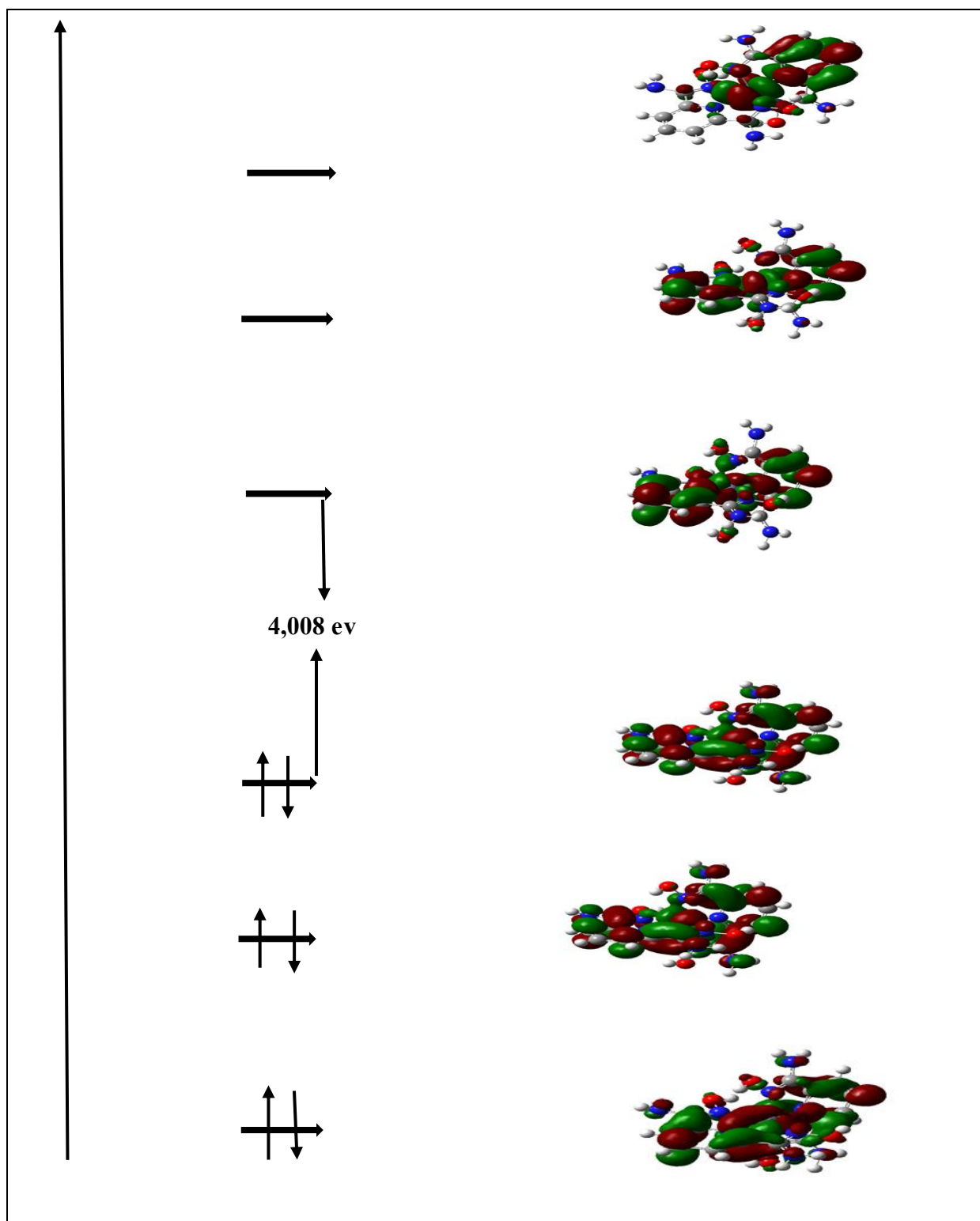


Fig.I.10: Diagramme énergétique des orbitale moléculaire du complexe à base Fer

L'analyse de la figure (I.10) montre que le complexe à base du cobalt est stable cette stabilité est justifié par l'écart énergétique (HOMO-LUMO) qui est de l'ordre de

4,008 eV. Une stabilisation notable du niveau énergétique de l'orbitale moléculaire HOMO₋₁ ce qui conduit à une augmentation de l'écart énergétique (HOMO₋₁-HOMO) qui est de l'ordre de 0,492eV ceci suggère que la perte de deux électrons par le complexe conduit à une déstabilisation de ce dernier. Nous remarquons que les OM occupés présentent un caractère liant, par ailleurs les OM vacants sont de caractère antiliant. Tandis que le diagramme des orbitales moléculaires du complexe [C₁₄H₁₈FeN₁₀O₄]⁺ est obtenu en méthode DFT / B3LYP au niveau LanL2DZ.

I.11 Etude théorique du complexe [C₁₄H₁₈N₁₀ Zn O₄]⁺³.

I.11.1 Introduction

Le complexe [C₁₄H₁₈ZnN₁₀O₄]⁺³ est un complexe hypothétique, des calculs quantiques ont été effectués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT pour déterminer les différents paramètres géométriques, la stabilité et par la suite l'effet de la substitution du métal Ni par Zn sur toutes les propriétés étudiées pour le complexe à base de manganèse. La substitution du métal Ni par Zn est basée sur le concept de l'analogie isolobale.

I.11.2 Optimisations de géométrie

Les calculs effectués sur le complexe [C₁₄H₁₈ZnN₁₀O₄]⁺³ à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ. Le tableau (III.16) résume les résultats concernant les paramètres géométriques du complexe [C₁₄H₁₈ZnN₁₀O₄]⁺³

Tab.I.8: Distances interatomique expérimentales et calculées en (Å) du complexe à base de cuivre en méthode DFT/B3LYP/ au niveau LanL2DZ.

Distances	Calculées	Distances	Calculées
Zn-N1	1.84140	N4-C5	1.35753
Zn -N4	1.89872	N5-C6	1.34806
Zn -N5	2.01717	N6-C5	2.33017
O1-N1	1.41867	N6-H1	1.02712
O2-N4	1.41949	C1-C2	1.52273
N1-C1	1.36193	C5-C6	1.52278
N2-C2	2.32135	C6-C7	1.39094
N3-C1	1.32720	C7-C8	1.40414
C7-H7	1.08840	C3-H3	1.08888
C8-H8	1.09275	C4-H4	1.09342

Tab.I.9: Angles Expérimentale et calculées en (deg) du complexe à base du cuivre obtenus a laide de la méthode DFT/B3LYP/ au niveau LanL2DZ.

Angle	Calculées	Angle	Calculées
N1-Zn-N2	80.12750	Zn -N4-C5	119.82855
N1- Zn -N4	93.29140	O2-N4-C5	31.71691
N2 - Zn -N5	180.00000	Zn -N5 -C6	119.23419
N4 - Zn -N5	78.49067	C1 -N3 -H2	120.49514
N1 -O1 -H10	103.99118	N1 -C1 -N3	28.48582
O1 -N1-C1	115.08304	N1 -C1 -C2	112.24001
C2 -C3 -H3	122.32580	C1 -C2 -C3	131.37540
C4 -C3 -H3	25.74268	N2 -C2 -C3	30.02141
Zn -N2-C2	119.05616	N6 -C5 -C6	123.37511
Zn-N4-O2	121.52255	N4 -C5 -C6	108.36538
C6 -C7 -H7	122.27221	N4 -C5 -N6	156.12947
C7 -C8 -H8	119.49717	C6 -C7 -C8	117.61099

Les tableaux (I.8) et (I.9) rassemblent les résultats relative aux paramètres géométriques du complexe $[C_{14}H_{18}ZnN_{10}O_4]^{+3}$. L'analyse des résultats des deux tableaux montre que les distances cuivre – azote obtenus à l'aide des calculs théorique sont en très bon accord avec les résultats de la littérature [56]. Concernant les angles et les angles de torsions, nous remarquons que les valeurs obtenues pour le complexe à base du cuivre sont très proches de celles du complexe à base du nickel. Ceci suggère que la substitution du nickel par le cuivre n'a pas d'effet sur la stéréochimie du complexe. La structure moléculaire optimisée est présentée sur la figure (I.11).

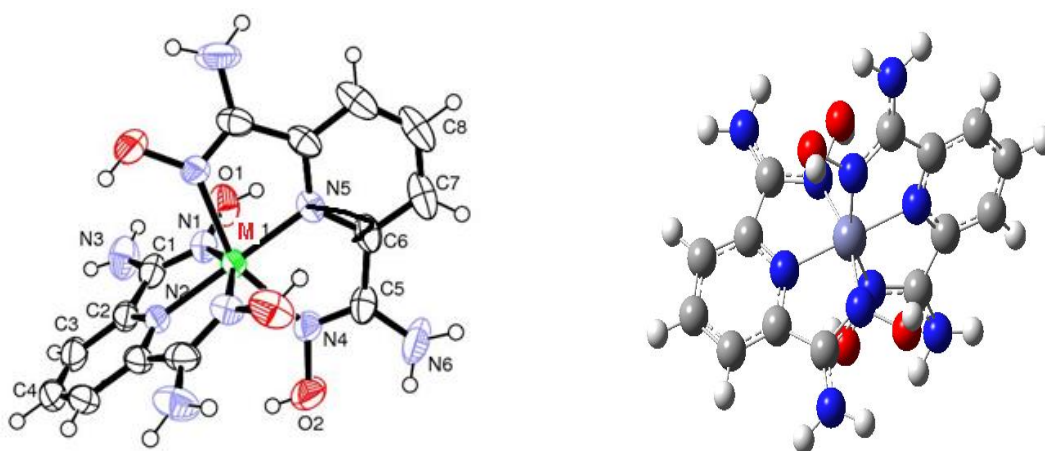


Fig.I.11: structure moléculaire optimisée du complexe $[C_{14}H_{18}ZnN_{10}O_4]^{+3}$ obtenus en méthode DFT/B3LYP au niveau LanL2DZ.

I.11.3 Etude vibrationnelle :

Un calcul vibrationnel à été effectués sur le complexe $[C_{14}H_{18}ZnN_{10}O_4]$ à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ. Le tableau (I.11) regroupe les résultats concernant les fréquences des modes de vibration théorique IR.

Tab.I.10: Fréquences des modes de vibration les plus intense (W_i en cm^{-1}) et l'intensité (IR en km/mol) en méthode DFT/B3LYP (LANL2DZ) du complexe à base du cuivre en symétrie C_{2v} .

Les modes de vibrations des fréquences les plus intense (W_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en km/mol) en méthode DFT/B3LYP /(LANL2DZ)						
Complexe $[C_{14}H_{18}CuN_{10}O_4]^{3+}$	36.0413 B1/1.4429	41.1714 B2/2.4068	54.2040 B3/82.6907	69.3778 A4/5.8629	89.0620 B5/10.1559	101.1128 B6/5.8594
	103.0741 A7/ 3.3051	120.5440 A8/ 0.0509	123.7511 B9/0.0247	125.5157 B10/0.6733	160.8507 A11/ 1.8752	183.8386 A12/0.7213
	212.1278 A13/0.0032	231.6867 B14/0.8559	236.3969 B15/3.5966	245.5112 A16/2.1520	271.5348 B17/ 31.7465	277.8313 A18/1.6648
	281.7487 B19/ 36.7304	282.9735 A20/28.7400	288.1789 A21/0.8860	301.5148 B22/ 1.1275	308.7795 A23/9.8552	350.9772 B24/5.2676
	367.4316 B25/ 33.7022	383.9736 B26/18.1265	396.7089 A27/0.2034	408.6478 B28/18.8292	411.7076 A29/ 0.0231	411.8600 B30/6.9823
	430.2326 B31/17.0709	17.0709 B32/ 38.5535	441.3796 A33/10.6207	455.1978 A34/ 151.6343	455.8093 B35/116.2785	463.2469 B36/9.1073
	485.3623 A37/ 38.1401	502.9240 B38/ 66.2088	510.8283 A39/3.0167	519.9970 B40/ 37.8538	520.1950 A41/1.0464	544.7978 A42/46.2182
	551.0859 A43/ 9.0735	614.2405 B44/ 8.1886	619.4299 B45/4.6796	651.2093 B46/112.8943	661.4960 B47/ 101.4063	680.0613 A48/1.9841
	694.5313 A49/ 0.0043	718.0630 B50/106.926	726.8828 B51/74.5470	747.2162 A52/20.6601	753.5179 A53/ 2.6469	759.1154 B54/484.7469
	761.6417 A55/49.2041	769.4870 A56/ 14.1846	774.6413 B57/291.280	782.6569 B58/19.6265	784.8720 B59/ 79.9558	824.2803 A60/0.0249
	829.4795 A61/0.0007	859.8918 B62/ 4.4488	860.8342 B63/3.9024	862.8795 A64/ 30.0181	882.5355 A65/0.0150	971.0471 B66/17.3763
	971.2925 B67/12.9668	1005.3423 B68/29.7300	1006.5943 B69/27.5522	1117.1567 A70/0.0163	1117.6804 A71/ 0.0054	1152.1201 A72/426.3275
	1174.7067 A73/ 79.7810	1185.3003 A74/48.7345	1198.4286 B75/77.4044	1202.8123 B76/36.2008	1203.3057 B77/3.0260	1204.1804 B78/1.0361

1231.1747 A79/5.3216	B80/ 75.7736	B81/76.1504	1238.2991 A82/ 89.2807	1249.1472 A83/2.6491	1306.7880 A84/0.0185
1314.4729 A85/ 0.1184	1327.6606 B86/ 1.6661	1331.0134 B87/1.6773	1379.1902 B88/0.2913	1379.5408 B89/ 0.1857	1453.7946 A90/34.2094
1459.2918 A91/ 4.4006	1467.4438 B92/ 17.2013	1472.6846 B93/26.6406	1613.0923 B94/ 3.3412	1618.5519 B95/ 415.6967	1633.0665 A96/
1645.1642 A97/ 40.0820	1648.9683 A98/ 31.2841	1656.4316 A99/5.5946	1665.4829 B100/99.1282	1669.7434 B101/ 87.3245	1685.1450 A102/892.3843
1688.9641 103/ 5.6863	1745.6098 B104/ 29.9360	1746.5367 B105/37.968 9	1764.0489 B106/14.4979	1769.5125 B107/18.3916	/A108/283.8105
283.8105 A109/0.3811	1825.3543 A110/ 13.8255	1830.6609 A111/30.787 9	1862.4520 B112/ 369.5821	1865.3702 B113/ 332.1408	1882.2428 A114/435.9853
1886.2801 B115/ 278.1536	1888.6273 B116/747.10 90	1899.0118 117/19.9580	3687.7675 118/ 76.4500	3691.8315 A119/64.0739	3714.1751 B120/110.7995
3717.2022 B121/ 104.5691	3717.5131 122/ 190.0264	3720.6117 123/131.2413	3942.3017 B124/ 1049.9562	3943.6469 A125/ 234.8393	3952.9955 B126/3952.9955
3956.4279 A127/ 67.6483	4139.4216 B128/ 8.4977	4139.6372 A129/282.20 36	4144.4945 B130/ 22.5896	4144.6311 A131/ 36.0454	4145.8455 B132/21.8370
4146.1288 A133/ 9.4002	4151.0926 A134/ 10.9221	4151.2957 B135/288.24 92			

Le tableau (I.11) présente les fréquences des modes de vibration théorique IR les plus intenses du complexe à basse du cuivre. L'examen des résultants de ce tableau montre que les fréquences d'élongation des déférentes liaison sont données comme suit: ν N-H (3561.76 cm^{-1} et 3563.80 cm^{-1}), ν C-H (3256.29 cm^{-1} et $3256,72 \text{ cm}^{-1}$), ν O-H (3631.07 cm^{-1} et 3631.67 cm^{-1}), ν C = N et ν C = C sont respectivement (1682.44 cm^{-1} , $1685,35 \text{ cm}^{-1}$) et (1625.66 cm^{-1} , $1685,35 \text{ cm}^{-1}$), ν C = N dans la pyridine (1570.63 cm^{-1} , $1579,45 \text{ cm}^{-1}$ et 1581.08 cm^{-1}), ν Cu-N (1046.62 cm^{-1}). Tandis que toutes les valeurs sont réelles ce qui confirme que le complexe présente un état stationnaire.

I.11.4 Spectre théorique des fréquences de vibration IR :

La figure (I.12) présente le spectre théorique des fréquences de vibration IR obtenus en méthode DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ.

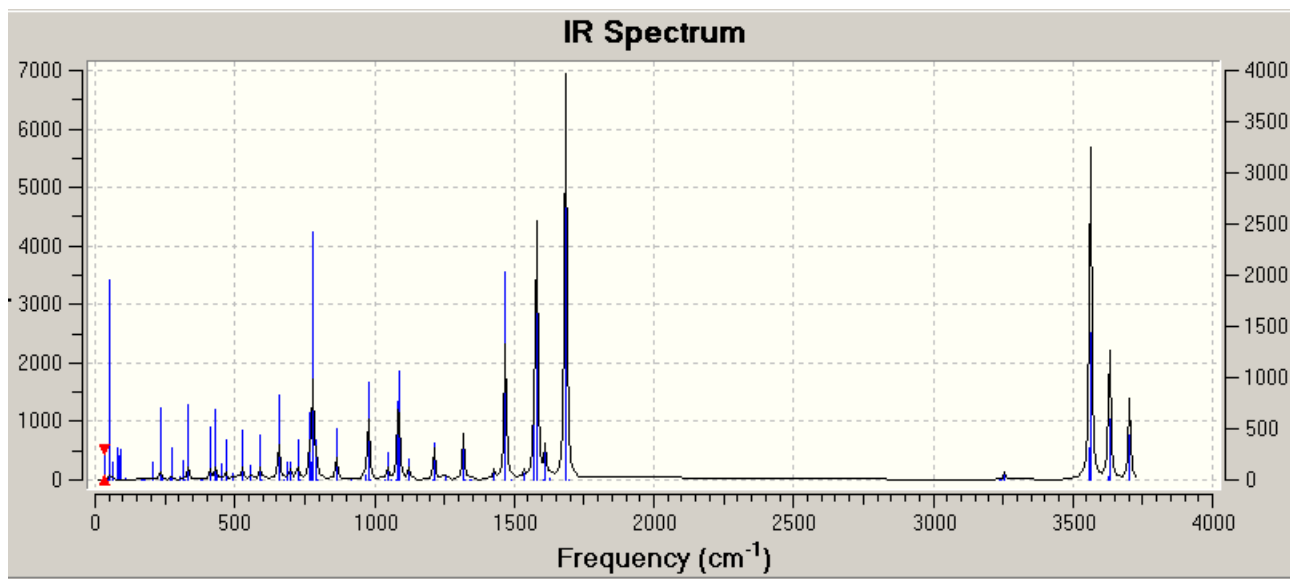


Fig.I.12: Spectre théorique des fréquences de vibration IR du complexe
[C₁₄H₁₈ZnN₁₀O₄]³⁺ avec la symétrie C_{2v} en méthode DFT/B3LYP/(LANL2DZ)

Le spectre théorique des fréquences de vibration IR est présenté sur la figure (I.12) d'après l'analyse de cette dernière nous remarquons que le spectre ne présente pas de fréquence imaginaire ce qui indique que la structure optimisée correspond à un état stationnaire ayant un minimum d'hyper surface de l'énergie potentielle. Les pics les plus intenses correspondent aux élongations des liaisons : carbone –carbone (C-C) et les liaisons azote –hydrogène (N-H), avec des pics moins intenses pour les élongations des liaisons carbone –hydrogène (C-H).

I.11.5 Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :

Les énergies des orbitales moléculaires frontières (de la HOMO⁻² vers la LUMO + 2), l'écart énergétiques HOMO-LUMO et la localisation des orbitales atomiques sur les OM sont présentés sur la figure (I.13).

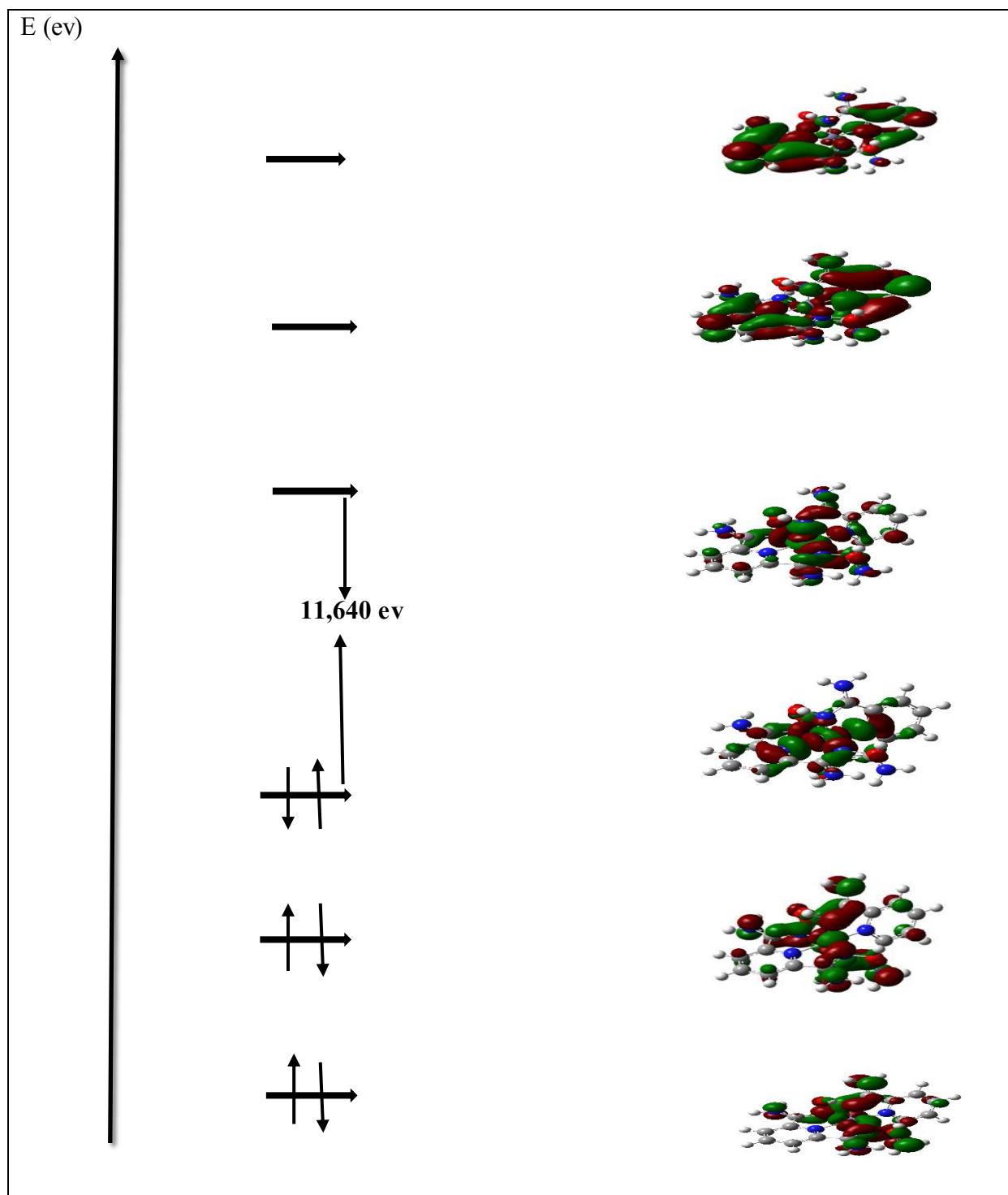


Fig.I.13: Diagramme énergétique des orbitales moléculaires du complexe à base de Zinc

L'examen de la figure (I.13) qui porte le diagramme des orbitales moléculaires du complexe $[C_{14}H_{18}ZnN_{10}O_4]^{3+}$ montre que le complexe à base de Zinc est stable, cette stabilité justifiée par l'écart énergétique (HOMO-LUMO) significatif.

Nous remarquons que les OM occupés présentent un caractère liant, par ailleurs les OM vacants sont de caractère antiliant. En plus une contribution notable des OA des azotes liés au métal (Zinc) dans les OM occupés ceci confirme l'existence des liaisons covalentes métal-azote. Le Diagramme des orbitales moléculaires du complexe $[C_{14}H_{18}ZnN_{10}O_4]^{3+}$ obtenu en méthode DFT / B3LYP au niveau LanL2DZ est représenté sur la figure (I.13).

I.12 Etude théorique du complexe $[C_{14}H_{18}N_{10} PdO_4]^{+3}$.

I.12.1 Introduction

Le complexe $[C_{14}H_{18}PdN_{10}O_4]^{+3}$ est un complexe hypothétique, des calculs quantiques ont été effectués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT pour déterminer les différents paramètres géométriques, la stabilité et par la suite l'effet de la substitution du métal Ni par Pd sur toutes les propriétés étudiées pour le complexe à base de manganèse. La substitution du métal Ni par Pd est basée sur le concept de l'analogie isolable.

I.12.2 Optimisations de géométrie

Les calculs effectués sur le complexe $[C_{14}H_{18}PdN_{10}O_4]^{+3}$ à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ. Le tableau (III.16) résume les résultats concernant les paramètres géométriques du complexe $[C_{14}H_{18}PdN_{10}O_4]^{+3}$

Tab.I.11: Distances interatomique expérimentales et calculées en (Å) du complexe à base

Distances	Calculées	Distances	Calculées
Pd-N1	2.01898	N4-C5	1.30265
Pd -N4	2.58970	N5-C6	1.36350
Pd -N5	2.15534	N6-C5	1.40741
O1-N1	1.42023	N6-H1	1.02512
O2-N4	1.41629	C1-C2	1.51075
N1-C1	1.32210	C5-C6	1.51048
N2-C2	1.35718	C6-C7	1.39041
N3-C1	1.36044	C7-C8	1.38837
C7-H7	1.08311	C3-H3	1.08401
C8-H8	1.08678	C4-H4	1.08714

De palladium en méthode DFT/B3LYP/ au niveau LanL2DZ.

Tab.I.12: Angles Expérimentale et calculées en (deg) du complexe à base du palladium obtenus a laide de la méthode DFT/B3LYP/ au niveau LanL2DZ.

Angle	Calculées	Angle	Calculées
N1-Zn-N2	48.79246	Zn -N4-C5	105.84282
N1- Zn -N4	94.67346	O2-N4-C5	110.51074
N2 - Zn -N5	180.00000	Zn -N5 -C6	121.40594
N4 - Zn -N5	100.91839	C1 -N3 -H2	118.16354
N1 -O1 -H10	102.18100	N1 -C1 -N3	124.21098
O1 -N1-C1	111.84147	N1 -C1 -C2	113.35769
C2 -C3 -H3	121.14424	C1 -C2 -C3	127.83483
C4 -C3 -H3	120.38314	N2 -C2 -C3	121.69490
Zn -N2-C2	120.23965	N6 -C5 -C6	117.98046
Zn-N4-O2	130.13752	N4 -C5 -C6	116.43494
C6 -C7 -H7	119.57297	N4 -C5 -N6	125.20155
C7 -C8 -H8	120.51817	C6 -C7 -C8	119.18651

Les tableaux (III.16) et (III.17) rassemblent les résultats relative aux paramètres géométriques du complexe $[C_{14}H_{18}PdN_{10}O_4]^{+3}$. L'analyse des résultats des deux tableaux montre que les distances palladium – azote obtenus à l'aide des calculs théorique sont en très bon accord avec les résultats de la littérature [57]. Concernant les angles et les angles de torsions, nous remarquons que les valeurs obtenues pour le complexe à base du Pd sont très proches de celles du complexe à base du nickel. Ceci suggère que la substitution du nickel par le palladium n'a pas d'effet sur la stéréochimie du complexe. La structure moléculaire optimisée est présentée sur la figure (I.14).

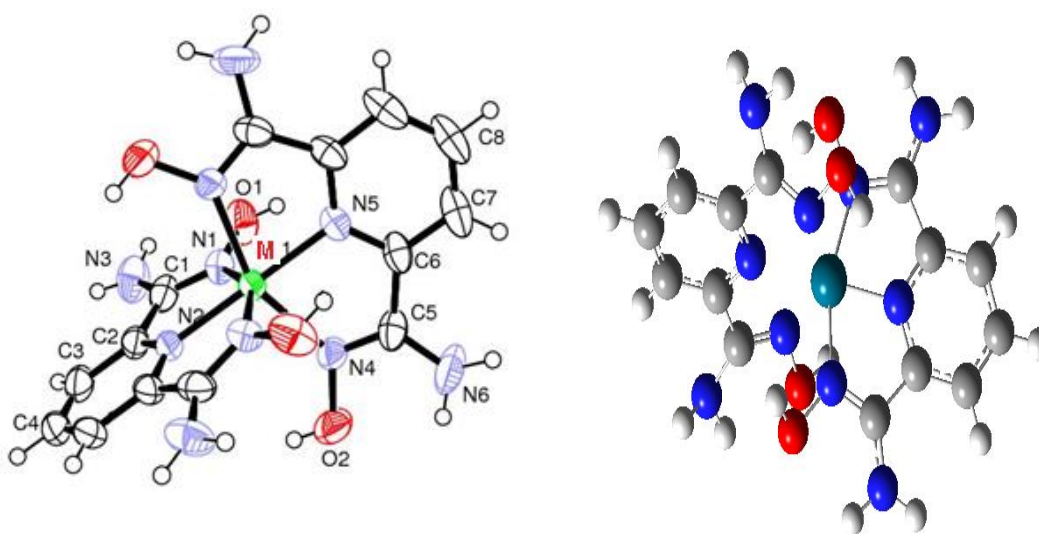


Fig.I.14: structure moléculaire optimisée du complexe $[C_{14}H_{18}PdN_{10}O_4]^{+3}$ obtenus en méthode DFT/B3LYP au niveau LanL2DZ.

I.12.3 Etude vibrationnelle :

Un calcul vibrationnel à été effectués sur le complexe $[C_{14}H_{18}PdN_{10}O_4]$ à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ. Le tableau (I.13) regroupe les résultats concernant les fréquences des modes de vibration théorique IR.

Tab.I.13: Fréquences des modes de vibration les plus intense (W_i en cm^{-1}) et l'intensité (IR en km/mol) en méthode DFT/B3LYP (LANL2DZ) du complexe à base du palladium en symétrie C_{2v} .

Les modes de vibrations des fréquences les plus intense (W_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en km/mol) en méthode DFT/B3LYP /(LANL2DZ)						
Complexe $[C_{14}H_{18}CuN_{10}O_4]^{3+}$ 364,7673	17.9255 B1/ 0.2968	26.4375 A2/ 0.1050	27.2983 B3/3.1738	57.1785 B4/ 0.2678	64.7673 B5/ 0.4203	71.8113 A6/0.1001
	81.6900 B7/ 1.5682	100.4458 A8/ 0.4092	103.5064 B9/18.2748	120.0134 A10/15.4441	123.4815 B11/0.9753	2.0801 A12/2.0801
	170.0128 A13/ 0.1285	173.1057 B14/ 8.7542	178.6514 A15/2.0139	183.6951 B16/ 87.6586	192.6767 A17/ 1.2819	208.9531 A18/3.9831
	221.4596 B19/ 60.6332	245.9979 B20/7.9783	256.7618 B21/144.747	279.1314 A22/ 173.3806	279.4631 B23/346.6673	285.6410 A24/34.7122
	295.5438 B25/295.54 38	312.5528 A26/1.4840	316.9856 A27/1.7730	321.0072 A28/0.0324	321.9164 B29/1.1046	324.5029 B30/47.2459
	330.4003 A31/16.281	336.1477 B32/ 1.2948	338.2946 A33/52.6834	356.1098 B34/ 2.4247	368.1093 B35/47.6527	377.4347 A36/132.8732
	398.9415 B37/18.574 2	399.6206 A38/27.5196	417.1454 B39/3.2579	421.0867 B40/ 1.4586	438.0552 A41/ 0.2050	469.2023 A42/0.9722
	506.3720 A43/11.439	508.2769 B44/ 4.1830	517.8364 B45/4.8153	529.4646 A46/ 6.4041	576.1975 B47/ 117.5131	577.6634 B48/2.1957
	589.4198 A49/56.620	606.7096 B50/0.5391	617.3655 A51/2.1570	646.1809 B52/ 126.1359	711.9025 B53/ 41.4787	716.6558 B54/284.3869

CHAPITRE III : étude théorique et comparative des complexes de type
[M (L) 2+2,2(CIO4)-] / M= Ni, Fe, Pd, Zn

745.2123 A55/ 0.1968	750.7380 B56/ 124.9364	754.4540 A57/0.0357	770.4055 B58/ 10.3653	774.7672 B59/22.9427	797.8745 A60/76.7105
811.3601 A61/ 0.0253	862.1718 B62/ 3.8728	873.8544 B63/2.7659	876.5980 A64/ 0.0081	880.8832 A65/ 2.8227	964.6186 B66/13.2661
977.6094 B67/ 22.1950	996.8943 B68/ 42.3336	1009.2995 B69/4.6166	1110.6998 A70/0.0105	1126.0602 A71/ 0.1563	1158.9590 B72/71.7523
1161.1821 A73/ 27.0425	1176.2066 B74/10.2969	1182.4935 A75/1.9936	1200.9755 B76/ 0.1472	1212.8722 B77/ 1.0985	1217.6353 B78/17.2625
1220.2538 A79/ 7.5746	1223.4522 A80/ 5.5503	1253.0372 B81/2.5072	1256.3489 A82/ 0.0182	1268.7239 A83/ 0.2783	1317.4435 A84/0.2662
1331.3159 B85/ 5.9590	1340.8830 B86/ 10.4241	1352.3464 A87/2.2731	1364.1421 B88/3.9189	1376.7062 B89/2.9777	1417.3586 A90/68.8468
1430.9233 B91/37.174 7	1450.6575 A92/ 9.0802	1459.4492 B93/6.1314	1558.6608 B94/ 191.2701	1581.7349 A95/ 0.0177	1623.6096 A96/0.5056
1626.7916 B97/ 270.4325	1643.3438 B98/7.8808	1655.4631 A99/2.8295	1659.3175 B100/ 13.2204	1662.4967 A101/0.1002	1702.9148 A102/24.3522
1715.9597 A103/ 29.5510	1728.2503 B104/41.982 5	1742.6464 B105/1.6374	1823.6925 A106/ 21.2165	1828.1838 B107/121.6839	1861.0533 B108/53.6830
1863.7240 B109/ 8.9279	1872.6493 A110/ 485.6978	1875.2640 111/3.9684	1892.7304 B112/ 47.0901	1894.0729 A113/ 0.0817	1904.4629 114/287.3986
1924.5213 A115/ 306.0451	1964.7561 B116/ 98.4175	1971.9623 A117/99.770 1	3722.3741 A118/ 16.8203	3724.5252 119/ 9.1611	3742.6024 B120/53.2341
3746.7786 121/ 105.5597	3748.4412 122/ 66.9073	3751.8556 A123/89.853 7	3982.9080 B124/120.1679	3983.1354 A125/31.2298	4032.0020 B126/464.415 1
4033.6094 A127/ 111.4616	4178.5461 B128/ 30.5023	4178.5515 A129/18.868 1	4195.9584 B130/ 15.4917	4196.1280 A131/ 13.6546	4227.6042 B132/16.8722
4227.6907 A133/8.318 5	4245.6399 B134/13.544 7	4245.7334 A135/136.88 91			

Le tableau (I.13) présente les fréquences

A7/des modes de vibration théorique IR les plus intenses du complexe à basse du palladium. L'examen des résultants de ce tableau montre que les fréquences d'élongation des déférentes liaison sont données comme suit: ν N-H (3561.76 cm^{-1} et 3563.80 cm^{-1}), ν C-H (3256.29 cm^{-1} et $3256,72 \text{ cm}^{-1}$), ν O-H (3631.07 cm^{-1} et 3631.67 cm^{-1}), ν C = N et ν C = C sont respectivement (1682.44 cm^{-1} , $1685,35 \text{ cm}^{-1}$) et (1625.66 cm^{-1} , $1685,35 \text{ cm}^{-1}$), ν C = N dans la pyridine (1570.63 cm^{-1} , $1579,45\text{cm}^{-1}$ et 1581.08cm^{-1}), ν Cu-N (1046.62 cm^{-1}). Tandis que toutes les valeurs sont réelles ce qui confirme que le complexe présente un état stationnaire.

I.12.4 Spectre théorique des fréquences de vibration IR :

La figure (I.15) présente le spectre théorique des fréquences de vibration IR obtenus en méthode DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ.

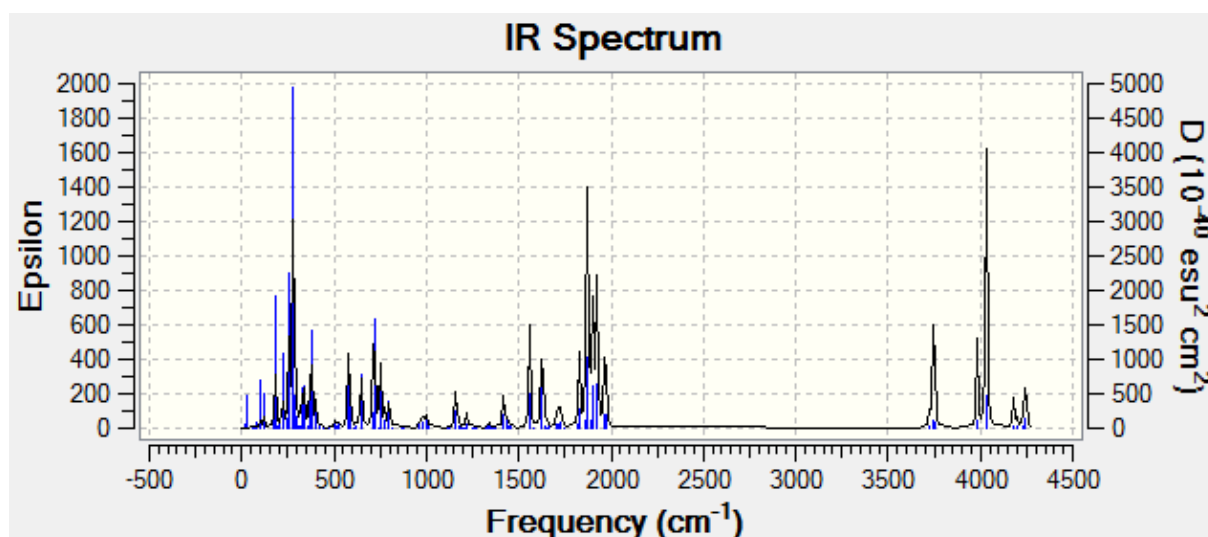


Fig.I.15: Spectre théorique des fréquences de vibration IR du complexe $[\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{PdN}_{10}\text{O}_4]^{3+}$ avec la symétrie C_{2v} en méthode DFT/B3LYP/(LANL2DZ)

Le spectre théorique des fréquences de vibration IR est présenté sur la figure (I.15) d'après l'analyse de cette dernière nous remarquons que le spectre ne présente pas de fréquence imaginaire ce qui indique que la structure optimisée correspond à un état stationnaire ayant un minimum d'hyper surface de l'énergie potentielle. Les pics les plus intenses correspondent aux élongations des liaisons : carbone –carbone (C-C) et les liaisons azote –hydrogène (N-H), avec des pics moins intenses pour les élongations des liaisons carbone –hydrogène (C-H).

I.12.5 Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :

Les énergies des orbitales moléculaires frontières (de la HOMO⁻² vers la LUMO⁺²), l'écart énergétiques HOMO-LUMO et la localisation des orbitales atomiques sur les OM sont présentés sur la figure (I.16).

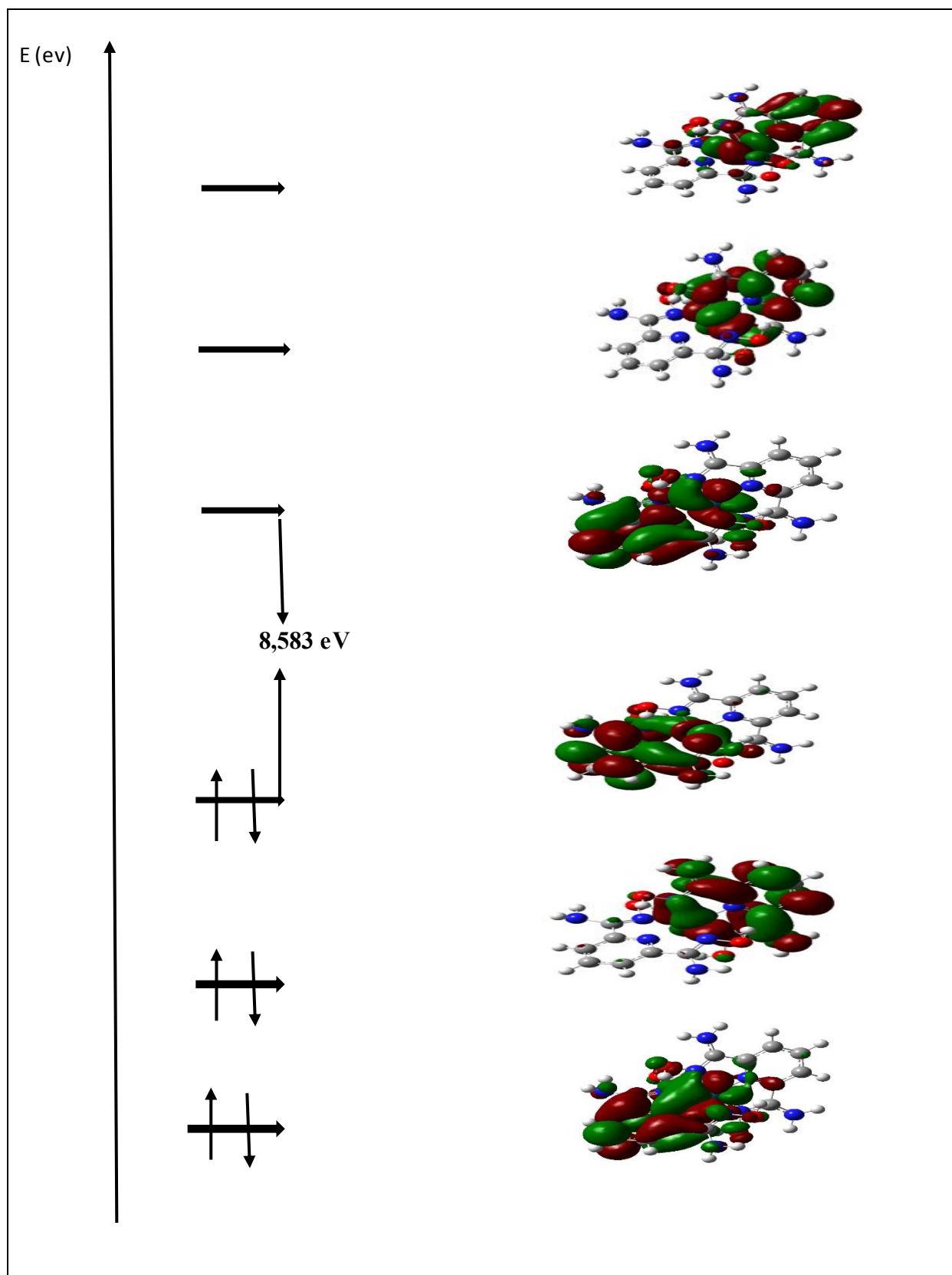


Fig.I.16: Diagramme énergétique des orbitales moléculaires du complexe à base de palladium

L'examen de la figure (I.16) qui porte le diagramme des orbitales moléculaire du complexe $[C_{14}H_{18}PdN_{10}O_4]^{3+}$ montre que le complexe a base du cuivre est stable, cette stabilité justifier par l'écart énergétiques (HOMO-LUMO) significatif.

Nous remarquons que les OM occupés présentent un caractère liant, parailleurs les OM vacants sont de caractère antiliant. En plus une contribution notable des OA des azotes liés au métal (palladium) dans les OM occupés ceci confirme l'existence des liaisons covalentes métal-azote Le Diagramme des orbitales moléculaires du complexe $[C_{14}H_{18}PdN_{10}O_4]^{3+}$ obtenus en méthode DFT / B3LYP au niveau LanL2DZ est représenté sur la figure (I.16).

Bibliographies

- [48] Salih Al-Juaid, Yurii K. Gun'ko, -Journal of Organometallic Chemistry 582 1999 143–152
- [49] K. Ziegler, Brennstoff-Chemie, 33, 193, 1952.
- [50] C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr, Phys. Rev. B 37, 785 (1988).
- [51] Aline Nonat, Christelle Gateau, Pascal H. Fries and Marinella Mazzanti, **Chemistry, European Journal**, 2006, 12, 7133-7150
- [52] Gateau, C ; Mazzanti, M ; Pécaut, J ; Dunand, F A ; Helm, L ; **Dalton Trans.**, 2003, 12, 2428-2433.
- [53] Burla MC, Caliendo R, Camalli M, Carrozzini B, Cascarano G L, De Caro L, Giacovazzo C, Polidori G, Spagna R. J. Appl. Crystallogr. 2005, 38(2), 381–388, doi: 10.1107/S002188980403225X
- [54] Sheldrick GM (1997) SHELXL97. University of Goettingen, Germany
- [55] Farrugia L J. J. Appl. Crystallogr. 1999, 32(4), 837–838, doi:10.1107/S0021889899006020
- [56] Farrugia LJ. J. Appl. Crystallogr. 1997, 30(5), 565, doi: 10.1107/S0021889897003117
- [57] Bruno IJ, Cole J C, Edgington P R, Kessler. Macrae C F, McCabe P, Pearson J, Taylor R. Acta. Cryst. 2002, B58(3), 389–397, doi: 10.1107/S0108768102003324



Conclusion générale

CONCLUSION GÉNÉRALE

Au cours de ce travail, nous avons effectué une étude théorique et comparative sur les complexes organométalliques de formule générale $[M(L)_2^{+2}, 2(ClO_4)^-]$ / $M = Ni, Fe, Zn, Pd$. L'étude des différentes propriétés structurales, vibrationnelles et électroniques au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G (d, p) et LanL2DZ, nous a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- Les calculs concernant l'optimisation des géométries des complexes organométalliques, ont montré l'existence d'un très bon accord entre les résultats obtenus théoriquement et les résultats expérimentaux, ce résultat est justifié par les constantes de corrélation R^2 . Notons que les longueurs des liaisons et les valeurs des angles des structures optimisée sont légèrement plus grandes que celles rencontrées pour les structure expérimentales ce résultats due que les calculs théoriques sont effectués à l'état gazeux par contre les structures expérimentales déterminées a l'état solide.
- Pour les spectres des fréquences de vibration, nous avons remarqué qu'elles sont toutes réelles, ce qui indique que ces complexes correspondent à des états stationnaires ayant un minimum de l'hypersurface de l'énergie potentielle.
- Les résultats concernant la stabilité des complexes étudiés est justifié par les écarts énergétiques HOMO-LUMO significatifs.
- Les diagrammes orbitales obtenus au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec l'utilisation de fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ ont montré que les complexe à base des métaux (Fe, Zn, Pd) présentent une réactivité chimique très importante.
- La visualisation des orbitales moléculaires des complexes et le pourcentage de la contribution des orbitales atomique des atomes des ligands présenté sur les diagrammes des OM obtenus au moyen des calculs théorique confirment l'existence des liaisons ente les ligands et le centre métallique.