



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ «Abbés LAGHROUR» DE KHENCHELA  
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
Département Sciences de la matière



' de série :...

## Mémoire de fin d'études

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

*Filière : chimie*

*Spécialité : Chimie et physique de la matière condensée*

### THEME

*Etude théorique de la structure électronique à l'aide de la  
fonctionnelle de la densité (DFT) de quelques complexes  
organométalliques.*

alisé par : -Naili Yassine.

Dirigé par : Dr. Benyezza Nabil .

Embres de jury :- Président Aychi mohamed M.A.A

Examineur :- Allouche fatima M.A.A

Présenté le 18/06 /2018.

Année universitaire : 2017-2018



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ «Abbés LAGHROUR» DE KHENCHELA  
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
Département Sciences de la matière



' de série :...

## Mémoire de fin d'études

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

*Filière : chimie*

*Spécialité : Chimie et physique de la matière condensée*

### THEME

*Etude théorique de la structure électronique à l'aide de la  
fonctionnelle de la densité (DFT) de quelques complexes  
organométalliques.*

*alisé par : -Naili Yassine.*

*Dirigé par : Dr. Benyezza Nabil .*

*Embres de jury :- Président Aychi mohamed M.A.A*

*Examineur :- Allouche fatima M.A.A*

*Présenté le 18/06 /2018.*

*Année universitaire : 2017-2018*

# DEDICACES

*Avec joie et plaisir, fierté et respect, je dédie ce modeste travail :*

*A mes parents pour leur amour et leur soutien chaleureux dont ils m'ont entouré, leur sacrifice et leur courage dont ils m'ont comblée durant mes études, pour l'éducation qu'ils m'ont donnée. Que Dieu les bénisse et les garde sous sa miséricorde.*

*A mes frères et sœurs ;*

*A toute la famille ;*

*A tous mes amis et mes collègues ;*

*Et a toutes les personnes qui méritent mon Respect*

*Et mon Gratitude.*

**YASSINE.N**

# REMERCIEMENTS

mis

*Avant tout, on tient à remercier Dieu tout puissant qui nous donné force et foi, et de nous avoir permis d'arriver à ce stade là.*

*On tient à exprimer nos grands et vifs remerciements avant tous à nos maîtres et enseignants du département science de la matiere de leur bénéfique encadrement durant toute notre formation.*

*Des remerciements vont également à :*

- Notre encadreur Dr. Benyezza Nabil de ses orientations et remarques attentives.*
- Aussi Melle. ALLOUCHE FATIMA*
- M. AICHI MOUHAMMED*

**Tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail**



## TABLE DES MATIERES

<b>Les Titres</b>	<b>page</b>
<b>Chapitre 1 : Méthode de calcul</b>	
<b>I.1. Introduction</b>	<b>1</b>
<b>I.2. Equation de Schrödinger</b>	<b>1</b>
<b>I.3. Les Méthodes ab-initio</b>	<b>3</b>
<b>I.3.1. Base des méthodes de calcul ab-initio</b>	<b>3</b>
<b>I.4. Méthodes semi-empiriques</b>	<b>5</b>
<b>I.5. Approximation de la densité locale</b>	<b>5</b>
<b>I.6. Méthode de Hartree-Fock</b>	<b>6</b>
<b>I. 6.1. Principes</b>	<b>6</b>
<b>I. 6.2. Méthodes post Hartree-Fock</b>	<b>7</b>
<b>I. 7. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité</b>	<b>8</b>
<b>I. 7.1. Historique</b>	<b>8</b>
<b>I. 7.2. Principes</b>	<b>9</b>
<b>I. 7.3. Méthode de Kohn-Sham</b>	<b>10</b>
<b>I. 7.4. Succès et limites de la DFT</b>	<b>11</b>
<b>I. 7.5. la théorie de la fonctionnelle de la densité du temps     (TDDFT)</b>	<b>11</b> <b>12</b>
<b>I. 8. La relation entre la chimie et l'informatique</b>	<b>13</b>
<b>I.9. Les logiciels</b>	<b>17</b>
<b>I.10. L'analogie isolobale</b>	
<b>I. 10.1. Définition</b>	<b>17</b>
<b>I.10.2. Le principe de l'analogie isolobale</b>	<b>19</b>
<b>I.11. Conclusion</b>	
<b>Chapitre 2 : Les complexes organométalliques</b>	

<b>II.1. Introduction</b>	<b>20</b>
<b>II.2. Les complexe</b>	<b>21</b>
<b>II.2. 1. Types de complexes :</b>	<b>22</b>
<b>II.3. Les ligands :</b>	<b>23</b>
<b>II.3. 1. Classification des ligands</b>	
<b>II.3. 2. Les ligands chélates</b>	<b>23</b>
<b>II.3. 3. Les ligands pontants</b>	<b>24</b>
<b>II.3.4. Les ligands ambidentés</b>	<b>24</b>
<b>II.4. Influence de la nature des cations et des ligands sur la stabilité des complexes :</b>	<b>25</b>
<b>II.5. Principe de la configuration électronique à couche fermée</b>	<b>26</b>
<b>II.6. La règle des 18 électrons</b>	<b>27</b>
<b>II.7. Introduction sur Les métaux de transition</b>	<b>29</b>
<b>II.7.1. Présentation des matériaux :</b>	
<b>II.7.2 Définition simple d'un métal de transition :</b>	<b>29</b>
<b>II.7.3. Généralités des métaux de transition :</b>	<b>31</b>
<b>II.7.4. Tableau périodique et orbitales :</b>	
<b>II.7.5. Caractéristiques générales :</b>	<b>31</b>
<b>II.7.6. Anomalie électronique :</b>	<b>32</b>
<b>II.7.7 .Comparaison des métaux de transition :</b>	
<b>II.7.7 .1 Rayons atomiques</b>	
<b>II.7.7 .2.Energie de première ionisation :</b>	<b>34</b>
<b>II.7.7. 3.Température de fusion :</b>	
<b>II.7.7 .4.Degrés d'oxydation :</b>	<b>35</b>
<b>II.7.7 .5.Supraconductivité :</b>	
<b>II.8. Les propriétés physiques des métaux de transition :</b>	<b>36</b>
<b>II.8.1. Les propriétés structurales :</b>	<b>37</b>
<b>II.8.2. Les propriétés électroniques :</b>	
<b>II.8.3.Propriétés mécaniques :</b>	<b>38</b>
<b>II.8.4.Essais de traction :</b>	
<b>II.8.5.Essais de dureté :</b>	
<b>II.8. Les Complexes Organométalliques</b>	<b>39</b>
<b>II. 8.1.Généralités Sur Les Complexes Organométalliques</b>	<b>40</b>
<b>II. 8.2.Présentation</b>	
<b>II. 8.3.Classification Des complexes organométalliques</b>	<b>41</b>

<b>II.9. Ligands</b>	<b>43</b>
<b>II.9.1.Ligands radicalaires X à 1 électron :</b>	
<b>II.9.2.Ligands X2 bivalents à 2 électrons :</b>	<b>43</b>
<b>II.9.3.Ligands L à 2 électrons :</b>	
<b>II.9.4.Ligands LX radicalaires à 3 électrons :</b>	
<b>II.9.5.Ligands L2 à 4 électrons :</b>	
<b>II.9.6.Ligands LX2 à 4 électrons :</b>	
<b>II.9.7.Ligands L2X radicalaires à 5 électrons :</b>	
<b>II.9.8.Ligands LX3 à 5 électrons :</b>	
<b>II.9.10.Ligands L3 à 6 électrons :</b>	<b>44</b>
<b>II.9.11. Ligands L2X2 (divalents) à 6 électrons :</b>	
<b>II.9.12. Ligand L3X radicalaire à 7 électrons :</b>	
<b>II.9.13. Ligands L4, L5 et L6</b>	
<b>II.9.14 .Ligands Z :</b>	
<b>II.10. Caractéristiques des métaux de transition dans les complexes organométalliques</b>	<b>45</b>
	<b>46</b>
<b>II.10. 1. Le Nombre d'Electrons de Valence, NEV</b>	<b>46</b>
<b>II.10. 2. Le Nombre d'Electrons Non Liants, NENL</b>	
<b>II.10. 3. Le Degré d'Oxydation, DO</b>	<b>47</b>
<b>II.10. 4. La Coordinence, C</b>	
<b>II.10. 5. Règle des 18 électrons</b>	<b>47</b>
<b>11. Applications des complexes organométalliques</b>	<b>49</b>
<b>12. Conclusion</b>	<b>50</b>
<b>Chapitre3 : Etude théorique de deux complexes</b>	
<b>III. Etude théorique et comparative du complexe <math>[\text{Mn}(\text{L})_2^{+2}, 2(\text{ClO}_4)^-]</math></b>	<b>51</b>
<b>III.1 Introduction</b>	
<b>III.2 optimisations de géométrie</b>	<b>51</b>
<b>III. 3 Etude vibrationnelle:</b>	<b>54</b>
<b>III.4 Spectre théorique des fréquences de vibration IR</b>	<b>55</b>
<b>III. 5 Etude théorique et comparative du complexe <math>[\text{Fe}(\text{L})_2^{+2}, 2(\text{ClO}_4)^-]</math></b>	<b>57</b>
<b>III.5.1 Introduction</b>	
<b>III.5.2 optimisations de géométrie</b>	<b>58</b>
<b>III.5.3 Etude vibrationnelle:</b>	<b>60</b>
	<b>61</b>

<b>III.5.4 Spectre théorique des fréquences de vibration IR:</b> <b>Conclusion générale</b>	64
--	----

## Liste de figure

**Figure I. 1 :** Représentation graphique du menu de logiciel **Gaussian09**.

**Figure I. 2 :** Comment fait dessiner atome par atome et par fragment.

**Figure I. 3 :** Représentation graphique du menu de calcul du logiciel Gaussian 09.

**Figure I. 4 :** Menu graphique des Méthodes de calcul disponibles avec le logiciel Gaussian09.

**Figure I. 5 :** Menu graphique des outils disponibles puer optimisations dans **Gaussian09**.

**Figure I. 6 :** Comment faire la Visualisation des résultats.

**Figure II.1:** Diagramme général d'OM d'une molécule stable selon le principe de la configuration électronique à couche fermée.

**Figure II.2 :** Diagramme général d'interaction pour un complexe  $ML_n$  à électrons.

**Figure II.2 :** Diagramme général d'interaction pour un complexe  $ML_n$  à 18 électrons.

**Figure II.3 :** La passerelle des métaux de transition (en violet).

**Figure II.4:** le zinc Un exemple d'orbitale 3d complètement remplie.

**Figure II.5:** le fer Des orbitales 3d incomplètement remplies.

**Figure II.6 :** Rayons atomiques.

**Figure II.7 :** Rayons atomiques de chaque série des métaux de transition.

**Figure II.8 :** Energie d'ionisation.

**Figure II.9 :** Le degré d'oxydation.

**Figure II.11:** Sel de Zeise élaboré en 1827 [53,54].

**Figure II.12 :** 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.

**Figure II.13 :** Géométrie et diagramme d'énergie des complexes plan-carré de métaux nobles utilisés comme catalyseurs.

**Figure III.1:** structure moléculaire optimisée du complexe  $[C_{14}H_{18}MnN_{10}O_4]^{2+}$  obtenus en méthode DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ.

**Figure III.2.** Les graphes de corrélation entre les résultats expérimentaux et calculés pour les distances interatomiques et les angles du complexe  $[C_{14}H_{18}MnN_{10}O_4]^{2+}$  avec les deux symétries  $C_{2v}$  et  $C_1$ .

**Figure III.3.** Spectre théorique des fréquences de vibration IR du complexe  $[C_{14}H_{18}MnN_{10}O_4]^{2+}$  avec la symétrie  $C_{2v}$  en méthode DFT/UB3LYP/(LANL2DZ).

**Figure III.4 :** Diagramme énergétique des orbitale moléculaire du complexe à base du Mn (II).

**Figure III.5:** structure moléculaire optimisée du complexe  $[C_{14}H_{18}FeN_{10}O_4]^{2+}$  obtenus en méthode DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ.

**Figure III. 6.** Spectre théorique des fréquences de vibration IR du complexe  $[C_{14}H_{18}FeN_{10}O_4]^{2+}$  avec la symétrie  $C_{2v}$  en méthode DFT/UB3LYP/(LANL2DZ)

**Figure III.7 :** Diagramme énergétique des orbitale moléculaire du complexe à base du Fe (II).

# Liste de figure

## Liste de tableau :

**Tableau I.1 :** Arrangement isolobale des fragments.

**Tableau II.2:** préfixes des complexes.

**Tableau II.3:** Classification des cations.

**Tableau II.4 :** Stabilité des complexes.

**Tableau II.5 :** Les structures cristallines et le paramètre de réseau des métaux de transition.

**Tableaux III. 1 :** Distances interatomique expérimentales et calculées en (Å) du complexe Mn(II) en méthode DFT/UB3LYP/ au niveau LanL2DZ.

**Tableaux III. 2 :** Angles Expérimentale et calculées en (deg) du complexe Mn(II) obtenus a laide de la méthode DFT/UB3LYP/ au niveau LanL2DZ.

**Tableaux III. 3 :** Fréquences des modes de vibration les plus intense ( $\nu_i$  en  $\text{cm}^{-1}$ ) et l'intensité IR en  $\text{km/mol}$ ) en méthode DFT/UB3LYP (LANL2DZ) du complexe en symétrie  $C_{2v}$ .

**Tableaux III.4.** Distances interatomique expérimentales et calculées en (Å) du complexe Fe(II) en méthode DFT/UB3LYP/ au niveau LanL2DZ.

**Tableaux III.5.** Angles Expérimentale et calculées en (deg) du complexe Fe(II) obtenus a laide de la méthode DFT/UB3LYP/ au niveau LanL2DZ.

**Tableaux III. 6 :** Fréquences des modes de vibration les plus intense ( $\nu_i$  en  $\text{cm}^{-1}$ ) et l'intensité IR en  $\text{km/mol}$ ) en méthode DFT/UB3LYP (LANL2DZ) du complexe en symétrie  $C_{2v}$ .

## Liste des schémas :

**Schéma II.1 :** Exemple des complexes polyatomiques.

**Schéma II.2 :** Exemple des clusters.

**Schéma II.3 :** Complexe d'un ligand chélate.

**Schéma II.4:** Complexe avec un ligand ponté (H).

**Schéma II.5 :** Complexe avec ligand ambidenté.

## Abréviations

**B3LYP:**Trois paramètres Hydrides de Becke.

**CLOA:** combinaison linéaire Orbitale Atomique.

**DFT:** théorie de la fonctionnelle de la densité.

**HOMO:** Orbitale la plus haute Occupée.

**HF:** Hartree-Fock.

**IR:** infra rouge.

**KS:** Kohn-Sham.

**LDA:** Locale Density Functional.

**LUMO:** Orbitale la plus basse vacante.

**OA :** Orbitale Atomique.

**OM:** Orbital Moléculaire.

**RMN:** Résonance magnétique nucléaire.

**SCF:** Self Consistent Field.

**STO:** Slater Type Orbitale.

**TDDFT :** La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité du Temps.

**HK :** Hohenberg-Kohn .

**DO:** Degré d'Oxydation

**NEV:** Nombre d'Electrons de Valence

**NENL:**Nombre d'Electrons Non Liants

# Introduction générale

## Introduction générale

Il y a long temps que les chimistes de coordination sont conscients de certaines tendances concernant la stabilité des complexes. L'une des corrélations les plus anciennes est la série de stabilité d'Irving Williams [1] pour un ligand donné, la stabilité des complexes avec les ions métalliques dispositifs suit l'ordre  $Ba^{+2} < Sr^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Mn^{2+} < Fe^{3+} < Co^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$ . Cet ordre vient en partie de la diminution de la faille le long de la série et en partie des effets de champ des ligands.

Ce travail est présenté en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré pour l'essentiel à de brefs rappels des différents concepts et outils théoriques que nous avons utilisé. Après avoir évoqué les différentes méthodes de la résolution de l'équation de Schrödinger (approximation de Born Oppenheimer, la méthode de Hartree-Fock et la procédure itérative SCF) ainsi que le principe des méthodes de calcul (semi-empiriques et ab initio), nous revenons sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui s'est imposée, durant les dernières années, dans la communauté scientifique, et a notamment eu beaucoup de succès pour l'évaluation de nombreuses propriétés de l'état fondamental pour de grands systèmes, et en particulier pour les complexes contenant des métaux de transition.

Puis nous nous intéressons, dans le deuxième chapitre sur les complexes organométalliques. Ce que l'on appelle un complexe organométallique est en fait un composé constitué d'un métal de transition [Fe, W, Ni, Co,.....] et de ligand. Ces dernières ont la particularité d'être accepteur, le carboxyle lui à l'avantage. En plus d'être donneur, ce qui lui permet de stabiliser les degrés d'oxydation bas voir même à l'état d'oxydation 0.

Le troisième chapitre concerne l'étude théorique et comparative des complexes  $[Mn(L)_2^{+2}, 2(ClO_4)^-]$ ,  $[Fe(L)_2^{+2}, 2(ClO_4)^-]$ .

### I.1. Introduction

Les calculs quantiques, constituent de nos jours, des outils fiables et utiles dans l'étude de la structure et de la réactivité des systèmes moléculaires. On distingue généralement deux catégories de méthodes quantiques :

Les méthodes issues du cadre *Hartree-Fock (HF)*, dans lesquelles la détermination des propriétés électroniques d'un système moléculaire à  $n$  électrons, nécessite la connaissance de la fonction d'onde poly électronique  $(1,2,\dots,n)$ .

La méthode dite de la théorie de la fonctionnelle densité (*DFT*), basée sur une approximation différente. Cette dernière approche, tient compte de la corrélation électronique, s'est imposée ces dernières années, comme outil de modélisation en chimie.

### I.2. Equation de Schrödinger

Considérons un système stationnaire d'intérêt chimique (atome, molécule, solide...) constitué de  $N$  noyaux et  $n$  électrons. Selon le premier postulat de la physique quantique, il peut être caractérisé totalement par la connaissance de sa fonction d'onde,  $\Psi(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\})$  où les  $\vec{R}$  sont les positions des noyaux ( $A = 1, \dots, N$ ), les  $\vec{r}$  sont les positions des électrons ( $i = 1, \dots, n$ ). Cette fonction d'onde peut être obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps:

$$\mathbb{E}(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) = E \mathbb{E}(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) \quad , \text{ où } E \text{ est l'énergie du système [1].}$$

L'Hamiltonien  $H$  s'écrit alors, en unités atomiques :

$$H = \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} \quad (1)$$

Où  $\hat{T}_N$  est l'énergie cinétique des noyaux :

$$\hat{T}_N = - \sum_{A=1}^N m_A \frac{\nabla_A^2}{2} \quad (2)$$

est l'énergie potentielle d'interaction électrostatique entre les noyaux :

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{A,B=1}^N \frac{Z_A Z_B}{\|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B\|} \quad (3)$$

est l'énergie cinétique des électrons :

$$\hat{T}_e = -\sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2} \quad (4) \text{ est}$$

l'énergie potentielle d'interaction électrostatique entre les électrons :

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \text{ avec : } r_{ij} = \|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\| \quad (5) \text{ est}$$

l'énergie d'interaction électrostatique entre les noyaux et les électrons :

$$\hat{V}_{Ne} = -\sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A\|} \quad (6)$$

L'équation de Schrödinger n'est pas de solution analytique exacte que pour les atomes Hydrogénoïdes, qui ne possèdent qu'un électron. Dans tous les autres cas, il sera donc nécessaire d'effectuer un certain nombre d'approximations sur la nature de la fonction d'onde [2].

### I.3. Les Méthodes ab-initio

Les méthodes ab initio sont des méthodes non empiriques, toutes les intégrales sont calculées Rigoureusement et il n'y a pas d'approximations à faire sauf celle de Born Oppenheimer et L'approximation CLOA. Dans les méthodes ab-initio, toutes les particules (noyaux et électrons) sont traitées explicitement. On n'utilise aucun paramètre empirique dans le calcul de l'énergie. Dans les méthodes ab-initio, le quasi totalité du temps de calcul est consommé par les calculs des intégrales, et dans le but de réduire ce temps de calcul, il est nécessaire de simplifier les équations de Roothan. [3]

#### I.3.1. Base des méthodes de calcul ab-initio

Les premières bases utilisées dans les calculs intensifs relatifs à des molécules polyatomiques étaient constituées d'orbitales atomiques de Slater, notées STO. [4]

$$\mathbb{E}_{n/m}^l(r, \theta, \phi) = \frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\theta, \phi)$$

(7)

Les exposants des orbitales (Zeta) doivent être choisis de telle sorte qu'ils correspondent à un minimum de l'énergie, mais cette sélection reste une tâche difficile même avec des ordinateurs ; car elle conduit à des intégrales difficiles à calculer (intégrales multicentriques). Cependant, si à la place des orbitales de Slater nous utilisons des bases en fonctions gaussiennes, primitivement suggérées par Boys en 1950 [5], toutes les intégrales multicentriques sont très faciles à calculer. D'où le principe est le remplacement de  $e^{-\xi r}$  Par  $e^{-\alpha r^2}$  cette dernière est appelée une fonction gaussienne atomique (GTO) ou Gaussian Type Orbital. Elle présente une propriété très avantageuse; le produit de deux gaussiennes centrées en deux point différents est équivalent à une gaussienne unique. L'usage est fait actuellement des bases suivantes : STO-nG (n = 2-6) base minimale où chaque orbitale de Slater est approchée par n orbitales de type gaussien. Ainsi, dans la base STO-3G chaque OA de Slater est représentée par trois fonctions gaussiennes :

$$1s(r)^{STO-3G} = \sum_{i=1}^3 c_i e^{-S_i r^2} \quad (8)$$

Dans une base STO-6G, chaque orbitale atomique est décrite par une somme de six fonctions gaussiennes. La base est dite étendue ou à valence découplée (split-valence), si chaque orbitale atomique est représentée par plusieurs fonctions. Dans la base N-nmG : N fonctions gaussiennes décrivent les orbitales de cœur, deux fonctions décrivent les orbitales de valences, l'une est de n fonctions gaussiennes fixées ou internes pour décrire la région proche du noyau, l'autre de m fonctions gaussiennes libres ou externes pour les régions plus éloignées. Par exemple, une base split-valence à la mode, largement utilisée dans les calculs en chimie théorique, est la base 6-31G. Considérer un atome de carbone dans la base 6-31G ; le 6 indique que l'orbitale 1S de l'atome de carbone (l'orbitale représentant la couche interne) est décrite par une somme de six fonctions gaussiennes, les orbitales 2S et 2P décrites par trois fonctions gaussiennes fixées(internes) et une libre (externe) [6]. Les bases polarisées prennent en compte des orbitales atomiques plus externes non occupées à l'état fondamental des atomes. Ces orbitales atomiques sont aussi décrites par des fonctions gaussiennes. L'addition d'un astérisque \* en exposant (par exemple 6-31G\* ou 6-31G (d)) indique que l'on ajoute un seul jeu de fonctions gaussiennes 3d à la base split-valence pour la description des atomes lourds. Un double astérisque \*\* (par exemple 6-31G\*\* ou 6-31G (p, d)) signifie qu'en plus des OA 3d, on ajoute à la base split-valence un seul jeu de fonctions gaussiennes 2p pour la description des atomes d'hydrogènes. [7]

#### I.4. Méthodes semi-empiriques

Le plus souvent, les méthodes semi-empiriques ont recours à l'approximation valentielle, selon laquelle, lorsque les orbitales moléculaires sont décomposées en combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, on ne prend en considération que les électrons (et les orbitales correspondantes) de la couche de valence. Elles négligent la plupart (ou la totalité) des intégrales moléculaires de répulsion coulombienne. En outre les intégrales de cœur ne sont pas, normalement, calculées en toute rigueur, mais on les considère comme des paramètres ajustables de façon à obtenir la meilleure concordance des propriétés calculées et expérimentales ou la coïncidence avec les calculs abinitio lorsque les valeurs des grandeurs physiques calculées par cette méthode sont suffisamment bonnes. La base d'orbitales utilisée dans ces méthodes est constituée par des orbitales de Slater de la couche de valence. Si les méthodes semi-empiriques perdent de précision par rapport aux méthodes ab-initio, elles nécessitent des temps de calculs plus courts (souvent de l'ordre de quelques minutes), ce qui permet leur application à des systèmes pouvant comporter un nombre important d'atomes. [8]

#### I.5. Approximation de la densité locale

L'approximation la plus utilisée en physique est l'approximation de la densité locale (LDA) dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation est évaluée pour un gaz uniforme d'électrons de densité  $\rho$  :

$$\hat{E}_{XC}^{LDA}[\dots] = \int \dots \left( \vec{r} \right) V_{XC}(\dots) d\vec{r} \quad (20)$$

Cette énergie peut être séparée en deux composantes :

$$\hat{E}_{XC}^{LDA}[\dots] = E_X^{LDA}(\dots) + E_c^{LDA}(\dots) \quad (21)$$

Avec :  $\hat{E}_x^{LDA}[\dots] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{f} \dots \left( \vec{r} \right) \right)^{\frac{1}{3}}$  d'après la fonctionnelle d'échange de Dirac.

Les calculs Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [9] ont par ailleurs permis d'obtenir des valeurs précises de  $E_c^{LDA}(\rho)$ . Ces valeurs ont ensuite été interpolées par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [10] et par Perdew et Zunger [11] pour finalement obtenir une forme Analytique de  $E_c^{LDA}(\rho)$ . Afin de rendre compte des effets de polarisation de spin, le principe de la LDA a été par la suite généralisé pour donner la LSDA :

$$E_{xc}^{LSDA}[\dots, \sigma_r, \dots, \sigma_s] = \int \dots \left( \vec{r} \right) V_{xc}(\dots, \sigma_r, \dots, \sigma_s) d\vec{r} \quad (22)$$

Où  $\sigma_r$  et  $\sigma_s$  sont les spins des électrons.

La plus grande source d'erreur en L(S)DA provient du calcul de l'énergie d'échange. L'énergie de corrélation est quant à elle surestimée, mais, dès lors qu'elle ne contribue que faiblement à l'énergie totale, l'erreur est petite. La densité électronique étant considérée comme localement uniforme, les systèmes pour lesquels la densité varie brusquement ne peuvent être décrits correctement.

## 1.6. Méthode de Hartree-Fock

### 1.6.1. Principes

En 1927, Hartree propose une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes poly-électroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes mono-électroniques [12]. En 1930, Fock démontre que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'anti-symétrie de la fonction d'onde [13]. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique. La méthode de Hartree-Fock [14] permet une résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à  $n$  électrons et  $N$  noyaux dans laquelle la fonction d'onde poly-électronique  $\Psi_{HF}$  est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spin orbital mono-électronique qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} W_1(1) & W_2(1) & \dots & W_n(1) \\ W_1(2) & W_2(2) & \dots & W_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ W_1(n) & W_2(n) & \dots & W_n(n) \end{vmatrix} \quad (9)$$

Les spinorbitales  $\psi_i$  ( $i$ ) sont les solutions de l'équation de Hartree-Fock :

$$\hat{F} \phi_i(i) = v_i w_i(i) \quad (10)$$

Où  $\hat{F}$  est l'opérateur de Hartree-Fock défini pour un électron par :

$$\hat{F}(1) = \hat{T}_e(1) + \hat{V}_{Ne}(1) + \sum_i \left( \hat{j}_i(1) - \hat{k}_i(1) \right) \quad (11)$$

est l'opérateur coulombien et représente le potentiel moyen créé par les autres électrons .

$$\hat{j}_i(1) = \int w_i^*(2) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} w_i(2) d\vec{r}_2$$

$\hat{k}_i(1) w_j(1) = w_i(1) \int w_i^*(2) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} w_j(2) d\vec{r}_2$  est l'opérateur d'échange défini par son action sur une spin orbitale  $\phi_f$ .

L'Equation 11 : suggère que l'opérateur de Fock dépend explicitement de ses solutions, la résolution se fait donc de manière itérative. L'opérateur de Fock est mis à jour à chaque itération en fonction du spin orbital calculé à l'itération précédente. Le calcul est considéré comme terminé lorsqu'une convergence jugée suffisante (sur l'énergie, la fonction d'onde, ...) est atteinte. Cette méthode itérative est connue sous le nom de méthode du champ auto-cohérent (SCF). Toutefois, la méthode de Hartree-Fock souffre d'un inconvénient majeur : dès lors que la répulsion électronique est moyennée, une partie de la corrélation électronique est négligée.

### 1.6.2. Méthodes post Hartree-Fock

Afin de pallier ces désavantages, des méthodes, dites post Hartree-Fock, ont été développées. La corrélation y est traitée comme une perturbation de l'hamiltonien de référence. Dans la méthode de Hartree-Fock classique, seules les orbitales occupées sont considérées dans l'expression de la fonction d'onde. En considérant l'ensemble des états excités on obtient un ensemble fini de configurations qui sont fonctions propres de l'opérateur poly-électronique  $F(i)$  différant de l'hamiltonien réel du système par le terme d'interaction électronique. Ces fonctions peuvent ensuite être utilisées pour développer une expression approchée des valeurs propres de l'hamiltonien réel. La fonction d'onde obtenue est différente de  $\Psi_{HF}$  mais elle prend en compte la corrélation électronique. Le calcul de cette fonction est appelé interaction de configurations. Le développement de cette fonction donne, à l'ordre zéro, la somme des énergies des orbitales occupées. Le terme de premier ordre corrige cette énergie et donne l'énergie de

Hartree Fock. Les termes suivants apportent les corrections considérées dans la théorie des perturbations de Møller-Plesset [15] notées MP2, MP3, MP4... en fonction de l'ordre du développement. Néanmoins, le temps nécessaire au calcul de ces termes supplémentaires peut être très important, ces méthodes ne peuvent donc être appliquées qu'à de petits systèmes. Dans la théorie Coupled-Cluster (CC) [16-17], la fonction d'onde est écrite sous forme d'une « ansatz » exponentielle dont le développement donne une combinaison de déterminants de Slater excités. Selon la précision souhaitée, on considèrera un nombre plus ou moins importants d'excitations. On parlera alors d'excitations simples (S), doubles (D), triples (T) et même quadruples (Q) donnant lieu aux calculs CCSD, CCSD(T), CCSDTQ... De même que précédemment, le temps nécessaire au calcul des termes correspondant aux excitations est très important. L'interaction de configurations quadratiques (QCI) [18] est une extension de l'interaction de configurations qui corrige les erreurs de cohérence dues à la taille du système. Pratiquement, cela signifie que l'énergie de deux molécules qui n'interagissent pas entre elles sera la somme des énergies de ces deux molécules calculées séparément. De même que précédemment on pourra considérer des excitations de plusieurs ordres : QCISD, QCISD(T)... Les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus avec la méthode Coupled-Cluster. Ces méthodes post Hartree-Fock sont très performantes, mais demandent des temps de calculs extrêmement importants et ne peuvent donc être raisonnablement utilisées que sur des systèmes ne contenant qu'un nombre restreint d'atomes.

## **I.7. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité**

### **I.7.1. Historique**

Une bonne prise en compte de la corrélation électronique nécessite la mise en œuvre de calculs post-HF élaborés. Lorsque les systèmes étudiés sont de très grandes tailles, ceci devient quasiment impossible. Une alternative à toutes ces méthodes est la théorie de la fonctionnelle de la densité.

La démarche de la DFT semble particulièrement avantageuse ; la densité électronique  $\rho(x, y, z)$  ne dépend que de 3 variables (4, si le spin est considéré) et peut être considérée comme une observable. Par contre, le nombre de variables d'espace entrant dans la fonction d'onde, qui n'est pas une observable, est de  $3N$ ,  $N$  étant le nombre d'électrons du système.

De plus, la précision des résultats obtenus ainsi que les performances calculatoires de toutes les méthodes basse sur la DFT en font actuellement un outil incontournable pour le calcul des propriétés moléculaires.

### 1.7.2. Principes

Les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été élaborées en 1927 par Thomas et Fermi qui calculèrent l'énergie d'un atome en représentant son énergie cinétique en fonction de la densité électronique [19]. En 1928, Dirac [20] introduit le terme d'échange prédit par Hartree mais il n'y a toujours aucune prise en compte de la corrélation électronique qui fût finalement ajoutée par Wigner. Dans ce modèle, les  $n$  électrons dépendants de  $3n$  coordonnées d'espace sont remplacés par leur densité  $\rho(\vec{r})$  qui ne dépend plus que de 3 variables. L'état fondamental de ce système est décrit par la fonction d'onde  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$  qui correspond à une unique densité  $\rho_0(\vec{r})$  électronique. Cette fonction d'onde, et l'énergie  $E_0$  qui lui est associée, sont déterminées par la minimisation de l'énergie totale du système. Le potentiel externe  $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$  créé par les  $N$  noyaux du système est alors complètement déterminé et fixe donc l'hamiltonien. Ainsi, le nombre d'électron  $n$  et le potentiel  $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ , définissent toutes les propriétés de l'état fondamental. En 1964, Hohenberg et Kohn (HK) [21] légitiment l'utilisation de la densité électronique comme variable en démontrant qu'à un état fondamental non dégénéré sous un potentiel extérieur  $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$  donné, on ne peut associer qu'une unique densité électronique  $\rho(\vec{r})$ . Ainsi, l'énergie de l'état fondamental peut être définie comme une fonctionnelle de  $\rho(\vec{r})$ , ce qui en principe permet de déterminer toutes les propriétés de l'état fondamental.

Cette énergie peut alors s'écrire :

$$E[\dots] = \underbrace{\hat{T}[\rho]}_{\hat{F}_{HK}[\rho]} + \underbrace{\hat{V}_{ee}[\dots]}_{\int \dots(\vec{r})V_{ee}(\vec{r})d\vec{r}} + \underbrace{\hat{V}_{Ne}[\dots]}_{\int \dots(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r}} \quad (12)$$

Le terme  $\hat{F}_{HK}[\rho]$  est indépendant du potentiel externe  $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$  et constitue donc la fonctionnelle universelle de la densité  $\rho(\vec{r})$ . Le terme  $\hat{T}[\rho]$  représente l'énergie cinétique des électrons et  $V_{Ne}[\rho]$  exprime l'interaction électrons / noyaux. Le potentiel  $V_{ee}[\rho]$  peut être décomposé sous la forme d'une somme d'un terme classique de répulsion coulombienne  $\hat{J}[\rho]$  et un terme non-classique d'échange-corrélation très important mais également très difficile à évaluer.

### I.7.3. Méthode de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham (KS) [22] ont proposé une méthode dans laquelle la fonction d'onde  $\Psi_{KS}$  décrit un système à  $n$  électrons sans interaction et soumis à un potentiel effectif  $\hat{V}_{eff}(\vec{r})$ . Chacun de ces électrons est décrit par une fonction d'onde mono-électronique qui vérifie :

$$\hat{h}_{KS} W_i = \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}_{eff}(\vec{r}) \right] W_i = V_i W_i \quad (13)$$

L'hamiltonien total de ce système est donc :

$$\hat{H}_{KS} = \sum_i^n \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^n \hat{V}_{eff}(\vec{r}_i) \quad (14)$$

La détermination des  $n$  valeurs propres les plus basses des hamiltoniens monoélectroniques de l'Equation 14, permet ensuite d'établir la formulation de la fonction d'onde pol y-électronique de l'état fondamental de ce système :

$$\Psi_{KS} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det \left[ W_1 W_2 \dots W_n \right] \quad (15)$$

L'énergie cinétique de ce système est donnée par :

$$\hat{T}_{KS} [\dots] = \langle \Psi_{KS} | \sum_i^n \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) | \Psi_{KS} \rangle = \sum_i^n \langle W_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | W_i \rangle \quad (16)$$

La densité électronique associée est donc :

$$\dots(\vec{r}) = \sum_i^n \left| W_i(\vec{r}, s) \right|^2 \quad (17)$$

A partir de l'Equation 12, on peut alors écrire :

$$\hat{F}_{KS} [\dots] = \hat{T}_{KS} [\dots] + \hat{J} [\dots] + \hat{E}_{xc} [\dots] \quad (18)$$

$\hat{E}_{xc} [\dots] = \hat{T} [\dots] - \hat{T}_{KS} [\dots] + \hat{V}_{ee} [\dots] - \hat{J} [\dots]$  Où est l'énergie d'échange-corrélation.  
Soit, toujours d'après l'Equation 12 :

$$\hat{E}_{KS} [\dots] = \hat{T}_{KS} [\dots] + \hat{J} [\dots] + \hat{E}_{xc} [\dots] + \int \dots(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (19)$$

Toute la difficulté réside désormais dans l'évaluation de l'énergie d'échange-corrélation  $\hat{E}_{xc}[\rho]$  dont l'expression exacte n'est connue que pour un gaz d'électrons libres.

#### I.7.4. Succès et limites de la DFT

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs post-Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques, parfois en combinaison avec des méthodes classiques. Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats sur des systèmes très divers (métalliques, ioniques, organométalliques,...) Pour de nombreuses propriétés (les structures moléculaires, les fréquences de vibration, les potentiels d'ionisation, ...). On pourra par exemple consulter l'article de H. Chermette pour une revue plus détaillée. Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Ainsi il semblerait, jusqu'à preuve du contraire, que les forces de dispersion ne sont pas traitées correctement. Par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes, et il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer un fonctionnelle donné, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate. De plus, les états excités ne sont pas accessibles dans le formalisme développé ci-dessus. Cependant, des développements récents en utilisant un formalisme dépendant du temps dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire fournit une description des états excités [23,24].

#### I.7.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité du temps (TDDFT)

Dans ce cadre, le système est supposé dans son état fondamental caractérisé par la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ . Soumis à une perturbation dépendant du temps, sa densité  $\rho(\vec{r}, t)$  également en dépendre. À la base de la TD-DFT se trouvent les équations de Kohn et dépendantes du temps :

$$i \frac{\partial}{\partial t} W_k(\vec{r}, t) = H_{ks}(\vec{r}, t) W_k(\vec{r}, t) \quad (23)$$

L'opérateur de Kohn et Sham étant défini par :  $-\frac{\nabla^2}{2} + V_{ks}[\dots](\vec{r}, t)$

$$H_{ks}(\vec{r}, t) = -\frac{\nabla^2}{2} + V_{ks}[\dots](\vec{r}, t) \quad (24)$$

Une des principales applications de la TD-DFT est la spectroscopie électronique. Les pôles de la fonction de réponse donnent les énergies d'excitation verticales du système réel. Au plan technique [25], la détermination de ces pôles peut se ramener à la recherche des valeurs et vecteurs propres d'une matrice non hermétique ; ses valeurs sont égales aux carrés des énergies d'excitation et ses vecteurs propres permettent de calculer les forces d'oscillateurs correspondantes [26]. Une autre application intéressante de la TDDFT se situe le domaine de l'optique non linéaire. Les différentes propriétés linéaires (polarisabilités) et non linéaires (hyper polarisabilités) d'un système peuvent être définies au moyen du développement de son moment dipolaire suivant les puissances croissantes des champs électriques appliqués [27].

### **I.8. La relation entre la chimie et l'informatique**

La chimie assistée par ordinateur c'est celle qui fait intervenir l'ordinateur; ses applications peuvent être de différente nature, telles que l'élucidation et l'analyse de structures chimiques, le traitement d'informations chimiques ou encore la chimie théorique. Les domaines de la chimie théorique sont, de même, très nombreux : chimie quantique, mécanique moléculaire, dynamique moléculaire ou encore représentation moléculaire. La chimie et l'informatique sont très largement rependues dans notre quotidien malgré que certains les considèrent trop complexe d'autres personnes trouvent que la chimie et l'informatique des moyens plus ou moins facile à aborder. Le terme de chimie théorique peut être défini comme la description mathématique de la chimie, tandis que la chimie numérique est habituellement utilisée lorsqu'une méthode mathématique est suffisamment bien développée pour être automatisée puis implémentée dans un code de calcul. Il convient de remarquer que les mots exact et parfait n'apparaissent pas ici, peu de quantités chimiques pouvant être calculées de manière exacte. Cependant, chaque propriété chimique peut être décrite par un schéma numérique de manière qualitative ou de manière quantitative approximative. [4]

### **I. 9. Logiciels actuels**

Les techniques nous avons utilisées sur la DFT, en raison de la dimension des systèmes étudiés qui rend impossible la mise en œuvre des calculs DFT. Un des plus utilisés reste actuellement GAUSSVIEW5. 0.8 et. Pour notre part, nous avons également utilisé le

logiciel DFT.

### I. 9. 1. Description du logiciel Gaussian 0.9

Gaussian 09 est la dernière version de la série gaussienne de programmes de structure Électronique, utilisée par les chimistes, biochimistes, physiciens et autres scientifiques à travers le monde. A partir des lois fondamentales de la mécanique quantique, Gaussian 09 prévoit les énergies, structures moléculaires, les fréquences de vibration et propriétés moléculaires des molécules et des réactions dans une grande variété d'environnements chimiques.

Modèles Gaussiens de 09 peuvent être appliqués à des espèces et des composés qui sont difficiles ou impossibles à observer expérimentalement (par exemple, des intermédiaires de courte durée et les structures de transition).

### I. 9. 2. L'utilisation du logiciel

Dimensions caractéristiques

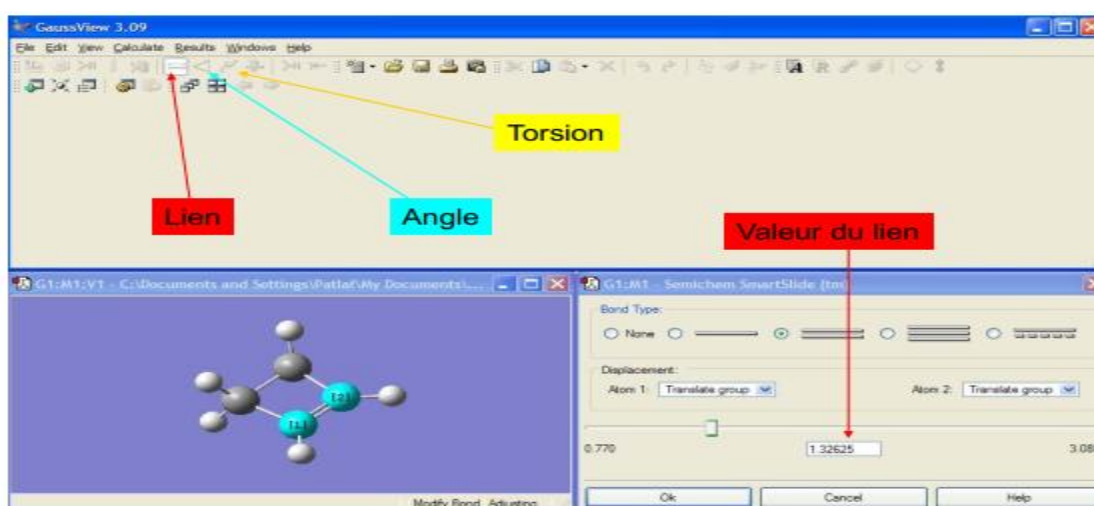


Figure I. 1 : Représentation graphique du menu de logiciel Gaussian09.

Dessin atome par atome et par fragment

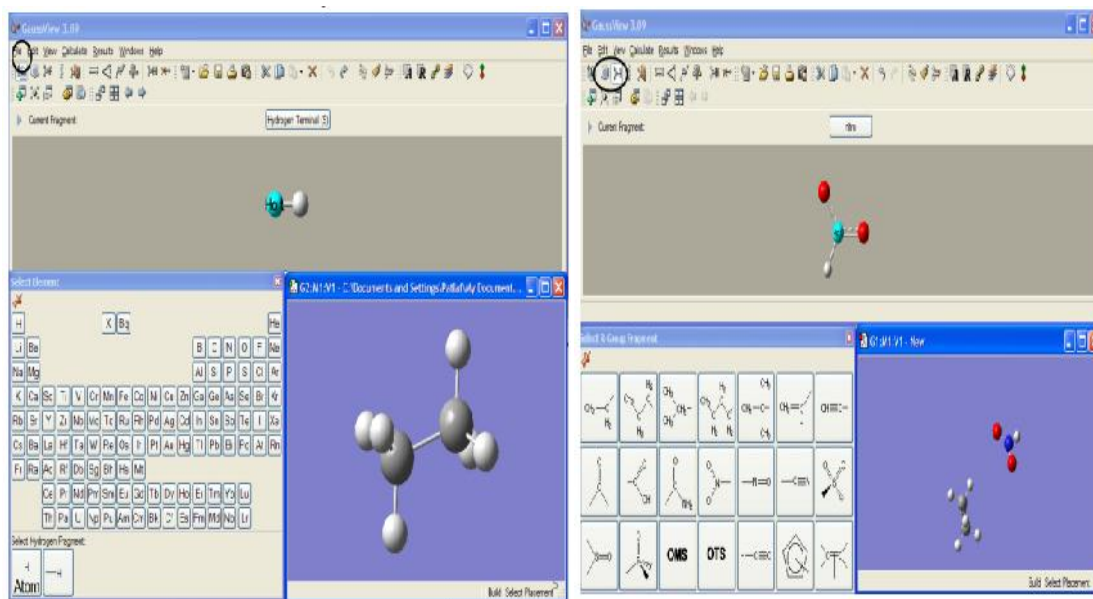


Figure I. 2 : Comment fait dessiner atome par atome et par fragment.

Option de calcul

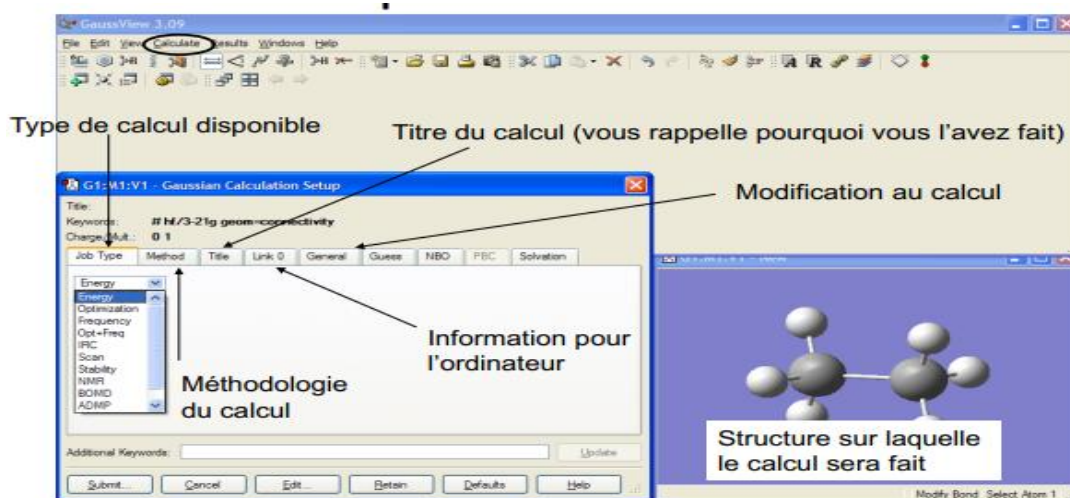
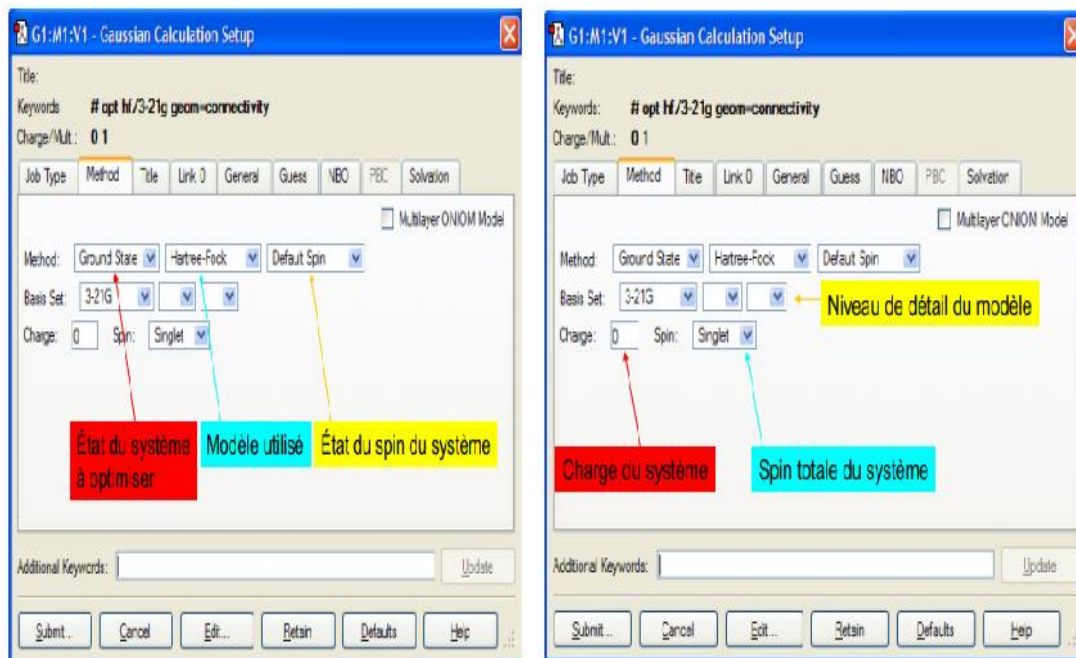


Figure I. 3 : Représentation graphique du menu de calcul du logiciel Gaussian 09.

Méthode de calcul



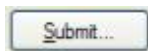
**Figure I. 4 :** Menu graphique des Méthodes de calcul disponibles avec le logiciel Gaussian09. Optimisation



**Figure I. 5 :** Menu graphique des outils disponibles pour optimisations dans Gaussian09.

Lancement de calcul

- Appuyez sur



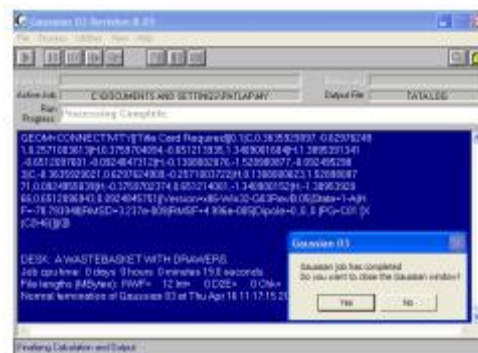
- Save as nom du fichier.gjf

- Envoie le calcul vers Gaussian03

-Calcul fini

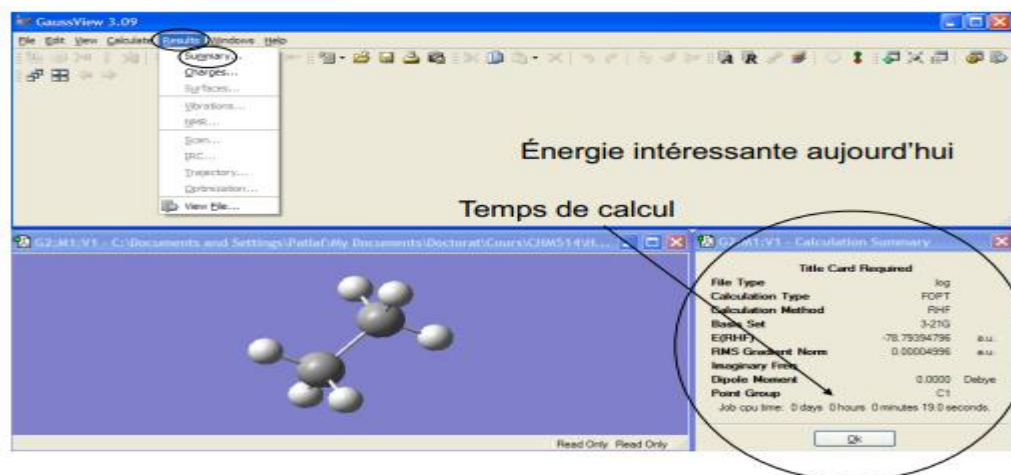


- Yes



Visualisation des résultats

- Ouverture du fichier \*.log



**Figure I. 6 :** Comment faire la Visualisation des résultats.

Une fois la molécule est modélisée, on lance le calcul tout en choisissant la base et la méthode qu'on veut effectuer

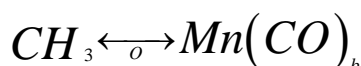
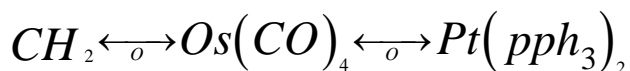
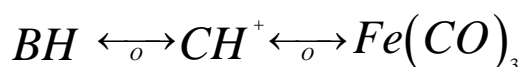
- optimisation de la géométrie
- fréquence IR
- RMN

## I. 10. L'analogie isolobale

### I.10.1. Définition

Si deux fragments moléculaires ont les mêmes caractéristiques de liaison ils sont dits isolobaux. La définition formelle, donnée par Hoffmann et Mingos, est: *Deux fragments sont isolobaux si le nombre, les propriétés de symétrie, l'énergie approximative et la forme de leurs orbitales frontières ainsi que le nombre d'électrons qui les occupent sont semblables.*

Le symbole indique que des  $\leftarrow_o\rightarrow$  fragments sont isolobaux. Par exemple :



Ce concept peut être élargi pour inclure une large gamme de fragments et est très utile pour déterminer la contribution d'un fragment particulier en termes de nombre d'électrons à la liaison de la cage.

### I.10.2. Le principe de l'analogie isolobale

Les règles développées au début pour les clusters boranes et carboranes, ont été étendues ensuite aux clusters organométalliques ayant des fragments coniques en s'appuyant sur le concept de l'analogie isolobale [28] entre B-H et ML<sub>n</sub>. Cette règle stipule que deux fragments sont dits isolobaux s'ils présentent des jeux d'orbitales moléculaires frontières identiques en nombre et en symétrie, d'énergies et de formes voisines et occupées par un même nombre d'électrons. Par exemple, le fragment C-H et l'atome de phosphore ont cinq électrons de valence. Le premier emploie deux électrons pour le lien C-H et le second emploie deux électrons pour une seule paire. Les deux

fragments peuvent donner trois électrons à un cluster. Donc chaque fragment a trois électrons libres pour une utilisation maximale de leurs quatre orbitales de valence (s et 3×p) en réalisant un octet. Les deux clusters C<sub>4</sub>H<sub>4</sub> et P<sub>4</sub> ont le même nombre d'électrons de squelette et adoptent la même forme. Le fragment organométallique Co(CO)<sub>3</sub> a 15 électrons de valence, l'atome de métal CO a 9 électrons de valence et chaque CO donne deux électrons au métal, ce fragment peut donc donner 3 électrons à un cluster. Ce fragment a ainsi les mêmes caractéristiques que CH et P. Donc le cluster [Co(CO)<sub>3</sub>]<sub>4</sub> adopte la même géométrie tétraédrique que les clusters C<sub>4</sub>H<sub>4</sub> et P<sub>4</sub>, il est également possible de permuter les trois fragments. Le tableau 2 représente un arrangement isolobale de différents fragments.

**Tableau I.1 :** Arrangement isolobale des fragments.

8 électrons	18 électrons	16 électrons

**I.11. Conclusion**

Le sujet de recherche s'est orienté principalement autour de quelque définition fondamentale sur les complexes organométalliques et la liaison de coordination et type de réaction des complexes après avoir rappelé les règles de stabilité des métaux de transition (la règle 18 électrons).

Introduction brève aux méthodes des calculs quantiques commençant par la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui sont actuellement le choix idéal pour les calculs de la structure électronique des complexes organométalliques. Nous avons montré au premier lieu l'évolution de cette fonctionnelle dès l'apparition de l'équation de Schrödinger, jusqu'à ce qu'elle devienne un choix pour le calcul quantique de la structure électronique de la matière, passant par les approximations de Hohenberg-Kohn, puis de Kohn-Sham [29].

**II.1. Introduction**

La chimie organométallique, ou chimie des composés à liaison métal-carbone, est une discipline riche, tant au niveau de son contenu que de sa genèse et de son développement. Née en France il y a environ 200 ans, elle a fini, compte tenu de son intérêt, tant au niveau du laboratoire qu'à l'échelle industrielle, par acquérir l'importance et l'essor qu'on lui connaît de nos jours. Elle a en effet amplement contribué à l'histoire de la chimie, en étant à la fois l'initiatrice du développement de nouveaux produits et de l'établissement de nouveaux mécanismes et de nouvelles techniques. Les composés mis en jeu, dits composés ou 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'intérêt suscité par la chimie 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... [30–31]. Parmi l'énorme diversité des composés organométalliques élaborés, ceux à base de cations métalliques de transition constituent les systèmes les plus étudiés et les plus largement appliqués, tel que cela se reflète par le nombre sans cesse grandissant de publications, de mises au point et d'ouvrages en la matière [32–33]. Les complexes organométalliques à base de platine revêtent une attention et un intérêt particuliers, du fait de leurs propriétés spécifiques dont, leur stabilité chimique, leur sélectivité, leur excellente activité catalytique, etc... L'ensemble de ces caractéristiques ont pour effet d'élargir leurs champs d'application, qui vont de la catalyse en chimie organique, à l'inhibition de la corrosion, en passant par leurs nombreuses vertus biologiques et autres [34–35]. En dépit de la grande diversité des complexes de platine élaborés, ceux dérivés de ligands organiques chélatants demeurent rares et relativement peu explorés, tant sur le plan de leur synthèse que de leurs applications [36-37]. Très peu de complexes organométalliques de platine(II) sont ainsi évoqués dans la littérature et qui renferment, outre des ligands hydrocarbonés usuels de type cycloocta-1,5-diène, des ligands chélatants mixtes de type anilinesalicylidènes.

**II.2. Les complexes :**

Un complexe est 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

Dans la formule d'un complexe, on indique l'ion métallique en premier, suivi des ligands chargés négativement puis neutres et enfin ceux chargés positivement.

La nomenclature détaillée des composés de coordination est assez compliquée. Mais pour un très grand nombre d'entre eux les règles suivantes suffisent. Nous représentons la nomenclature selon les règles de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). [38] Pour écrire le nom d'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 change pas mais on peut citer quatre exceptions : H<sub>2</sub>O : aqua ; NH<sub>3</sub> : 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  $\mu^-$ . On utilise les préfixes multiplicatifs suivants pour déterminer le nombre de fois qu'un ligand est présent dans un complexe :

**Tableau II.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 citons quelques complexes comme exemple.

[CoCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl : chlorure de tétraamminedichlorocobalt(III)

Na[PtBrClI(H<sub>2</sub>O)] : aquabromochloriodoplatinate(II) de sodium

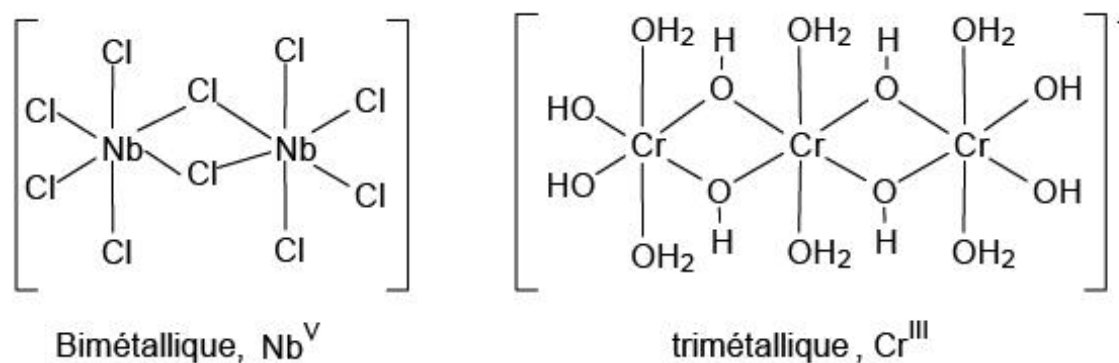
[CuBr<sub>2</sub>{O=C(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] : dibromobis(urée)cuivre(II)

[Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> : chlorure d'hexaaquachrome(III)

CoCl(NO<sub>2</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl : chlorure de tétraamminechloronitritocobalt(III)

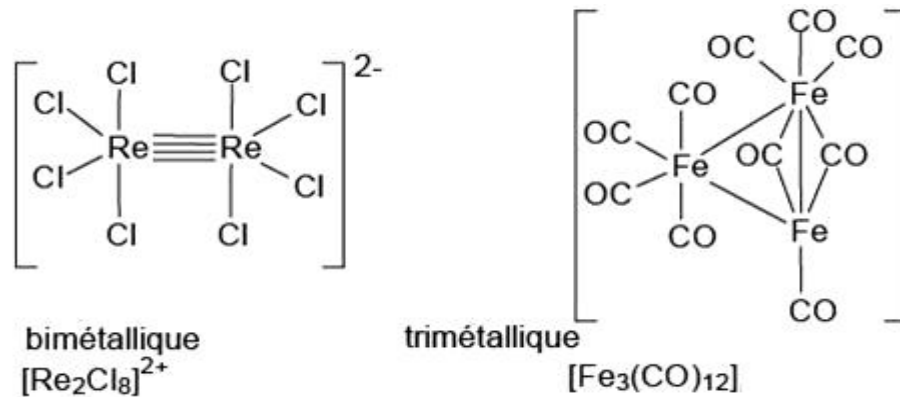
### II.2. 1. Types de complexes :

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou 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 (on dit aussi mononucléaires). Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes bimétalliques (binucléaire), trimétallique (trinucléaire), polymétallique (polynucléaire).



**Schéma II.1 :** Exemple des complexes polyatomiques.

Dans les exemples ci-dessus, 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) :



**Schéma II.2 :** Exemple des clusters.

### II.3. Les ligands :

#### II.3. 1. Classification des ligands

On peut classer les ligands selon plusieurs méthodes tel que : le nombre d'électrons fournis sur le métal ou selon le nombre des liaisons formées avec l'ion métallique.

Distinction par le nombre de liaisons Selon le nombre de liaisons qu'un ligand forme avec le métal, nous distinguons les ligands unidentés ayant une liaison avec le centre métallique (exemple: l'ammoniac |NH<sub>3</sub>) et les ligands polydentés ayant plusieurs liaisons avec le centre métallique.

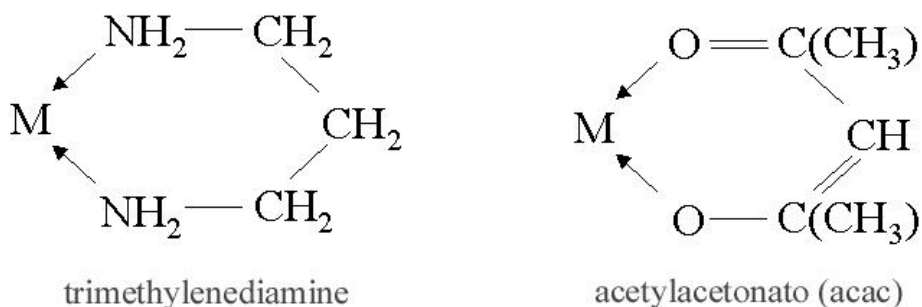
Les ligands polydentés sont classés en plusieurs catégories :

- les ligands bidentés (formant deux liaisons avec le centre métallique)
- les ligands tridentés (formant trois liaisons avec le centre métallique)
- les ligands tétradentés (formant quatre liaisons avec le centre métallique)
- les ligands pentadentés (formant cinq liaisons avec le centre métallique)
- les ligands hexadentés (formant six liaisons avec le centre métallique)
- les ligands polydentés formant plus de six liaisons avec le centre métallique sont moins communs. [39]

#### II.3. 2. Les ligands chélatants

Un ligand chélatant a plusieurs atomes donneurs arrangés convenablement pour occuper plusieurs places de coordination d'un seul métal. Dans l'exemple ci-dessous, les

deux azotes du ligand 1,2-diaminoéthane (= éthylènediamine, abréviation en) se lient au métal. Le ligand forme donc un anneau chélatant à cinq membres

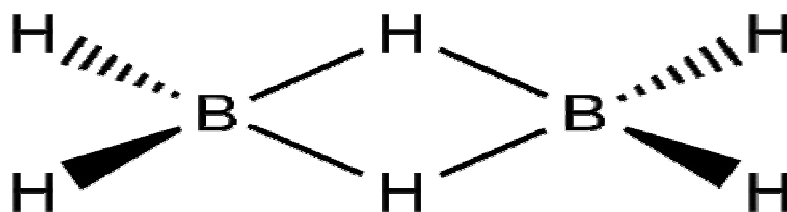


**Schéma II.3 :** Complexe d'un ligand chélate.

Les complexes possédant des ligands chélatants sont plus stables que les complexes possédant des ligands unidentés correspondants.

### II.3. 3. Les ligands pontants

Un ligand pontant fait un pont entre plusieurs cations. Dans le di- $\mu$ -hydroxo bis(tétraaquofer(III)), aussi appelé octoaquo-di- $\mu$ -hydroxo-difer(III), (exemple ci-dessous), deux ligands hydroxyles font le pont entre deux cations métalliques. Au niveau de la nomenclature, la convention adoptée veut qu'un tel ligand soit précédé de la lettre «  $\mu$  »



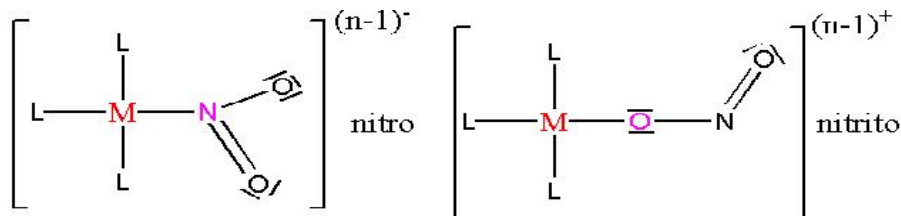
**Schéma II.4:** Complexe avec un ligand ponté (H).

Les ligands ponts les plus courants sont :  $\text{OH}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NH}_2^-$ .

### II.3.4. Les ligands ambidentés

Un ligand ambidenté a deux atomes différents qui peuvent fonctionner comme ligand, c'est à dire que le ligand a deux atomes qui peuvent se lier avec le centre métallique mais leur arrangement stérique ne leur permet pas de former un anneau chélatant avec le métal. Ces ligands ambidentés peuvent donner lieu à des isomères de structure, citons comme exemple les ligands suivants.

CN<sup>-</sup>, CO, SCN<sup>-</sup>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO (diméthylsulfoxyde = DMSO), HCON (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (diméthylformamide = DMF) Ces ligands prennent un nom différent suivant l'atome par lequel ils sont liés.



**Schéma II.5 :** Complexe avec ligand ambidenté.

Aussi il y a des ligands qui peuvent se lier au métal par un atome d'oxygène ou par l'atome d'azote. Ce ligand se nomme « nitro » s'il est lié par l'atome d'azote et « nitrito » s'il est lié par un atome d'oxygène.

#### **II.4. Influence de la nature des cations et des ligands sur la stabilité des complexes :**

A la fin des années 1950, Ahrland, Chatt et Davies ont proposé une classification empirique des ions métalliques selon trois groupes : classes A, B et « frontière » (en anglais : «borderline»).

Cette classification est basée sur l'affinité de ces ions pour des ligands possédant des atomes donneurs des groupes V (N, P), VI (O, S) et VII (halogènes). Les classes A et B correspondent à la notion d'acides respectivement durs (A) et mous (B) de Pearson. Les métaux de la classe A forment des complexes plus stables avec les atomes donneurs localisés au sommet des colonnes V, VI et VII, le contraire étant observé pour les métaux de la classe B. D'une manière générale, les métaux A sont fortement électropositifs et forment des liaisons à forte composante électrostatique avec des ligands possédant des atomes donneurs fortement électronégatifs, d'où l'émergence de la tendance de stabilité : F > Cl > Br > I. En revanche, les cations de la classe B sont moins électropositifs et forment plutôt des liaisons covalentes avec des atomes donneurs peu électronégatifs, d'où la tendance de stabilité inverse: I > Br > Cl > F. La classification de quelques cations métalliques est donnée ci-dessous. Lorsque qu'il y a interaction entre deux partenaires dont l'un est dur et l'autre mou, celle-ci est faible et les complexes résultants peu stables. Une interaction entre un métal mou peu électropositif et un ligand mou peu électronégatif maximise la contribution covalente et produit des complexes stables. Un exemple intéressant est la protection des cellules contre certains ions métalliques toxiques comme Cd(II), Hg(II), Pb(II) et Tl(I), tous des ions mous, par des protéines contenant plusieurs groupes sulfurés, les métallothionéines.

**Tableau II.3:** Classification des cations.

La classe	Les cations	Tendance de stabilité des ligands
A (durs)	H <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Be <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> Al <sup>3+</sup> , Sc <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Co <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> Ln <sup>3+</sup> (Ln=La-Lu) Ti <sup>4+</sup> , Sn <sup>4+</sup>	N>>>P>As>Sb O>>>S>Se>Te F>Cl>Br>I
Frontière	Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	
B (mous)	Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Au <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Tl <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup> , Pt <sup>4+</sup> , Tl <sup>3+</sup>	N<<<P<As<Sb O<<<S≈Se≈Te F<Cl<Br<I

Les cations durs forment des complexes stables avec des ligands durs. Souvent, la stabilité des complexes augmente avec la basicité de Bronsted des ligands. Les cations mous forment des complexes stables avec des ligands mous. On peut résumer la relation entre stabilité des complexes, la nature des cations et ligands.

**Tableau II.4 :** Stabilité des complexes.

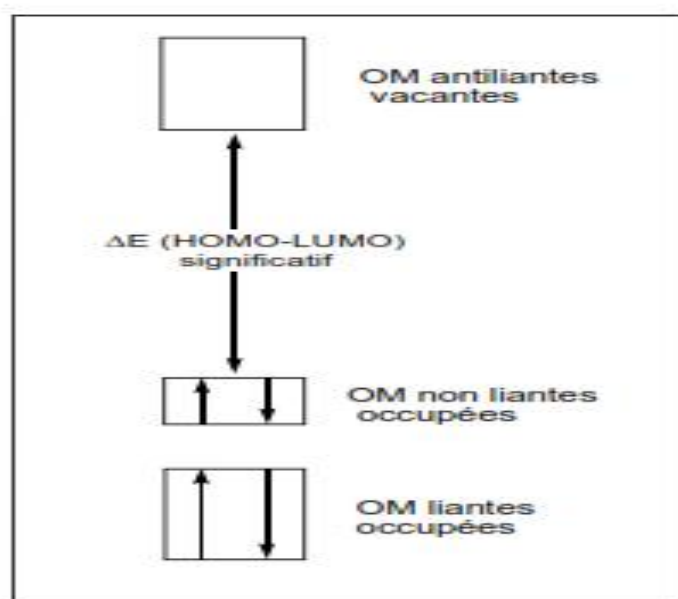
	Ligands durs	Ligands mous
Cations durs (A)	Complexes stables	Complexes peu stables
Cations mous (B)	Complexes peu stables	Complexes stables

### II.5. Principe de la configuration électronique à couche fermée

Toutes les règles de décompte électronique découlent d'une règle générale de stabilité qui stipule que la stabilité d'une molécule est atteinte lorsque toutes les orbitales moléculaires (OM) liantes et non liantes sont occupées, que toutes les OM anti liantes sont vacantes et que l'écart HOMO-LUMO (écart énergétique entre l'orbitale la plus haute occupée et l'orbitale la plus basse vacante) est suffisamment grand. [40]

Cette règle est illustrée schématiquement sur la figure 1. La non occupation complète ou partielle des OM non liantes conduit généralement à un faible écart HOMO-LUMO et donc à une instabilité de type Jahn-Teller. Celle-ci est souvent dite de premier ordre si cet écart est nul et de second ordre si cet écart est faible. Un écart HOMO-LUMO significatif est donc nécessaire pour garantir la stabilité d'une molécule. Cette condition est généralement atteinte lorsque toutes les OM liantes et non liantes sont occupées.

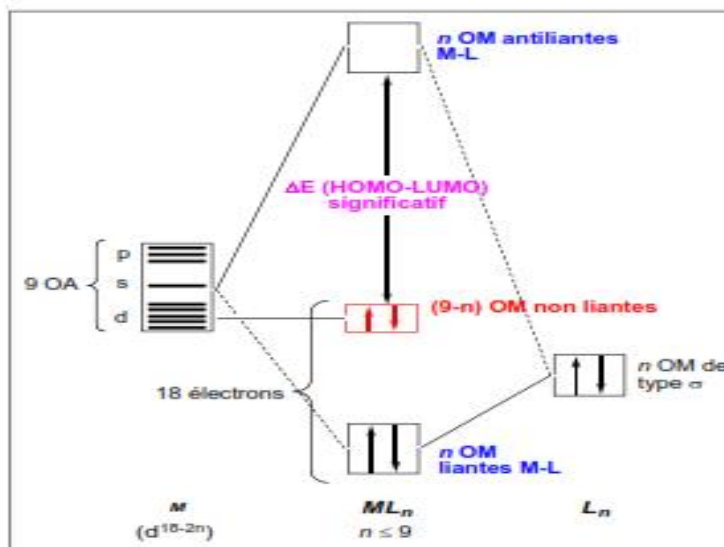
Partant d'une molécule stable dans la situation décrite sur la figure 1, toute modification de son nombre d'électrons entraîne une violation de la règle de stabilité et donc une instabilité qui contraint la molécule à modifier sa structure moléculaire ; ceci afin d'ajuster son nombre d'OM liantes et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



**Figure II.2 :** Diagramme général d'interaction pour un complexe  $ML_n$  à électrons.

### II.6. La règle des 18 électrons

Tout atome de métal de transition possède 9 orbitales atomiques (OA) de valence : cinq OA d, une OA s et trois OA p. Dans un complexe de coordination ML cet atome de métal est généralement entouré de n ligands L (n ≤ 9). Selon le principe de la « couche fermée », le compte électronique qui confère à un édifice moléculaire sa plus grande stabilité est celui pour lequel les OM liantes et non liantes sont occupées, soit donc un total de 9 orbitales moléculaires occupées, conduisant par conséquent à un compte favorable de 18 électrons occupant des orbitales principalement localisées sur l'atome de métal. Le nombre de coordination dépend donc du nombre total d'électrons (voir figure2).



**Figure II.2 :** Diagramme général d'interaction pour un complexe  $ML_n$  à 18 électrons.

A première vue, on comprend donc mal l'existence de complexes organométalliques à 19 (voire 20) électrons pour lesquels l'occupation d'une orbitale clairement antiliante devrait entraîner une instabilité. [41]

S'il existe des complexes à plus de 18 électrons, il existe également un grand nombre de complexes avec moins de 18 électrons et à couche ouverte ou à faible écart HOMO-LUMO. [42] Ceci montre que les règles simples de décompte électronique ne doivent être utilisées qu'avec une certaine prudence et que des études théoriques sont souvent nécessaires pour mieux interpréter la structure et la stabilité des molécules. Ces exceptions à la règle des 18 électrons dépendent de plusieurs paramètres. Cela peut être dû à des effets de symétrie. A titre d'exemple, les complexes plans carrés possèdent une OA métallique  $p_z$  (non liante) perpendiculaire au plan de la molécule. Cette OA est trop haute en énergie pour être occupée et un compte à 16 électrons est alors observé dans ce cas. Les complexes linéaires  $ML_2$  possèdent, quant à eux, deux OA métalliques  $p_z, p_x$  perpendiculaires à l'axe M-L. Ces orbitales sont trop hautes en énergie pour être occupées et un compte de 14 électrons est observé. Il y a également les effets d'électronégativité. Certains complexes  $ML_n$  où M est un métal électropositif ont moins de 18 électrons à cause de certaines OM non liantes à caractère d prépondérant qui sont trop hautes en énergie pour être occupées. Enfin des effets métal-ligand peuvent intervenir. Certains complexes  $ML_n$  où L est un ligand donneur possèdent moins de 18 électrons dans la sphère de coordination du métal à cause de la déstabilisation du bloc d non liant par les orbitales donatrices des ligands favorisant ainsi son

dépeuplement total ou partiel (couche ouverte). Par contre la présence de ligands accepteurs conduit à stabiliser le bloc non liant d (renforcement de la règle).

### **II.7. Introduction sur Les métaux de transition**

Les métaux de transition occupent actuellement une place importante dans le domaine technologique, en effet ils sont largement utilisés comme la fabrication des supraconducteurs, la constitution des alliages, etc.... La haute conductivité de ces matériaux, les destine à des applications électrochimiques. On les utilise dans la fabrication des piles à combustibles et des détecteurs.

#### **II.7.1. Présentation des matériaux :**

Les métaux de transition se caractérisent par la présence des états «d». Ils se décomposent en trois séries : la série 3d, 4d et 5d. Quand on examine la configuration électronique des éléments de transition, on remarque que les états «s» commencent à être occupés avant que les états «d» ne se saturent, exemple le titane Ti:  $3d^2 4s^2$  et le cobalt Co:  $3d^7 4s^2$ . Ces états «d» dans les métaux de transition sont d'une énergie comparable à celles des états «s» de valence, ils se comportent pratiquement comme des états intermédiaires entre les états «s» de valence et les électrons de cœur.

Ces métaux de transition sont caractérisés par une grande énergie de cohésion avec un maximum pour les métaux réfractaires comme Cr, Mo et W. Ils peuvent se présenter sous forme d'oxyde de métaux de transition comme CoO, NiO...etc., qui cristallisent dans une structure rocksalt, leurs propriétés de liaison sont liées aux interactions de recouvrement et à l'énergie électrostatique [43] .

#### **II.7.2 Définition simple d'un métal de transition :**

Les métaux de transition ont été ainsi appelés parce qu'ils semblaient assumer la transition entre les éléments à caractères métalliques très prononcés et les non-métaux (anciennement métalloïdes). Dans le tableau de Mendeleïeff, ils constituent un pont entre les deux classes d'éléments.

Figure II.3 :La passerelle des métaux de transition (en violet).

La caractéristique principale des métaux de transition est de présenter couche d'orbitales «d» incomplètement saturée en électrons. Les 5 orbitales «remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon une des de Hund.

**La règle de HUND :**

C'est un principe empirique : lorsqu'une couche d'orbitales est occupée par électrons, la distribution s'effectue de manière à ce que les électrons occupent nombre maximal d'orbitales de cette couche.



Figure II.4: le zinc Un exemple d'orbitale 3d complètement remplie.

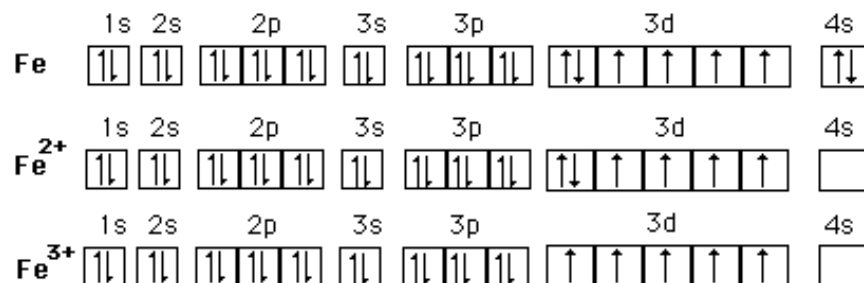


Figure II.5: le fer Des orbitales 3d incomplètement remplies.

Les orbitales 3d du fer non ionisé sont incomplètement remplies : elles ne contiennent que 6 électrons (le maximum pour cette couche étant 10, comme le rappelle l'exemple précédent). Cette particularité explique le caractère paramagnétique intense du fer. Le nombre d'électrons célibataires atteint un maximum dans les cas de  $\text{Fe}^{3+}$  [44].

### II.7.3. Généralités des métaux de transition :

Les métaux jouent un rôle très important dans la vie de tous les jours.

Ces éléments occupent 90 % de la classification périodique. Leur particularité est leurs orbitales «d» qui leur confèrent certaines propriétés particulières : couleur, magnétisme, conductivité ...

### II.7.4. Tableau périodique et orbitales :

On appelle élément de transition, les éléments dont l'état atomique possède une couche «d» (métaux de transition) ou f (lanthanides, actinides) partiellement remplie.

Série 1 Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn

Série 2 Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd

Série 3 Lu Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg

Moyens mnémotechniques :

Scarface Tire une Voiture Crade sur la Montagne pour Fer Comme Nicolas, qui en plein le Cul, mais qui reste Zen (à l'envers) le Commandant Agé et Pd Rhône dans les Rues, sur son Tacot Moche eN abordant Zorro et Yann Luc le Houf Tag un Wagon et Regarde Ossi Irma Péter la gueule Au cHef de gare Existe-t-Il ainsi trois différentes séries de métaux de transition. La première série contient les métaux les plus utilisés. Ces éléments forment des liaisons par l'intermédiaire de leurs électrons de valence dans les orbitales «s» et «d». À partir de 6 électrons dans les orbitales d, des doublets d'électron commencent à se former, réduisant leur capacité à former des liaisons.

### II.7.5. Caractéristiques générales :

Les métaux de transition possèdent des propriétés intéressantes pour l'industrie, la construction et la vie quotidienne :

- Ils sont beaucoup plus rigides que les métaux du groupe 1 et 2
- Ce sont de bons conducteurs thermiques et électriques le meilleur est l'Argent
- Ils peuvent former des alliages entre eux
- On utilise rarement ces métaux sous forme pure
- Ils ont une vitesse d'oxydation modérée à l'air libre On distingue deux familles parmi les métaux de transition :

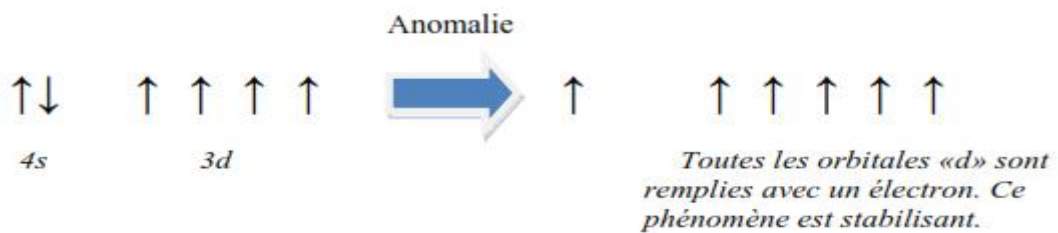
- Les métaux nobles, dont l'énergie de première ionisation est inférieure à celle de l'hydrogène. Cela signifie qu'ils s'oxydent difficilement et se lient rarement à d'autres éléments. Ces éléments sont souvent rares, et donc chers (ex : or, argent, platine ...).

- Les métaux non-nobles, leur énergie de première ionisation est inférieure à celle de l'hydrogène . Ils s'oxydent à l'air libre plus facilement que les métaux nobles.

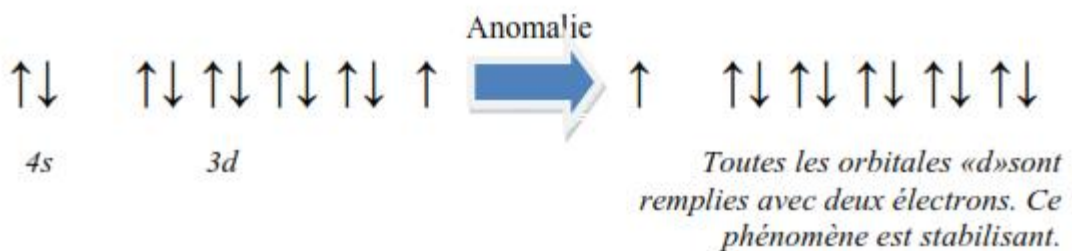
**II.7.6. Anomalie électronique :**

Les orbitales 3d et 4s (ou 4d et 5s) ont des énergies proches. On observe alors des anomalies dans l'ordre de remplissage. Des électrons de l'orbitale «s» peuvent aller dans l'orbitale «d», si cela est stabilisant. Les orbitales 3d agissent alors en quelque sorte comme des orbitales de cœur.

Cas du Chrome : Cr (Z=24) [Ar] 4s<sup>1</sup>3d<sup>5</sup>



Cas du Cuivre : Cu (Z=29) [Ar] 4s<sup>1</sup>3d<sup>10</sup>



**II.7.7. Comparaison des métaux de transition :**

**II.7.7.1 Rayons atomiques :**

Généralement, dans une même période du tableau périodique, les rayons atomiques diminuent au fur-et à mesure que le numéro atomique augmente. Cela s'explique par le fait que les orbitales sont de plus en plus remplies en électron, et donc plus proches du noyau. On observe aussi qu'en passant à la période suivante, les rayons atomiques sont

plus importants. En effet, on passe aux orbitales d'énergie supérieure, subissant un écrantage plus important, donc plus éloignées du noyau.

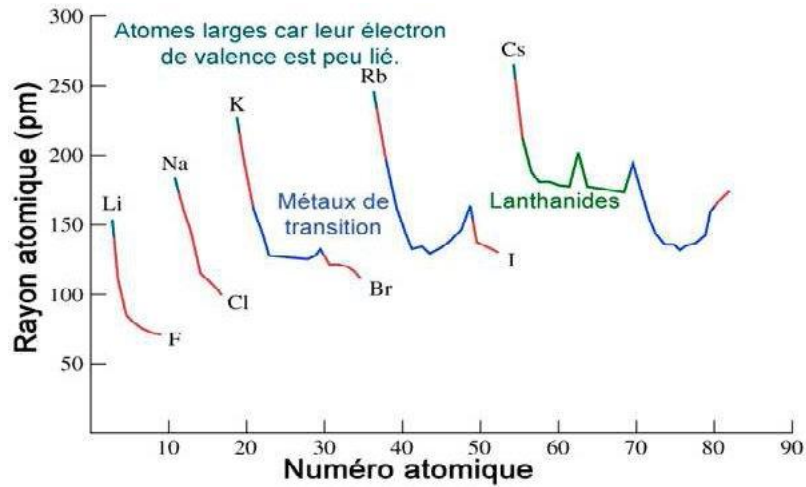


Figure II.6 : Rayons atomiques.

Cependant les métaux de transition ont la particularité de posséder des orbital «d» partiellement remplies. Ces orbitales, en théorie de valence, agissent comme des orbitales de cœur lorsqu'on les remplit, c'est-à-dire qu'elles se rapprochent du noyau.

Elles finissent par passer en dessous de l'orbitale «s» de valence. Celle-ci subit alors un écrantage de plus en plus important, éloignant les électrons de l'orbitale «s». Les atomes des groupes 8 à 12 possèdent donc des rayons plus importants. De plus, on observe que des atomes de taille voisine ont souvent une structure et des propriétés physiques proches. La deuxième et la troisième série des métaux de transition ont des rayons atomiques très proches, ce qui explique en partie leur Comportement similaire.

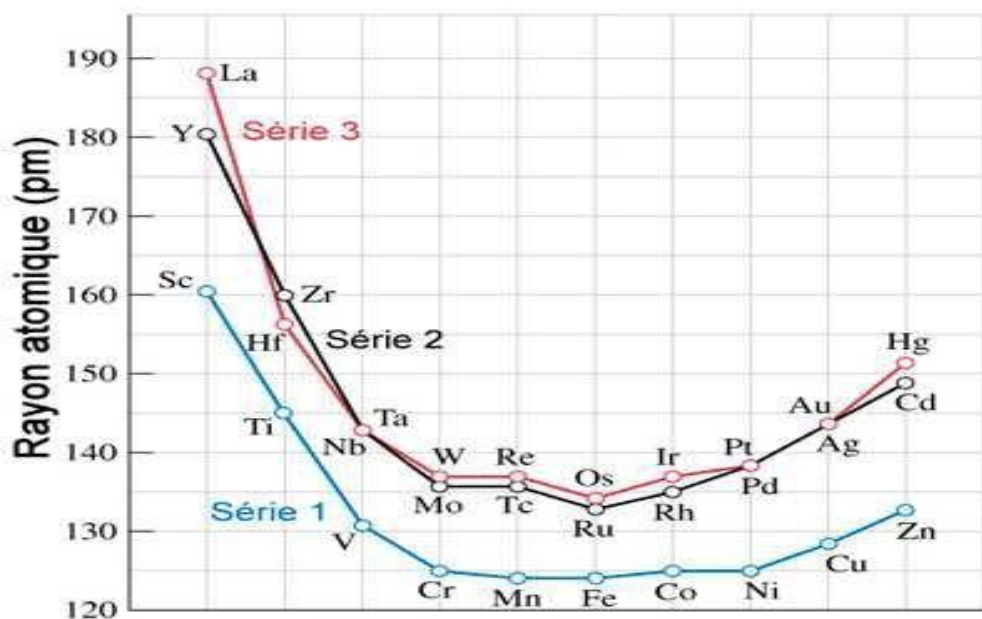


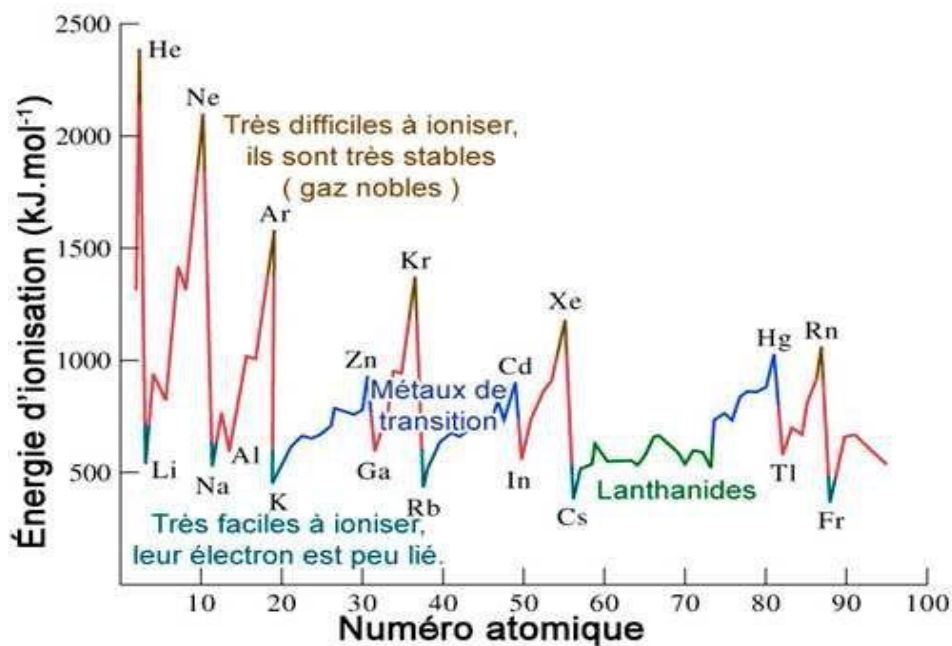
Figure II.7 : Rayons atomiques de chaque série des métaux de transition.

Remarque : Les lanthanides ont tous une taille voisine ; ils sont difficiles à séparer.

On observe aussi qu'un cation a un rayon atomique beaucoup plus faible que l'atome neutre. En effet le nombre d'électrons diminue, vidant les orbitales externes, tandis que la charge du noyau reste constante. Ex : Ti : 145 pm ,  $Ti^{3+}$  : 81 pm

**II.7.7 .2.Energie de première ionisation :**

Cette réaction est toujours endothermique. C'est l'énergie requise pour arracher un électron pour former un cation, à partir de la forme neutre. Dans une même période, l'énergie de première ionisation des atomes augmente au fur-et-à mesure que le numéro atomique augmente. En effet les orbitales sont de plus en plus remplies en électron, et donc plus liées au noyau. En passant à la période suivante, l'énergie d'ionisation tend à diminuer. Les atomes étant de plus en plus gros, l'écrantage est alors plus important, les électrons sont de moins en moins liés. Dans le cas des métaux de transition, on observe que l'énergie d'ionisation augmente effectivement avec le numéro atomique. Cependant en passant à la série suivante, l'énergie d'ionisation est supérieure, contrairement au reste de la classification.



**Figure II.8 :** Energie d'ionisation.

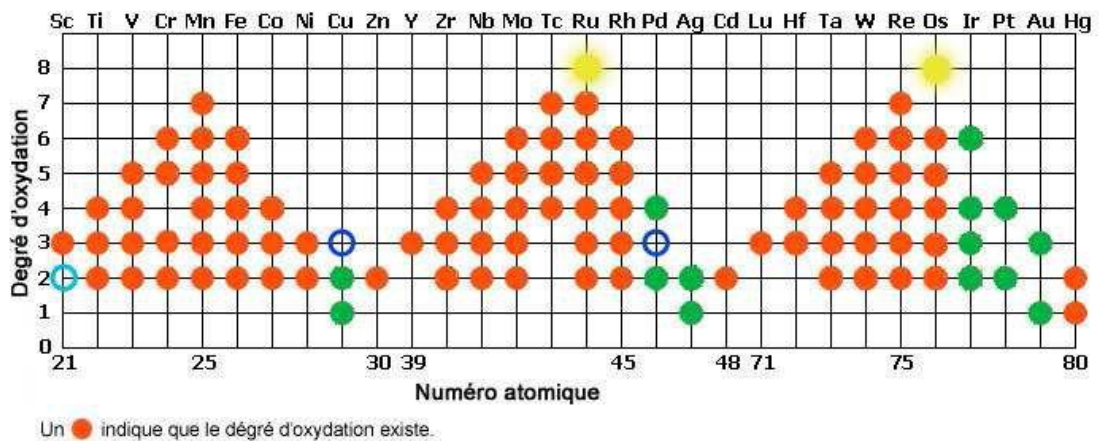
**II.7.7. 3.Température de fusion :**

Les métaux de transition possèdent des températures de fusion très élevées par rapport aux autres éléments. Leur température de fusion est liée à la force de liaison entre les noyaux au sein du métal, plus ils sont liés, plus ils fondent difficilement. On observe au sein d'une même série que les températures de fusion évoluent "en cloche". Lorsque l'on

passé à la série suivante, la température de fusion augmente. On observe une irrégularité au niveau du Manganèse, qui possède un point de fusion plus faible. En fait sa structure électronique étant plus stable (toutes ses orbitales de valence sont à moitié remplies), les noyaux se lient moins au sein du métal. Le Zinc, le Cadmium et le Mercure illustrent aussi ce phénomène, notamment le Mercure qui est liquide à température ambiante.

**II.7.7 .4.Degrés d'oxydation :**

Les métaux de transition possèdent de nombreux états d'oxydation, contrairement aux métaux des groupes 1 et 2. Le nombre de degrés d'oxydation augmente avec le nombre d'électrons de valence. Lorsqu'ils commencent à former des doublets d'électrons, le nombre de degrés d'oxydation diminue. On observe que plus la série n'est élevée, plus le nombre de degrés d'oxydation et la valeur possible d'un degré d'oxydation sont élevés.



**Figure II.9 :** Le degré d'oxydation.

**Particularités :**

- Le degré d'oxydation (+II) existe pour tous les éléments de la première série, Sauf le Scandium (Sc).
- L'Or III (Au) est stable, tandis que le Cuivre III (Cu) et le Palladium III (Pd) le sont peu.
- Le Ruthénium (Ru) et l'Osmium (Os) de degré d'oxydation (+VIII) existent. Ce sont des oxydants puissants.
- Les métaux nobles possèdent peu de degrés d'oxydation, ils sont difficiles à oxyder.

Remarque : En solution, les ions complexes qui se forment sont très souvent colorés.

**II.7.7 .5.Supraconductivité :**

La plupart des métaux de transition sont supraconducteurs. Cela veut dire qu'en dessous d'une certaine température, ils peuvent conduire l'électricité sans qu'il y ait dissipation de l'énergie (= sans pertes). La plupart des matériaux supraconducteurs le sont à très basse température, de l'ordre d'une cinquantaine de Kelvins, mais certains alliages peuvent être supraconducteurs à 140 K. Il existe des supraconducteurs organiques, notamment les fullerènes, les nanotubes ou certains plastiques. Bien que leur température de supraconductivité soit très faible, ils peuvent résister à des champs magnétiques très intenses [45].

## **II.8. Les propriétés physiques des métaux de transition :**

### **II.8.1. Les propriétés structurales :**

Les métaux de transition se présentent suivant trois structures principales, la structure cubique centrée, la structure cubique à faces centrées et la structure hexagonale compacte.

Les éléments des colonnes VA et VI A cristallisent dans la structure cubique centrée, dont chaque atome est entouré de huit proches voisins. Les coordonnées dans la maille élémentaire sont  $(0, 0, 0)$  ;  $(1/2, 1/2, 1/2)$ , la distance entre deux proches voisins est  $a\sqrt{3}/2$ , cette structure correspond au groupe spatial  $F43m$  qui fait intervenir 24 opérations de symétries. D'autres éléments de transition et plus particulièrement ceux de la huitième colonne du groupe des éléments de transition (Ni, Pd, Pt) cristallisent dans une structure cubique à faces centrées dont la base comporte des atomes ayant les positions  $(0, 0, 0)$  ;  $(1/2, 1/2, 0)$  ;  $(1/2, 0, 1/2)$  et  $(0, 1/2, 1/2)$  On note également les colonnes IIIA et IV A qui cristallisent dans une structure hexagonale compacte dont les atomes de la maille élémentaire occupent les positions  $(0, 0, 0)$  et  $(1/2, 2/3, 1/3)$ . Le groupe d'espace correspondant est  $P63m$ . D'après le tableau I.1, on remarque que les éléments des séries 3d, 4d et 5d se trouvant dans une même colonne possèdent la même structure cristalline, ceci se produit pour tous les éléments, à l'exception du Fe et du Co qui cristallisent respectivement dans les structures cc et hcp. Cette caractéristique est généralement due à la présence du magnétisme dans les métaux de transition la série 3d, et qui a été interprété à partir de la théorie de bandes canonique [46].

**Tableau II.5 :** Les structures cristallines et le paramètre de réseau des métaux de transition.

<b>Sc</b> hcp 3,31 5,27	<b>Ti</b> hcp 2,95 4,68	<b>V</b> cc 3,08	<b>Cr</b> cc 2,88	<b>Mn</b> cubique compl.	<b>Fe</b> cc 2,07	<b>Co</b> hcp 2,51 4,07	<b>Ni</b> cfc 3,52	<b>Cu</b> cfc 3,61	<b>Zn</b> hcp 2,66 4,95
<b>Y</b> hcp 3,65 5,73	<b>Zr</b> hcp 3,23 5,15	<b>Nb</b> cc 3,30	<b>Mo</b> cc 3,15	<b>Tc</b> hcp 2,74 4,40	<b>Ru</b> hcp 2,71 4,28	<b>Rh</b> cfc 3,80	<b>Pd</b> cfc 3,89	<b>Ag</b> cfc 4,09	<b>Cd</b> hcp 2,98 5,62
<b>La</b> hcp 3,77	<b>Hf</b> hcp 3,19 5,05	<b>Ta</b> cc 3,30	<b>W</b> cc 3,16	<b>Re</b> hcp 2,76 4,46	<b>Os</b> hcp 2,74 4,32	<b>Ir</b> cfc 3,84	<b>Pt</b> cfc 3,92	<b>Au</b> cfc 4,08	<b>Hg</b> Rhomb

**II.8.2. Les propriétés électroniques :**

Dans l'étude des métaux de transition, il convient d'étudier la structure électronique à partir de laquelle on détermine les caractéristiques du matériau notamment la largeur de la bande «d» et sa position. Dans la structure cubique centrée la largeur de la bande «d» représente la différence d'énergie entre le niveau d'énergie H12 et H25 [47], tandis que pour la structure cubique à faces centrées elle se déduit par la différence des niveaux x1 et x5. En général la largeur de cette bande varie de 5 à 10 ev. Une analyse détaillée des métaux de transition a montré l'existence d'importantes irrégularités, dans la densité d'états, nous notons: Pour les métaux de transition, dont la phase d'équilibre est une structure cubique à faces centrées, l'existence d'un pic de densité d'états près de haut de la bande, explique la stabilité de la structure. Tandis que pour les métaux de transition qui possèdent une phase d'équilibre cubique, on note l'existence d'un minimum de densité d'états, séparant la bande «d» en deux parties, ce minimum est confirmé par les mesures de la chaleur spécifique. Il correspond physiquement à une fonction d'onde liante pour la demie bande inférieure et une fonction antiliante pour la demie bande supérieure, ceci se produit du fait que le couplage spin orbite entraîne un élargissement de la structure de bande sans modification du centre de gravité de  $n(E)$ , il peut même introduire une bande d'énergie interdite dans la densité d'états.

**II.8.3. Propriétés mécaniques :**

On a vu que les métaux de transition offrent d'excellentes propriétés mécaniques car ils sont solides et se déforment bien, contrairement aux métaux classiques. Pour comparer les propriétés mécaniques des métaux, on utilise plusieurs tests qui permettent de déterminer des caractéristiques du métal.

**II.8.4. Essais de traction :**

On étire avec de plus en plus de force une barre métallique, et on étudie son comportement en fonction de la force appliquée, jusqu'à la rupture du métal. Cet essai permet de déterminer de nombreuses caractéristiques : la résistance mécanique, l'allongement, la striction, la limite d'élasticité ... On observe plusieurs phases d'évolution. La phase élastique, très courte, au cours de laquelle le métal peut retrouver sa forme d'origine. Et la phase plastique, où le métal s'allonge de plus en plus, c'est la déformation homogène, et enfin fini par diminuer et se briser, c'est la striction. On observe que les métaux ductiles possèdent une déformation plastique importante, tandis que les matériaux fragiles ont très peu de déformation plastique et rompent rapidement après la phase élastique.

**II.8.5. Essais de dureté :**

L'essai consiste à appliquer sur une surface métallique un pénétrateur, dont la forme varie selon l'essai, sous une certaine force. La méthode utilisée dépend du matériau à tester et de la rapidité voulue de la méthode. Il existe trois principales méthodes :

- Brinell : la plus facile à mettre en œuvre
- Rockwell : simple et rapide, mais demande une préparation et ne fonctionne que sur de petites pièces métalliques
- Vickers : la plus polyvalente, mais la plus difficile à mettre en œuvre.

**I.4 Métaux de transition 3d, 4d et 5d :**

21 44.956 <b>Sc</b> SCANDIUM	22 47.867 <b>Ti</b> TITANE	23 50.942 <b>V</b> VANADIUM	24 51.996 <b>Cr</b> CHROME	25 54.938 <b>Mn</b> MANGANÈSE	26 55.845 <b>Fe</b> FER	27 58.933 <b>Co</b> COBALT	28 58.693 <b>Ni</b> NICKEL	29 63.546 <b>Cu</b> CUIVRE	30 65.39 <b>Zn</b> ZINC
39 88.906 <b>Y</b> YTTRIUM	40 91.224 <b>Zr</b> ZIRCONIUM	41 92.906 <b>Nb</b> NIOBIUM	42 96.94 <b>Mo</b> MOLYBDÈNE	43 (98) <b>Tc</b> TECHNÉTIUM	44 101.07 <b>Ru</b> RUTHÉNIUM	45 102.91 <b>Rh</b> RHODIUM	46 106.42 <b>Pd</b> PALLADIUM	47 107.87 <b>Ag</b> ARGENT	48 112.41 <b>Cd</b> CADMIUM
57-71 Lanthanides	72 178.49 <b>Hf</b> HAFNIUM	73 180.95 <b>Ta</b> TANTALE	74 183.84 <b>W</b> TUNGSTÈNE	75 186.21 <b>Re</b> RHÉNIUM	76 190.23 <b>Os</b> OSMIUM	77 192.22 <b>Ir</b> IRIDIUM	78 195.08 <b>Pt</b> PLATINE	79 196.97 <b>Au</b> OR	80 200.59 <b>Hg</b> MERCURE

Les orbitales 3d, 4d, et 5d sont remplies respectivement dans ces 3 séries. Ces éléments possèdent un grand nombre d'électrons de valence et souvent un grand nombre d'orbitales vides ou partiellement occupées par les électrons de valence. Ils ont un caractère métallique :

- \_ Bons conducteurs de chaleur
- \_ Bons conducteurs d'électricité
- \_ Malléables et ductiles
- \_ Possibilités d'alliages
- \_ possèdent des T f et des T eb très élevées par rapport aux métaux alcalins.

Ex: Tungsten (W, Z = 74, 5d<sup>4</sup>), T<sub>f</sub> = 3410°C, T<sub>eb</sub> = 5660°C. Cesium (Cs, Z = 55, 6s<sup>1</sup>), T<sub>f</sub> = 28, 4°C, T<sub>eb</sub> = 678, 4°C.

Ils ont des propriétés réductrices et donc peuvent être attaque par acides.

Elément	Nombre d'oxydation	
Sc	0	+3
Ti	0	+2 +3 +4
V	0	+2 +3 +4 +5
Cr	0	+2 +3 +4 +5 +6
Mn	0	+2 +3 +4 +5 +6 +7
Fe	0	+2 +3 +4 +5 +6
Co	0	+1 +2 +3 +4
Ni	0	+2 +3 +4
Cu	0	+1 +2
Zn	0	+2

Ils ont une gamme très étendue de nombres d'oxydation. (Les nombres en rouges se trouvent plus souvent.).

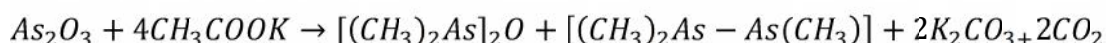
### II.8. Les Complexes Organométalliques

#### II. 8.1.Généralités Sur Les Complexes Organométalliques

La chimie des composés organométalliques est une discipline riche, tant au niveau de son contenu que de sa genèse et de son développement. Vieille de plus de 200 ans, elle est née en France et a fini par prendre l'ampleur qu'on lui connaît dans les pays anglo-saxons. Forte des quatorze prix Nobel décernés dans sa thématique, elle a amplement contribué à l'histoire de la chimie, en étant à la fois l'initiatrice du développement de nouveaux produits, de nouveaux mécanismes et de nouvelles techniques, tant au niveau du laboratoire qu'à l'échelle industrielle [48] .

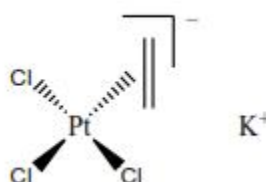
## II. 8.2.Présentation

La chimie organométallique a pris son essor dans les pays anglo-saxons, à partir de la fin du XX<sup>e</sup> siècle, à la suite de la découverte du ferrocène. C'est pourtant dans une pharmacie militaire parisienne qu'est née cette discipline, en 1760, lorsque Cadet de Gassicourt, qui y travaillait sur des encres contenant du cobalt, utilisa, pour leur préparation, des sels de cobalt contenant de l'arsenic. C'est ainsi qu'en réalisant la réaction ci-après, il découvrit le liquide fumant et malodorant appelé liquide de Cadet, et qui contient l'oxyde de cacodyle et la tétraméthylarsine (figure 1) :



**Figure II. 10** : Premier complexe organométallique élaboré par Cadet en 1760 [49].

Le XIX<sup>e</sup> siècle, quant à lui, est marqué par la découverte, en 1827, du premier complexe p : le sel de Zeise,  $K[PtCl_3(C_2H_4)]$  [50, 51], puis par les travaux de Frankland, qui synthétisa différents complexes métal-alkyle, particulièrement sensibles à l'air :  $ZnEt_2$  (1849),  $HgMe_2$  (1852),  $SnEt_4$  et  $BMe_3$  (1860), les dérivés du mercure et du zinc étant tout de suite utilisés pour la synthèse de nombreux autres composés organométalliques des groupes principaux [52] (figure 2).



**Figure II.11**: Sel de Zeise élaboré en 1827 [53,54].


Les composés organométalliques sont définis comme étant des composés chimiques renfermant au moins une liaison métal-carbone. La chimie organométallique se définit, par conséquent, comme la chimie des composés à liaison métal-carbone. Elle concerne en général la transformation des composés organiques à l'aide des métaux, que ceux-ci appartiennent aux groupes principaux, aux groupes de transition ou même à ceux des lanthanides et actinides, bien que plus rarement pour ces deux dernières catégories. Cette chimie combine par ailleurs des aspects de la chimie organique et de la chimie

inorganique, à travers l'interaction entre une espèce métallique inorganique et une molécule organique [55].

### **II. 8.3. Classification Des complexes organométalliques**

Les complexes organométalliques peuvent être classés suivant la nature de la liaison métal-carbone qu'ils contiennent. En effet, l'atome de carbone étant moyennement électronégatif (2.5 à l'échelle de Pauling), il n'est susceptible de former des liaisons ioniques qu'avec les éléments les plus électropositifs, tels les métaux de transition, dont l'électronégativité s'échelonne entre 1.3 (Hafnium) et 2.5 (Or). En évoluant des éléments les plus légers vers les plus lourds, cette électronégativité augmente plus fortement au sein d'une même période qu'au sein d'un même groupe. Ainsi, par comparaison aux métaux de la première série de transition (3d), les éléments plus lourds, appartenant aux séries 4d et 5d, s'avèrent plus électronégatifs et conduisent à la formation de liaisons ioniques nettement plus marquées. Avec tous les autres éléments, l'atome de carbone a tendance à former des liaisons de type covalent [56]. Les composés organométalliques, divers dans leurs types et leurs structures, sont déterminés par les configurations électroniques de l'ion métallique central et son mode de coordination aux ligands environnants. Ces derniers sont généralement corrélés avec la nature de l'élément métallique et son emplacement dans le tableau périodique. En conséquence, les composés organométalliques peuvent être classés, soit en tant que dérivés d'éléments des groupes principaux (n'impliquant dans leurs liaisons que des orbitales s et p), soit en tant que dérivés des métaux de transition (impliquant des orbitales d et probablement des orbitales f) [57]. Les éléments des groupes principaux forment généralement des liaisons covalentes métal-carbone de type s, à l'exception des métaux alcalins et alcalino-terreux qui génèrent des composés ioniques. Des structures déficitaires en électrons sont par ailleurs formées avec des éléments tels que le lithium, le béryllium et l'aluminium. Les éléments de transition, établissant des liaisons métal-carbone s-covalentes normales, conduisent par ailleurs à la formation de composés de types complexes p, impliquant des liaisons datives (figure 3) [58].

Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															



**Figure II.12 :** 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.

Dans ce qui suit, le classement des dérivés organométalliques des métaux de transition sera établi selon la classification 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. Le fait que certains composés soient spontanément inflammables à l'air ( $\text{Me}_2\text{Zn}$ ,  $\text{Me}_3\text{In}$ ,  $\text{Me}_3\text{Sb}$ ), alors que d'autres sont parfaitement stables en présence d'oxygène, est essentiellement dû à la différence de réactivité de leurs liaisons métal-carbone. Des facteurs incluant des orbitales vacantes ou la présence de doublets électroniques sur le métal, la possibilité de délocalisation d'électrons et le volume du groupe organique exercent une influence considérable sur le comportement chimique. A travers cette influence, ils affectent la réactivité de la liaison métal-carbone, et peuvent produire des différences significatives entre les composés organométalliques dérivés d'un même élément.

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.

**II.9. Ligands**

Un complexe organométallique est un composé chimique constitué d'un ou de plusieurs centre(s) métallique(s) lié(s) à un certain nombre de ligands. Il existe essentiellement deux types de ligands : ceux apportant une ou plusieurs paires d'électrons au métal, (ligands "pairs" notés L ou  $L_n$ , n étant le nombre de paires d'électrons données au métal), et ceux apportant un électron ou un nombre impair d'électrons au métal (des ligands "radicalaires" notés X (un électron) ou  $L_nX$  (nombre impair d'électrons)). Alors qu'un ligand L ou  $L_n$  ne prend formellement aucun électron au métal pour former la liaison métal-ligand, puisqu'il s'agit d'une liaison donneur-accepteur, le ligand X ou  $L_nX$  partage la liaison avec le métal en lui empruntant un électron, à l'instar des liaisons covalentes en chimie organique .

La structure et le comportement chimique des complexes organométalliques des métaux de transition sont largement déterminés par le ligand ; il est toutefois utile de comparer les propriétés des différents dérivés métalliques d'un même ligand. Ainsi, il est plus convenable de classer les dérivés des métaux de transition selon la nature du ligand, ou, plus exactement, selon le nombre d'électrons donnés par le ligand, afin que l'atome central puisse atteindre la configuration électronique du gaz rare le plus proche. Les ligands dans les complexes organométalliques de transition peuvent être généralement classés comme suit :

**II.9.1.Ligands radicalaires X à 1 électron :**

- H, F, Cl, Br, I
- OH, OR, SR, NH<sub>2</sub>, NR<sub>2</sub>, PR<sub>2</sub>, AsR<sub>2</sub>
- CH<sub>3</sub>, CR<sub>3</sub>, Ph, Ar, CH=CR<sub>2</sub>, C=CR, COR, SiR<sub>3</sub>, SnR<sub>3</sub>
- M(CO)<sub>n</sub> (M à nombre impair d'électrons), MCp(CO)<sub>n</sub> (M à nombre pair d'électrons)

**II.9.2.Ligands X<sub>2</sub> bivalents à 2 électrons :**

- =CH<sub>2</sub>, =CR<sub>2</sub>, =C=CR<sub>2</sub>
- =NR, =PR, =O
- -CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>-, -O-O-, CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>

**II.9.3.Ligands L à 2 électrons :**

- Donneurs d'un doublet non liant d'un hétéroatome :  
H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, ROH, R<sub>2</sub>O, THF, R<sub>2</sub>S  
NH<sub>3</sub>, NR<sub>3</sub>, PR<sub>3</sub>, P(OR)<sub>3</sub>, AsR<sub>3</sub>, SbR<sub>3</sub>  
N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CS, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, CH<sub>3</sub>CN, RCN, RNC, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>
- Donneurs d'un doublet de liaisons p :

C=C, C=C, C=O, C=S

- Donneurs d'un doublet de liaison s :

H-H, H-SiR<sub>3</sub>, H-CR<sub>3</sub>

1.8.4.Ligands X<sub>3</sub> à 3 électrons :

=CR, =N, =P

#### **II.9.4.Ligands LX radicalaires à 3 électrons :**

CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>, CHCHCH

CO<sub>2</sub>R, O<sub>2</sub>CNR<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>CNR<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>

Les ligands halogéno, alcoxy, alkylthio, amino, phosphido et NO, qui sont tous des ligands à 1 électron peuvent aussi être des ligands LX à 3 électrons, quand le métal est déficitaire en électrons, c'est-à-dire possède moins de 18 électrons de valence (vide supra).

#### **II.9.5.Ligands L<sub>2</sub> à 4 électrons :**

- CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, disulfures

- NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>PR<sub>2</sub>

- R<sub>2</sub>As(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>AsR<sub>2</sub>

- CH<sub>2</sub>=CH-CH=CH<sub>2</sub>, autres diènes...

#### **II.9.6.Ligands LX<sub>2</sub> à 4 électrons :**

- Les ligands oxo et nitrène, qui sont des ligands X<sub>2</sub>, peuvent devenir ligands LX<sub>2</sub>, quand le métal est déficitaire en électrons (possède moins de 18 électrons).

- Le ligand nitrène à 2 électrons forme un coude avec le métal, l'orbitale p n'interagissant pas avec le métal. En revanche, dans le ligand nitrène à 4 électrons, l'orbitale p de l'azote interagit avec l'orbitale d vacante du métal et l'enchaînement M-N-R est linéaire, comme par exemple dans Mo(NAr)<sub>3</sub>.

#### **II.9.7.Ligands L<sub>2</sub>X radicalaires à 5 électrons :**

- Les diényles

- Les hétéroatomes peuvent être incorporés dans les cycles, ce qui donne naissance à une très grande variété de ligands. Parmi les ligands L<sub>2</sub>X à 5 électrons les plus connus, notons par exemple le phospholyle C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>P de Mathey comparable au cyclopentadiényle, et le borabenzène de Herberich, dans lequel 5 électrons p sont délocalisés dans un cycle de 6 orbitales contigües.

- RB(C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)<sub>3</sub> avec R= H, alkyle, aryle

#### **II.9.8.Ligands LX<sub>3</sub> à 5 électrons :**

Les ligands X3 nitrure et phosphure peuvent devenir LX3 si le métal est déficitaire en électrons.

**II.9.10. Ligands L3 à 6 électrons :**

- C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, autres aromatiques et polyaromatiques, triènes cycliques, borazine
- C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>P, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S, ces 3 ligands sont cependant le plus souvent ligands L
- trisulfures, triamines, triphosphines

**II.9.11. Ligands L2X2 (divalents) à 6 électrons :**

Ligands tétra-azotés : porphyrines et phtalocyanines.

La porphyrine intervient comme ligand, coordinant l'atome de fer dans différents composés naturels tels les cytochromes (dont le cytochrome P450), l'hémoglobine et la myoglobine.

**II.9.12. Ligand L3X radicalaire à 7 électrons : C<sub>7</sub>H<sub>7</sub> (cycloheptatriényle)****II.9.13. Ligands L4, L5 et L6**

Inorganiques macrocycliques et cages donnant respectivement :

8, 10 et 12 électrons avec les hétéroatomes O (éther), N (amine), S (sulfure) et P (phosphines).

Le cyclooctatétrène C<sub>8</sub>H<sub>8</sub> (cot) est aussi parfois un ligand L4 à 8 électrons. Cependant, avec les métaux alcalins, les lanthanides et actinides, le cot existe sous forme ionique : le dianion aromatique cot<sup>-2</sup> avec 10 électrons (règle de Huckel : 4n+2 électrons p, n = 2). Il existe même les ligands L8 à 16 électrons (par exemple O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>) pour les gros ions des actinides.

**II.9.14. Ligands Z :**

Ces ligands Z sont des acides de Lewis qui n'apportent aucun électron au métal mais, au contraire, se lient au métal pour acquérir leur doublet manquant. Exemples: BH<sub>3</sub>, AlMe<sub>3</sub>.

**II.10. Caractéristiques des métaux de transition dans les complexes organométalliques**

La présence d'électrons d dans la couche de valence des métaux de transition distingue la chimie organométallique des éléments des groupes 3-12 du tableau périodique, à savoir les éléments de transition, de celle des groupes 1-2 et 12-18 correspondant aux éléments des groupes principaux. Les métaux de transition sont, par définition, des éléments à couches d incomplètes et leur dernière couche p (de valence) 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 [59].

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

### **II.10. 1. 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.

### **II.10. 2. 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.

### II.10. 3. Le Degré d'Oxydation, DO

Celui-ci devient évident quand le complexe contient seulement des ligands L ou Ln, puisque le DO est alors égal à la charge du complexe. Par exemple, dans  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , il apparaît clairement que le degré d'oxydation est +2. De même, le DO est égal à -2 dans le réactif de Collman  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ . Cependant, le DO n'apparaît plus aussi facilement quand le complexe contient des ligands X, comme c'est le cas dans  $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]^-$ . Il convient alors d'ajouter la charge au nombre de ligands X :  $\text{DO} = nX + q$ . Ainsi, pour le complexe anionique du fer précédent,  $\text{DO} = 1 + (-1) = 0$ . 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  $\text{FeL}_3\text{X}_3^+$ ,  $\text{DO} = 3 + 1 = 4$ .

### II.10. 4. La Coordinence, C

C'est le nombre de sites de coordination occupés. Ainsi, un ligand L ou X occupe un site, un ligand L<sub>2</sub> ou LX occupe deux sites, un ligand L<sub>3</sub> ou L<sub>2</sub>X occupe trois sites. Quand on a mis le complexe sous la forme  $\text{ML}_n\text{X}_p^q$ , la coordinence est  $C = nL + pX$  (sauf quand il y a un ou plusieurs ligands X<sub>2</sub> ou X<sub>3</sub>). Par exemple, pour  $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]^-$ , on a  $\text{FeL}_4\text{X}^-$ , c'est-à-dire :  $C = 4 + 1 = 5$ .

### II.10. 5. Règle des 18 électrons

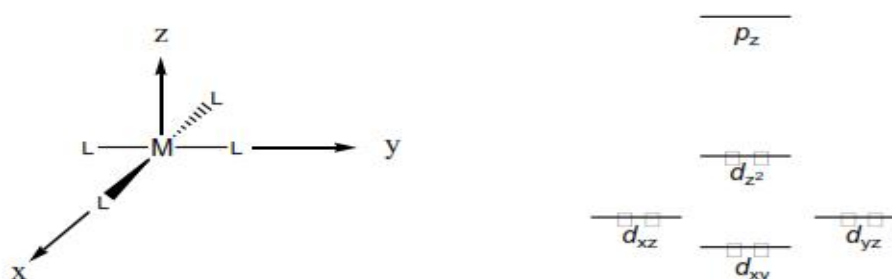
Le NEV est très souvent égal à 18, pour les complexes organométalliques des métaux de transition. La structure électronique à 18 électrons confère, la plupart du temps, une grande stabilité aux complexes organométalliques. C'est le cas, par exemple, des métaux carbonyles, des complexes sandwich dans 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...) [60–61]. 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 [62]. Cependant, le NEV s'écarte parfois du nombre 18. Il peut y avoir pour cela plusieurs raisons dont on peut citer :

- Contrairement aux métaux de transition situés à droite dans le tableau périodique, riches en électrons, et donc susceptibles de compléter leurs couches de valence à 18 électrons, ceux situés à gauche sont caractérisés par une tendance plus faible à respecter le NEV. Pour ces derniers, le NEV peut descendre jusqu'à 8, comme c'est le cas pour le titane dans le complexe  $[\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_4]$  où le  $\text{NEV} = 4 + 4 = 8$ .

- Les métaux nobles (2 et 3 lignes des métaux de transition : Ru et Os, Rh et Ir, Pd et Pt) et dont les complexes se caractérisent généralement par une activité catalytique notable, ont souvent une structure plan-carrée et un NEV de 16 qui leur confère une grande stabilité par rapport à la structure du gaz rare à 18 électrons. Ceci est dû au fait que l'orbitale pz d'énergie trop élevée, ne peut être occupée dans la géométrie plan-carrée (figure 4). Les complexes deviennent alors également stables avec ce doublet d'électrons en moins par rapport à la structure du gaz rare à 18 électrons. C'est la possibilité de réagir, afin d'atteindre transitoirement 18 électrons de valence, qui confère par ailleurs à ces complexes leurs propriétés catalytiques particulières.

Il est enfin à signaler que la configuration et le mode de coordination de tels métaux nobles nous intéresse particulièrement, étant donné la structure de nos propres complexes organométalliques dérivés de platine(II).



**Figure II.13 :** Géométrie et diagramme d'énergie des complexes plan-carré de métaux nobles utilisés comme catalyseurs.

- Pour les métaux de transition les plus à droite, notamment ceux de la colonne du cuivre, et pour des raisons configurationnelles, la tendance est souvent d'avoir un NEV égal à 14 dans les complexes organométalliques. Ainsi, un grand nombre de complexes à 14 électrons existe et dont la structure est de type MLX (M = Cu, Ag, Au ; L = phosphine par exemple, X = halogéno par exemple). Suite à cet aperçu sur les complexes organométalliques en général, nous évoquerons dans ce qui suit quelques généralités concernant la chimie des complexes p métal-diène, faisant l'objet de notre travail, et dont la diversité des domaines d'application et l'intérêt industriel sont avérés.

### **II.11. Applications des complexes organométalliques**

L'intérêt suscité par la chimie des complexes organométalliques se justifie par la grande diversité et la disparité de leurs domaines d'application, qui ne cessent de se développer dans tous les domaines de la chimie et qui débordent même sur ceux de la physique, la métallurgie et la chimie bio-inorganique. Ces complexes s'avèrent posséder un large éventail d'applications industrielles, dont la synthèse de colorants, de molécules bioactives, de nouveaux matériaux organiques tels que les semi-conducteurs organiques, de cristaux liquides,... [63–64]. Les complexes organométalliques peuvent intervenir par ailleurs, aussi bien en tant que réactifs qu'en tant que catalyseurs. C'est la liaison métal-ligand, de par sa force intermédiaire, qui régit la réactivité subtile de ces entités organométalliques. Le procédé Monsanto permet, par exemple, de produire l'acide acétique à l'échelle de la tonne et le procédé de Ziegler-Natta s'utilise également pour produire des polymères à grande échelle [65–66]. Tel que cela a été évoqué au préalable, l'intérêt de ces complexes est d'autant plus 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. Quelques unes de ces applications, et notamment celles concernant l'application des complexes de platine(II) dans le domaine de la catalyse, seront évoquées dans des paragraphes ultérieurs de ce même chapitre.

## **CHAPITRE 2 : Les Complexes organométallique**

---

### **II.12. Conclusion**

Ce chapitre est consacré aux quelques définitions fondamentales sur les complexes organométalliques et la liaison de coordination et ceci. Après avoir rappelé les règles de stabilité des métaux de transition (la règle de 18 électrons). L'intérêt de ce chapitre est de préparer le lecteur à contenir les résultats de nos travaux de recherche.

## Chapitre III: Etude théorique de deux complexes

### III. Etude théorique et comparative du complexe $[\text{Mn}(\text{L})_2^{+2}, 2(\text{ClO}_4)^-]$

#### III.1 Introduction

Le complexe  $[\text{Mn}(\text{L})_2^{+2}, 2(\text{ClO}_4)^-]$  synthétisé au niveau du laboratoire d'ingénierie et sciences des matériaux avancés (ISMA) de l'université de Khenchela et caractérisé à l'aide des rayons X. En suite une étude théorique a été effectuée à l'aide des calculs quantiques pour déterminer les différents paramètres géométriques des complexes mentionnés et les comparer avec les résultats expérimentaux.

#### III.2 optimisations de géométrie

Les calculs effectués sur le complexe  $[\text{Mn}(\text{L})_2^{+2}, 2(\text{ClO}_4)^-]$  en utilisant la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ. Le Tableau 1 résume les résultats concernant les paramètres géométriques du complexe déterminés avec les différentes bases.

**Tableaux III. 1 :** Distances interatomiques expérimentales et calculées en (Å) du complexe Mn(II) en méthode DFT/UB3LYP/ au niveau LanL2DZ.

Distances	Exp	Calculees Sym $C_{2v}$	Calculees Sym $C_1$	distance s	Exp	Calculees Sym $C_{2v}$	Calculees Sym $C_1$
Mn-N <sub>2</sub>	2.254	2.295	2.196	N <sub>8</sub> -C <sub>13</sub>	1.331	1.358	1.365
Mn-N <sub>3</sub>	2.210	2.260	2.265	N <sub>9</sub> -C <sub>14</sub>	1.243	1.307	1.308
Mn-N <sub>4</sub>	2.289	2.295	2.313	N <sub>10</sub> -C <sub>14</sub>	1.317	1.405	1.297
Mn-N <sub>7</sub>	2.292	2.311	2.303	C <sub>14</sub> -C <sub>13</sub>	1.498	1.476	1.481
Mn-N <sub>8</sub>	2.225	2.261	2.256	C <sub>10</sub> -C <sub>9</sub>	1.413	1.406	1.441
Mn-N <sub>9</sub>	2.239	2.311	2.139	C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub>	1.353	1.415	1.474
N <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	1.260	1.314	1.362	C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub>	1.391	1.406	1.425
N <sub>3</sub> -C <sub>2</sub>	1.334	1.364	1.362	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.373	1.412	1.399
N <sub>3</sub> -C <sub>6</sub>	1.326	1.364	1.359	C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1.397	1.412	1.424
N <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	1.331	1.392	1.351	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1.375	1.408	1.408
N <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	1.251	1.314	1.339	N <sub>5</sub> -O <sub>2</sub>	1.422	1.444	1.387
N <sub>5</sub> -C <sub>7</sub>	1.336	1.392	1.370	N <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	1.464	1.444	1.404
N <sub>6</sub> -C <sub>8</sub>	1.330	1.405	1.350	N <sub>6</sub> -O <sub>3</sub>	1.433	1.411	1.450
N <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	1.260	1.307	1.296	N <sub>10</sub> -O <sub>4</sub>	1.454	1.411	1.421
N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub>	1.317	1.358	1.341				

## Chapitre III: Etude théorique de deux complexes

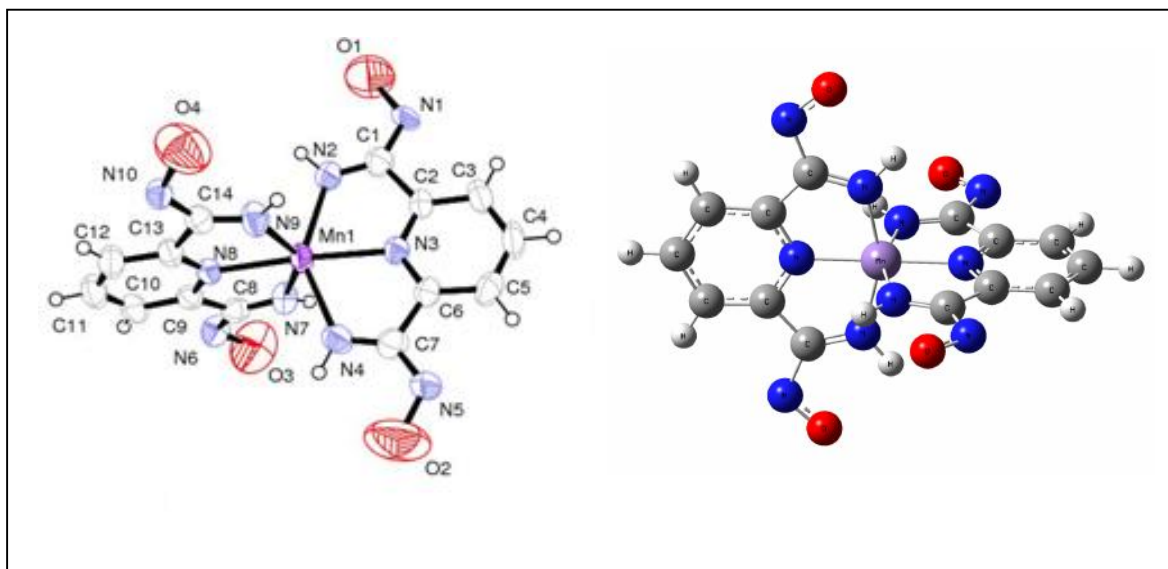
**Tableaux III. 2 :** Angles Expérimentale et calculées en (deg) du complexe Mn(II) obtenus a laide de la méthode DFT/UB3LYP/ au niveau LanL2DZ.

Angels	Exp	Calc Sym C <sub>2v</sub>	Calc Sym C <sub>1</sub>	Angels	Exp	Calc Sym C <sub>2v</sub>	Calc Sym C <sub>1</sub>
N <sub>2</sub> -Mn-N <sub>3</sub>	071.39	078.58	075.90	Mn-N <sub>3</sub> -C <sub>2</sub>	120.20	119.33	121.30
N <sub>2</sub> -Mn-N <sub>4</sub>	142.11	147.17	149.20	Mn-N <sub>3</sub> -C <sub>6</sub>	120.40	119.33	120.09
N <sub>2</sub> -Mn-N <sub>9</sub>	093.01	092.17	091.50	Mn-N <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	116.50	116.11	117.21
N <sub>2</sub> -Mn-N <sub>8</sub>	109.00	101.41	108.70	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N <sub>3</sub>	111.80	109.50	110.50
N <sub>2</sub> -Mn-N <sub>7</sub>	098.84	092.17	090.40	N <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	112.40	109.50	108.59
N <sub>3</sub> -Mn-N <sub>4</sub>	070.89	078.58	077.40	Mn-N <sub>9</sub> -C <sub>14</sub>	118.80	115.13	114.15
N <sub>3</sub> -Mn-N <sub>7</sub>	105.75	101.06	102.60	Mn-N <sub>8</sub> -C <sub>13</sub>	118.60	118.83	119.03
N <sub>3</sub> -Mn-N <sub>8</sub>	176.11	180.00	170.90	Mn-N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub>	120.60	118.83	120.73
N <sub>3</sub> -Mn-N <sub>9</sub>	112.44	101.06	100.16	Mn-N <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	118.10	115.13	117.33
N <sub>4</sub> -Mn-N <sub>7</sub>	094.63	092.17	93.30	C <sub>14</sub> -C <sub>13</sub> -N <sub>8</sub>	113.00	110.03	111.09
N <sub>4</sub> -Mn-N <sub>8</sub>	108.87	101.41	102.10	N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> -C <sub>8</sub>	113.30	110.03	111.93
N <sub>4</sub> -Mn-N <sub>9</sub>	097.90	092.17	098.40	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	118.70	118.14	117.10
N <sub>7</sub> -Mn-N <sub>8</sub>	070.37	078.93	078.10	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	119.30	120.60	119.99
N <sub>7</sub> -Mn-N <sub>9</sub>	141.81	147.87	141.90	C <sub>6</sub> -N <sub>3</sub> -C <sub>2</sub>	119.40	121.32	120.52
N <sub>8</sub> -Mn-N <sub>9</sub>	071.44	078.93	074.50	C <sub>13</sub> -N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub>	120.70	122.33	123.03
Mn-N <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	117.90	116.11	128.01	C <sub>12</sub> -C <sub>11</sub> -C <sub>10</sub>	122.20	121.03	120.93

Les Tableaux 1 et 2 rassemblent les résultats des paramètres géométriques du complexe  $[\text{Mn}(\text{L})_2^{+2}, 2(\text{ClO}_4)^-]$ . L'analyse des résultats de ces tableaux montre qu'il existe un très bon accord entre les résultats expérimentaux et celles obtenus a l'aide des calculs théorique [67, 68-70]. Il ressort clairement que les paramètres géométriques expérimentaux sont légèrement plus inferieur que les paramètres obtenus théoriquement ceci due que les résultats expérimentaux sont déterminés a l'état solide par contre les paramètres théorique sont calcules a l'état gazeux ou la plus grande différences entre les paramètres de la structure optimisée et celles déterminés par la diffraction des rayons X pour les longueurs et les angles pour les deux symétrie C<sub>2v</sub> et C<sub>1</sub>, sont Respectivement 0,05 Å et 0,1 Å (Mn-N) et 11,38°, 12,28 °(N-Mn-N) [71-73]. La structure moléculaire

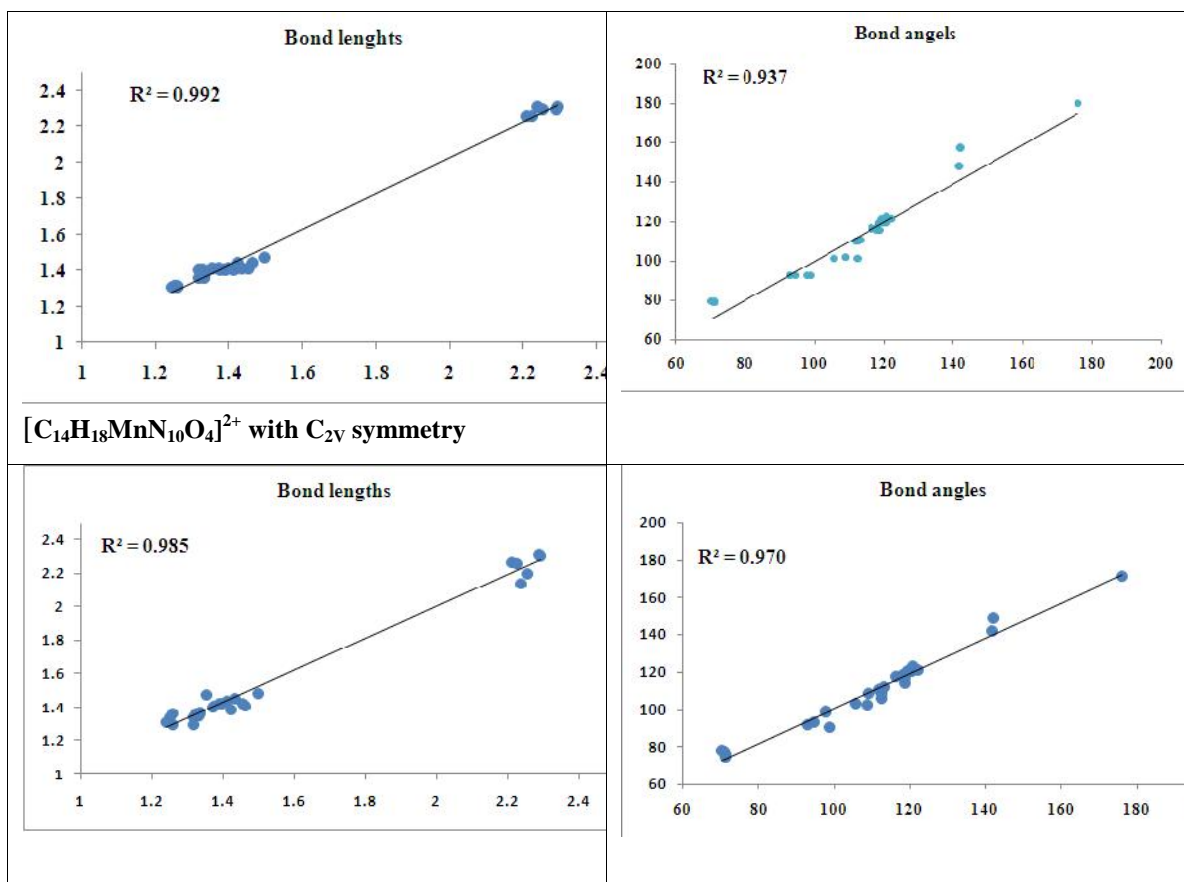
## Chapitre III: Etude théorique de deux complexes

optimisée et les graphes de distribution entre les résultats expérimentaux et les résultats calculés pour les longueurs de liaison et les angles de liaison sont présentés sur les figures 1et 2 respectivement.



**Figure III.1:** structure moléculaire optimisée du complexe  $[C_{14}H_{18}MnN_{10}O_4]^{2+}$  obtenus en méthode DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ.

## Chapitre III: Etude théorique de deux complexes



**Figure III.2.** Les graphes de corrélation entre les résultats expérimentaux et calculés pour les distances interatomiques et les angles du complexe  $[C_{14}H_{18}MnN_{10}O_4]^{2+}$  avec les deux symétries  $C_{2v}$  et  $C_1$ .

L'analyse des résultats de la figure 2. Confirme l'existence d'un très bon accord entre les résultats expérimentaux et théoriques ce résultat est justifié avec les valeurs de la constante de corrélation ( $R^2$ ) pour les deux symétries  $C_{2v}$  et  $C_1$  qui est égale (0.992, 0.985) pour les distances interatomiques et (0.937, 0.97) pour les angles respectivement.

### III. 3 Etude vibrationnelle:

Un calcul vibrationnel a été effectué sur le complexe  $[Mn(L)_2^{+2}, 2(ClO_4)^-]$  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 3 résume les résultats concernant les fréquences des modes de vibration.

## Chapitre III: Etude théorique de deux complexes

**Tableaux III. 3 :** Fréquences des modes de vibration les plus intense ( $\omega_i$  en  $\text{cm}^{-1}$ ) et l'intensité IR en  $\text{km/mol}$  en méthode DFT/UB3LYP (LANL2DZ) du complexe en symétrie  $C_{2v}$ .

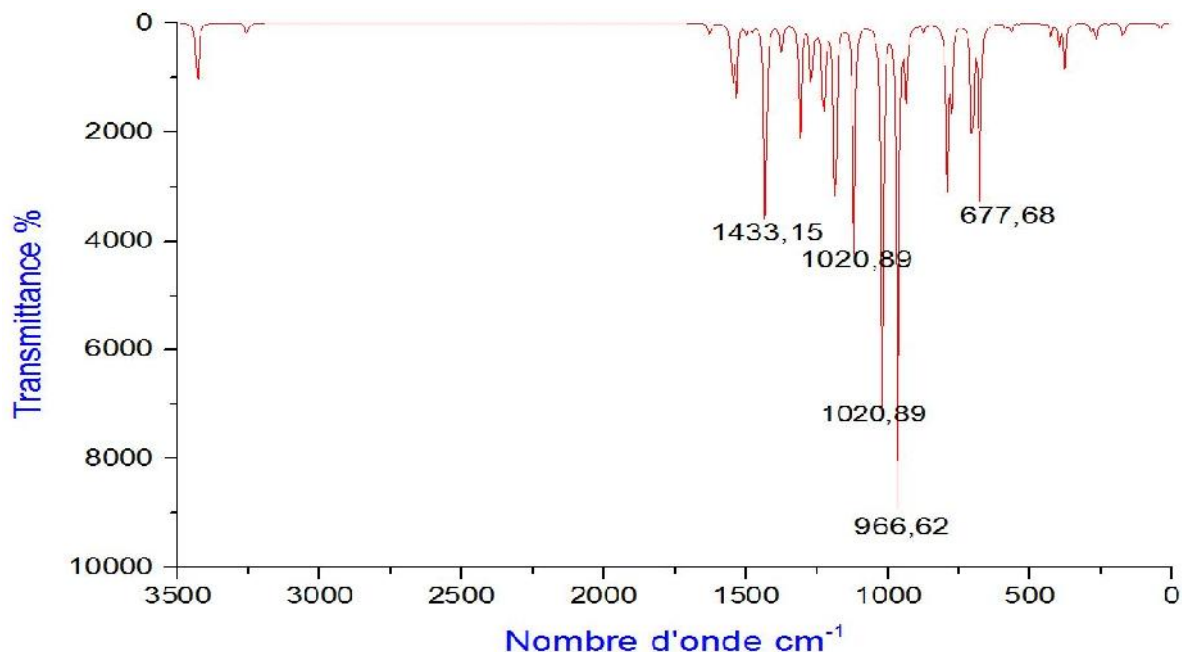
Fréquences les plus intense ( $\omega_i$ en $\text{cm}^{-1}$ ) et l'intensité IR en $\text{km/mol}$ en methode DFT/UB3LYP (LANL2DZ)						
Complexe $C_{14}H_{18}MnN_{10}O_4J^2$	378.5142	399.3867	677.6826	703.7008	791.7530	966.6227
	B2/ 242.372	A1/ 117.1027	B1/ 1026.202	B2/ 939.896	B2/ 706.107	B1/ 2621.143
	1020.8931	1120.7835	1186.8412	1432.3873	1433.1458	1534.6395
	B2/ 2171.07	B1/ 1259.507	B2/ 1473.848	B2/ 484.528	B1/ 838.765	B1/435.9399
	1549.4604	3243.5034	3244.1529	3252.3703	3254.1689	3262.0458
B2/ 369.713	A1/ 3.1349	A1/ 3.2745	B2/ 12.3853	B1/ 23.1505	A1/ 30.0865	
3262.6334	3430.1912	3433.6312				
A1/ 17.0765	B1/ 129.0145	B2/ 250.6253				

Le tableau 3 présente les fréquences des modes de vibration théorique les plus intense du complexe a basse de Mn(II). L'examen des résultants de ce tableau montre que les fréquences d'élongation des déférentes liaison sont données comme suit:  $\nu_{NH}$  (3430 et  $3433 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_{CH}$  ( $3244 - 3252 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_{N=O}$  ( $1534 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_{C=N}$  et  $\nu_{C=C}$  ( $1120 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_{C=N}$  dans la pyridine ( $966,62 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_{Mn-N}$  ( $677$  et  $399,39 \text{ cm}^{-1}$ ). Ces fréquences ne sont pas mises à l'échelle et ce sont des fréquences anharmoniques et les fréquences harmoniques sont de 0,961.

### III.4 Spectre théorique des fréquences de vibration IR

La figure 3 presente le spectre théorique des fréquences de vibration IR obtenus en method DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ

## Chapitre III: Etude théorique de deux complexes



**Figure III.3.** Spectre théorique des fréquences de vibration IR du complexe

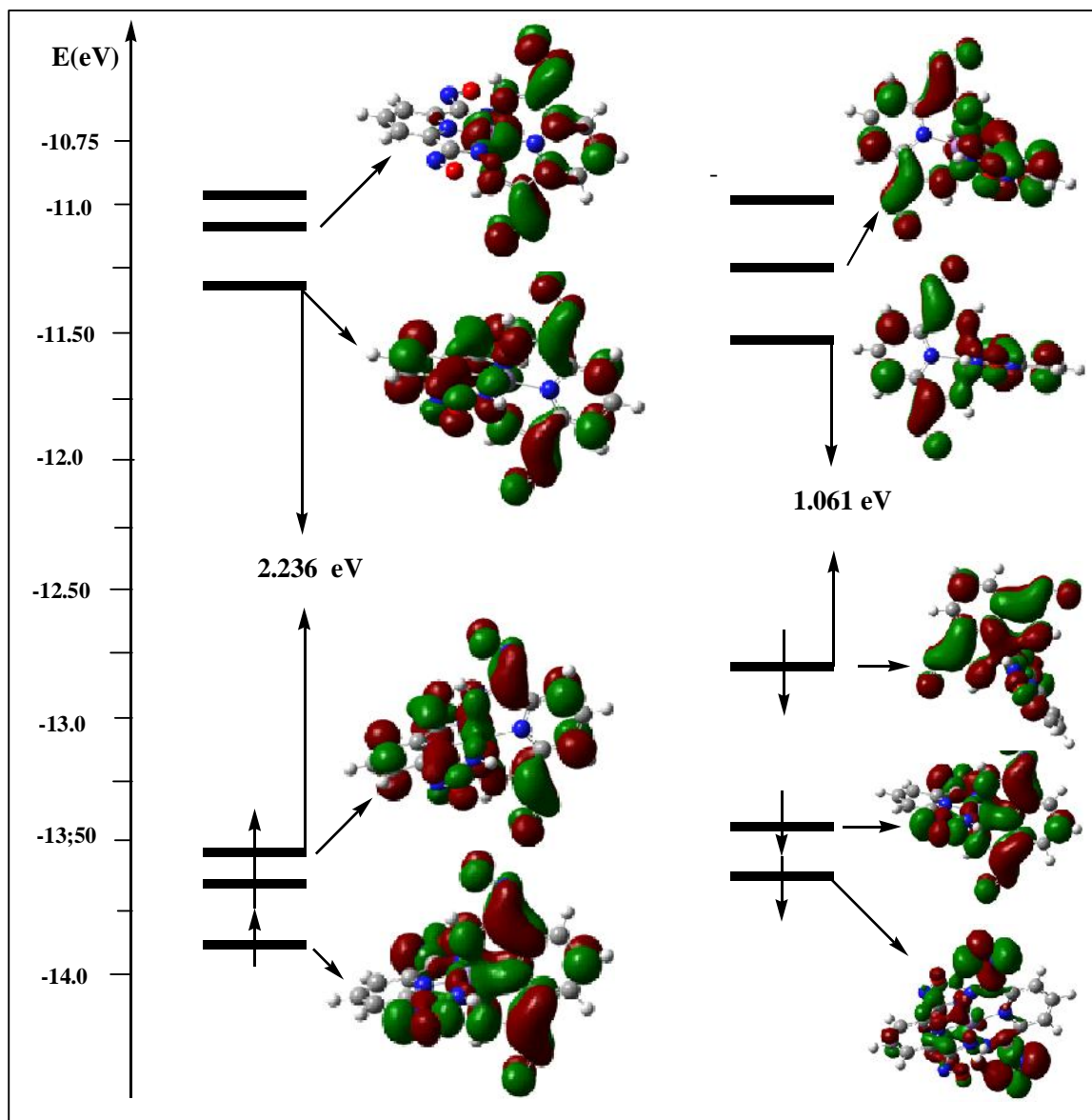
$[C_{14}H_{18}MnN_{10}O_4]^{2+}$  avec la symétrie  $C_{2v}$  en méthode DFT/UB3LYP/(LANL2DZ).

La figure 3 présente le spectre théorique des fréquences de vibration IR 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 l'état stationnaire ayant un minimum d'hyper surface de l'énergie potentielle.

les pics les plus intense correspondent aux élongation des liaisons azote –hydrogéné (N-H) , carbone –hydrogéné (C-H) et carbone – carbone (C-C) Les diagrammes des orbitales moléculaires et le pourcentage de la contribution des OA dans les orbitales moléculaires sélectionnées de  $[C_{14}H_{18}MnN_{10}O_4]^{2+}$  Les orbitales moléculaires (MOs) et leurs diagrammes d'énergie sont importants pour déterminer les propriétés moléculaires (la réactivité chimique). En particulier, les orbitales moléculaires frontalières (FMOs) jouent un rôle important dans la détermination de la réactivité chimique. Les diagrammes d'énergie de HOMO<sup>-2</sup> à LUMO<sup>+2</sup> sont donnés sur la [figure III.4].

L'orbitale moléculaire la haute occupe (HOMO) et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO) du complexe de Mn sont concentrés sur l'atome de Mn et le ligand et le gap énergétique HOMO-LUMO est de 2,236 eV et 1,06 eV pour les deux spin orbitales spin alpha et beta respectivement.

Le Diagramme des orbitales moléculaires -spin et - Spin respectivement pour le complexe  $[C_{14}H_{18}MnN_{10}O_4]^{2+}$  obtenus en méthode DFT / UB3LYP au niveau LanL2DZ représente sur la figure 4.



**Figure III.4 :** Diagramme énergétique des orbitales moléculaires du complexe à base de Mn (II).

### III. 5 Etude théorique et comparative du complexe $[\text{Fe}(\text{L})_2^{+2}, 2(\text{ClO}_4)^-]$

#### III.5.1 Introduction

Le complexe  $[\text{Fe}(\text{L})_2, 2(\text{ClO}_4)]$  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

## Chapitre III: Etude théorique de deux complexes

les paramètres géométriques et pour voir la stabilité de ce complexe en suite l'effet de la substitution du métal Mn par Fe en se basent sur le concepte de l'analogie isolobale .

### III.5.2 optimisations de géométrie

Les calculs effectués sur le complexe  $[\text{Fe}(\text{L})_2^{+2}, 2(\text{ClO}_4)^-]$  en utilisant la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau LanL2DZ. Le Tableau 1 résume les résultats concernant les paramètres géométriques du complexe déterminé avec les différentes bases.

**Tableaux III.4.** Distances interatomique expérimentales et calculées en (Å) du complexe Fe(II) en méthode DFT/UB3LYP/ au niveau LanL2DZ.

Distances	Exp	Calculées		Bonds	Exp	Calculées	
		Sym $C_{2v}$	Sym $C_1$			Sym $C_{2v}$	Sym $C_1$
Fe-N <sub>2</sub>		2.03748	2.196	N <sub>8</sub> -C <sub>13</sub>	1.331	1.36455	1.365
Fe -N <sub>3</sub>		1.93125	2.265	N <sub>9</sub> -C <sub>14</sub>	1.243	1.50078	1.308
Fe -N <sub>4</sub>		2.03748	2.313	N <sub>10</sub> -C <sub>14</sub>	1.317	1.30123	1.297
Fe -N <sub>7</sub>		2.03753	2.303	C <sub>14</sub> -C <sub>13</sub>	1.498	1.46891	1.481
Fe -N <sub>8</sub>		1.93128	2.256	C <sub>10</sub> -C <sub>9</sub>	1.413	1.40696	1.441
Fe -N <sub>9</sub>		2.03753	2.139	C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub>	1.353	1.41145	1.474
N <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	1.260	1.50084	1.362	C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub>	1.391	1.40696	1.425
N <sub>3</sub> -C <sub>2</sub>	1.334	1.36454	1.362	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.373	1.41145	1.399
N <sub>3</sub> -C <sub>6</sub>	1.326	1.36454	1.359	C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1.397	1.41145	1.424
N <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	1.331	1.30121	1.351	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1.375	1.40696	1.408
N <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	1.251	1.50084	1.339	N <sub>5</sub> -O <sub>2</sub>	1.422	1.40500	1.387
N <sub>5</sub> -C <sub>7</sub>	1.336	1.30121	1.370	N <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	1.464	1.40500	1.404
N <sub>6</sub> -C <sub>8</sub>	1.330	1.30123	1.350	N <sub>6</sub> -O <sub>3</sub>	1.433	1.40501	1.450
N <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	1.260	1.50078	1.296	N <sub>10</sub> -O <sub>4</sub>	1.454	1.40501	1.421
N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub>	1.317	1.36455	1.341				

## Chapitre III: Etude théorique de deux complexes

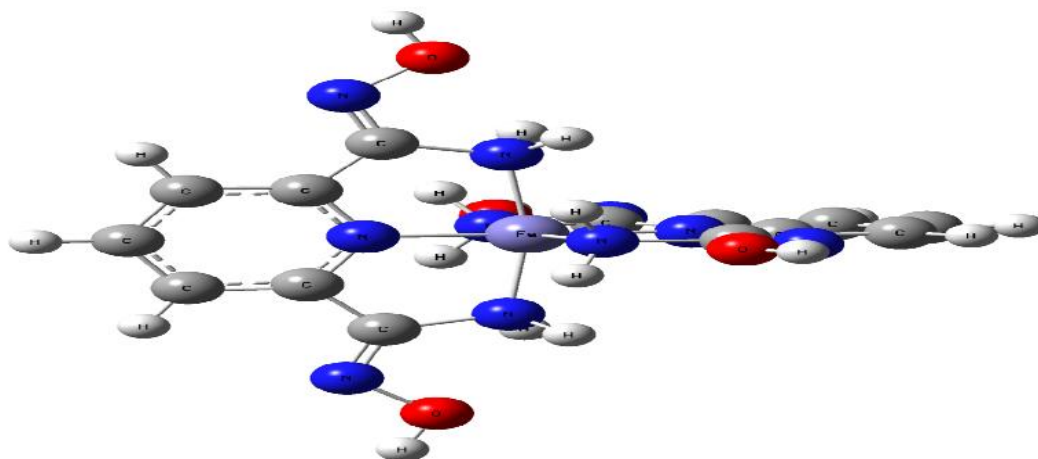
**Tableaux III.5.** Angles Expérimentale et calculées en (deg) du complexe Fe(II) obtenus a laide de la méthode DFT/UB3LYP/ au niveau LanL2DZ.

Angels	Exp	Calc Sym C <sub>2v</sub>	Calc Sym C <sub>1</sub>	Angels	Exp	Calc Sym C <sub>2v</sub>	Calc Sym C <sub>1</sub>
N <sub>2</sub> - Fe -N <sub>3</sub>		83.479	075.90	Fe -N <sub>3</sub> -C <sub>2</sub>		119.087	121.30
N <sub>2</sub> - Fe -N <sub>4</sub>		166.98	149.20	Fe -N <sub>3</sub> -C <sub>6</sub>		119.087	120.09
N <sub>2</sub> - Fe -N <sub>9</sub>		90.742	091.50	Fe -N <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>		44.6281	117.21
N <sub>2</sub> - Fe -N <sub>8</sub>		96.521	108.70	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N <sub>3</sub>		113.178	110.50
N <sub>2</sub> - Fe -N <sub>7</sub>		90.736	090.40	N <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>		113.178	108.59
N <sub>3</sub> - Fe -N <sub>4</sub>		83.479	077.40	Fe -N <sub>9</sub> -C <sub>14</sub>		109.224	114.15
N <sub>3</sub> - Fe -N <sub>7</sub>		96.528	102.60	Fe -N <sub>8</sub> -C <sub>13</sub>		119.084	119.03
N <sub>3</sub> - Fe -N <sub>8</sub>		180.00	170.90	Fe -N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub>		119.084	120.73
N <sub>3</sub> - Fe -N <sub>9</sub>		96.528	100.16	Fe -N <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>		109.224	117.33
N <sub>4</sub> - Fe -N <sub>7</sub>		90.742	93.30	C <sub>14</sub> -C <sub>13</sub> -N <sub>8</sub>		113.179	111.09
N <sub>4</sub> - Fe -N <sub>8</sub>		96.521	102.10	N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub> -C <sub>8</sub>		113.176	111.93
N <sub>4</sub> - Fe -N <sub>9</sub>		90.736	098.40	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>		126.366	117.10
N <sub>7</sub> - Fe -N <sub>8</sub>		83.472	078.10	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>		120.600	119.99
N <sub>7</sub> - Fe -N <sub>9</sub>		166.94	141.90	C <sub>6</sub> -N <sub>3</sub> -C <sub>2</sub>		121.824	120.52
N <sub>8</sub> - Fe -N <sub>9</sub>		83.472	074.50	C <sub>13</sub> -N <sub>8</sub> -C <sub>9</sub>		121.821	123.03
Fe -N <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>		109.26	128.01	C <sub>12</sub> -C <sub>11</sub> -C <sub>10</sub>		120.599	120.93

Les Tableaux 1 et 2 rassemblent les résultats des paramètres géométriques du complexe [Fe(L)<sub>2</sub><sup>+2</sup>, 2(ClO<sub>4</sub>)<sup>-</sup>]. L'analyse des résultats de ces tableaux montre qu'il existe un très bon accord entre les résultats expérimentaux et celles obtenus à l'aide des calculs théorique. Il ressort clairement que les paramètres géométriques expérimentaux concernent les ligands sont légèrement plus inférieure que les paramètres obtenus théoriquement ceci due que les résultats expérimentaux sont déterminés à l'état solide par contre les paramètres théorique sont calculés à l'état gazeux en plus l'effet de la substitution du Mn avec Fe ou la plus grande différences entre les paramètres de la structure optimisée

## Chapitre III: Etude théorique de deux complexes

et celles déterminés par la diffraction des rayons X pour les longueurs et les angles pour les deux symétrie  $C_{2v}$  et  $C_1$ , sont Respectivement 0,15 Å et 0,1 Å (Fe-N) et 11,38°, 12,28 °(N-Fe-N). La structure moléculaire optimisée sont présentés sur les figure 5.



**Figure III.5:** structure moléculaire optimisée du complexe  $[C_{14}H_{18}FeN_{10}O_4]^{2+}$  obtenus en méthode DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ.

### III.5.3 Etude vibrationnelle:

Un calcul vibrationnel a été effectués sur le complexe  $[Fe(L)_2^{+2}, 2(ClO_4)^-]$  a 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 3 résume les résultats concernant les fréquences des modes de vibration.

## Chapitre III: Etude théorique de deux complexes

**Tableaux III. 6 :** Fréquences des modes de vibration les plus intense ( $\omega_i$  en  $\text{cm}^{-1}$ ) et l'intensité IR en  $\text{km/mol}$  en méthode DFT/UB3LYP (LANL2DZ) du complexe en symétrie  $C_{2v}$ .

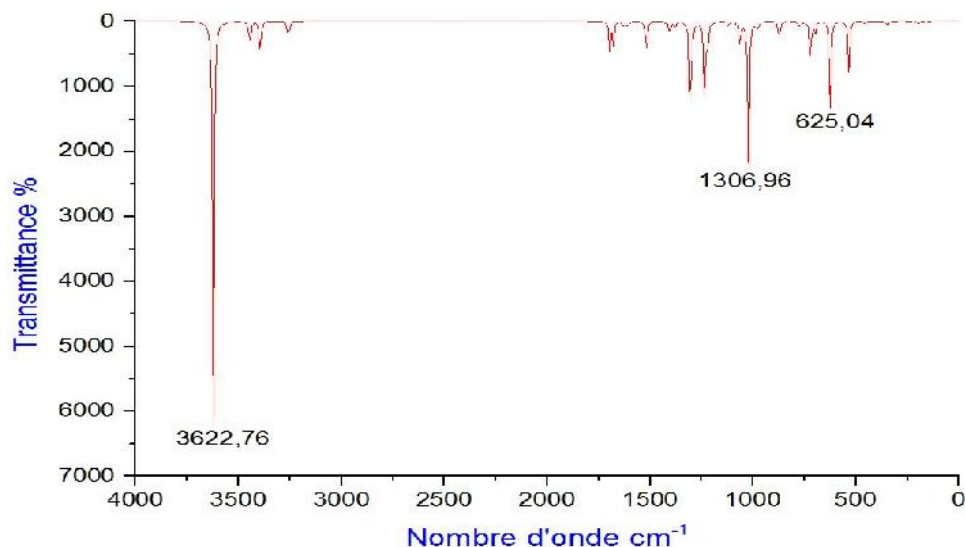
Fréquences les plus intense ( $\omega_i$ en $\text{cm}^{-1}$ ) et l'intensité IR en $\text{km/mol}$ B3LYP (LANL2DZ)						
Complexe $C_{14}H_{18}FeN_{10}O_4]^3$	534.6587	534.6762	625.0383	625.0539	1022.3351	1022.3565
	B/111.866	B/ 111.8766	B/ 192.4178	B/192.3981	B/358.8641	B/ 358.8576
	1063.0258	1221.1723	1234.8258	1234.8415	1306.9592	1679.1140
	A/139.909	A/ 108.6289	B/ 207.2356	B/207.2708	A/397.8326	A/112.4817
	3252.2635	3252.2700	3260.3510	3393.6553	3394.3974	3394.4685
B/ 16.7468	B/ 16.7467	A/ 49.4018	A/ 47.8712	B/ 66.6636	B/ 66.6510	
3622.7570	3622.7920	3623.5214				
B/915.336	B/ 915.2999	A/ 12.8581				

Le tableau 3 présente les fréquences des modes de vibration théorique les plus intense du complexe a basse de Fe(II). L'examen des résultants de ce tableau montre que les fréquences d'élongation des déférentes liaison sont données comme suit:  $\nu_{NH}$  (3252.2 et  $3622.7 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_{CH}$  ( $3623.5 - 3394.4 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_{N=O}$  ( $1234.8 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_{C=N}$  et  $\nu_{C=C}$  ( $1221.1 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_{C=N}$  dans la pyridine ( $1022.33 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_{Mn-N}$  ( $625.05$  et  $625.03 \text{ cm}^{-1}$ ). Ces fréquences ne sont pas mises à l'échelle et ce sont des fréquences anharmoniques et les fréquences harmoniques sont de 0,961.

### III.5.4 Spectre théorique des fréquences de vibration IR:

La figure 3 présente le spectre théorique des fréquences de vibration IR obtenus en method DFT/UB3LYP au niveau LanL2DZ.

## Chapitre III: Etude théorique de deux complexes



**Figure III. 6.** Spectre théorique des fréquences de vibration IR du complexe  $[C_{14}H_{18}FeN_{10}O_4]^{2+}$  avec la symétrie  $C_{2v}$  en méthode DFT/UB3LYP/(LANL2DZ)

La figure 6 présente le spectre théorique des fréquences de vibration IR 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 l'état stationnaire ayant un minimum d'hyper surface de l'énergie potentielle.

Les pics les plus intenses correspondent aux élongations des liaisons azote –hydrogen (N-H), carbone –hydrogen (C-H) et carbone – carbone (C-C). Les diagrammes des orbitales moléculaires et le pourcentage de la contribution des OA dans les orbitales moléculaires sélectionnées de  $[C_{14}H_{18}MnN_{10}O_4]^{2+}$  Les orbitales moléculaires (MOs) et leurs diagrammes d'énergie sont importants pour déterminer les propriétés moléculaires (la réactivité chimique). En particulier, les orbitales moléculaires frontalières (FMOs) jouent un rôle important dans la détermination de la réactivité chimique. Les diagrammes d'énergie de HOMO<sup>-2</sup> à LUMO<sup>+2</sup> sont donnés sur la [figure III.7].

L'orbitale moléculaire la haute occupe (HOMO) et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO) du complexe de Mn sont concentrés sur l'atome de Mn et le ligand et le gap énergétique HOMO-LUMO est de 2,236 eV et 1,06 eV pour les deux spin orbitales spin alpha et beta respectivement.

Le Diagramme des orbitales moléculaires -spin et - Spin respectivement pour le complexe  $[C_{14}H_{18}MnN_{10}O_4]^{2+}$  obtenus en méthode DFT / UB3LYP au niveau LanL2DZ représente sur la figure 7.

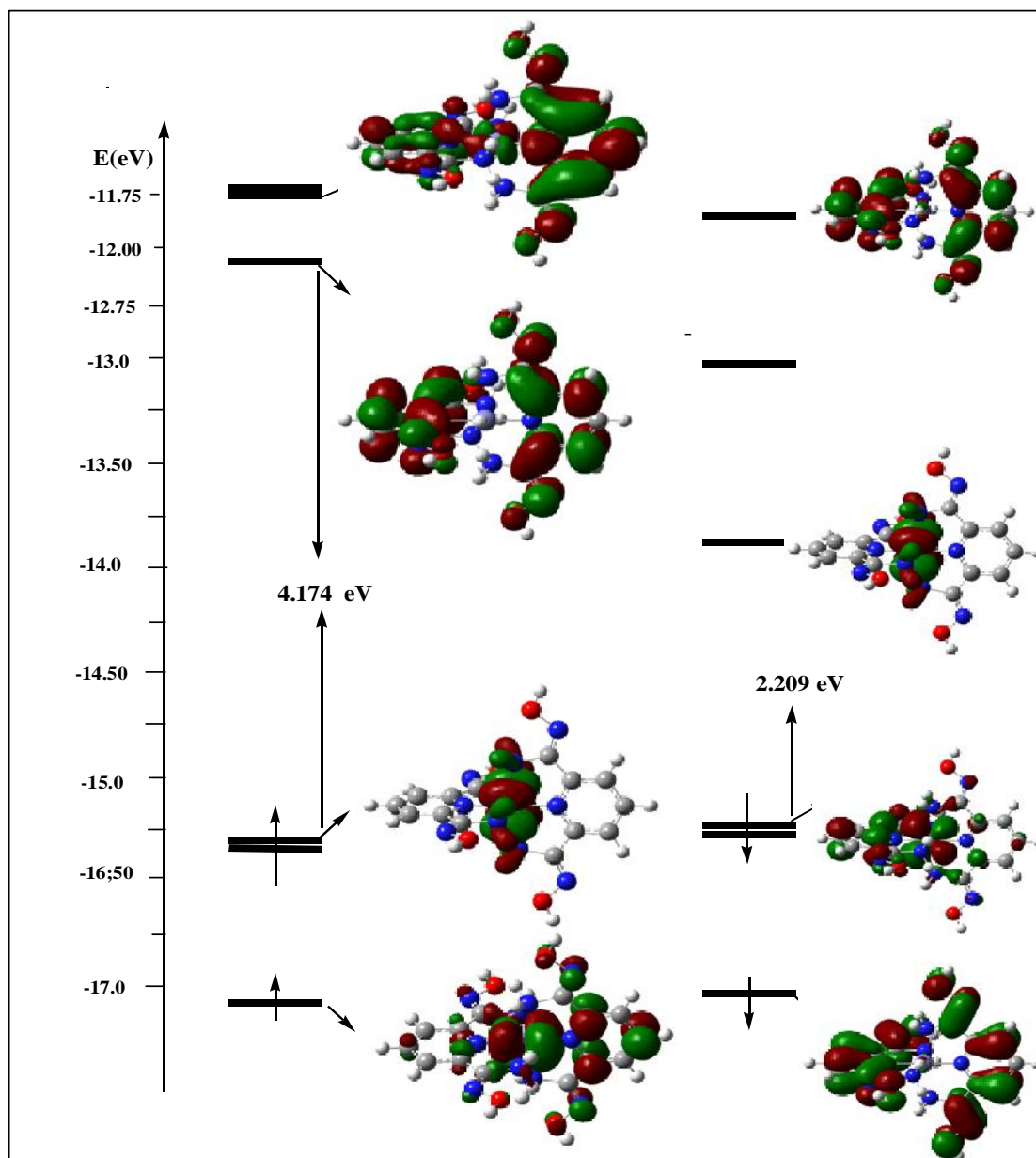


Figure III.7 : Diagramme énergétique des orbitale moléculaire du complexe à base du Fe (II).

### Conclusion générale

Ce travail concerne l'étude de la structure électronique des quelques complexes organométalliques de formule générale  $[M(L)_2]^{+q}$  /  $M = Mn$  et  $Fe$ . Des calculs théorique ont été effectués sur les différentes géométries pour déterminer les 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 niveau LANL2DZ, nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Les calculs concernant l'optimisation des géométries des complexes organométalliques de formule générale  $[M(L)_2]^{+q}$  /  $M = Mn$  et  $Fe$  ont montré l'existence d'un très bon accord entre les résultats obtenus et les résultats expérimentaux, notons que les longueurs des liaisons et les valeurs des angles des structures optimisées sont légèrement plus grand que celles rencontrées pour la structure expérimentale ce résultats due que les calculs théoriques sont effectués à l'état gazeux par contre la structure expérimentale déterminée à l'état solide .
- Pour les spectres des fréquences de vibration, nous avons remarqué que le spectre le plus simple est celui qui correspond à la symétrie la plus élevée. En plus les valeurs des fréquences théoriques de vibration, elles sont toutes réelles indiquant 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 grands écarts énergétiques HOMO-LUMO qui sont égaux à .....
- Les diagrammes orbitaux obtenus au moyen de calcul DFT / B3LYP au niveau LANL2DZ ont montré que l'écart énergétique HOMO-LUMO est important pour tous les complexes, tandis que la diminution de valeurs d'énergie de des orbitales moléculaires est notée pour le complexe  $[M(L)_2]^{+3}$ .
- La visualisation des orbitales moléculaires des complexes et le pourcentage de la contribution des orbitales atomiques des atomes des ligands présentés sur les diagrammes des OM obtenus au moyen des calculs théoriques ont confirmé l'existence des liaisons entre les ligands et le centre métallique

## Bibliographie

- [1] : E. Schrodinger, Ann. Physik, 1926, 79(4), 361.U
- [2] : M. Born and J. M. Oppenheimer, Ann. Physik, 1927, 84, 457.
- [3] : K. Khadidja et L. Khadidja . Etude théorique de la structureélectronique d'un composé organique, 2017.
- [4] : J. L. Rivail, *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, Inter Edition / CNRS, Paris, 316-389, (1989).
- [5] : A. Szabo, N.S.Ostlund, *Modern Quantum Chemistry Introduction to advanced electronic structure theory*, McGraw-Hill, New York, 180-189, (1989).
- [6] : E. Schrödinger, Annal. Phys. 81, 109, (1926).
- [7] : Gross, E. K. U.; C. A. Ullrich and U. J. E. K. U. Gross and R. M. Dreizler. ed. *Density Functional Theory*. B. 337. New York: Plenum Press, Gossman (1995).
- [8] : M. Condat, O.Kahn, J.Livage, *Chimie théorique concepts et problèmes*, Herman, Paris, p.269, (1972).
- [9] : D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. (1980) 566-569.
- [10]: S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. 58 (1980) 1200-1211.
- [11]: J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048-5079.
- [12]: D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. 24 (1928) 89 ; ibid 24 (1928) 111.
- [13]: V. Fock, Z. Physik 61 (1930) 126-148.
- [14]: J.-L. Rivail, *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, 2ième éd., CNRS Edition (1999).
- [15]: C. Møller, M. S. Plesset, Phys. Rev. 46 (1934) 618-622.
- [16]: J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. S. Binkley, Int. J. Quant. Chem. 14 (1978) 545-560.
- [17] : R. J. Bartlett, G. D. Purvis, Int. J. Quant. Chem. 14 (1978) 561-581.
- [18] : J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, J. Chem. Phys. 15 (1987) 5968-5975.
- [19] : (a) L. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. 23 (1927) 542. (b) E. Fermi, Z. Physik 48 (1928) 73 79.
- [20] : (a) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London A117 (1928) 610-624. (b) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London A118 (1928) 351-361.
- [21] : P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) 864-871.
- [22] : W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) 1133-1138.

## Bibliographie

- [23]: M, E, Casida; C, Jamorski; K, C, Casida; D, R, J, Salahub. *Chem. Phys.*, 1998, 108,4439.
- [24] : M, E, Casida. in *Recent Advances in Density Functional Methods. Part I*, p. 155 ; D.P.
- [25] : M. van Faassen, K. Burke, *Chemical Physics Letters* 431 , 410, 2006.
- [26] : S. Huzinaga,, *J. Chem. Phys.*, , 67, 5973, 1977.
- [27] : S. Vosko, H.; Wilk, L.; Nusair M. *Can. J. Chem*, 58, 1200, 1990.
- [28] : M. Elian, M. M. -L. Chen, D. M. P. Mingos., R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 1976,15 1148 .
- [29] : CH. Hanaa. *Etude théorique de la structure électronique à l'aide de la fonctionnelle de la densité (DFT) de quelques complexes organométalliques.* 2017.
- [30] : 1912 : VICTOR GRIGNARD et PAUL SABATIER - Réactifs de Grignard - Hydrogénation des composés organiques avec des poudres métalliques.
- [31] : A. F. HILL, "*Organotransition Metal Chemistry*", *Royal Society of Chemistry*, ISBN 0-85404-622-4, 2, 2002.
- [32] : G. E. COATES, M. L. H. GREEN, P. POWELL et K. WADE, "*Principles of Organometallic Chemistry*", *Methuen & Co Ltd, London*, 2, 1968.
- [33] : R. HOFFMANN, "*Building Bridges Between Inorganic and Organic Chemistry*", (Conférence Nobel), *Angew. Chem Int. Ed. Engl.*, 21, 711, 1982.
- [34] : H. REIHLEN, A. GRUHL, G. VON HESSLING et O. PFRENGLE, *Liebigs Ann. Chem.*, 482, 161, 1930.
- [35] : M. BENEDETTI, D. ANTONUCCI, S. A. DE PASCALI, C. R. GIRELLI et F. P. FANIZZI, *Journal of Organometallic Chemistry*, 714, 60–66, 2012.
- [36] : S. P. NOLAN, *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*, *Wiley-VCH, Weinheim*, 2006.
- [37] : W. A. HERRMANN, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 1290, 2002.
- [38] : Prof. J.-C. Bünzli, *Chimie de coordination*, *Chimie de coordination-2005/6 Ch.1*
- [39] : Prof. Franzpeter Emmenegger, *Les réactions de transfert de ligands*, Université de Fribourg Département de Chimie.
- [40] : (a) Jean, Y., *Les orbitales moléculaires dans les complexes. Cours et exercices corrigés*, Les Editions de l'Ecole Polytechnique : Palaiseau, 2003.
- [41] : Astruc, D., *Chem. Rev.*, 1988, 88, 1189.
- [42] : Cotton, F. A., *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 1966, 20, 389.

## Bibliographie

- [43] : A.Mamahan and R.c.Alberts, *Phys. Rev.* 31, 1909 (1985).
- [44] : Gerloch M, Constable EC. *Transition metal chemistry*. Editions VCH, Weinheim, New York, Tokyo, 2000, 211 p.
- [45] : J.C.Phys.Rev, 1936, B49, 537 (1983)
- [46] : P.Soderlind. et R.Ahuja, B.Johansson. *Phys. Rev.* B50, 5918 (1994)
- [47] : Mark E. CASIDA, CHI120 : Chimie Inorganique et Organique, March 9, 2005
- [48] : WILLIAM LIPSCOMB - Travaux sur la structure des boranes, apportant un nouvel éclairage sur la liaison chimique.
- [49] : D. ASTRUC, "*Chimie Organométallique et Catalyse*", *EDP Sciences*, Collection Grenoble Sciences, ISBN 978 2 7598 0830 4, 31, 2013.
- [50] : FRANKLAND, *Liebigs Ann. Chem.*, 71, 171, 1849.
- [51] : W. C. ZEISE, *Pogg. Ann. Phys. Chem.*, 9, 632, 1827.
- [52] : W. C. ZEISE, *Ann. Phys. (Poggendorj)*, 21, 497, 1831.
- [53] : R. H. CRABTREE, "*The Organometallic Chemistry of The Transition Metals*", *A John Wiley & Sons Inc.*, ISBN 978-0-470-25762-3, 5 ème édition, 1, 2009.
- [54] : A. F. HILL, "*Organotransition Metal Chemistry*", *Royal Society of Chemistry*, ISBN 0-85404-622-4, 2, 2002.
- [55] : G. E. COATES, M. L. H. GREEN, P. POWELL et K. WADE, "*Principles of Organometallic Chemistry*", *Methuen & Co Ltd, London*, 2, 1968.
- [56] : I. HAIDUC et J. J. ZUCKERMAN, "*Basic Organometallic Chemistry*", *Walter de Gruyter, Berlin, New York*, ISBN 3-11-007184-3, 1985.
- [57] : P. R. MITCHELL et R. V. PARISH, "*The 18 Electron Rule*", *J. Chem. Ed.*, 46, 8111, 1969.
- [58] : R. H. CRABTREE, "*Transition Metal Complexes of s Bonds*", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32, 789, 1993.
- [59] : R. HOFFMANN, "*Building Bridges Between Inorganic and Organic Chemistry*", (Conférence Nobel), *Angew. Chem Int. Ed. Engl.*, 21, 711, 1982.
- [60] : M. ENAMULLAH, A. K. M. ROYHAN UDDIN, G. HOGARTH et C. JANIAK *Inorganica Chimica Acta*, 387, 173-180, 2012.
- [61] : J. WOLF, "*Préparation de précurseurs de carbènes N-hétérocycliques bidentés, étude de leur complexation et catalyse*", *Thèse de Doctorat en Sciences*, Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2007.

## Bibliographie

- [62] : K. ZIEGLER, E. HOLZKAMP, H. BREIL et H. MARTIN, *Angew. Chem.*, 67 (16), 426, 1955.
- [63] : K. ZIEGLER, *Brennstoff-Chemie*, 33, 193, 1952.
- [64] : C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37, 785 (1988).
- [65] : D, C, Langreth; J, P, Perdew. *Phys. Rev. B*, 1977, 15, 2884.
- [66] : A , D, J, Becke. *Chem. Phys.*, 1993, 98, 5648.
- [67] : Hamdaoui A, Messai A, Benyza N. Lanez T, Sayin K. Synthesis, crystal structures, hydrogen bonding graph-sets and theoretical studies of nickel (+ii) coordinations with pyridine-2,6-dicarboxamide oxime. *J. Fundam. Appl. Sci.*, 2017, 9(1), 183-205.
- [68] : Messai A, Direm A, Benali-Cherif N, Luneau D, Jeanneau E. *Acta Cryst.* 2009, E65, o460, doi: 10.1107/S1600536809003171.
- [69] : Bendjeddou L, Cherouana A, Dahaoui S, Benali-Cherif N, Lecomte C. *Acta Cryst.* (2003).E59(5),o649-o651, doi: 10.1107/S1600536803008080.
- [70] : Bendjeddou L, Cherouana A, Berrah F, Benali-Cherif N. *Acta Cryst.* (2003),E59(4),o574-o576, doi: 10.1107/S1600536803006457.
- [71] : K. Sayin, D. Karaka . Structural, spectral, NLO and MEP analysis of the  $[\text{MgO}_2\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_6]$ ,  $[\text{MgO}_2\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_2(\text{acac})_4]$  and  $[\text{MgO}_2\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_2(\text{bzac})_4]$  by DFT method. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2015, 144, 176–182.
- [72] M. Kurt, E. Babur Sas, M. Can, S. Okur, S. Icli, S. Demic, M. Karabacak, T. Jayavarthan, N. Sundaraganesan. Synthesis and spectroscopic characterization on 4-(2,5-di-2-thienyl-1H-pyrrol-1-yl) benzoic acid: A DFT approach. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2016, 152, 8–17.
- [73] : Fábio Balbino Miguel, Juliana Arantes Dantas, Stefany Amorim, Gustavo F.S. Andrade, Luiz Antônio Sodr  Costa, Mara Rubia Costa Couri. Synthesis, spectroscopic and computational characterization of the tautomerism of pyrazoline derivatives from chalcones. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2016, 152, 318–326.

## Résumé :

Le sujet de recherche concerne principalement l'étude de la structure électronique et des propriétés physico-chimiques des quelques complexes organométallique a l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité aux différents niveaux de calculs quantique

Le thème de recherche a été axé sur l'interprétation et la compréhension de la structure électronique des complexes organométallique par des méthodes quantique. Des calculs de chimie quantique ont été effectués sur ces systèmes afin d'étudier leur arrangement géométrique au moyen du programme gaussian 2009 (G09), en suite la visualisation des résultats avec le programme gaussview 5.08 (GV5.08)

### Mots clés :

Complexes organométallique ; structure électronique ; Densité électroniques ; Théorie de densité de la fonctionnelle DFT.

:

البحث يتركز اساسا على دراسة البنية الالكترونية و الخصائص الفيزيوكيميائية لبعض المركبات العضو معدنية استعانة بنظرية وظيفة الكثافة على مختلف مستويات الحساب الكمي.

ان هذا البحث يتمحور حول تحليل و فهم البنيات الالكترونية للمركبات العضومعدنية بواسطة الطريقة الكمية

حسابات كيمياء الكم المطبقة على هذه الانظمة وضعت لاجل دراسة ترتيبها الهندسي بواسطة برنامج

2009 gaussian

.gaussview 5.08

### الكلمات المفتاحية :

. البنية الالكترونية . الكثافة الالكترونية , نظرية وظيفة الكثافة .

# **Introduction générale**

# **CHAPITRE 1 :**

# **METHODE DE CALCUL**

**CHAPITRE 2 :**  
**Les Complexes**  
**organométalliques**

**Chapitre III:  
Etude théorique de deux  
complexes**

# **Conclusion générale**